

목타르계 페놀접착제의 제조 및 접착성능¹

박상범² · 김수원² · 박병대² · 한태형² · 강은창² · 박종영² · 문성필³

Manufacture of Wood Tar-based Phenol Adhesives and Adhesive Properties¹

Sang-Bum Park², Su-Won Kim², Byung-Dae Park², Tae-Hyung Han²,
Eun-Chang Kang², and Jong-Young Park², and Sung-Phil Mun³

요 약

목탄의 제조과정에서 발생하는 목타르의 신용도를 찾고자 목타르를 이용한 레졸형 페놀수지접착제를 제조하여, 합판에 대한 접착력 시험을 실시하였다. 소나무타르계 접착제는 미침가 페놀접착제와 비교했을 때, 고형분, 점도와 같은 수지의 물성은 유사하였으며, 인장 전단 접착력에서도 비내수, 내수 모두 페놀접착제에 비해 크게 떨어지지 않았다. 그러나, 참나무타르계 접착제의 경우에는 수지물성도 페놀수지와는 다른 물성을 보였으며, 내수접착력은 페놀접착제의 접착력에 비해 절반 정도의 낮은 접착력을 보였다. 포름알데히드 방출량은 목타르의 첨가량이 많을수록 많이 방출되었다.

ABSTRACT

To find a new use of wood tar which is obtained from the manufacturing process of wood charcoal, a resol type of phenol adhesive using wood tar was made and some adhesion tests on plywood were examined. Phenol adhesive synthesized with pine tar was almost same as an original phenol adhesive in physical properties such as solid content and viscosity and tensile-shear adhesive strength of plywood made of phenol adhesive synthesized with pine tar was not much lower than the original one in non-waterproof and waterproof tests. Phenol adhesive synthesized with oak tar, however, was different from original phenol adhesive in physical properties. Adhesive strength of plywood made of oak tar was 50% lower than the original one on waterproof tests. The amount of emitted formaldehyde increased as the amount of wood tar increased.

keywords : wood tars, phenol adhesives, plywood, physical & mechanical properties, formaldehyde emission.

1. 접수 2005년 8월 8일 Received on August 8, 2005.

2. 국립산림과학원 임산공학부 목재가공과 Division of Wood Processing, Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute, Seoul, Korea.

3. 전북대학교 농과대학 산림과학부, Division of Forest Science, College of Agriculture, Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea.

서론

목탄에 대한 재인식의 움직임 속에서 그 제조과정에서 부산물로 발생하는 액상물질 소위 목초액과 목타르에 대한 새로운 대량 이용법의 개발이 촉구되고 있다. 목탄과 목초액은 농·림·축·수산분야뿐 아니라 생활용, 의약용으로까지 다방면에 걸쳐 용도를 확대해 가고 있으며, 과학적 효과 검증 여부에 따라 무한한 가능성을 간직하고 있는 산업분야이다⁽⁷⁾.

목탄 제조과정에서 발생하는 연기를 냉각시키면 액상물질이 생기는데, 그 중에서 목초액을 빼낸 나머지가 목타르이다. 이들은 목재에 본래 존재하는 것이 아니고 목재성분이 열에 의해 분해되고, 그 일부가 다시 중합되어 생긴 것이다^(1,2).

200~220℃에서 증류된 부분(비중 1.03~1.09)은 구아야콜 등의 페놀성분을 지닌 혼합물로서 크레오소트라고 부른다. 크레오소트는 소독성, 방부성이 있어 정로환의 원료로 소량 사용되거나 목재용 방부제로도 일부 사용되고 있다^(1,2). 한편, 으로는 목타르가 피부 종양이나 암을 유발할 수 있음을 경고하고 있다⁽⁶⁾. 최근에는 잡초의 방제, 지온의 안정, 병해충 발생의 억제를 목적으로 한 토양피복재료의 이용 연구가 보고 되어 있다⁽⁹⁾. 또한 목타르는 그 자체로서 연료가 되기도 하지만 연소 시 검은 연기가 발생하여 공기를 오염시키므로 엄격한 규제가 예상되고 있으며 투기에 따른 목타르의 토양유출은 심각한 환경피해를 초래할 수도 있다. 따라서, 목타르의 새로운 용도개발은 목탄산업에 있어서 시급히 해결해야할 최우선 과제라 할 수 있다.

목재를 500℃에서 열분해하면 목탄 31.5%, 목초액 27.7%, 목타르 22.8%, 목가스 18.0%가 얻어 진다⁽²⁾. 실제로, 약 700톤의 대나무숯을 생산하고 있는 담양의 모 공장에서는 연간 200톤 정도의 죽타르가 배출되고 있으며, 연간 약 100톤의 참숯을 생산하는 태백의 모 공장에서

는 20톤 가량의 목타르가 배출되고 있다. 전국적으로 숫가마가 100여개만 있다고 해도 목타르의 배출량은 실로 엄청난 것으로 예상된다.

전보에서는 목타르를 페놀수지접착제에 직접 혼합하여 합판을 제조하고, 그 특성을 조사, 보고하였다⁽⁴⁾. 본 연구에서는 목타르 증류액을 이용한 목타르계 페놀수지접착제의 이용 가능성을 알아보기 위하여, 페놀에 일정량의 목타르 증류액을 혼합하여 레졸형 페놀수지접착제를 제조하였다. 목타르계 페놀수지접착제의 물성 변화와 목타르계 접착제로 제조된 합판의 물리, 기계적 성질 및 포름알데히드 방출량을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 목타르 증류액의 분리

소나무 및 참나무 목타르 약 5kg을 5ℓ 둥근 바닥플라스크에 넣어 상압에서 증류하였다. 증류액은 fraction I (150℃ 이하), fraction II (150-230℃), 그리고 fraction III (230℃ 이상)로 나누었다. Fraction I 과 II는 수층과 유층으로 이루어져 있었으며, 이들은 분액여두를 사용하여 각각 분리하였다. 액상의 분획물 100ml를 메스실린더(100ml)에 넣고, 15±1℃ 항온조에 30분간 담갔다. 30분 후, 온도계를 사용하여 메스실린더 안의 용액이 15℃로 유지되는 것을 확인하였다. 비중계로 용액의 비중을 측정하였다.

2. 목타르 증류액을 원료로 한 페놀접착제 제조

목타르를 원료로 한 페놀접착제 제조를 위하여 페놀(C_6H_5OH), 포르말린($HCHO$), 수산화나트륨($NaOH$) 50% 수용액과 목타르를 준비하였다. 각각 페놀+목타르는 190g, 포르말린 356g, 50% 수산화나트륨 수용액 48g, 증류수 250g을 첨가하여 접착제를 제조하였다. 첨가 목타르의

양은 0%, 10%, 30% 및 50%로 폐놀을 대체하여 폐놀접착제를 제조하였다. 사용타르는 국내 굴지의 목초액 생산 공장으로부터 공시한 참나무타르와 소나무 타르로서 공장에서 배출되는 목타르에는 실제로 목초액이 함유되어 있는데 이 목초액·목타르혼합액을 20mmHg와 10mmHg에서 감압증류(상압환산비등점은 각각 약 120℃, 150℃)하여 잔사타르를 얻었다. 사용 목타르의 pH는 각각 소나무타르 3.12, 참나무타르 3.44이며 소나무타르는 71.8%, 참나무타르는 67.3%의 고형분을 가지고 있었다.

접착제 제조과정을 살펴보면, 먼저 폐놀을 반응조에 넣고 온도는 40℃를 유지하며 목타르, 포르말린, 50% 수산화나트륨 수용액 순으로 첨가했다. 포르말린과 수산화나트륨은 3~4 회로 나누어 첨가하며, 50% 수산화나트륨 수용액의 첨가 시 발열반응에 의해 반응조의 온도는 상승하며 48g 모두 첨가하면 100℃까지 온도가 상승하였다. 100℃ 이상으로 온도가 오르면 냉매를 이용하여 반응조의 온도를 65℃까지 떨어뜨린 후 65℃에서 90분간 반응시켰다. 90분의 반응시간이 지나면 제조수지의 점도를 낮추기 위해 증류수 250g을 첨가하고 반응조의 온도를 냉매를 이용하여 25℃까지 떨어뜨리면 목타르 원료로 한 폐놀접착제 제조가 끝났다. 제조가 끝난 접착제는 Gel time, 점도, pH 등을 측정하였다.

3. 합판의 제조

(주)이건산업으로부터 라디에타 파인(300×300×20(mm))을 분양받아 합판 제조에 사용하였다. 합판은 3ply로 제조하였으며, 수지 도포량은 각 ply당 100g/cm²씩 양면에 모두 도포하였다. 합판제조 조건은 각층에 목타르를 원료로 한 폐놀수지 접착제를 도포하여 3Ply로 교차접착 후 10kg/cm²의 냉압에서 5분 방치한 후, 140℃의 열압에서 mm당 1분의 열압을 가

하여 합판을 제조하였다. 합판은 제조 조건 당 3장의 합판을 제조하였다. 사용한 단판의 함유율은 평균 5.6%였다.

4. 합판의 휨강도 및 접착력측정

제조된 합판은 KSF-3101에 의거 인장 전단 접착력, 내수 인장 전단 접착력을 측정하였다. 접착력 시험편은 75×25(mm)의 크기로 제작하였으며, 제조된 여러 장의 합판에서 고루 채취하였다. 내수 인장 전단 접착력은 제작된 시험편을 끓은 물에서 4시간 삶은 다음 60±3℃의 온도에서 20시간 건조시켜 다시 끓은 물에서 4시간을 삶은 다음 상온의 물속에 담가 식힌 후 젖은 채로 접착력 시험을 실시하였다. 접착력 시험편은 접착면당 9개의 시험편을 만들어 실험을 실시하였다.

5. 포름알데히드 방출량 조사

목타르 첨가 폐놀수지 접착제로 제조된 합판은 150×50(mm)의 크기로 10개의 시험편을 제작, 온도 20℃, 습도 60%의 항온항습실에서 일주일간 방치 후 데시케이터법에 의해 포름알데히드 방출량을 조사하였다.

결과 및 고찰

1. 증류 분획물의 수율과 비중

목타르의 증류 분획물의 각 함량과 비중을 조사하여 Table 1에 나타내었다. Fraction I 과 II는 액체로 접착제의 제조가 가능하였으나 Fraction III은 고체로 이용이 곤란하였다. 액체로 얻어지는 함량은 소나무타르에서 44%, 참나무타르에서 42%였으며 상하층으로 분리되었다. 비중은 1.000~1.080의 범위이며 목타르 특유의 강한 자극성 혼취를 발산하였다.

Table 1. Contents and specific gravities of distilled fraction of wood tars

Kinds of wood tar	Fraction temp*	Content (%)	Sp.Gr	
Pine	I (Below 150 °C)	Upper	36.6	1.010
		Lower	63.4	1.022
	II (150-230 °C)	Upper	11.4	1.002
		Lower	88.6	1.031
	III(Over 230 °C)		56.0	Solid
	Oak	I (Below 150 °C)	Upper	85.3
Lower			14.7	1.034
II (150-230 °C)		Upper	7.4	1.000
		Lower	92.6	1.080
III(Over 230 °C)			58.4	Solid

* Fraction III의 함량은 Fraction I 과 II의 함량을 뺀 나머지.

2. 접착제의 물성

목타르를 원료로 한 페놀접착제를 제조 후, 수지의 물성을 조사 비교하였다. 수지의 점도는 목타르의 첨가량이 많으면 많을수록 점도는 높아지는 경향을 보였다. 소나무타르를 원료로 한 접착제의 점도증가는 경미하여 무시할 수 있을 정도였지만, 참나무타르를 원료로 한 접착제는 10cp 정도의 높은 점도 증가를 보이고 있다. 페놀접착제의 고형분은 35.5% 정도로 측정되었으며, 타르를 원료로 한 경우에서도 35~32%사이로 페놀접착제와 거의 유사한 정도의 고형분을 가지고 있는 것으로 나타났다. 접착제의 pH를 살펴보면 페놀접착제나 소나무타르를 첨가하여 제조한 접착제나 9.6 내외로 별다른 차이를 보이지는 않았지만, 참나무타르를 원료로 한 접착제는 8.5 내외로 낮은 pH 나타났다. 제조 접착제의 Gel Time은 페놀접착제의 경우 920(sec)로 접착제 중 가장 길게 나타났고, 나머지는 페놀접착제보다 짧은 Gel Time을 보였다. 그러나 Gel Time의 변화는 첨가 타르, 첨가량과는 뚜렷한 상관관계를 나타내지는 않았다. 현재 목타르에 관한 분석이나 자료가 부족한 상황이라 성급한 결론은 어렵지만, 참나

무타르 보다는 소나무타르가 페놀접착제의 원료로서 더 적합한 것으로 판단되었다.

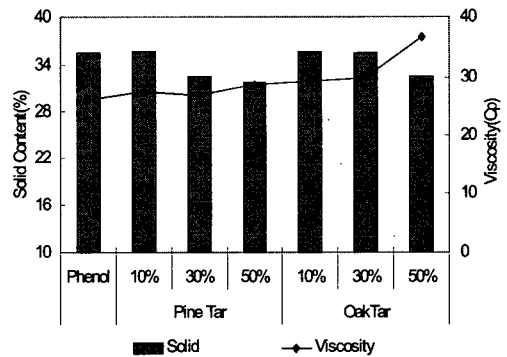


Figure 1. Physical properties of phenol adhesives synthesized with wood tars.

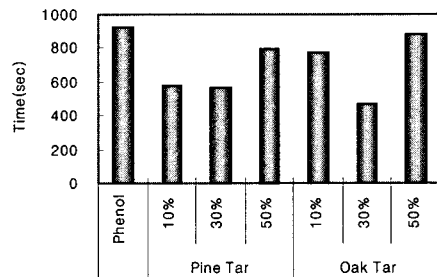


Figure 2. Gel time of phenol adhesives synthesized with wood tars.

3. 합판의 인장 전단 접착력

목타르를 원료로 한 접착제를 사용한 합판의 접착력을 살펴보면 비내수의 경우에서는 목타르를 원료로 한 경우 대체적으로 인장 전단 접착력이 떨어지는 경향을 보인다. 특히 타르를 30% 첨가한 접착제의 접착력의 감소는 다른 접착제보다 많이 나타났다. 그러나 소나무타르, 참나무타르 첨가 모두 KS규격의 기준인 7kgf/cm² 이상의 비내수 인장 전단 접착력을 보여 큰 문제는 없을 것으로 보여 진다. 내수 전단 인장 접착력을 보면 페놀과 소나무타르를 원료로 한 접착제에서 6kgf/cm² 내외의 접착력을 보이나, 참나무의 경우는 2.79kgf/cm²까지 낮은 내수접착력을 보이고 있다.

목타르를 원료로 한 접착제는 대체적으로 접착력을 떨어뜨리는 경향을 보인다. 그러나 소나무타르의 경우는 그 정도가 미약하여 페놀에 첨가하여 접착제의 제조, 사용이 가능해 보이나, 참나무타르의 경우는 내수접착력에 있어 페놀수지의 절반 정도의 접착력을 보였다. 목타르의 첨가량에 따른 접착력의 감소는 목타르에 포름알데히드와의 반응에 충분한 정도의 페놀성분을 함유하고 있지 못하는데서 기인하는 것으로 생각되어진다.

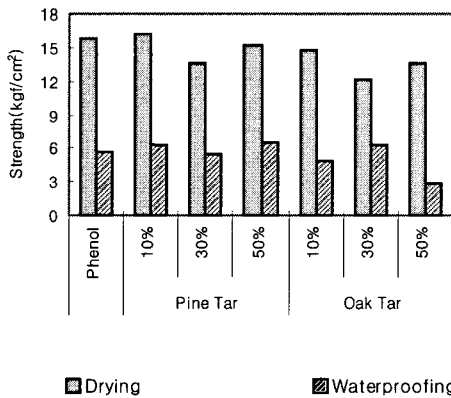


Figure 3. Tensile-shear test of plywoods from phenol adhesives synthesized with wood tars.

4. 제조 합판의 포름알데히드 방출량

제조합판의 포름알데히드 방출량은 목타르가 많이 첨가된 접착제일수록 포름알데히드 방출량이 증가하는 것을 알 수가 있다. 목타르의 첨가가 없는 페놀수지의 경우 0.84mg/l의 포름알데히드 방출량을 보이지만, 소나무타르 50%를 첨가할 경우 4.2mg/l, 참나무타르 50%첨가의 경우는 3.93mg/l 까지 포름알데히드 방출량이 증가하고 있는 것을 알 수가 있다.

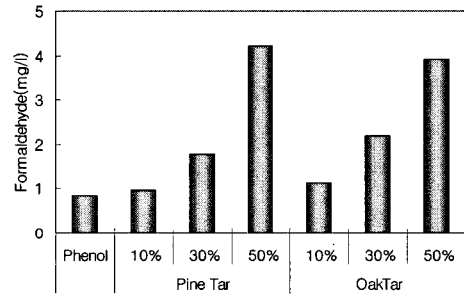


Figure 4. Formaldehyde emission of plywood from phenol adhesives synthesized with wood tars.

결론

목탄 생산과정에서 부산물로 나오는 목타르는 목탄과 목초액과는 달리 그 활용 용도를 찾지 못하고 대부분 폐기되거나 소각되어 환경오염을 야기 시키고 있다. 목타르의 새로운 용도를 찾고자 목타르에 비교적 페놀성분이 많이 함유된 점에 착안하여 목타르를 이용한 레졸형 페놀수지접착제의 제조와 합판의 물성을 조사하였다.

그 결과 소나무타르 첨가 접착제의 경우는 페놀접착제와 수지물성도 유사할 뿐 아니라 인장 전단 접착력에서도 비내수, 내수 모두 페놀 접착제에 비해 크게 떨어지지 않는았다. 그러나 참나무타르 첨가 접착제의 경우에는 수지물성도 페놀수지와는 다른 물성을 보였으며,

접착력 중 내수접착력은 페놀접착제의 접착력에 비해 절반정도의 낮은 접착력을 보였다. 포름알데히드 방출량은 목타르의 첨가가 많을수록 많이 방출되는 것으로 측정되었다. 현재 연구의 초기 단계이고 목타르의 성분 분석이나 기작 등 여러 가지 연구되지 않은 부분이 많아 명확히 단정 지을 수는 없지만, 현재 실험한 결과만을 가지고 본다면 소나무타르의 경우는 페놀계 접착제로의 활용이 가능할 것으로 기대되어진다.

인용문헌

1. Baba T., Tani T. 2001. Wood creosote : a historical study and its preparation in combination with herbal drugs. *Yakushigaku Zasshi*. 36 : 10-17 .
2. Fred Shafizadeh. 1983. The chemistry of pyrolysis and combustion. Roger M. Rowell Ed. The chemistry of solid wood. ACS symposium series No. 207. Washington, D.C., pp.489-529.
3. 문성필, 구창섭. 2003. 열분해 GC-MS법에 의한 목초 및 죽초액 중의 타르분석. 한국목재공학회 2003 학술발표논문집. 401-404.
4. 박상범 등. 2005. 목타르 혼합 페놀접착제에 의한 합판의 제조 및 특성. *임산에너지* 24(1) : 28-32.
5. 齊藤直人. 2000. 木タールの土壤被覆材としての利用. *林産だより* 10月号. 5-6.
6. SCCNFP. 2003. Opinion of scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers concerning : Wood tars and wood tar preparations. 12pp.
7. 谷田具光克. 1989. 木炭と木酢液の新用途開發研究成果集-木酢液の精製と利用技術及び木炭による消臭化技術-. 297-314.