

로진을 이용한 천연접착제의 접착물성*1

최재훈*2 · 황현득*2 · 문제익*2 · 김현중*2† · 여환명*2

Adhesion Performances of Natural Adhesives Made by Rosin*1

Jae-Hoon Choi*2 · Hyeon-Deuk Hwang*2 · Je-Ik Moon*2 ·
Hyun-Joong Kim*2† · Hwanmyeong Yeo*2

요 약

환경문제의 대두에 따라 포름알데히드를 방산하는 접착제를 대신할 수 있도록 로진을 이용한 천연접착제를 개발하고자 한다. 경화속도와 접착물성을 향상시키기 위해 건조제의 배합에 따라 천연접착제를 제조하였다. 건조제의 배합에 따른 경화속도와 접착물성을 Texture Analyzer를 이용하여 얻어진 tack값과 single lap shear test를 통해 얻어진 접착력을 기반으로 평가하였으며, 외국에서 사용되고 있는 AURO, BioFa, Livos의 식물계 천연접착제와의 성능을 비교 분석하였다. 최적의 배합비는 Co 0.7 part, Zr 1.0 part, Ca 0.5 part, Activ8 0.1 part를 첨가하였을 때이며, 이 때의 접착력은 $93.2 \pm 19.1 \text{ N/cm}^2$ 의 수준에 도달하였다.

ABSTRACT

As environmental issues is important thing, our study aims to develop natural adhesives made by rosin instead of synthesis adhesive with the formaldehyde emission. Natural adhesives were formulated to enhance curing speed and adhesion performances with various drying agent contents. Adhesion performances were evaluated with tack values measured by texture analyzer and shear strengths determined by single lap shear test. The adhesion performances of nature adhesives developed in this study and compared with those of overseas natural adhesives made by AURO, BioFa, Livos. Optimum drying agent formulation was Co 0.7 part, Zr 1.0 part, Ca 0.5 part, and Activ8 0.1 part. Shear strength of the adhesives manufactured by the optimum drying agent formulation was $93.2 \pm 19.1 \text{ N/cm}^2$.

* 1 접수 2007년 5월 2일, 채택 2007년 7월 2일

* 2 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공, Program in Environmental Materials Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

† 주저자(corresponding author) : 김현중(e-mail: hjokim@snu.ac.kr)

Keywords: natural adhesive, rosin, single lap shear, tack, adhesion performance

1. 서 론

환경문제가 대두됨에 따라 인체와 근접하여 사용되는 주거 공간 내에서의 인체에 유해한 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)을 방산하는 물질인 접착제, 도료 등에 대한 규제가 강화되고 있다. 특히 이 중에서 실내 건축 내장재나 가구재로 널리 사용되고 있는 합판, MDF, OSB, 파티클보드 및 집성재 등과 같은 목질복합재료의 제조 및 접착과 벽용 보드의 접착 등에 주로 사용되는 접착제는 포름알데히드의 방산을 유발할 수 있는 접착제이다(이 등, 2004).

목질복합재료의 제조에 사용되는 접착제에서 방산되는 포름알데히드는 목질복합재료 제조과정 중 목질원료와 접착제의 혼합과정부터 시작하여 열압공정을 거쳐 최종생산물에서까지 방산이 일어나며, 이때 방산되는 포름알데히드는 접착제 제조 시 요소와 반응하지 않고 유리 상태로 남아 있던 유리 포름알데히드와 사용 중인 제품에서도 경화된 접착층에서 메틸렌 결합의 산 가수분해에 의해 발생되고 서서히 방산되는 잠재 포름알데히드로 이루어진다(이 등, 2003). 그리고 이러한 목질복합재료와 벽용 보드류 등의 실내건축 내장재와 가구재 등의 접착에 사용되는 접착제에서도 포름알데히드의 방산이 이루어지기 때문에 이에 대한 규제가 강화되고 있다.

이러한 포름알데히드의 방산을 유발하는 접착제를 대체하기 위하여 로진을 이용한 식물계 천연접착제를 개발하고, 이때의 접착성능을 평가하고자 한다. Texture Analyzer를 이용하여 기존의 접착제에 비해 느린 경화속도를 가지고 있는 천연접착제의 경화속도를 초기접착력(tack)의 상실을 통해 측정한다(임 등, 2003; Kim 등, 2006; Kim 등, 2007). 그리고 Single lap shear test를 통하여 천연접착제의 접착력을 평가하여 로진을 이용한 천연접착제의 접착특성을 분석하고 현재 사용되고 있는 외국산 천연접착제의 접착성능을 측정하여 개발된 천연접착제의 성능과 비교 분석하여 실제 적용가능한 범위를 확인

Table 1. Formulations of natural adhesives made by rosin

| Resin / Oil Ratio | Dryer (part) | | | Activ8 (part) |
|-------------------|--------------|----|----|---------------|
| | Co | Ca | Zr | |
| 3 : 7 | 0.35 | | | 0.1 |
| | 0.5 | | | |
| | 0.7 | | | |
| | 1.0 | | | |
| | 0.5 | | | |
| | 1.0 | | | |
| | 1.5 | | | |
| | 0.5 | | | |
| | 1.0 | | | |
| | 1.5 | | | |

하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

2.1.1. 로진을 이용한 천연수지의 합성

수지는 로진변성오일로써 보일유, 로진에스테르, 리모넨을 이용하여 합성하였다. 로진변성오일은 200~210°C에서 2~3시간 유지하면서 가드너 기포점도계로 Z2-Z4을 기준으로 제조하였으며, 유리전이온도(T_g) $-25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 로진변성오일을 얻었다. 건성유(아마인유, 오동나무유 등) 또는 반건성유(대두유, 해바라기유 등)에 공기를 불어 넣으면서 가열시켜 만든 중합유에 건조제를 첨가하여 제조한 보일유와 gum rosin의 에스테르화 반응을 통해 합성한 로진에스테르를 리모넨으로 점도를 조정하면서 혼합 합성하여 로진변성오일을 제조하였다. 연화점이 각각 100°C와 135°C인 수지인 NP100과 NP135를 제조하였다.

2.2.2 천연접착제

합성된 수지를 바탕으로 경화제의 Table 1의 배합에 따라 여러 가지 천연접착제를 제조하였다. 이 때

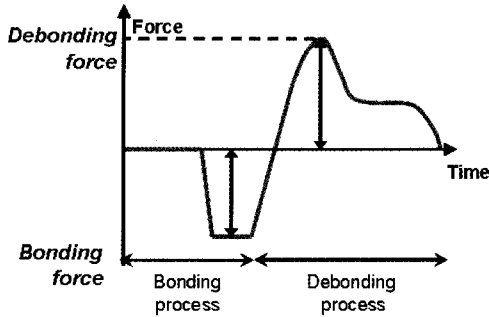


Fig. 1. Schematics of Texture Analyzer.

사용된 수지는 연화점에 따라 NP100와 NP135를 사용하였고, 산화건조제는 Co, Zr, Ca과 이를 촉진시키기 위한 촉진제로 Activ8을 사용하였다. 고형분은 $69.2 \pm 2.0\%$ 이며, 점도는 각각 2089 ± 11 cP와 5641 ± 23 cP였다. 이때의 고형분은 80% 대조군으로 해외에서 판매되고 있는 AURO, Livos, BioFa의 천연 접착제를 구입하여 사용하였다. 사용된 천연접착제의 고형분은 AURO 380 ($59.8 \pm 1.2\%$), AURO 388 ($33.7 \pm 1.8\%$), Livos ($24.9 \pm 1.0\%$), Biofa ($62.2 \pm 0.3\%$)이고, 점도는 Brookfield Viscometer를 사용하여 spindle 6번으로 50 rpm으로 측정된 결과, 각각 14520 ± 121 cP, 460 ± 11 cP, 20 ± 1 cP, 18260 cP이었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. Single Lap Shear Test

천연접착제의 접착성능을 판단하기 위하여 single lap shear test를 진행하였다. 이때 사용된 기체는 $100 \times 20 \times 5$ (mm \times mm \times mm)의 크기의 홍송(red pine, *Pinus koraiensis*)을 사용하였고, 접착면적은 3.5 cm^2 이다. Open assembly time을 10분으로 하였고, 도포량은 각각의 천연접착제가 요구하는 값으로 하였으며, 제조된 천연접착제는 접착층의 두께를 $100 \mu\text{m}$ 기준으로 도포하였다. 접착성능 측정시간은 각각의 천연접착제의 경화시간 및 최고의 물성이 발현되는 최소시간인 48시간을 기준으로 하였다. 천연 접착제의 접착력은 Texture Analyzer를 사용하여 2 mm/s 의 속도로 측정하였다.

2.2.2. Tack (초기접착력) 측정

천연접착제의 초기접착력을 측정하기 위해 Fig. 1의 TA-XTi Texture Analyzer를 사용하였다. 사용된 치구는 ball 형태의 치구를 probe의 끝에 부착하여 사용하였다. 이때의 측정힘은 100 g/cm^2 이며 측정 속도는 0.5 mm/s 이다. 천연접착제의 tack을 측정하여 경화시간 및 경화거동을 확인할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 외국산 천연접착제의 접착성능

로진을 이용하여 제조된 천연 접착제의 접착물성을 측정하기에 앞서 현재 상용화되어 사용되고 있는 외국산 천연접착제의 접착성능을 측정하여 대조군으로 사용하였다. 외국산 천연접착제의 접착성능을 측정된 결과를 Fig. 2(a)와 2(b)에 나타내었다. Fig. 2(a)의 결과는 외국산 천연접착제의 최적의 접착성능을 확인하기 위해 각각의 스펙에서 나타난 최적의 양과 두께로 기재를 접착하였을 때의 접착성능이다. Fig. 2(a)의 결과는 AURO-388 > BioFa > AURO-380 > Livos의 순서로 접착성능이 나타났으나, 각각의 천연접착제의 사용두께 및 사용량에서 차이가 나타나기 때문에 절대적인 비교라고 보기는 힘들다.

따라서, 각각의 접착성능을 좀 더 직접적으로 비교하기 위하여 천연접착제 간의 코팅 두께를 $100 \mu\text{m}$ 로 일정하게 고정을 하고 측정을 하였다. 또한, 천연접착제들의 점도가 각기 다르고 목재의 공극으로 스며드는 양이 존재하기 때문에, 각각의 천연접착제가 일정한 점성을 유지하고 스며들지 않는 시간을 측정하여 그 시간에서 기재와 접착하여 24시간이 지난 후 접착성능을 평가하였다. 그 결과는 Fig. 2(b)와 Table 2에 나타내었으며, AURO-380 > AURO-388 > BioFa > Livos의 순서로 나타났으며 각각의 최적조건에서의 값보다 감소된 값으로 나타났다. 실제 감소된 양은 88.25%로 Livos가 가장 높았고, 그 뒤를 74.02%의 AURO-388, 60.12%의 BioFa며 AURO-380은 31.70%로 감소량이 가장 적었다.

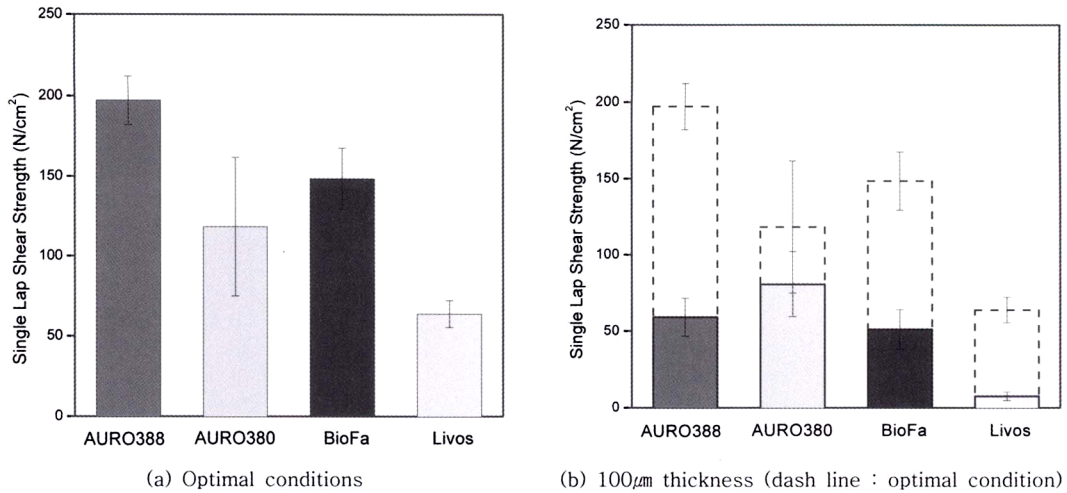


Fig. 2. Adhesion performance with optimal condition (a) and 100 μm thickness (b) of overseas natural adhesives.

Table 2. Adhesion performance with optimal condition and 100 μm thickness of overseas natural adhesives

| Adhesives | Single lap shear strength (N/cm ²) | | Decrease Ratio (%) |
|-----------|------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| | Optimal condition | 100 μm thickness | |
| AURO-388 | 197.16 \pm 15.02 | 51.23 \pm 12.85 | 74.02 |
| AURO-388 | 118.25 \pm 43.32 | 80.76 \pm 21.23 | 31.70 |
| BioFa | 148.41 \pm 19.12 | 59.19 \pm 12.42 | 60.12 |
| Livos | 63.84 \pm 8.43 | 7.50 \pm 2.81 | 88.25 |

이는 기재가 공극이 존재하는 목재이기 때문에 표면의 공극으로 접착제의 상당량이 흡수되어 접착층이 얇아져서 발생하는 것으로 판단된다. AURO-380의 경우 다른 접착제에 비해 점도가 높아 기재로 흡수되는 양이 적어 일정한 두께로 코팅되었을 때 접착성능의 감소가 적게 나타났다. 따라서 목재와 같이 공극이 존재하는 기재에 적용하기 위해서는 기재에 스며들지 않고 코팅된 양을 그대로 접착층을 유지할 수 있도록 일정 이상의 점도를 가지고 있는 편이 유리할 것으로 생각된다.

3.2. 제조된 천연접착제의 접착성능

로진을 이용한 천연접착제의 접착성능을 판단하

기 위하여 초기접착력에 따른 경화속도와 single lap shear test에 의한 접착력을 측정하였다. 경화속도에 대해 판단하기 위해 tack값을 측정하였다. 천연접착제의 도포 후 시간의 흐름에 따라 나타나는 tack값을 측정하여, 경화가 발생하는 과정을 측정하였다. Tack값이 증가하였다가 감소하여 거의 없어지는 것을 기준으로 경화속도를 확인할 수 있다.

첨가된 Co와 Zr의 함량에 따라 나타나는 경화속도와 접착력에 대하여 측정하였고, 연화점 100°C의 NP100을 사용하고 Ca과 Activ8의 함량을 0.5 part와 0.1 part로 고정하였다. Co의 함량에 따라 얻어진 시간에 따른 초기접착력은 Fig. 3과 같으며, 이때 Zr의 함량은 1.0 part로 고정하였다. 이때 tack-free가 나타난 시간은 1,200분(20시간)으로 전체적으로

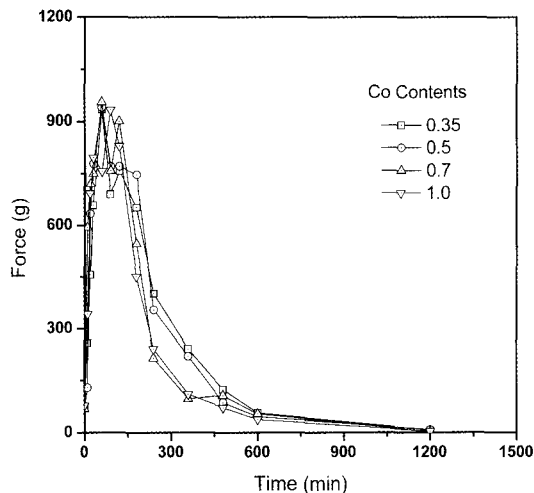
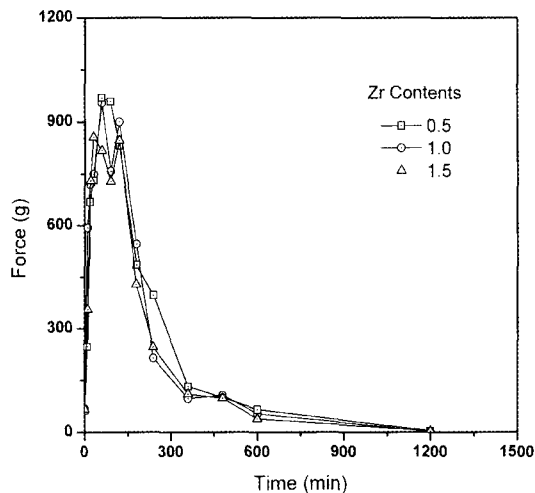


Fig. 3. Tack property of natural adhesive made by rosin with various Co contents.

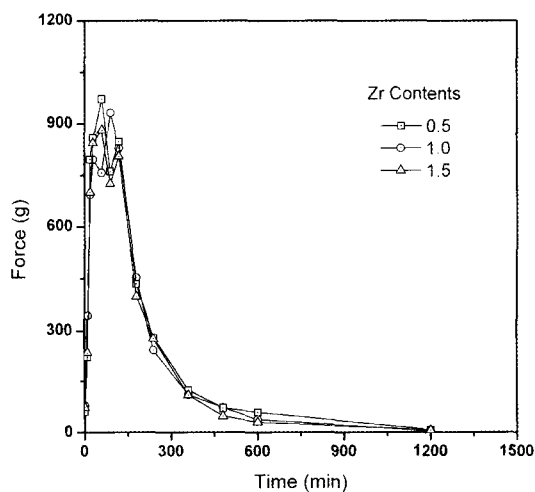
같았으나, 0.35 part와 0.5 part를 첨가하였을 때가 0.7 part와 1.0 part를 첨가하였을 때보다 tack-free에 이르는 과정에서의 속도가 느리게 나타난다는 것을 확인할 수 있다. 따라서, Co 함량에 따른 tack-free에 이르는 전체 경화시간은 크게 변화가 없으나 경화에 가까운 값에 이르는 중간시간에 변화로 인하여 Co를 0.7 part와 1.0 part를 첨가했을 때 0.35 part와 0.5 part를 첨가했을 때보다 최종물성에 가까운 값을 얻는 시간이 단축될 것으로 예상된다.

Zr의 함량에 따른 초기접착력은 Fig. 4(a)와 4(b)에서 나타내었다. Fig. 3에서 나타났듯이 Co 함량이 최적으로 나타나는 0.7 part와 1.0 part를 첨가했을 때, Zr의 첨가량에 따른 초기접착력을 확인하였다. Fig. 4(a)에서는 Zr을 1.0 part와 1.5 part를 첨가했을 때 0.5 part를 첨가했을 때보다 최종물성에 가까운 값을 얻는 시간이 단축될 것으로 예상된다. 그리고 Fig. 4(b)에서는 Zr에 의한 영향이 크게 나타나지 않는데 이는 Co 첨가량에 대한 영향이 크게 나타나기 때문으로 판단된다.

Co의 함량과 수지의 연화점에 따른 천연접착제의 접착성능을 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 Co의 함량이 증가함에 따라 접착성능은 크게 향상됨을 확인할 수 있다. 연화점이 100°C인 수지를 사용한 NP100과 연화점이 135°C인 수지를 사용한 NP135의 경우 모두



(a)



(b)

Fig. 4. Tack property of natural adhesive made by rosin with various Zr contents; (a) Co content 0.7 part and (b) Co content 1.0 part.

0.7 part를 첨가하였을 때 최고값을 나타내고 있다. Fig. 6에서는 Zr의 함량에 따른 접착성능을 나타내었는데, Co 함량이 0.7 part에서는 Zr의 함량에 크게 영향을 받지 않고 높은 접착성능을 나타낸 반면 1.0 part를 첨가하였을 때는 Zr의 함량이 1.5 part로 증가하였을 때, 접착성능이 떨어지는 것으로 보고되

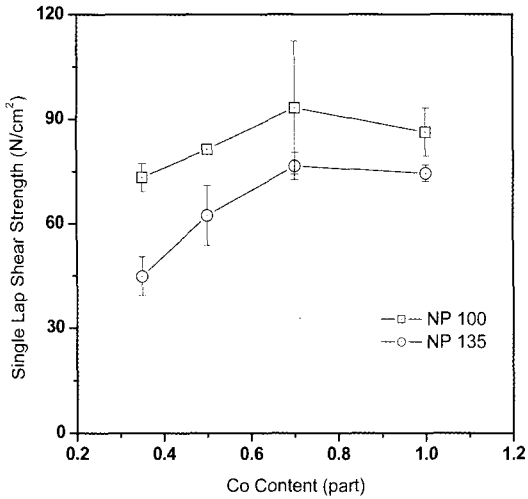


Fig. 5. Adhesion performance of natural adhesive made by rosin with various Co contents and softening points of resin.

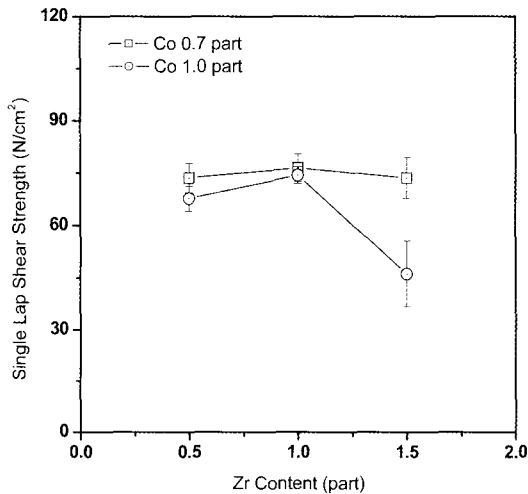


Fig. 6. Adhesion performance of natural adhesive made by rosin with various Zr contents.

었다. 따라서 Zr의 함량은 1.0 part로 고정하는 것이 좋을 것으로 예상된다. 그러므로, 최적 배합은 Co 0.7 part, Zr 1.0 part, Ca 0.5 part, Activ8 0.1 part를 첨가하였을 때이다.

이 때, 측정된 접착력은 각각 $93.2 \pm 19.1 \text{ N/cm}^2$ (NP100)과 $76.5 \pm 4.0 \text{ N/cm}^2$ (NP135)으로 일반공

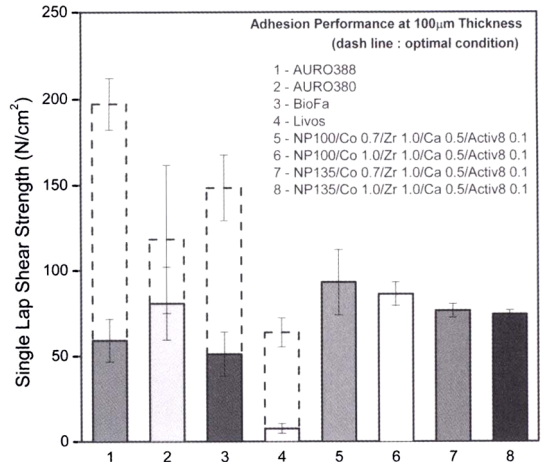


Fig. 7. Comparing between overseas natural adhesives and natural adhesives.

작용 접착제의 수준에 크게 못 미치는 값이지만, 벽용 보드류 접착제 (=100 N/cm²)의 수준에 거의 도달한 값으로 이후 추가적인 연구를 통해 보완하고 실제 제품으로의 가능성을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 7과 같이 외국산 천연접착제와 비교하면 최적의 조건으로 경화시켰을 때의 접착성능에 비하면 제조된 천연접착제는 낮은 접착력을 가지고 있지만, 동일한 도막두께의 조건에서는 AURO, BioFa, Livos 삼사의 제품과 비슷하거나 높은 접착성능을 나타냈다.

4. 결 론

지금까지 제조된 천연접착제 중에서 만족할 만한 결과를 나타내는 접착성능을 가지는 배합비는 Co 0.7 part, Zr 1.0 part, Ca 0.5 part, Activ8 0.1 part를 첨가하였을 때이다. 이 때의 접착력은 93.2 ± 19.1 의 수준에 도달하였으므로, 벽용 보드류 접착제 (=100 N/cm²)의 수준에 근접해 있다. 또한, 외국산 천연페인트와 비교하였을 때도 같은 도막두께에서 같은 경화시간의 조건에서는 AURO, BioFa, Livos의 제품보다 높은 접착성능을 나타냈으며, 최적의 조건에서도 AURO-380 > AURO-388 > BioFa > 로진을 이용한 천연접착제 > Livos의 순으로 나타

나 이후 외국산 제품과도 경쟁력을 제고해 볼 수 있었다.

그러나, 접착제는 접착성능 이외에도 다양한 기본 물성 및 성능을 요구하기 때문에 제품으로 만드는 과정에서의 성능저하가 이루어지지 않으면서 제품으로서의 품질과 신뢰성을 가질 수 있도록 추가적인 개발이 필요하다.

사 사

이 연구는 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업(Eco-Technopia 21 Project) 지원에 의해 수행되었다.

참 고 문 헌

1. 이영규, 양한승, 김현중, 2003, 목질복합재료와 실내공기질, 목재공학 31(5): 1~14.
2. 임동혁, 김성은, 김범준, 도현성, 김현중, 2003, 핫멜트 접착제 및 아크릴 접착제에 대한 접착속도(pretest speed)가택에 미치는 영향, 접착 및 계면, 4(4): 7~14.
3. 이영규, 황현득, 김현중, 2004, 어교(魚膠)의 접착특성, 목재공학, 32(5): 59~65.
4. Kim, Dae-Jun, Hyun-Joong Kim, Goan-Hee Yoon, 2006, Tack and fracture energy of tackified SIS (styrene-isoprene-styrene)-based hot-melt pressure sensitive adhesives (HMPSAs), Journal of Adhesion Science & Technology, 20(12): 1367~1381.
5. Kim, Birm-June, Sung-Eun Kim, Hyun-Sung Do, Sumin Kim, Hyun-Joong Kim, 2007, Probe tack of tackified acrylic emulsion PSAs, International Journal of Adhesion & Adhesives, 27(2): 102~107.