

오존산화 처리한 콩기름을 이용한 변성 pMDI 접착제의 화학 구조 및 접착력 변화*1

유 영 삼*2 · 이 현 중*2 · 이 택 준*2 · 박 현*2†

Effects of Ozonized Soybean Oil to Changes of Chemical Structures and Bond Strength of pMD*1

Young Sam You*2 · Hyun Jong Lee*2 · Taek Jun Lee*2 · Heon Park*2†

요 약

본 연구의 목적은 천연자원이며 보속적인 생산이 가능한 식물성기름(콩기름)을 오존 산화 처리에 의한 구조적인 변성을 시도하여 이를 바탕으로 친환경 목재 접착제를 개발하는 것이다. 식용 콩기름을 사용하여 시간당 약 7.13 g의 오존을 발생시켜 15분, 30분, 60분, 120분간 오존산화 처리한 후 화학적 변화를 알아보기 위하여 FT-IR을 측정하였으며 오존 산화 처리된 콩기름/pMDI를 중량비로 1:1로 혼합하여 접착제를 제조하여 상태, 준내수 및 내수 인장전단 접착력을 평가하였다. FT-IR 측정 결과, 콩기름은 3010 cm⁻¹ 부근에 불포화 이중결합에 기인하는 흡수를 나타내었으며 오존산화가 진행될수록 3010 cm⁻¹ 부근의 흡수가 사라지고 1700 cm⁻¹ 부근의 카르복실기 또는 알데히드의 흡수가 크게 나타났다. 인장전단 접착력의 경우 상태, 준내수 접착력 시험 결과 모든 오존 산화 처리 시간에서 KS 합판 접착성 기준인 7.0 kgf/cm²를 안정적으로 상회하였으며 오존산화 처리 반응시간이 증가함에 따라 접착력도 증가하여 60분 처리에서 최대의 접착력을 보이나 120분 처리에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 내수 접착력의 경우 30분, 60분, 120분 처리에서는 접착 기준을 만족 시키는 것을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The research attempted to develop an eco-friendly wood adhesive based on vegetable oil (soybean oil), the renewable and sustainable natural resources, using ozonification technology for the chemical structure modification. The soybean oils (SBO) were reacted with O₃ at the rate

* 1 접수 2008년 2월 29일, 채택 2008년 4월 16일

본 연구는 환경부 환경기술진흥원 차세대 핵심환경기술개발사업(과제번호 021-071-064) 지원으로 수행되었음.

* 2 건국대학교 산림과학과, Department of Forest Science, Konkun University, Chungju, Chungbuk 380-701, Republic of Korea

† 주저자(corresponding author) : 박 현(e-mail: h.park@kku.ac.kr)

of 7.13 g/h for different times, 15 minutes, 30 minutes, 60 minutes, and 120 minutes. Modified chemical structure of the ozonized SBOs were examined by Fourier transform Infrared (FT-IR) spectrum. The FT-IR spectrum of SBO had an absorbance peak at 3010 cm^{-1} that is the characteristic peak of the unsaturated double bonds. As ozone treatment time increased, the peak of the double bond was disappeared and aldehyde or carboxyl peak appeared at 1700 cm^{-1} . The dry, wet, and cyclic boiling bond strengths of the ozonized SBO mixed with polymeric diphenylmethane-4, 4-diisocyanate (pMDI) were also investigated. In the dry shear test, all strengths met constantly the standard requirement of 7.0 kgf/cm^2 (KS F3101 2006). The bond strengths gradually increased with increasing ozone treatment time. The highest strength showed at 60 minutes ozone treatment and decreased values at 120 minutes. In the cyclic boiling shear test, 30, 60 and 120 minutes exceeded the standard requirement.

Keywords: vegetable oil, ozonification, chemical modification, bond strength, FT-IR

1. 서 론

친환경재료를 선호하는 시대적 요구에 따라, 재료의 생산, 사용뿐만 아니라 폐기 시에도 환경오염을 발생시키지 않는 친환경재료인 목재를 기반으로 한 목질제품의 선호도가 증가하고 있다. 한편, 실내 기밀화에 따른 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)과 관련하여 1990년대부터 제기된 실내 공기오염문제(Sick House Syndrome)가 사회적으로 대두되면서 실내공기질 관리법이 제정 시행되고 있다. 이에 따라, 실내용 목질접착제품의 품질 관련 기준이 엄격해지고 있다.

목재에 사용되는 접착제는 주로 포름알데히드계를 사용하고 있으나 최근 포름알데히드 방출문제의 심각성이 대두되면서 저 포름알데히드계/Non 포름알데히드 접착제의 개발이 절실히 요구되고 있으며, 전 세계적으로 저물비 요소(UF)수지, 요소멜라민(MUF) 및 PVAc, Isocyanate, 천연물질 등을 기반으로 한 연구가 다양한 각도로 진행되고 있다. 접착제에서 발생하는 VOC는 실내 공기질 뿐만 아니라 대기 오염의 원인임이 밝혀지면서 선진국은 배출억제 및 방지 시설 등에 관한 규제 및 제도화가 시행 되었고 우리나라에서도 1997년을 시작으로 전 산업에서의 대기환경보전법이 개정, 강화되어 공기질을 관리하고 있으며, 더욱 확대될 전망이다. 미국 캘리포니

아주의 경우 2007년 7월부터 wood composite products에서 방출되는 포름알데히드를 규제하는 규정이 제안되어 파티클보드의 경우 2009년 1월 1일부터는 Phase 1의 기준인 0.18 ppm을 2011년 1월 1일부터는 Phase 2의 기준인 0.09 ppm을 만족하도록 규정의 제정을 준비하고 있다. 식물유는 바이오매스 물질로 현재 우리가 많은 양을 사용하고 있고 매년 재배에 의해 많은 양이 생산되므로 고갈의 위험이 없이 지속적인 생산이 가능한 점, 지구 온난화의 주범으로 생각되고 있는 이산화탄소 배출에 대한 기여도가 낮은 점, 그리고 벤젠고리 화합물을 포함하고 있지 않기 때문에 자연환경에 유출시 생분해도가 높은 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 인하여 식물유를 석유대체 자원으로 개발하는 연구가 진행되고 있다.

콩기름은 글리세롤과 3분자의 지방산이 ester 결합한 triglyceride (트리글리세리드)로 한분자당 약 4.5개의 불포화 이중결합을 지니고 있어 다양한 화학적 변성이 가능하다. 부가적으로 무독성이고 생분해성이 있는 즉, 환경 친화적인 유익한 특징을 가지고 있다. 이 triglyceride오일의 주요한 성분인 포화·불포화 지방산들은 탄성중합체 조직의 형태로 합성시킬 수 있고 석유화학에서 파생된 수지를 대신할 궁극적인 자원으로서 전망되고 있으며 가격이 저렴하다는 장점을 가진다(Nevin *et al.*, 1963). 이러한

콩기름을 변성한 에폭시기름(epoxidized soybean oil: ESBO)은 산업적으로 플라스틱과 수지 제조의 원료로 사용되며 가스제나 희석제로도 사용되고 있다. 그러나 ESBO는 천연 물질이 갖는 분자구조 특성 때문에 활용 및 적용의 한계가 있다. 따라서 본 연구는 천연자원이며 보속적인 생산이 가능한 식물성기름을 오존산화 처리에 의한 구조적인 변성을 시도하여 이를 바탕으로 친환경 접착제를 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 식물성 기름

접착제 제조에 사용된 원료인 식물성 기름은 현재 시판되고 있는 C사의 식용유인 콩기름(Soybean Oil)을 구매하여 사용하였다.

2.1.2. pMDI

pMDI (polymeric 4, 4-diphenylmethane diisocyanate)는 AKZO NOBEL Casco Adhesives사의 1993을 사용하였다.

2.1.3. 단판

접착시험용 합판 제조에 사용한 단판은 레드 메란티(Dipterocarpaceae, 이우시과)로 인천의 무늬목 제조회사에서 분양 받았으며, 두께는 표리판 1.3 mm, 심판 2 mm였으며 평균 함수율은 8~10%였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시료 제조

2.2.1.1. 식용유의 오존산화

식용 콩기름 7.5 g을 오존발생기(Model : Lab-2 (220 Vac, 60 Hz) OZONETECH사, 대전)를 사용하

여 유량 0.5 LPM, 압력 1 kg/cm²의 조건으로 O³/O² 혼합기체를 흘려보내면서 15분, 30분, 60분, 120분 간 오존산화 처리하였다. 이 조건 하에서 시간당 약 7.13 g의 오존이 발생한다. 오존산화 처리 후 반응액을 70°C에서 감압 농축하여 용매를 제거하고, 분석용 시료 및 접착제 원료로 사용하였다.

2.2.1.2. 접착력 시험용 접착제 제조

오존산화 처리 시간을 15분, 30분, 60분, 120분 변형시킨 콩기름과 pMDI를 1:1 중량비로 혼합하여 접착제를 제조하였다.

2.2.1.3. 접착력 시험용 합판 제조

제조된 접착제를 이용하여 접착력시험용 합판을 제조하였다. 제조조건은 접착제 도포량 133 g/m² (편면기준 도포)를 롤러로 도포하였으며 열압조건은 온도 110°C, 압력 10 kgf/cm², 시간 30초/mm로 하여 35 cm × 35 cm 크기의 3매 합판을 제조하였다.

2.2.2. 오존산화 콩기름의 기기 분석 및 접착 실험

2.2.2.1. FT-IR spectroscopy

15분, 30분, 60분, 120분 오존 산화 처리된 콩기름의 화학구조 변화는 FT-IR spectroscopy (FT-3000, MX, Excalibur USA)를 사용하여 조사하였다.

2.2.2.2. 접착력 실험

제조된 합판은 KS F 3101에 의거하여 접착시험편을 제조하고 인장전단 접착력을 상태, 준내수, 내수 시험으로 구분하여 측정하였다. 상태 접착력 시험은 상온상태에서 접착력을 측정하였고, 준내수 접착력 시험은 시험편을 60 ± 3°C의 온수에 3시간 담근 후 상온의 물속에서 식히고 젖은 채로 접착력을 측정하였다. 내수 접착력 시험은 시험편을 끓는 물에 4시간 삶은 후 60 ± 3°C의 온도에서 20시간 건조시켜 다시 끓는 물에 4시간 삶고 상온의 물속에서 식힌 후 젖은 채로 접착력을 측정하였다. 접착력 시험은 만

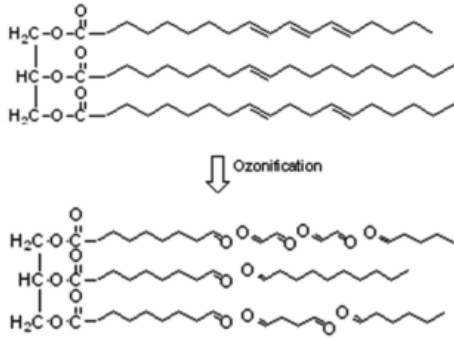


Fig. 1. Ozonification diagram of soybean oil.

능재료시험기(영국 HOUNSFIELD H50KS-0064)를 이용하였으며 인장 속도는 2 mm/min으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존산화 콩기름의 화학구조

콩기름은 글리세린과 3분자의 지방산이 에스테르 결합한 구조로 불포화 이중결합이 3개인 linolenic acid (C18:3)이 7%, 불포화 이중결합이 2개인 linoleic acid (C18:2)이 51%, 불포화 이중결합이 1개인 oleic acid (C18:1)이 23% 함유되어 있으며, 기타 포화지방산인 stearic acid가 4%, palmitic acid가 10% 함유되어 있으며, 한 분자당 약 4.5개의 불포화 결합이 존재하는 것으로 알려져 있다(Brignoli *et al.*, 1976; Gunstone, 1993).

한편, 오존은 강력한 산화제로서 특히 불포화 이중결합을 신속히 산화 분해시켜 알데히드기 또는 카르복실기를 형성시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 콩기름을 오존으로 처리하면 기본적으로 Fig. 1과 같이 불포화 이중결합이 개열되어 한분자당 3개의 알데히드기 또는 카르복실기를 지니는 물질과 1~2개의 알데히드 또는 카르복실기를 지니는 물질을 형성한다(Jean Jacques Robin, 2004).

Fig. 2의 콩기름과 15분, 30분, 60분, 120분간 오

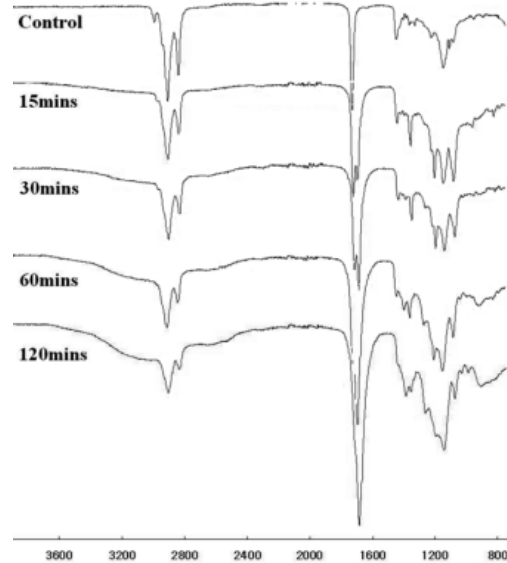


Fig. 2. FT-IR Spectrum of soybean oil and epoxidized soybean oil.

존 산화 처리한 오존산화 콩기름의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면, 콩기름은 3010 cm^{-1} 부근에 불포화 이중결합에 기인하는 흡수를 나타냈다. 그러나 오존산화가 진행될수록 3010 cm^{-1} 부근의 흡수대가 사라지고 1700 cm^{-1} 부근의 카르복실기의 흡수대가 시간이 지날수록 크게 나타나 카르복실기의 생성량이 많아지는 것을 알 수 있다.

3.2. 접착제의 접착력

오존은 불포화 이중결합을 선택적으로 산화 개열시키는 산화제로 콩기름을 오존으로 처리하면 불포화 이중결합이 개열되어 한 분자당 1~3개의 알데히드 또는 카르복실기를 지니는 물질로 변화된다. 콩기름에는 한 분자당 약 4.5개의 불포화 이중결합이 존재하므로 오존 처리 시간에 따라 식용유에 도입되는 알데히드기 또는 카르복실기의 양은 달라진다.

3.2.1. 상태 인장전단 접착력

오존산화로 불포화이중결합이 개열되어 형성된

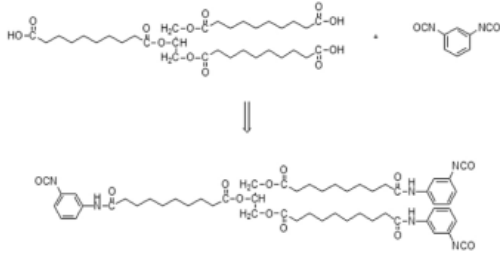


Fig 3. The reaction scheme of ozonized soybean oil and pMDI.

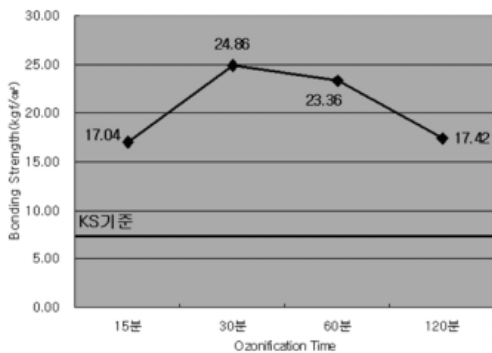


Fig. 4. Average values of dry bond strength.

카르복실기와 이소시아네이트기는 이산화탄소를 발생시키면서 아미드결합을 형성한다. 분자당 2~3개의 카르복실기를 지니는 오존산화식용유는 pMDI와 연속적으로 반응하여 고분자망목을 형성한다. 이 본 실험에서는 오존 산화 콩기름의 목재용 접착제로서의 사용가능성을 검토하기 위하여 오존산화 처리 시간을 15분, 30분, 60분, 120분 변화시킨 콩기름과 pMDI를 1:1 중량비로 혼합하여 접착제를 제조하고 KS F 3101에 의거하여 접착시험편을 제조하여 상태 인장전단 접착력을 평가하였다.

Fig. 4에 오존 산화 처리 식용유를 이용하여 제조한 오존산화 식용유/pMDI 접착제의 상태 인장전단 접착력 측정결과를 나타내었다. 상태 접착력은 30분 오존 산화 처리한 경우 24.86 kgf/cm²로 최대값을 나타내었으며 이는 오존 산화 처리 시간이 30분 정도 처리하였을 때 발생하는 오존산화 콩기름의 알데히드기 또는 카르복실기 생성량이 pMDI와의 중량

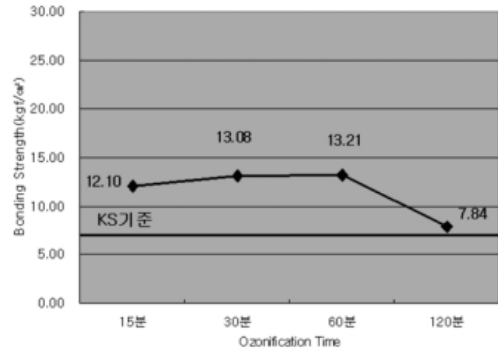


Fig. 5. Average values of wet bond strength.

비 1:1에서 가장 적절함을 알 수 있었다. 그러나 오존 산화 처리 시간에 관계없이 15분 17.04 kgf/cm², 60분 23.36 kgf/cm², 120분 17.42 kgf/cm²로 KS F 3101(보통합판) 기준 접착력 7.0 kgf/cm²을 높이 상회하였으며, 이러한 결과를 볼 때 오존 산화 처리 시간의 측면에서 15분 정도의 짧은 시간 처리도 적합할 것으로 판단된다.

3.2.2. 준내수 인장전단 접착력

준내수 인장전단 접착력을 측정된 결과는 Fig. 5와 같이 오존산화 처리 시간이 증가 할수록 점차 접착 강도가 증가하는 경향을 보이며, 60분에서 최고인 13.21 kgf/cm²을 오존산화 처리 120분에서는 7.84 kgf/cm²로 다소 저하되어 상태 인장전단 접착력과 유사한 경향을 보였다. 또한 이 결과는 오존 산화 처리 시간의 측면에서 15분 처리만으로도 기준 접착력인 7.0 kgf/cm²을 안정적으로 상회하고 있어 pMDI와의 중량비 1:1에서는 15분으로도 충분할 것으로 판단된다.

3.2.3. 내수 인장전단 접착력

Fig. 6에서는 내수 인장전단 접착력을 나타내었다. 그 결과 15분 오존 산화 처리 한 경우 KS 기준 접착력(7.0 kgf/cm²)을 만족시키지 못하는 접착력인 5.29 kgf/cm²를 보였다. 이는 콩기름의 불포화 이중결합이 충분히 개열될 수 있는 오존 산화 처리 시간

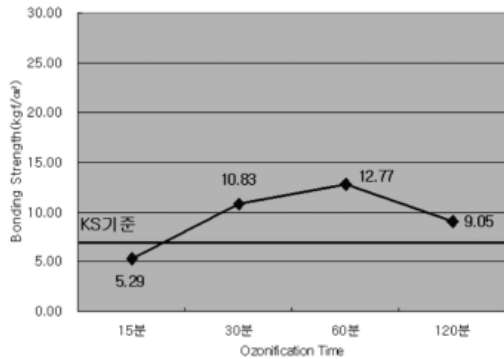


Fig. 6. Average values of cyclic boiling bond strength.

이 확보되지 못하여 pMDI와 반응할 수 있는 알데히드기 또는 카르복실기가 생성되지 못한 것으로 판단되며, 오존 산화 처리 시간의 측면에서는 기준 접착력을 안정적으로 담보할 수 있는 30분 처리가 필요함을 알 수 있었다. 다른 오존 산화 처리 시간인 60분에서는 최고인 12.77 kgf/cm²를, 120분에서는 다소 감소한 9.05 kgf/cm²로 위의 상태 및 준내수 접착력 결과와 유사한 경향을 보였다.

상태, 준내수, 내수 인장전단 접착력을 종합하여 비교하였을 때 각 시험별로 KS F 3101 보통합판기준 접착강도를 안정적으로 만족 시키는 오존산화 처리시간은 30분~60분 정도임을 알 수 있었다.

오존 산화 15분 처리 시 접착력이 낮은 것은 콩기름의 불포화 이중결합의 일부가 개열되어 알데히드 또는 카르복실기가 도입되었으나, 아직 충분하지 못하기 때문으로 판단되며, 오존 산화 반응이 진행될수록 불포화 이중결합의 개열이 더욱 확대되어 30분~60분에서는 충분한 기능이 도입된 것으로 판단된다. 120분 처리 시 접착력이 저하되는 것은 콩기름에 존재하는 대부분의 불포화 이중결합이 개열되고 이로부터 유래되는 저분자의 알데히드 또는 산화합물이 과다하게 생성되어 이들이 고분자 망상구조 형성을 방해하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 천연자원이며 경제적인 식물성 기름(콩기름)을 오존 산화 처리하여 기능을 부여하고, 이를 원료로 목재용 접착제를 개발하는 것이다. 오존 산화 처리 콩기름과 pMDI를 혼합하여 접착제를 제조하고, 상태, 준내수 및 내수 인장전단 접착력 시험을 통하여 오존 산화 처리 시간이 접착력에 미치는 영향을 검토하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) FT-IR 측정 결과, 콩기름은 3010 cm⁻¹ 부근에 불포화 이중결합에 기인하는 흡수를 나타내었으며 오존산화가 진행될수록 3010 cm⁻¹ 부근의 흡수가 사라지고 1700 cm⁻¹ 부근의 카르복실기 또는 알데히드기의 흡수가 크게 나타났다.

2) 상태, 준내수 인장전단 접착력 시험 결과 모든 오존산화 처리 시간에서 KS 합판 접착성 기준인 7.0 kgf/cm²를 안정적으로 상회하였으며, 오존산화 처리 반응시간 이 증가함에 따라 접착력도 증가하여 60분 처리에서 최대의 접착력을 보이다 120분 처리에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 내수 인장전단 접착력의 경우 15분 오존 산화 처리 시 5.29 kgf/cm²로 기준인 7.0 kgf/cm²에 다소 미치지 못하였으나 30분, 60분, 120분 처리에서는 모두 KS 접착 기준을 만족 시키는 것을 확인 할 수 있었다.

위와 같은 실험결과를 종합하여 볼 때, 오존산화 처리한 식용유의 접착제 개발의 가능성을 확인 할 수 있었으며 향후 오존산화 처리 기술을 기반으로 폐식용유를 포함한 다양한 식용 및 식물유의 활용을 위한 심도 있는 기술 연구 개발이 필요하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Adams, A. D. 1980. Emulsifiable MDI isocyanate binder for particleboard and wafweboard.

- Proceedings of 14th Washington State University International Symposium on Particleboard, T. M. Maloney, Ed, Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 195~205.
2. Bailey, F. E. Jr. and F. E. Critchfield. 1981. A reaction sequence model for flexible urethane foam. ACS Symposium Series 172. pp. 127~147.
 3. Brignoli, C. A., J. E. Kinsella, and J. L. Weibrauch. 1976. Comprehensive Evaluation of Fatty Acids in Foods: V. Unhydrogenated Fats and Oils, Journal of the American Dietetic Association, 68, 224.
 4. Kang, E.-C., S.-B. Park, X. S. Sun, B.-D. Park, and H. Park. 2007. Curing behavior of urea-formaldehyde resin modified with cooking waste oil-based pMDI prepolymer and its influence on particleboard properties. Forest Prod. J. 57(6): 51~58.
 5. Gunstone, F. D. 1993. The study of natural epoxy oils and epoxidized vegetable oils by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. Journal of the American Oil Chemistry Society, 70, 1139
 6. Gallagher, J. A. 1982. Urethane bonded particleboard. Forest Prod. J. 32(4): 26~33.
 7. Grozdits, G. A., Ernest K. Moss, K. P. Klapper, and D. Hedquist. 1987. Urethane-bonded wood composite panels. Proceedings of the 21st Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium, T. M. Maloney, Ed, Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 187~217.
 8. Robin, J. J. 2004. The Use of Ozone in the Synthesis of New Polymers and the Modification of Polymers. Advanced polymer Science 167: 35~79.
 9. Johns, W. E., T. M. Maloney, E. M. Huffaker, J. B. Saunders, and M. T. Lentz. 1981. Isocyanate binders for particleboard manufacture. Proceedings of 15th Washington State University International Symposium on Particleboard, T. M. Maloney, Ed., Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 213~239.
 10. Leitheiser, R. H. and W. E. Johns. 1983. Isocyanate/furfural blends-binders for wood composite. Proceedings, 17th International Particleboard/Composite Materials Symposium, T. M. Maloney, Ed, Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 249~258.
 11. Marcinko, J. J., S. Devathala, P. L. Rinaldi, and S. Bao. 1998. Investigating the molecular and bulk dynamics of PMDI/wood and UF/wood composites. Forest Prod. J. 48(6) : 81~84.
 12. Nevin, C. S. and B. F. Moser, 1963. Vinyl oil Monomer - vicinal methacryloxy hydroxy soy oils, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 7, pp. 1853-1855
 13. Pizzi, A. 1983. Diisocyanate as wood adhesives. In : Wood adhesives chemistry and technology. pp. 289~318. A. Pizzi, ed. Marcel Dekker, INC., n. y. 364pp.
 14. Udvardy, Otto G. 1979. Evaluation of isocyanate binder for waferboard. Proceedings of the 13th Washington State University International Symposium on Particleboard, T. M. Maloney, Ed, Washington State Univ., Pullman, WA, pp. 159~177.
 15. Vick. C. B. and E. A. Okkonen. 1998. Strength and durability of one-part polyurethane adhesive bonds to wood. Forest Prod. J. 48(11/12): 71~76
 16. Zicherman. J. B. 1975. Urethane and composite wood products : A review abd brief research results. Forest Prod. J. 25(6): 21~25.
 17. KS F 3101 - 1997 한국공업표준협회
 18. 강은창, 박현, 박종영. 2001. 이소시아네이트 프리폴리머 접착제의 접착물성에 관한 연구. 2001추계학술발표논문집. pp. 21~23.
 19. 김영중, 이병철. 1999. 폴리우레탄 산업의 현황. 고분자 과학과 기술, 10(5): 589~596.
 20. 박현, 유영삼, 강은창. 1998. F/U 몰비의 변이가 UF Resin과 목질 Composite의 Formaldehyde 방출에 미치는 영향. 한국가구학회지, 9: 49~57.
 21. 박현, 유영삼. 1998. F/U 몰비와 Composite 원재료의 형상이 시간의 경과에 따른 Formaldehyde 방출량 및 방출경향에 미치는 영향. 한국목재공학회 '98 추계학술발표논문집, pp. 174~179.
 22. 유종선, 천제환. 1999. 폴리우레탄의 접착제로서의 응용. 고분자 과학과 기술, 10(5): 578~588.
 23. 최진림, 이택준, 박현. 2006. 단관 함수율이 지방산글리세롤·PMDI의 접착력에 미치는 영향(I). 한국목재공학회 2006년 11월 목재공학: 29~35.