

오존산화 폐식용유와 pMDI접착제의 합판 접착력*1

강 찬 영*2 · 이 응 수*2 · 서 준 원*2 · 박 현*2†

Bond Strength of Plywood Manufactured with Adhesive of pMDI-Ozonized Waste Cooking Oil*1

Chan Young Kang*2 · Eung Su Lee*2 · Jun Won Seo*2 · Heon Park*2†

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate and develop an eco-friendly wood adhesive based on vegetable oil (especially soybean oil), the renewable and sustainable natural resources, using ozonification technology for the chemical structure modification. The waste soybean oil (WSBO) was reacted with O₃ at the rate of 450 ml (acetone) : 50 ml (WSBO) for different times, 1, 2, 3 hrs. The investigation of the modified chemical structure of the ozonized WSBOs were conducted using FT-IR. As ozonification time increased, the peak of the unsaturated double bonds was disappeared especially ozonized-3hrs and aldehyde or carboxyl peak appeared because ozonification broke the oil into small molecules. The plywood were made at 150°C with 4 minutes hot-press time using the different ozonized 3 hrs WSBO/pMDI adhesives and were tested for the dry, wet, cyclic boil test according to the Korea Industrial Standard F3101 Ordinary plywood. The bond strengths gradually increased until 1 : 0.5~1 : 3, but it decreased 1 : 4, as the contents of pMDI increased. The results of the dry, wet and cyclic bond strengths the equivalent ratio was formed approximately between 1 : 2~1 : 3. And the 1 : 1~1 : 4 strengths met constantly the standard requirement of 7.0 kgf/cm² (KS F3101). From the comprehensive view on the results of above experiment, it could be confirmed that ozonized WSBO/pMDI has characteristics of effective reactivity and wet stability showed as an excellent candidate of wood adhesive applications.

Keywords : waste cooking oil, pMDI, 7.0 kgf/cm², bond strength

*1 접수 2011년 10월 11일, 채택 2011년 11월 15일

*2 건국대학교 산림과학과, Dept. of Forest Science, Konkuk University, Chungbuk 380-701, Korea

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

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 실내 공기질 관리법이 제정 시행되고 있다. 이에 따라, 실내용 목질접착제품의 품질 관련 기준이 엄격해지고 있다(Ingrosso, 2002). 실내공기오염에 의한 새집증후군은 주택 신축 시에 사용되는 건축자재, 가구 등에서 방산되는 포름알데히드 및 휘발성유기화합물 등에 의해 야기되며, 건물의 고기밀화에 따른 환기량 감소 등에 의해 더욱 악화될 수 있다(Guo 등, 2003).

목재에 사용되는 접착제는 주로 포름알데히드계를 사용하고 있으나 최근 포름알데히드 방출문제의 심각성이 대두되면서 저 포름알데히드계/Non 포름알데히드계 접착제의 개발이 절실히 요구되고 있으며, 전세계적으로 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 원인인이 밝혀지면서 선진국은 배출억제 및 방지 시설 등에 관한 규제 및 제도화가 시행되었고 우리나라에서도 1997년을 시작으로 전 산업에서의 대기환경보전법이 개정, 강화되어 공기질을 관리하고 있으며, 더욱 확대될 전망이다. 이에 따라 비포름알데히드계 접착제의 사용이 증가하고 그 중에서 MDI의 사용이 증가하고 있으며, 세계적으로 이에 대한 연구도 확대되고 있다(Trosa and pizzi, 2001). 비포름알데히드계 접착제인 이소시아네이트계 접착제는 그 효능적 측면에서는 다음과 같은 특성을 가지고 있다. 첫째, 다른 다양한 반응기(functional group)와 쉽게 반응한다. 둘째, 자체 고분자화 능력으로 3차원의 구조를 형성한다. 셋째, 저분자구조로 공극구조에 쉽게 침투한다. 이에 이소시아네이트 접착제는 MDI의

-NCO기와 폴리올의 -OH가 반응하여 우레탄 결합을 이루으로써 만들어지는 고기능성 접착제라 할 수 있으며, 함수율이 높은 습윤 목재의 접착과 목재와 이종재료와의 접착에 있어서 우수한 접착 성능을 발휘하여 미국, 유럽 등 선진국에서 구조용 목질 판상재 제조에 그 이용도가 점차 증가되고 있으며 최근 포름알데히드 방출문제와 관련하여 주목을 받고 있다(Skeist, 1976). 현재 유통되고 있는 이소시아네이트계 접착제의 주요 원료의 가격은 폴리올 3,500원/kg, MDI 4000원/Kg(한국 BASF 제공 2011)으로 자원이 부족한 우리나라에서 고가로 유통되고 있다. 폴리올은 석유자원에서 추출한 물질로서 한정되고 지역적으로 편중된 석유 부족 현상이 심각화 되고 있으며, 이에 따른 유가 상승 지속이 사회적 문제점으로 발생하고 있다. 이런 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 여러 문제를 가지고 있는 폴리올을 천연유기화합물인 폐식용유로 대체하는 것이다. 식물성 기름은 그 화학구조상 폴리올과 유사한 성분을 가지고 있으며 이외에도 다양한 지방산을 가지고 있다. 예를 들어, 식물성 기름인 콩기름은 트리글리세리드(triglyceride) 분자들의 혼합물로써 분자 내에 평균 약 4.5개의 이중결합을 갖는 알코올과 불포화지방산의 에스테르이다(Brignoli 등, 1976; Gunstone, 1993). 부가적으로 식용유는 바이오매스 물질로 현재 우리가 많은 양을 사용하고 있고 매년 재배에 의해 많은 양이 생산되므로 고갈의 위험이 없이 지속적인 생산이 가능하고 지구 온난화의 주범으로 생각되고 있는 이산화탄소 배출에 대한 기여도가 낮다.

미국의 경우 대두를 기본 원료로 한 판상재료용 친환경성 접착제의 개발을 마친 상황이고 이를 실용화하기 위해 pilot-scale 실험을 진행 중에 있으며 대두 단백질과 PRF (페놀-레조시놀-포르말린) 합성수지를 반응시킨 친환경 접착제를 개발하여 핑거조인트 방식의 집성재 생산 및 공학목재 제조를 위한 연구가 실용화 단계에 접어들고 있다(United Soybean Board, 2004). 국내에서 박 등(2006, 2007)은 식물성유지를 화학적 변성을 통해 글리세롤과 지방산을 분리하고, 글리세롤은 고가의 석유화학제품인 폴리올을 대체하고 지방산은 반응촉매로 이용하여 MDI와 혼합

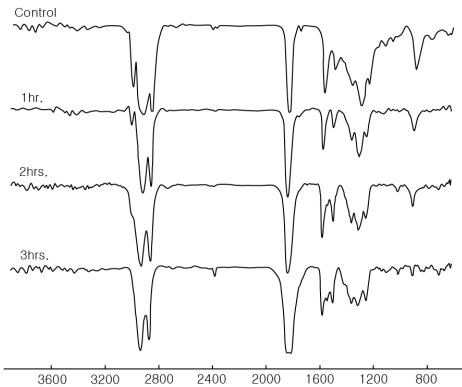


Fig. 1. FT-IR spectrum of waste cooking oil after ozone treatment.

합으로서 식물성유지를 이용한 비포름알데히드 접착제를 개발하였으며, 식용유를 변성하여 얻을 수 있는 물질, ESBO (Epoxidized SoyBean Oil)를 이용하여 석유화학물질을 대체하는 친환경 목재 접착제로의 그 적용 가능성을 알아보고 Epoxy수지와 ESBO간의 접착력을 발휘하는 성분 및 반응성과 열안정성에 대하여 연구하였다. 이에 더 나아가 폐식용유(약 500원/kg)는 가격이 훨씬 싸 비용면에서나 식용유 이용 후 처리에 많은 문제들을 해결할 수 있어 더 많은 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

이에 본 연구는 오존산화 폐식용유를 3시간 오존처리하고 pMDI와 반응시켜 접착제를 만들어 3매 합판 접착력에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 폐식용유

접착제 제조에 사용된 원료인 폐식용유는 현재 시판되고 있는 C사의 식용유로 닭을 튀기고 남은 기름을 통닭집에서 구매하여 사용하였다. 구매한 폐식용유(waste soybean oil)는 미세한 천(광목)을 사용하여 찌꺼기를 걸렀다.

2.1.2. pMDI

pMDI는 AKZO NOBEL Casco Adhesives사의 1993을 사용하였다.

2.1.3. 합판

접착강도 시험은 KS F 3101에 의거하여 실시하였으며, 규정 중 '구성 단판의 켜 수가 3인 합판'에 의해 시험편 A로 제조하였다. 시험편 재료는 자작나무의 판을 사용하였으며, 두께는 3 mm, 함수율 6% 이하로 조정하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 폐식용유 오존처리

폐식용유를 아세톤에 용해하고 magnetic stirrer로 교반하면서 오존발생기(Model: Lab-2 (220 Vac, 60 Hz) OZONETECH사, 대전)를 사용하여 유량 0.5 LPM, 압력 1 kg/cm²의 조건, 즉, 오존농도 158.5~158.8 g/cm³, 오존발생량 7.13~7.14 g/h으로 O³/O² 혼합기체를 흘려보내면서 1, 2, 3시간 오존산화 처리하였다. 오존산화 처리 후 반응액을 70°C에서 감압농축하여 용매를 제거하고, 분석용 시료 및 접착제 원료로 사용하였다. 오존처리조건은 오존발생기 제조회사에서 추천하는 범위에서 적용하였다.

2.2.2. 접착강도 접착제 제조

오존산화 3시간으로 산화시킨 폐식용유와 pMDI를 1 : 0.5, 1 : 0.75, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 중량비로 혼합하여 접착제를 제조하였다.

2.2.3. 접착시험용 시험편 제조

제조된 접착제를 이용하여 3매 자작나무 합판을 제조하였으며, 이 합판으로 부터 접착강도 시험용 시험편을 KS F 3101에 의거하여 채취하였다. 접착제 도포량은 0.015 g/cm²(편면기준 도포)를 도포하였다. 열압조건은 온도 150°C, 압력 10 kgf/cm², 4분으로 하였다.

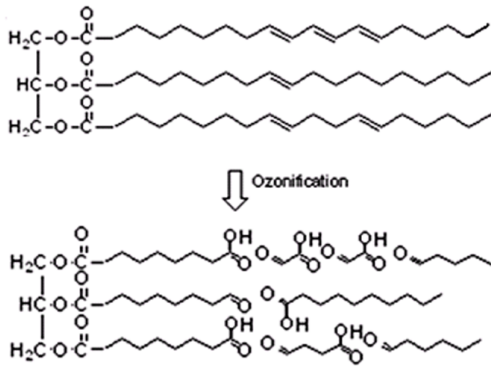


Fig. 2. Ozonification diagram of soybean oil.

2.2.4. FT-IR Spectroscopy

1, 2, 3시간별로 오존산화 처리된 폐식용유 화학구조 변화에 대한 실험은 FT-IR spectroscopy (FT-3000, MX, Excalibur USA)를 사용하였다. 즉 오존산화 처리된 폐식용유를 KBr판에 도포한 후 그 반응성을 조사하였다. FT-IR측정 조건은 Spectral Range 4,000~400⁻¹로 하였다.

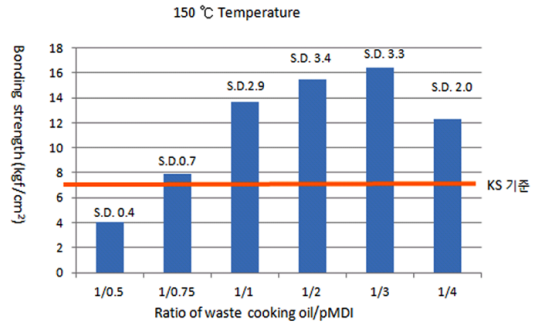
2.2.5. 접착강도 시험

제조된 합판은 KS F 3101에 의거하여 '구성 단판의 켜 수가 3인 합판'에 의해 시험편의 인장전단 접착강도를 4반복으로 측정하였다. 접착강도는 접착력 시험은 만능재료시험기(영국 HOUNSFIELD H50KS-0064)를 이용하였으며 인장 속도는 2 mm/min으로 측정하였다. 접착력은 아래 식에 의하여 산출하였다.

$$Tensile - shear strength (kgf/cm^2) = \frac{P_s}{L \cdot W}$$

Ps: 최대 하중(kgf), L: 접착 단면의 길이(cm), W: 시험편의 폭(cm)

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 물속



S.D: standard deviation.

Fig. 3. Average values of under dry bond strength.

에서 식힌 후 젖은 채로 접착력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존산화 폐식용유의 FT-IR 분석 결과

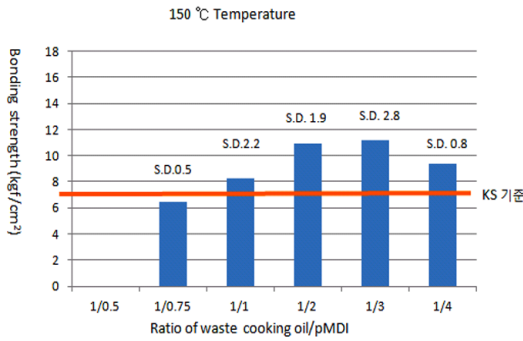
Fig. 1에서 폐식용유 및 1, 2, 3시간 오존처리 폐식용유의 FT-IR 스펙트럼을 볼 때, 이를 살펴보면 식용유는 3,010 cm⁻¹ 부근에 불포화 이중결합에 기인하는 흡수를 나타냈다. 그러나 오존 산화가 진행될수록 3010 cm⁻¹ 부근의 흡수대가 사라지고 1,700 cm⁻¹ 부근의 카르복실기의 흡수대가 시간이 지날수록 크게 나타나 카르복실기의 생성량이 많아지는 것을 알 수 있다. 특히 3시간대에 3,010 cm⁻¹ 부근에 이중결합이 완전히 사라짐을 알 수 있다(박 등, 2010).

그리고 Fig. 2에 나타낸 반응과 같이 불포화 이중결합을 선택적으로 산화 개열시켜 한 분자당 1~3개의 알데하이드 또는 카르복실기를 지니는 물질로 변화시킴을 알 수 있다.

3.2. 접착제의 접착강도

3.2.1. 상태 인장전단 접착강도

오존산화로 불포화이중결합이 개열되어 형성된 카르복실기는 카르복실산을 형성한 후 이산화탄소를 발생시키면서 우레탄결합을 형성한다. 분자당 2~3

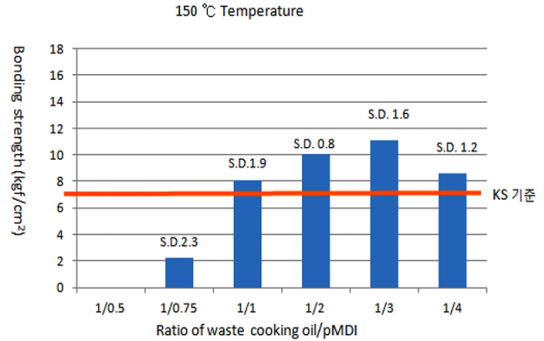


S.D: standard deviation.

Fig. 4. Average values of wet bond strength.

개의 카르복실기를 지니는 오존산화 폐식용유는 pMDI와 연속적으로 반응하여 고분자망목을 형성한다. 본 시험에서는 오존 산화 폐식용유의 목재용 접착제로서의 사용가능성을 검토하기 위하여 pMDI를 1 : 0.5, 1 : 0.75, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 중량비로 혼합하여 접착제를 제조하고 KS F 3101에 의거하여 접착시험편을 제조하여 상태 접착강도를 평가하였다.

Fig. 3에서 3시간 처리 오존산화 폐식용유/pMDI 접착제의 상태 접착강도 측정결과를 나타내었다. 상태 시험에서 3시간 오존산화 폐식용유와 pMDI비율이 1 : 0.5일 때 4.03 kgf/cm², 1 : 0.75일 때 7.92 kgf/cm², 1 : 1일 때 13.67 kgf/cm², 1 : 2일 때 15.46 kgf/cm², 1 : 3일 때 16.42 kgf/cm², 1 : 4일 때는 12.28 kgf/cm²를 나타내었다. 위 시험결과 3시간 오존산화 처리한 폐식용유는 혼합비율 1 : 2와 1 : 3에서 가장 높은 접착강도를 보였다. 즉, Fig. 1에서 폐식용유 3시간 오존처리가 완전히 산화되어 4~5개의 카르복실산이 형성되고 pMDI와 반응하게 되는데 이는 3시간 오존처리 폐식용유 1분자 당 pMDI 2~2.5개의 분자가 필요하다는 것을 알 수 있다. 따라서 오존산화폐식용유 : pMDI의 당량비는 1 : 2~1 : 3에서 가장 적절함을 알 수 있었으며, 1 : 3이 가장 높은 이유는 남은 pMDI가 목재내의 OH기와 반응함으로써 강도가 높아진 것으로 판단되며, 1 : 4에서 강도가 낮아지는 이유는 pMDI 양이 많아지면서 고분자의 특성상 사슬(Crosslinking)이 형성되어 작용기가 고분자 사슬 안으로 위치하여 반응하지 못하게 되는 확



S.D: standard deviation.

Fig. 5. Average values of cyclic boiling bonding strength.

률이 높아지는 것으로 보인다. 또한, KS F 3101(보통합판)기준 접착력 7.0 kgf/cm²을 1 : 0.75~1 : 4까지 상회하였음을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 준내수 인장전단 접착강도

Fig. 4에서는 3시간 처리 오존산화 폐식용유/pMDI 접착제의 준내수 접착강도 측정결과를 나타내었다.

3시간 오존산화 폐식용유와 pMDI비율이 1 : 0.5일 때 0 kgf/cm², 1 : 0.75일 때 6.45 kgf/cm², 1 : 1일 때 8.25 kgf/cm², 1 : 2일 때 10.91 kgf/cm², 1 : 3일 때 11.19 kgf/cm², 1 : 4일 때는 9.34 kgf/cm²를 나타내었다. 그 결과, 준내수 시험에서도 상태접착 시험과 마찬가지로 1 : 2~1 : 3에서 가장 높은 접착력을 보여 1 : 2~1 : 3에서 적정당량이 결정됨을 알 수 있었다. 또한, KS F 3101 (보통합판) 기준 접착력 7.0 kgf/cm²을 1 : 1~1 : 4까지 상회하였음을 확인할 수 있었다.

3.2.3. 내수 인장전단 접착강도

Fig. 5에서는 3시간 처리 오존산화 폐식용유/pMDI 접착제의 내수 접착강도 측정결과를 나타내었다.

3시간 오존산화 폐식용유와 pMDI비율이 1 : 0.5일 때 0 kgf/cm², 1 : 0.75일 때 2.29 kgf/cm², 1 : 1일

때 8.7 kgf/cm², 1 : 2일 때 10.02 kgf/cm², 1 : 3일 때 11.38 kgf/cm², 1 : 4일 때는 8.6 kgf/cm²를 나타내었다. 이러한 결과를 볼 때, 내수 시험도 상태, 준내수 시험과 유사한 경향으로 1 : 2~1 : 3에서 가장 높은 접착력을 보였다. 시험조건이 강화되는 내수시험에서는 접착력이 준내수 접착 결과와 유사한 경향을 보였다. 즉, 오존산화폐식용유 : pMDI 증량비 1 : 1~1 : 4까지 안정적으로 기준 접착력을 상회하였음을 알 수 있었다.

상태, 준내수, 내수 인장전단 접착력을 종합하여 비교하였을 때 1 : 2~1 : 3에서 적정당량이 결정됨을 알 수 있었고, 각 시험별로 KS F 3101보통합판 기준 접착강도를 안정적으로 만족시키는 오존산화처리 증량비는 1 : 1~1 : 4임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 천연자원이며 경제성이 있는 폐식용유를 오존 산화 처리하여 기능기를 부여하고, 이를 원료로 목재용 접착제를 개발하는 것이다. 3시간 오존산화처리 폐식용유와 pMDI를 혼합하여 접착제를 제조하고, 상태, 준내수, 내수 인장전단 접착력 시험을 통하여 접착제가 3매 합판에 미치는 영향을 검토하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 3시간 처리한 폐식용유의 상태 접착강도 시험 결과, 폐식용유 : pMDI 비율이 1 : 2일 때 15.46 kgf/cm², 1 : 3일 때 16.42 kgf/cm² 나타내어 pMDI와의 당량비는 1 : 2~1 : 3에서 적절함을 알 수 있었고, KS F 3101(보통합판)기준 접착력 7.0 kgf/cm²을 1 : 0.75~1 : 4까지 상회하였음을 알 수 있었다.

2) 준내수 인장전단 접착강도를 측정 결과는 1 : 2일 때 10.91 kgf/cm², 1 : 3일 때 11.19 kgf/cm² 나타내어 1 : 2~1 : 3에서 적정당량이 결정됨을 알 수 있었다. 또한, KS F 3101 (보통합판)기준 접착력 7.0 kgf/cm²을 1 : 1~1 : 4까지 상회하였다.

3) 내수 접착력의 경우 1:2일 때 10.02 kgf/cm², 1 : 3일 때 11.38 kgf/cm² 나타내었다. 준내수 시험과 유사한 경향으로 1 : 2~1 : 3에서 가장 높은 접착력을 보였고 내수시험 역시 오존산화폐식용유 : pMDI

증량비 1 : 1~1 : 4에서 안정적으로 기준 접착력을 상회하였음을 알 수 있다.

4) 위 시험결과 3시간 오존산화 처리한 폐식용유/pMDI 접착제는 1 : 2~1 : 3에서 적정당량이 결정됨을 알 수 있었고, 각 시험별로 KS F 3101보통합판 기준 접착강도를 안정적으로 만족시키는 오존산화처리 증량비는 1 : 1~1 : 4가 적절함을 알 수 있었다.

실험결과를 종합하여 볼 때, 오존산화 처리한 폐식용유의 접착제는 자작나무 합판과 같은 나무질이 고운 수종의 경우의 그 사용가능성을 확인할 수 있었으며, 향후 천연 생분해성 원료에 의한 저가의 비포름 알데히드 접착제 생산으로 목질제품의 가격 안정화 등 많은 면에서 이바지 할 것으로 기대되며 폐식용유 및 식물유 활용을 위한 오존산화처리 기술이 체계적으로 정립될 수 있는 연구 개발이 필요하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 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.
2. 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.
3. Guo, H, F. Murray, and S. C. Lee. 2003. The development of low volatile organic compound emission house-a case study. Building and Environment 38: 1413~1422.
4. Ingrosso, G. 2002. Free radical chemistry and its concern with indoor air quality: an open problem. Microchemical Journal. 73: 221~236.
5. Skeist, I. 1976. Polyurethane and isocyanate-based adhesives. Handbook of Adhesive. Van Norstrand Reinhold Co: 446~464.
6. Trosa A. and A. Pizzi. 2001. A no-aldehyde emission hardener for tannin-based wood adhesives for exterior pannels. Holz Roh-werkst. 59(4): 266~271.
7. United Soybean Board. 2004. Soy-based wood

- adhesives. Market Opportunity Summary, Jan.
8. 강찬영, 이용수, 류재운, 이현종, 서준원, 박 현. 2010. 오존처리한 폐식용유의 화학구조와 pMDI로 제조한 접착제의 목재 접착강도. 목재공학 38(4): 316~322.
 9. 박현, 최진림. 2007. 에폭시수지-ESBO 혼용 비율에 따른 목재접착제의 접착력, 반응성 및 열분석에 관한 연구. 목재공학 35(3): 29~35.
 10. 유영삼, 최진림, 서준원, 박현, 2006. 공기름 이용을 위한 지방산-글리세롤-PMDI와 요소수지 혼용 접착제가 접착성능에 미치는 영향. 목재공학 34(4): 31~36.