

Condensed Tannin을 포함한 접착제에서 Tannin과 Formaldehyde의 반응에 관한 연구

정 경 호

수원대학교 공과대학 고분자공학과
(1992. 8. 10 접수)

Reaction Study of Tannin with Formaldehyde in the Adhesive Containing Condensed Tannin

Kyung Ho Chung

Department of Polymer Science and Engineering, University of Suwon, Suwon, Korea
(Received August 10, 1992)

Abstract—This paper is on for a material to replace the petroleum-based resins used as adhesives for the fiber in rubber composite materials. The study limited to the reaction properties of tannin with formaldehyde.

Tannin-formaldehyde(TF) reactions were carried out in aqueous media. Rates of reaction were strongly dependent on concentration, temperature, pH, and the mole ratio of tannin to formaldehyde. Viscosities of reaction mixtures were followed up to gelation. The reactivity of tannin-formaldehyde resins was greater than that of resorcinol-formaldehyde resins. To formulate an adhesive, a styrene-butadiene-vinyl pyridine terpolymer latex(L) was added to the TF.

This preliminary results suggest that the condensed tannins have considerable promise as substitutes for resorcinol used in resin formulation for bonding of fiber to rubber.

1. 서 론

고무와 섬유 사이의 접착은 복합체의 강도와 내구성을 달성하기 위해 타이어와 같은 복합물질에 매우 중요하다. 일반적으로 고무와 섬유의 특성은 꽤 다르다. 섬유는 polar하고 high modulus를 갖는 반면에 고무는 전형적으로 nonpolar하고 high elasticity를 갖는다. 그리하여 만일 두 물질이 강하게 접착되어지지 않는다면 좋은 복합체의 물성을 기대할 수 없다. 타이어 cord와 고무의 접착은 Takeyama와 Matsui의 논문에 잘 설명되어 있다.¹⁾

1940년대 초에 복합체의 접착제로서 발달된 resorcinol-formaldehyde-latex(RFL) system은 아직까지 널리 사용되고 있다. 그러나 resorcinol의 점진적인

가격 상승과 부족으로 천연에서 얻을 수 있는 condensed tannin의 사용에 관심이 돌려졌다. Condensed tannin은 본성이 phenolic 계통이고 resin을 형성하기 위해 resorcinol처럼 formaldehyde와 반응을 일으키기에 이 재생 가능한 또한 천연 원료는 resorcinol의 대체 chemical로서 좋은 후보 물질이 되리라 예상되어 진다. Condensed tannin은 polyflavonoid로 구성되어 있고 기본 두 가지 형태의 구조는 Fig. 1에 보여진다. Formaldehyde는 resorcinol과 formaldehyde 사이의 반응과 유사하게 tannin과 methylene 다리를 형성하기 위해 반응한다. Fig. 2에 보여진 것과 같이 formaldehyde는 tannin과 methylation 단계를 겪은 후 polyflavonoid를 형성하기 위해 축합반응 단계를 거치는 반응 mecha-

nism을 보여준다.²⁾ 만일 formaldehyde의 phenol과의 반응성을 1 이라고 가정한다면 resorcinol과의 반응성은 10 정도이고 tannin의 A-ring과의 반응성은 resorcinol과 필적할 만큼 높았다. 이와같은 tannin의 높은 formaldehyde에 대한 반응성이 resorcinol을 대체하기 위한 하나의 후보 물질로 관심을 갖게된 이유중의 하나가 되었다.

그리하여 이 연구의 목적은 condensed tannin의 접착제의 요소로서의 가능성을 조사하기 위한 첫번째 시도로서 formaldehyde와의 반응 mechanism을 연구하는데 있다.

2. 물질 및 실험방법

2.1 시료 및 시약

- condensed tannin ; pecan pith sulfite extract
- 37% formalin 용액 ; certified A.C.S.
- sodium hydroxide ; certified A.C.S.
- Gentac 118 terpolymer latex :
styrene/butadiene/vinyl pyridine = 15/70/15

2.2 실험방법

2.2.1 Tannin의 준비³⁾

Pecan nut pith의 sulfite extract는 2549 ml의 수용액에서 sodium sulfite(20.4 g)와 sodium carbonate(2 g)를 사용하여 미세한 붉은 powder를 추출함에 의해 얻어졌다. 대략 reflux 온도에 도달하기 위해 1시간이 요구되어 젖고 suspension은 2시간 동안 가열되어 졌다. 그 다음 suspension은 냉각되어지고 glass wool을 통해 두번 여과되어 졌다. 100 ml의 회수된 용액은 추출 수율을 결정하기 위해 냉동 건조되었다. 나머지 역시 진갈색의 solid를 얻기 위해 냉동건조 되었다.

2.2.2 Resin의 준비

Water base인 resin은 수용액에 완전히 tannin을 용해시킨 후 용해되지 않은 이물질은 여과되어 졌다. 그리고 formalin 용액과 NaOH 용액이 첨가되어 반응이 시작되었다. TF(tannin-formaldehyde) resin 용액은 여러 농도에서 준비되어 졌고, 반응은 10, 23, 그리고 60°C의 반응온도와 용액의 pH가 5.3 (NaOH가 없는 경우), 6, 7, 그리고 9에서 진행되어

졌다. 또한 tannin 대 formaldehyde의 1:1, 1:2 그리고 2:1의 mole비에서도 반응이 행해졌다.

2.2.3 점도 측정

Resin의 점도는 'Brookfield' 점도계를 사용함에 의해 측정되어 졌다. 점도는 일정한 온도, 일정한 전단 속도에서 측정되어 졌고 일반적으로 resin의 농도가 높지않았기에 뚜렷한 thixotropy 현상은 발견할 수 없었다.

2.2.4 Resin의 열적 성질

TF resin의 열적 성질을 측정하기 위해 DuPont DSC(Differential Scanning Calorimetry)가 사용되어 졌다. 준비되어진 resin의 반응조건은 10 g/dl의 농도, tannin 대 formaldehyde의 1:1 mole 비, pH 7, 그리고 23°C의 반응온도였다. Resin의 gelation이 일어난 후 적은 양이 취해졌고 30°C에서 하루동안 건조되어 졌다. 실험온도 범위는 -80°C 부터 200°C였고 heating rate는 10°C/min이었다.

2.2.5 Resin의 dynamic mechanical 특성

TF resin에 기초를 둔 접착제 film의 dynamic mechanical 특성이 'Polymer Laboratory'에 의해 제작된 DMTA(dynamic mechanical thermal analyser, model DMTA-2) 장치를 사용하여 조사되어 졌다. 접착제는 TF resin 용액에 동중량의 terpolymer latex(L)를 첨가함에 의해 준비되어 졌고(TFL adhesive로 명명) teflon 판위에 casting하여 건조 시킴에 의해 film을 얻을 수 있었다. Heating rate는 2°C/min이었고 실험을 위해 shear mode가 선택되어 졌다. Storage modulus(G')와 loss tangent(tan δ)는 실험동안 직접 얻어졌다. Dynamic 특성은 -60°C 부터 100°C 사이에서 측정되어 졌고 시편의 미끄러움을 방지하기 위해 저온에서 다시 죄어졌다.

3. 결과 및 고찰

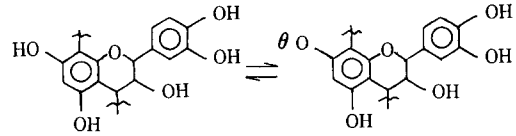
Gelation은 액체가 고체로 변하는 것을 초래하는 축합반응 동안 발생 할지도 모르는 하나의 현상이다. Gelation은 모든 반응물이 다 반응하기 전에 발생하기에 반응은 gelation 후에도 계속된다. 좋은 접착 효과를 달성하기 위해서는 접착제는 접착되어지는 표면을 잘 적시고, 흐르고, 침투해야 한다. 만일 점도가 너무 높거나 gelation이 너무 일찍 발생한다면

접착제는 그의 기능을 상실할 것이다. 그리하여 접착제의 pot-life를 조사하는 것은 매우 중요하다.

3.1 Resin 농도의 TF 반응에 미치는 영향

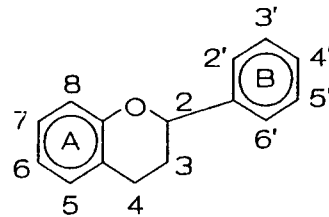
처음으로 gelation kinetic 상의 농도의 효과가 조사되어졌다. 반응조건은 T(tannin)/F(formaldehyde)의 1:1 mole비, pH 7, 그리고 23°C의 반응온도였다. 농도는 1 g/dl로부터 10 g/dl까지 변화되어진 후 점도가 측정되어 졌다. 결과는 Table 1에 열거되어 졌다. 5 g/dl의 농도까지 점도는 10일 정도의 반응시간까지도 거의 변하지 않았다. 7 g/dl에서 점도는 천천히 증가되어서 6일 동안의 반응 후 gelation이 발생했다. 농도가 8 g/dl 그리고 10 g/dl로 증가되어짐에 따라 32시간 그리고 4시간 후에 gelation이 발생했다. 이 결과로부터 TF-resin의 gel time은 대략 7 g/dl 경계 농도 이상에서 갑자기 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 아마도 tannin 분자의 크기와 구조에 기인하리라 생각되어 진다. Fig. 1에 보여진 것과 같이 tannin의 비교적 큰 크기와 bulkiness 때문에 반응이 진행됨에 따른 molecule의 성장 속도는 매우 높다.

Alkaline 조건 아래서 tannin과 formaldehyde의 반응은 tannin ⇌ tannate equilibrium 때문에



반응속도는

$$\text{rate} = k_1[\text{aldehyde}][\text{tannin-OH}] + k_2[\text{aldehyde}][\text{tannin-O}^-] \quad (1)$$



Class	procyanidin	prodelphinidin
Monomer	catechin	gallocatechin
C3	OH	OH
C5	OH	OH
C7	OH	OH
C8	H	H
C3'	OH	OH
C4'	OH	OH
C5'	H	OH

Fig. 1. Basic unit of polyflavonoids.

Table 1. Viscosities (Pa·s) of T-F resin solutions at various concentrations

(1) 1, 3, 5 g/dl

Time (day)	0	2	4	6	8	10
Conc. (g/dl)						
1	3	3	3	3	3	3
3	3	3	3	3	3	3
5	3	3	3.5	3.75	3.75	4

(2) 7 g/dl

Time (hour)	0	9	20	58	69	74	93	104	144
Viscosity	3	3.5	3.5	17	200	1150	3600	7000	gel

(3) 8, 10 g/dl

Time (hours)	0	1	2	3	4	9	24	32
Conc. (g/dl)								
8	3	—	—	3	—	5.5	3400	gel
10	3	4.5	19	8600	gel			

(note) 1. Data should be multiplied by factor of 10⁻³.

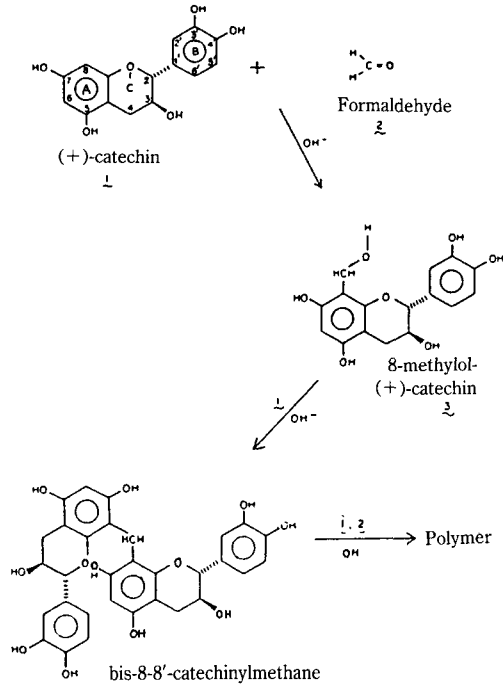


Fig. 2. Reaction of (+)-catechin with formaldehyde.

과 같은 second order kinetic을 따른다고 알려져 있다.⁴⁾ 용액의 pH가 8.2 이상 일때는 k_2 반응이 지배적이고 7.9 이하의 pH에서는 k_1 반응이 지배적이다. 그러나 이 연구에서 사용되어진 tannin 농도에 따른 반응 속도의 영향은 식 (1)에 의해 예상되어지는 속도값이 농도에 비례하지 않고 어떤 경계 농도를 전후로 해서 반응속도는 크게 변했다. Tannin 용액의 높은 점도는 tannin extract에서 고분자량의 hydrocolloid gum의 존재와 관련이 되고 또한 수소결합, electrostatic tannin-tannin, tannin-gum, 그리고 gum-gum interaction과도 관련이 되어진다.

3.2 TF 반응에 T/F mole비, 온도, 촉매의 영향

10 g/dl의 농도에서 TF resin의 점도가 여러조건 아래서 측정되어 졌다. 조건은 Table 2에 구분되어 졌다. 측정 결과는 Fig. 3(a)-(c)에 보여진다. 모든 경우에 점도는 처음에 천천히 증가하다 gel point가 가까워 짐에 따라 갑자기 빠른 속도로 증가하였다. 경우 1에서 2/1의 T/F의 mole비에서 보다 1/1과 1/2의 비에서 gel time은 더욱 더 감소했다. 평균

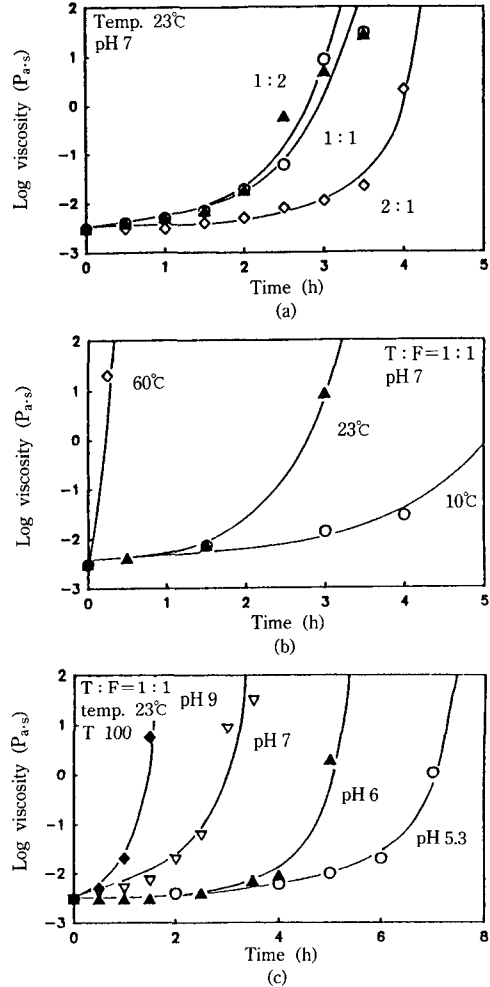


Fig. 3. Viscosity change of T-F resin solution with reaction time.

(a) Case 1, (b) Case 2, (c) Case 3

tannin 분자는 대략 10 flavonoid를 포함하고 마지막에 붙어 있는 flavonoid(2개의 자리)를 제외하고는 각 flavonoid는 1개의 반응 자리를 가지고 있다고 알려져 있다.⁵⁾ 즉 Fig.1에서 A-ring의 8 혹은 6의 위치는 interflavonoid 결합을 형성하기 위해 하나가 제공되어져 formaldehyde의 공격을 받아 methylene 다리를 형성하기 위해 하나의 자리만 남는다. 그러므로 tannin monomer는 이론적으로 평균 1.1 reactive point를 가지고 있다. 하나의 formaldehyde molecule이 flavonoid A-ring을 공격한 후 flavonoid에는 반응자리가 남아있지 않을 것이다. 그리

Table 2. Reaction conditions of T-F resin solution

경 우	1	2	3
고정요소	pH 7 23°C	pH 7 T/F=1/1	T/F=1/1 23°C
변화요소	T/F의 mole비	반응온도	pH

하여 반응 속도는 Fig. 3(a)에서와 같이 tannin과 formaldehyde의 equimolar양 이상에서는 거의 일정했다.

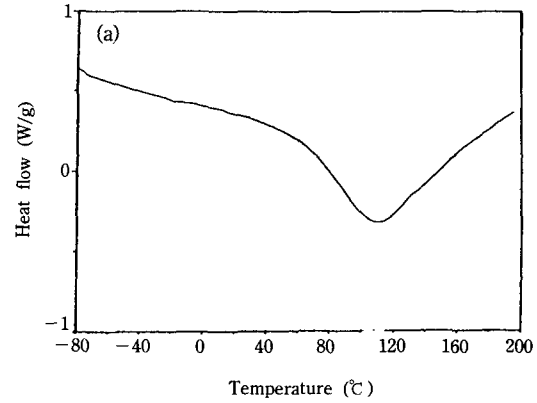
반응온도 역시 gelation kinetics에 중요한 영향을 미쳤다. Gel time은 반응온도가 증가함에 따라 molecular mobility의 증가 때문에 감소했다. Gelation은 60°C에서는 매우 빨리 일어났지만 10°C에서는 대략 6시간 후에 발생했다. 반응속도는 또한 촉매의 농도에도 의존했다. Phenol-formaldehyde resin의 경우, 산촉매 아래서의 반응 속도는 hydrogen ion 농도에 비례하는 반면 염기성 촉매 아래서는 hydroxyl ion 농도에 비례한다. P-F 축합 반응은 novolak을 만드는 경우 electrophilic aromatic substitution의 mechanism을 포함하는 반면 resole을 만드는 경우 highly nucleophilic phenoxide가 methylene glycol과 반응한다. 현 연구에서도 T-F resin의 반응 속도는 염의 농도가 증가함에 따라 속도는 증가했다. Alkaline 조건을 증가시키기에 따라 flavonoid-A ring에서 nucleophile로서 phenol의 점진적인 activation을 이끈다. Resin 용액의 pH가 5.3에서 resin은 7.5시간 후에 gel이 되었지만 pH 9에서는 반응 속도가 빨라져서 2시간 이내에 gelation이 달성되었다.

3.3 DSC와 DMTA 결과

TF resin의 열적 성질이 DSC에 의해 조사되었다. Fig. 4에 보여진 DSC curve 중 하나는 첫번째 run의 결과이고 다른 하나는 똑같은 sample의 두번째 run의 결과이다. 온도가 변화함에 따라 약 110°C의 온도영역에서 넓은 endothermic peak를 보여주었다. 이 peak는 resin의 가교로부터 초래되는 탓이라 여겨졌다. 두번째 run에서는 endothermic peak가 사라짐에 의해 이 resin들은 가교결합을 이미 형성했음을 알 수 있다.

Fig. 5는 DMTA 결과를 보여준다. (a)는 열처리를

Sample: T 100
Size: 11.2000 mg
Method: 10°C /MIN IN NITROGEN



Sample: T 100
Size: 11.2000 mg
Method: 10°C /MIN IN NITROGEN

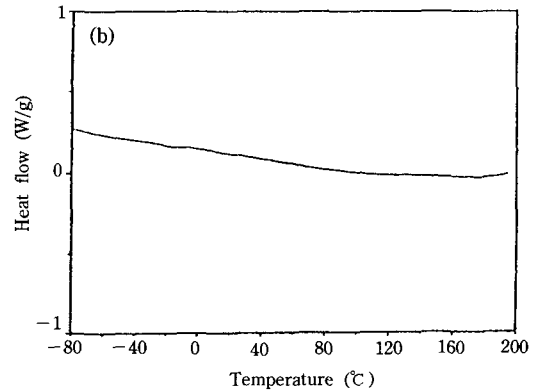


Fig. 4. DSC results of TF resin.
(a) first run, (b) second run

하지 않은 시편의 측정 결과이고 (b)는 가교를 흉내내기 위해 150°C에서 30분간 열처리를 시킨 시편의 측정결과이다. 두 시편은 대략 -20°C에서 -30°C 사이에 T_g(유리 전이온도)를 보여주었지만 온도가 증가함에 따라 다른 특성을 보여주었다. (a)는 온도가 증가함에 따라 전이 지역 후 짧은 rubbery plateau 지역을 가진 다음 G'가 계속 감소하다 100°C에 가까워짐에 따라 다시 rubbery plateau를 보여주었지만 (b)는 유리-고무 전이지역을 지나면서 flow 현상을 보여주지 않고 일정한 G'값을 보여주었다. 즉 열처리에 의해 가교 결합이 되어졌기에 flow 현상은 보여지지 않았다. 이 결과와 DSC 결과로부터 TF

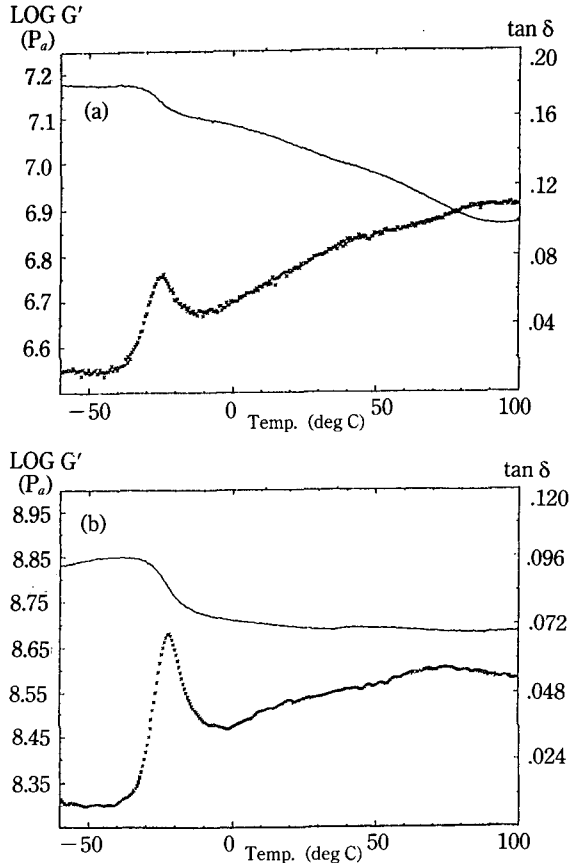


Fig. 5. DMTA results of TFL adhesive.
(a) unheated film, (b) heated film

resin은 대략 100°C 근처에서 열처리를 함에 의해 3차원적인 망상구조를 형성함을 보여주었다.

4. 결 론

T-F resin의 반응 속도는 용액의 농도, T과 F의 mole비, 반응온도, pH 등에 강하게 영향을 받음이 밝혀졌다. 농도, 온도, pH 그리고 F/T의 mole비 등이 증가함에 따라 반응 속도는 증가했다. 이와같은 tannin의 formaldehyde에 대한 기본적인 반응 연구 결과에 따라 tannin은 resorcinol-formaldehyde-latex(RFL) 접착제 system에서 resorcinol의 좋은 대체 chemical로서의 가능성을 예상하게 되었다. 그리하여 이 resin을 기본으로 하여 최적의 조건을 찾아 접착제를 합성하고 그것이 섬유와 고무로 이루어진 복합체에 적용되어 기여하는 물성을 표준 RFL system과 비교해 본다면 이 새로운 resin의 접착제로서의 가능성을 확실히 할수 있을 것이다.

참고문헌

1. T. Takeyama and J. Matsui, *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 159 (1969).
2. D. Kiatrajai, J.D. Wellons, C. Gollob, and J.D. White, *J. Org. Chem.*, **47**, 2913 (1982).
3. G.R. Hamed, K.H. Chung, and R.W. Hemingway, "Adhesive from Renewable Resources", ACS Symposium Series No. 385, 242 (1989).
4. A. Pizzi, *J. Macromol. Sci-Rev. Macromol. Chem.*, **C18**(2), 247 (1980).
5. A. Pizzi and H.O. Scharfetter, *J. Appl. Poly. Sci.*, **22**, 1745 (1978).