



# Condensed Tannin을 이용한 고무-섬유의 접착

정 경 호 · 조 동 환\*



## 1. 서 론

고무와 섬유로 구성된 복합체는 모든 고무제품에서 상당히 큰 부분을 차지하고 있다. 이와 같은 복합물질의 사용시 두 물질간의 접착은 복합체의 바람직한 물성, 내구성, 형태안정성 등을 제공하기 위한 매우 중요한 요소이다. 타이어, 컨베이어 벨트, 전동벨트 등은 매우 혹독한 상황 아래서 사용되기 때문에 고무와 보강섬유 사이에 매우 높은 접착력이 요구되어 지는데 보강섬유를 접착제로 처리하거나 고무 배합물에 접착제를 첨가함으로써 강한 접착이 형성될 수 있다. 그러나, 예를 들어 호스와 같은 강한 접착이 요구되지 않는 경우는 접착제 처리없이 고무와 섬유 사이의 mechanical interlocking 효과에 의해 충분히 우수한 접착을 얻을 수도 있다.

타이어 코드 접착의 발전단계를 돌이켜보면, 초기 (1890~1920)에는 cotton을 접착제 처리없이 혹은 고무시멘트로 처리하여 사용하였다.<sup>1)</sup> 그 후 자동차가 발달됨에 따라 더욱 성능이 향상된 타이어가 요구되어 레이온 필라멘트가 소개되어졌다. 레이온은 자체물성은 우수하나 고무와의 접착이 좋지 않기 때문에 최초 reclaimed rubber-casein-latex 접착제가 접착력

향상을 위해 사용되었지만 만족할만한 결과를 얻지 못했다. 따라서 고무-섬유 접착을 위한 연구가 거듭된 결과 resorcinol-formaldehyde-latex(RFL) 접착제가 발견되어 1935년 이래 타이어 산업에서 널리 사용되고 있다. 1947년 나일론 66이 타이어 보강섬유로 미국에서 소개된 이후, RFL 접착제는 현재 레이온, 나일론 섬유의 접착을 위해 널리 사용되고 있다. 1936년 프랑스에서 최초로 steel wire cord 타이어가 생산되어졌는데 이 경우 강철코드는 zinc나 brass로 코팅하므로써 고무와 접착이 형성된다. 그 후 폴리에스테르, 유리섬유 등이 타이어 산업에서 이용되어지고 있다. 고무의 측면에서 본다면, 천연고무는 점착합성고무(예를 들어, cis-1,4-polybutadiene, ethylene propylene rubber 등)로 대체되어 가고 있다. 따라서 새로운 접착제나 접착방법들이 이러한 새 물질들의 접착을 위해 개발되어져야 할 것이다.

본 총설에서는 기존의 RFL 접착제를 대체할 수 있는 condensed tannin을 이용한 새로운 형태의 접착제에 관해 그들의 화학과 지금까지 연구되고 있는 경향과 더불어 고무-섬유간의 접착방법을 간단히 소개하고자 한다. 1970년대의 oil shock이래 접착제의 원료 수지로서 석유에 기본을 두지 않는 대체수지의 필요성이 꾸준히 인식되어 왔다. 이러한 대체물질의 근원으로서 자연계에 무한하게 존재하고 있는 식물 자원에 많은 관심을 갖게 되었다. 특히, 이중에서도

수원대학교 고분자공학과

\* 금오공과대학교 고분자공학과

각종 나무껍질에 대하여 많은 연구 개발이 진행되어 왔는데, 합성수지의 대체 수지로서 나무껍질이 중요한 대상이 된 기본 개념으로, 나무는 지구상에서 가장 풍부한 천연자원 중의 하나이고, 나무껍질을 벗겨내어 대체물질을 얻을지라도 껍질이 다시 생겨 원래의 모습으로 돌아가는 천혜의 재생자원이라는 것이다. 나무껍질로부터 추출되는 여러 요소들 중 condensed tannin이라는 물질의 구조를 조사하고 또한 알데히드와의 반응연구 결과, 이 물질이 기존의 레소시놀 수지와 같이 알데히드와의 축합반응에 의해 수지를 형성할 수 있는 가능성이 충분하기에 레소시놀형 접착제의 대체물질로서 높은 가능성이 있는 소재로 평가받게 되었다. 현재 condensed tannin에 관한 연구 동향은 목재용 접착제 조성에서 페놀을 위한 대체물질로서의 가능성이 미국, 오스트랄리아, 뉴질랜드, 남아프리카공화국 그리고 유럽 등지에서 활발히 연구되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나 탄닌의 실제 산업분야에서의 응용은 지금까지 주로 particle board, plywood, 그리고 finger-jointing exterior grade 등과 같은 목재용 접착제로의 사용에 국한되어 왔으며, 이 분야에서는 성공적으로 사용되고 있다. 이와 같이 현재까지 condensed tannin의 화학구조 및 입체화학 또한 다른 화합물과의 반응성 등의 연구결과로부터 목재용 접착제로의 성공이 이루어졌지만 고무와 섬유의 접착제로의 연구 및 개발은 아직 미미한 실정이다. 따라서, 본 자료에서는 condensed tannin을 이용한 접착제의 고무-섬유로 이루어진(예; 타이어) 복합체 접착제로의 이용 가능성에 관해 알아보하고자 한다.

## 2. Condensed tannin의 화학 및 반응성

### 2.1 Condensed tannin이란?

탄닌(tannin)이란 자연계에 존재하는 페놀화합물을 일컬으며, 일반적으로 가수분해성 탄닌(hydrolyzable tannin)과 응축 탄닌(condensed tannin)으로 대별된다. 이들은 주로 식물의 생체계로부터 얻어지며, 전자는 밤나무류, 오크나무류 및 슈막(sumach) 등에

서, 후자는 아카시아나무류(wattle, mimosa), 소나무류(pine), 윗나무류(quebracho) 및 험락(hemlock) 등의 껍질, 줄기, 잎, 열매로부터 여러 화학공정을 거쳐 추출될 수 있다. 옛부터 천연 탄닌은 가죽의 껍질 및 피부를 부패하지 않는 가죽으로 전환하는데 수백년 이상 이용되어 왔다. 탄닌의 주원산지로는 대부분 북아메리카, 남아프리카, 오세아니아 지역 등에 많이 분포되어 있다. 이들 물질은 분리 및 분석 방법에 따라, 구조가 분명하게 규명될 수 있는 단분산성의 화합물로, 또는 분자량이 다른 여러 성분들로 구성되어 있는 다분산성의 화합물로 얻어질 수 있으며, 연구 및 응용 목적에 따라 이용될 수 있다. Hydrolyzable tannin은 condensed tannin과 비교하여 볼 때, 자연상태에서 고분자 구조의 결핍이 있고, 구조상 페놀 치환률이 매우 낮으며, 화학적 수득률 및 제한된 생산성 때문에 사용 및 연구가 제한되어 있는 실정이다.<sup>3)</sup> 그러나, condensed tannin은 자연계에서 훨씬 용이하게 추출될 수 있으며, 상업적으로 생산되는 탄닌의 약 90% 이상을 차지하고 있고, 화학적으로나 경제적 측면에서도 접착제 및 수지의 제조에 더 많은 관심을 받아 왔다.<sup>4)</sup>

Condensed tannin은 가죽 제조공정에의 이용 외에도 최근 들어 그 소비량이 크게 늘어, 본 내용에서 주로 언급될 천연 접착제로써의 사용 가능성 뿐만 아니라, 상업적인 관점에서, 신맛과 관련있는 포도주, 맥주, 음료수 분야, 그리고 의약품, 살충제 및 방충제 등과 같은 specialty chemical 분야에서의 유용한 재활용 자원으로서의 사용 가능성은 점점 확대되어가고 있다. 또한, 화학적인 관점에서 이 화합물은 단백질, 아미노산 및 상용고분자와의 강한 상호작용에 의한 안정한 착물을 형성하며,<sup>5,6)</sup> 자연계에서 초식동물이나 미생물로부터 식물의 자체 방어기능 역할(defense mechanism)에도 기여하며,<sup>7)</sup> 최근에는 이들의 화학구조-물성 관계의 이해를 돕고자 condensed tannin의 광물리적 특성이 광범위하게 연구되어 왔다.<sup>8)</sup> 그러나, 이들이 자연계에 광범위하게 분포되어 있고, 생물학적인 중요성을 지니고 있으며, 그리고

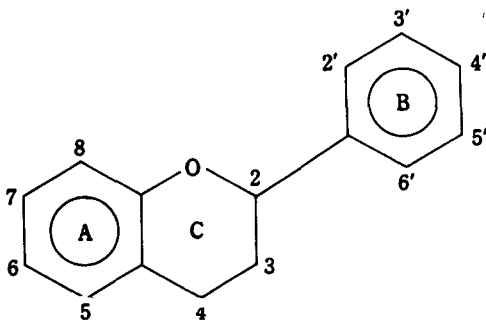
**Table 1.** Types of proanthocyanidins and names used for the (2R, 3S) monomer, depending on different hydroxylation patterns on the A, B, and C rings of the basic flavonoid structure

Class	Monomer	C3	C5	C7	C8	C3'	C4'	C5'
Proapigeninidin	Apigeniflavan	H	OH	OH	H	H	OH	H
Proluteolinidin	Luteoliflavan	H	OH	OH	H	OH	OH	H
Protrictetinidin	Trictetiflavan	H	OH	OH	H	OH	OH	OH
Propelargonidin	Afzelechin	OH	OH	OH	H	H	OH	H
Procyanidin	Catechin	OH	OH	OH	H	OH	OH	H
Prodelfinidin	Gallocatechin	OH	OH	OH	H	OH	OH	OH
Proguibourtinidin	Guibourtinidol	OH	OH	OH	H	H	OH	H
Profisetinidin	Fisetinidol	OH	H	OH	H	OH	OH	H
Prorobinetinidin	Robinetinidol	OH	H	OH	H	OH	OH	OH
Proteracacinidin	Oritin	OH	H	OH	OH	H	OH	H
Promelacacinidin	Prosopin	OH	H	OH	OH	OH	OH	H

재활용 자원으로써의 중요성에도 불구하고, 아직 고분자 학문 분야에서는, 여러 다양한 화학구조를 갖고 존재하고 있는 condensed tannin에 관한 많은 연구가 행하여지고 있지 않음을 비추어 볼 때, 본 자료를 통한 이 물질의 소개는 앞으로의 합성페놀 대체용 천연원료를 이용한 신소재 개발 차원에서 매우 바람직한 것으로 사료된다.

## 2.2 Condensed tannin의 구조

Condensed tannin은 화학구조상 polyphenol이라고도 불리우며, 학계에서는 프로안토시아니딘(proanthocyanidin)이라는 학명으로도 사용되어지고 있으



**Fig. 1.** A basic structure of monoflavonoid compound.

며, 여러 구조의 flavonoid polymer의 기본 구성요소를 형성해 주는 자연계 생성물의 주요한 부류이다. Table 1은 프로안토시아니딘의 종류와 각각의 모노머의 명명을 나타내주고 있다. 이들 각 화학물의 이름은 Fig. 1의 flavonoid의 기본 화학구조에서 보여 주는 바와 같이, A, B 및 C 고리에 결합되어 있는 서로 다른 수산(OH)기 위치에 기초하여 분류된다.<sup>9)</sup> 특히, 이 중에서도 프로시아니딘, 프로델피니딘 및 프로로비네티니딘 등이 접착기능 측면에서 많은 관심이 되어 왔다.<sup>4,10~13)</sup>

서로 다른 중합도를 갖는 flavonoid unit로 구성되어 있는 condensed tannin은 monomer unit과도 같은 여러 다른 중간 precursor(예를 들면, flavan-3-ols, flavan-3,4-diols, flavonols 및 다른 유사 flavonoid 화합물)들에 따라 매우 다양한 구조를 형성할 수 있다. Fig. 2는 phenolic nontannin이라고도 불리우는 몇가지 대표적인 monoflavonoid 구조를 보여주고 있다. 이들은 구조가 비교적 단순하기 때문에 상업적으로 중요한 탄닌 추출물에서 가장 많은 연구 대상이 되어 왔던 화합물이다. 이들은 Fig. 1에서 A-ring을 구성하는 레소시놀 또는 phloroglucinol, 그리고 B-ring을 구성하는 catechol 또는 pyrogallol의 서로 다른 조합에 의해서 다른 구조를 갖는다. 전체 phenolic

condensed tannin 중에 이들 monoflavonoid는 약 3% 정도가 포함되어 있는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup>

두개의 monoflavonoid unit들은 공유결합으로 서로 연결되어 biflavonoid를 형성하는데, 이때 monomer unit 사이의 결합을 interflavonoid 결합이라고 부른다. 이들 구조는 monomer의 종류는 물론, interflavonoid 결합 부위에서의 입체화학적인 변화와 두 unit 사이의 결합 위치 [C(4)→C(8) 결합 또는 C(4)→C(6) 결합]에 따라서도 서로 다른 구조를 갖게 되어, 결과적으로 각기 다른 화학특성을 나타낼 수 있다. Condensed tannin은 자연계에서 두 interflavonoid 결합 양상이 모두 존재하나, 일반적으로 C(4)→C(8) 결합이 C(4)→C(6) 결합보다 상대적으로 훨씬 많이 존재하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> Fig. 3은 대표적인 biflavonoid, triflavonoid 및 tetraflavonoid의 화학구조를 보여주고 있다. Triflavonoid와 tetraflavonoid는 각각 2개와 3개씩의 interflavonoid 결합에 의해 형성되며 분자량이 증가하면서, 역시 C(4)→C

(8) 결합과 C(4)→C(6) 결합 양상에 따라 그들의 화학구조와 특성은 달라지게 된다. 이는 monomer 종류, interflavonoid 결합 양상, 입체화학 등에 따라서 tetraflavonoid까지 존재할 수 있는 서로 다른 구조를 갖는 올리고머 화합물의 수는 수백 종에 이를 수 있음을 나타낸다. 이러한 개념에서, 보다 분자량이 큰 올리고머, 나아가서는 이들 성분이 다분산적으로서 분포되어 있는 condensed tannin 또는 polyphenol의 구조를 미루어 짐작할 수 있겠다.

Condensed tannin은 naturally occurring polymer로써 일반적으로 알려져 있는 고분자량의 개념과는 달리, 식물의 종류와 분석방법에 따라 약 1,500~5,000 정도의 수평균 분자량과 2,000~12,000 정도의 중량평균분자량을 가지며, 따라서 약 5~18 정도의 수평균중합도와 2.5~4.5 범위의 비교적 넓은 분자량분포도를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>16~18)</sup> 특히, pine bark를 포함해서 여러 식물군으로부터 추출되는 condensed tannin은 주로 2,000~3,500(즉, 7~12

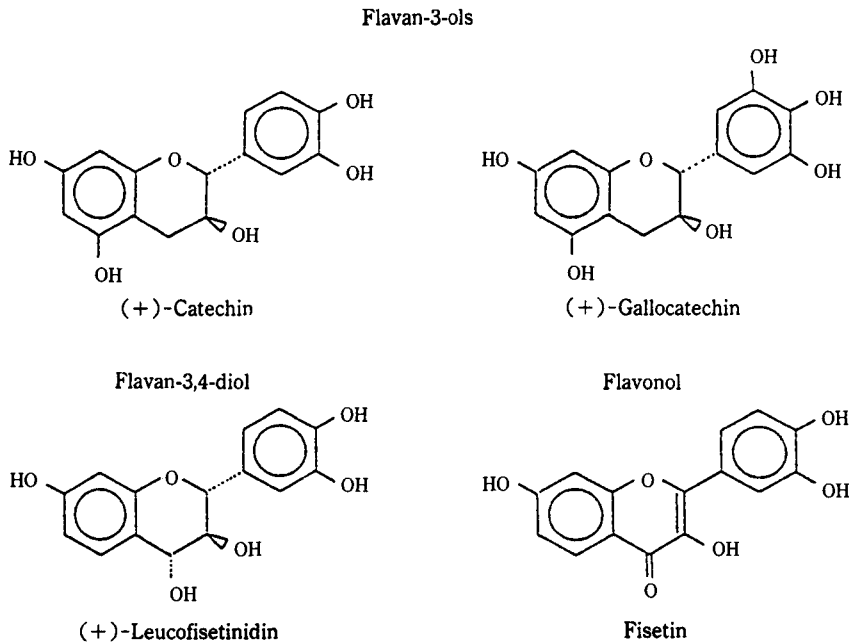


Fig. 2. Representative monoflavonoid structures of flavan-3-als, flavan-3,4-diol and flavonol compounds.

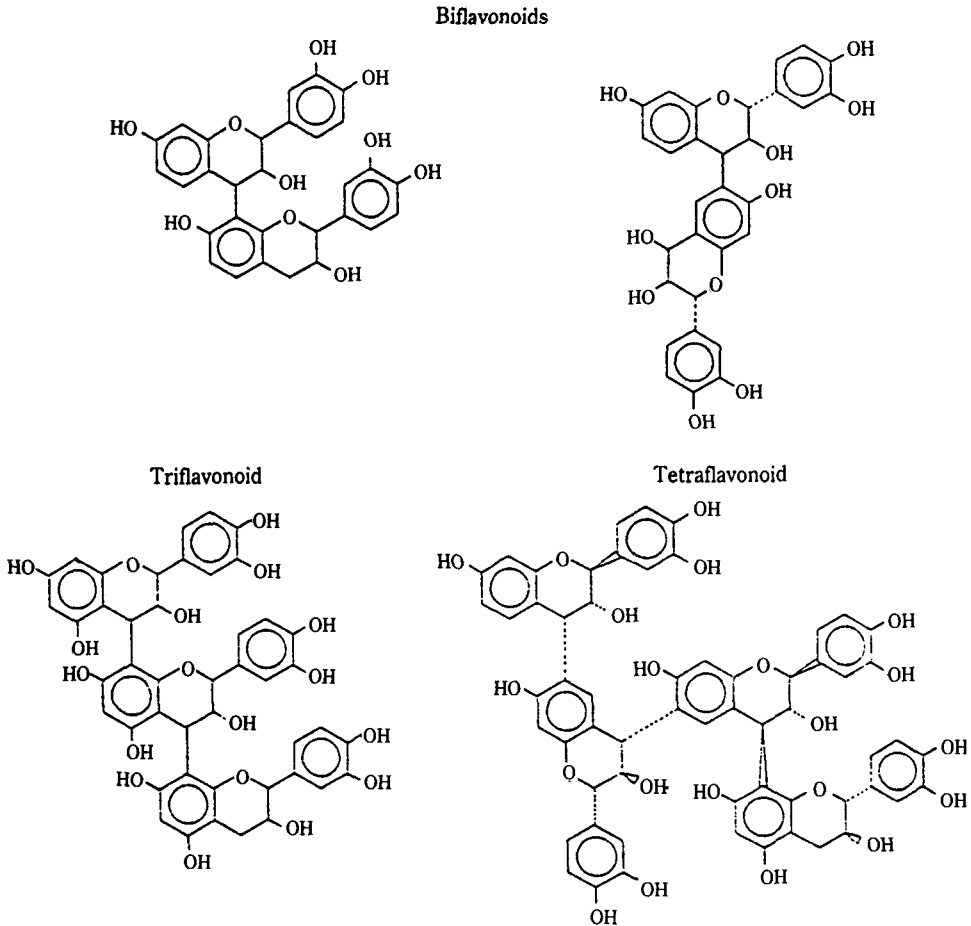


Fig. 3. Representative chemical structures of biflavonoid, triflavonoid, and tetraflavonoid compounds.

flavonoid units) 정도의 수평균분자량을 갖는 프로시아니딘 고분자로 구성되어 있다.<sup>19,20)</sup> 고분자구조에서도 flavonoid unit간에 C(4)→C(8) 결합이 C(4)→C(6) 결합보다 더 지배적으로 존재하며, 이들이 형성하는 분자 구조는 무질서하고 compact한 랜덤코일 구조로부터 나선형구조 양상을 띠는 extended rod와 같은 구조까지 다양한 형태를 지니고 있는 것으로 조사되었다.<sup>8)</sup> 만약, condensed tannin의 분자량이 감소하고, 이들 화합물이 페놀-레소시놀-포름알데히드 수지에서의 레소시놀과 유사하게 reactive center로써 역할을 한다면, laminating 접착제로서 사용 가능성을 예측할 수 있다. 실제로, 소나무 껍

질에서 얻어진 condensed tannin에서는 phloroglucinol A-ring 구조의 hydroxylation 작용 때문에, 대부분의 나무 접착제의 경우에서 포름알데히드 첨가시 매우 빠르게 중합반응을 일으키는 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup>

### 3. 고무-섬유 접착방법

#### 3.1 기계적 결합에 의한 접착

기계적 결합에 의한 접착은 접착제의 처리없이 섬유가닥의 끝 부분이 고무 안으로 침투하므로써 접착을 형성시키는 방법이다. 또한 매우 bulky한 섬유를 사

용할 경우 훌륭한 접착이 얻어질 수도 있다. 이 경우 섬유의 little loop의 anchoring 효과에 의해 접착이 형성된다. 최근에는 고분자 계면 사이에 분자간의 얽힘에 의해 접착력이 증대된다는 보고도 있다.<sup>21)</sup> 그러나 고무와 보강섬유 사이의 강한 접착을 달성하기는 어려워져서 매우 심한 조건 아래서 사용되는 복합체에 접착방법으로 적용하는데는 다소 제한이 있다.

### 3.2 직접 블렌딩에 의한 접착

고무 배합시 접착제를 직접 혼합하여 보강섬유의 접착제 처리없이 고무-섬유 접착을 형성시키는 방법이다. 가장 널리 사용하는 접착제는 레소시놀과 포름알데히드 공여체(예 : hexamethylenetetramine)를 섞는 것인데, 고무를 가교시키는 동안 이들은 레소시놀-포름알데히드 수지를 형성하고 이 수지가 고무와 보강섬유를 결합시키는 역할을 한다. 유리섬유, 강철코드, 아라미드 코드 등이 이 방법에 의해 접착이 달성되어 타이어 벨트 플라이 등에 널리 응용되고 있다.

### 3.3 접착제를 이용한 접착

레소시놀에 바탕을 둔 접착제는 레소시놀-포름알데히드 수지를 합성한 후 고분자 라텍스를 첨가하므로써 얻어질 수 있다. 만일 라텍스 자체를 접착제로 사용할 경우 라텍스의 반응기 부족과 더불어 약한 인장강도로 인하여 우수한 고무-섬유 접착을 이룰 수 없다. 따라서 수지의 첨가는 라텍스 필름의 물성향상을 위해 필요하다. RFL의 기본 화학반응이 Fig. 4에 나타나 있다. 레소시놀은 수지상의 물질을 형성하기 위해 알데히드와 축합반응을 하는데 포름알데히드가 저가이기 때문에 주로 사용되고 있다. 첫번째 반응 부산물만이 Fig. 4에 나타나 있지만, 접선은 긴 사슬을 형성하기 위해 혹은 다른 수지 물질과 가교결합을 형성하기 위해 추가적인 반응을 할 수 있는 위치를 나타낸다. 페놀과 비교하여 레소시놀의 높은 반응성은 메타 위치에 있는 두개의 수산기 때문인데,

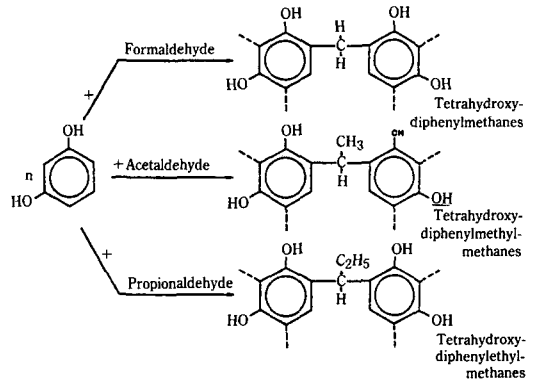


Fig. 4. Resorcinol-aldehyde condensation reactions. (resin formation)

이 두기는 벤젠 고리의 오르토와 파라 위치의 활성화를 서로 촉진시킨다. 레소시놀과 포름알데히드의 반응속도는 두물질의 몰비, 용액농도, 반응온도, pH, 촉매 등에 의존한다.<sup>22,23)</sup> 고분자 라텍스는 접합되어질 고무와의 상용성에 따라 선택되어 지는데, 스티렌-부타디엔-비닐피리딘 라텍스가 타이어 응용의 경우 가장 널리 사용된다.<sup>24)</sup>

RFL 접착제를 사용하여 접착된 고무와 섬유의 접착 메카니즘은 근본적으로 두 부분의 계면에서의 작용을 고려할 수 있다. (즉, RFL-섬유와 RFL-고무 사이의 반응) 먼저 RFL이 레이온 혹은 나일론과의 접착에 있어서 어떻게 작용하는가에 대해서 제시된 메카니즘들로는 1) RFL의 phenolic hydroxyl group과 섬유의 electronegative group 사이의 수소결합,<sup>25)</sup> 2) RF 수지의 methylol group과 섬유의 active hydrogen 사이의 축합반응,<sup>26)</sup> 3) dipole-dipole interaction,<sup>27)</sup> 그리고 4) molecular entanglement<sup>28)</sup> 등이 있다. 예로서, 나일론과의 예상 메카니즘은 Fig. 5와 같다.<sup>1)</sup> 또한, RFL과 고무 사이의 접착 메카니즘에 관해 1) RFL과 고무 사이의 상호화산,<sup>29)</sup> 2) RFL의 C-C 이중결합과 고무의 covulcanization,<sup>30)</sup> 3) ionic interaction,<sup>28)</sup> 그리고 4) RF 수지와 고무 사이의 화학결합<sup>28)</sup> 등이 제시되어졌다. Greth는<sup>31)</sup> Fig. 6에 나타난 바와 같이 phenol-formaldehyde 수지가 천연고무의 isop-

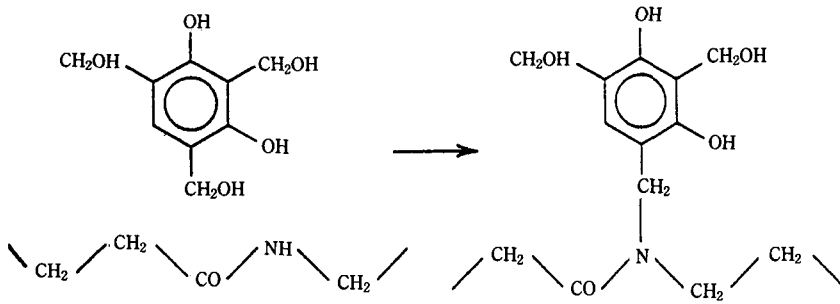


Fig. 5. The proposed reaction mechanism of RFL adhesive with nylon.

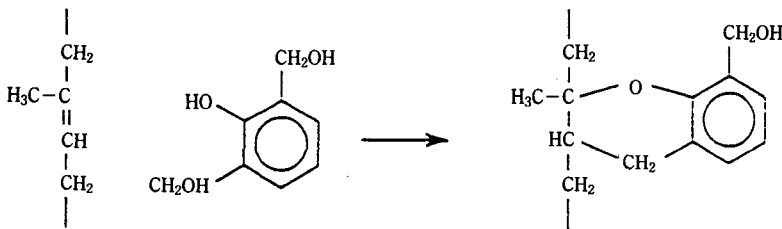


Fig. 6. The proposed reaction mechanism of natural rubber with PF resin.

rene unit에서의 이중결합과 chromane을 형성하기 위해 반응한다고 제시하였다.

이러한 aqueous dip은 낮은 점도와 더불어 가공 공정의 시초에 적심을 좋게 하는 장점을 가지고 있다. 가공되었을 때, 그들은 불용 상태로 전환되어진다. RFL 접착제에서 RF 부분은 3차원적인 망상구조를 이루므로써 바람직한 열과 피로에 대한 저항성을 제공하며, 반면 고무상 라텍스는 접착제의 필요한 유연성과 접합될 고무와의 반응성을 제공한다. 이와 같이 RFL 접착제에 관하여 상당히 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 접착제 합성을 위해 요구되는 레소시놀의 높은 가격과 공급부족 우려 때문에 풍부한 천연자원으로부터 추출 가능한 condensed tannin의 사용에 관심이 돌리게 되었다. Polyflavonoid인 condensed tannin의 응용은 경제적인 측면에서 뿐만 아니라 C-C interflavonoid 결합의 안정성, 물에 대한 높은 용해도, 알데히드와의 높은 반응성 등 때문에 접착제 수지에서 phenolic 물질을 위한 가능성 있는 대체물질로서 각광을 받게 되었다.

Condensed tannin은 현재 exterior grade plywood 접착제, exterior grade particleboard 접착제, cold-setting, fast-setting, radio-frequency laminating 접착제, corrugated cardboard 접착제, tannin-based phenolic-type foam, tannin-based polyurethane 접착제 등에 널리 이용되고 있다. 그러나 고무-섬유용 접착제로의 이용 예는 거의 없다. 따라서 본 부분에서는 타이어용 접착제로의 이용 기술에 관해 소개하고자 한다.

여러 종류의 나무껍질로부터(예; 소나무) 물 혹은 극성 유기용매와 액상 알칼리를 사용하여 condensed tannin을 추출한다.<sup>12)</sup> 접착제의 원료로 사용될 condensed tannin은 앞에서 이미 언급한 바와 같이 유일한 화학족인 flavonoid로 구성되어 있다. 즉, 두개의 방향족 고리가(A와 B ring) 피란(pyran) 고리와 결합되어 있다. (Fig. 1) 포름알데히드는 condensed tannin과 반응하여 flavonoid 분자의 A 고리 상에 있는 반응 위치에 메틸렌 브릿지를 연결하여 페놀-포름알데히드 수지와 같은 축합 메카니즘을 거쳐 수지를

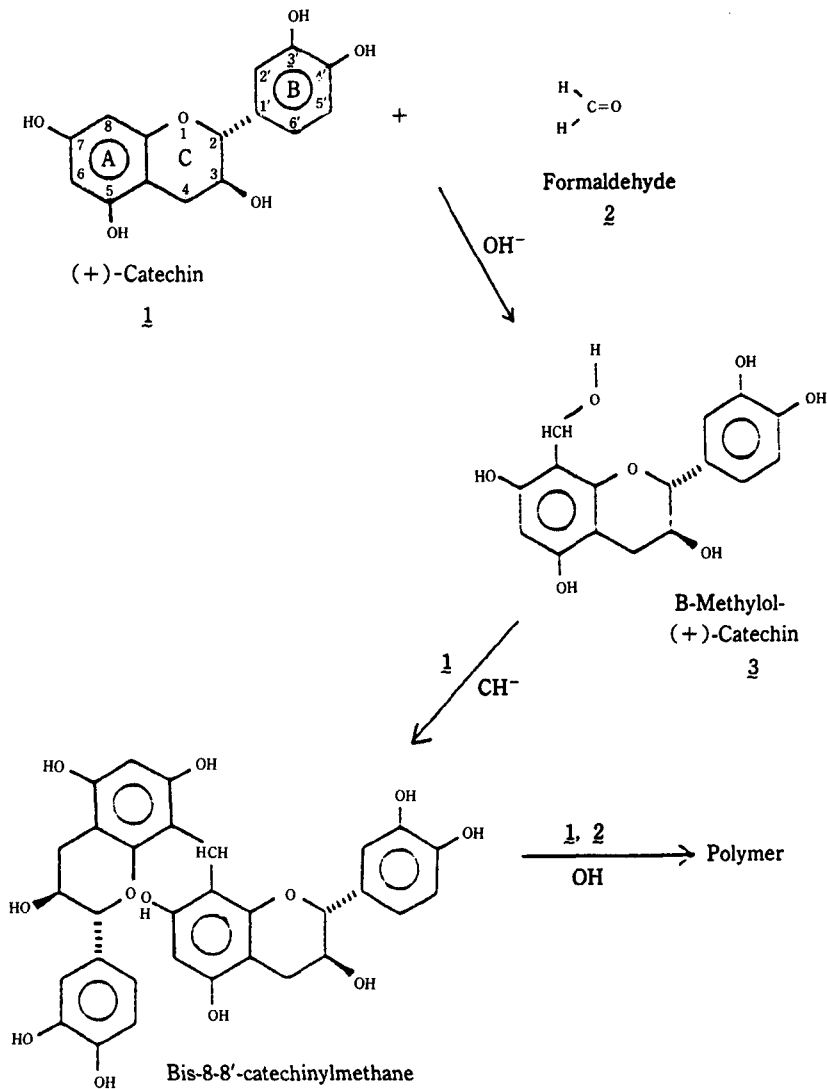


Fig. 7. Reaction of (+)-catechin with formaldehyde.

형성하리라 예상된다. Flavonoid 분자의 알데히드와의 상대적인 반응 위치 및 반응성은 pyridine hydrobromide perbromide를 사용하여 이미 조사되어졌다.<sup>4)</sup> 결과에 따르면 Fig. 1에 숫자로 표시된 탄소 번호 8 위치에 우선적으로 brominate되고 이 자리가 차 있을 경우 탄소 번호 6 위치에 반응이 시작된다. B-ring은 반응성이 좋지 않아 과량의 brominating agent가 있을 때 탄소 번호 6' 위치에서 반응이 일어난다. 위와 같은

반응 메카니즘을 통해 예상되는 축합반응은 Fig. 7과 같이 포름알데히드를 소비하는 methylation 단계를 거친 후 축합단계를 거쳐 새로운 condensed tannin-포름알데히드(TF) 수지가 형성되리라 예상된다.<sup>32)</sup>

수용성인 condensed tannin을 수용액에 완전히 용해시킨 후 용해되지 않은 부분은 여과되고 포름알데히드를 첨가한 후 가성소다로 용액의 pH를 조절한다. 용액의 농도, condensed tannin과 포름알데



히드의 몰비, pH, 반응온도, 반응시간 등에 따라 수지가 합성된다. TF 수지의 반응속도는 용액의 농도, condensed tannin과 포름알데히드의 몰비, 반응온도, pH 등에 강하게 영향을 받음이 밝혀졌다.<sup>33)</sup> 농도, 온도, pH 그리고 포름알데히드/condensed tannin의 몰비 등이 증가함에 따라 반응속도는 증가했다. 또한 condensed tannin과 레소시놀을 여러 가지 비율로 섞은 후 수용액에 용해시켜 포름알데히드와 반응시켜 공중합체를 만든다. 공중합체를 합성하는 이유는 condensed tannin 분자의 크기나 모양 때문에 포름알데히드와의 축합반응 초기에 condensed tannin 분자가 움직이기 어려우므로 추가적인 메틸렌 브릿지의 형성을 위해 이용 가능한 반응자리가 멀리 떨어져 있어 불완전한 중합과 weakness를 초래하기 때문이다.<sup>4)</sup> 이러한 문제점을 극복하기 위해 bridging agent로서 레소시놀을 사용하여 공중합체를 합성한다. 이와 같은 condensed tannin을 이용하여 합성된 레소시놀-condensed tannin-포름알데히드-라텍스(RTFL) 접착제를 나일론 코드 및 폴리에스테르 코드에 코팅한 후 고무와의 접착력을 실험한 결과 나일론 코드는 SBR 가교 고무와 잘 접착이 될 수 있음이 밝혀졌다.<sup>33,34)</sup> 또한 폴리에스테르 코드의 경우 폴리에스테르 표면의 소수성과 활성기의 부족에도 불구하고 SBR 고무와 높은 접착력을 보인 이유는 RTFL 접착제 자체의 일정조성에서 나타나는 toughness 때문이었다.<sup>35)</sup> 폴리에스테르 접착의 경우 특히 흥미로운 것은, 단순 RFL형 접착제는 폴리에스테르 접착제로 충분한 접착력을 발휘할 수 없다는 사실에도 불구하고 RTFL 접착제를 이용할 경우 기존 폴리에스테르용 접착제를 사용한 경우와 거의 필적할만한 접착력을 나타냈다는 것이다. 따라서, condensed tannin을 이용한 접착제의 물성과 더불어 고무 매트릭스와 보강섬유 접착강도 증진과 내구성을 이끄는 접착특성에 관한 메카니즘들에 관해 더욱 연구가 진행된다면 타이어나 같은 고무와 섬유로 이루어진 복합체의 접착제로의 이용 가능성은 충분하리라 예상된다.

#### 4. 결 론

현재 세계적으로 환경오염 방지 및 자원의 재활용 문제 등이 공통적인 hot issue로 떠오르고 있다. 따라서 condensed tannin을 이용한 접착제의 성공은 일단 석유자원이 없는 국내 실정에 비추어 볼 때 희망적인 방향을 제시해 주고, 석유자원의 불안정과 고갈에 대한 하나의 대비책의 일환으로 신속하게 세계적인 추세에 동참할 수 있는 길을 열어 주게 될 것이다. 또한 펄프 생산으로부터 야기되는 다량의 나무껍질 및 나무의 다른 구성요소들이 산업 폐기물 화되어 자원의 재활용 문제가 최근 크게 대두되고 있다. 그러한 거의 버려지는 물질로는 리그닌, 검, 왁스, 펙틴, 스틸벤, 탄닌 등을 들 수 있는데 그중 특히 condensed tannin의 재활용에 관한 연구는 거의 행하여지고 있지 않다. 따라서, RTF 수지 개발의 성공은 학문적인 가치뿐만 아니라 경제적인 측면에서의 기여도도 크리라 예상된다. 앞서의 연구결과로 미루어 보아 현재 국내에서 사용되어지고 있는 목재용 접착제에 이러한 새로운 접착제의 적용 가능성을 충분히 크게 하고, 더 나아가서는 고무와 섬유의 접착을 위해 많은 양의 레소시놀에 기초한 접착제가 소요되는 타이어의 제조시 고무와 섬유 접착제로서의 condensed tannin의 이용 가능성이 크므로 무엇보다도 먼저 이 소재를 이용하여 레소시놀을 대체할 수 있으리라 기대된다. 아울러 타이어용 접착제 가격의 하락 뿐만 아니라 석유자원 의존성의 감소, 또한 펄프 생산시 야기되는 폐기물로부터 condensed tannin을 회수함에 의해 자원의 재활용에도 많은 이익을 끼치리라 예상된다. 그리하여 condensed tannin에 기본을 둔 접착제의 점진적인 사용을 위해 그들의 기본적인 화학의 이해와 새로운 접착제 합성을 위한 끊임없는 노력이 석유자원에 의존치 않는 대체물질 개발을 위해 필요하다고 여겨진다.

## 참 고 문 헌

1. T. Takeyama and J. Matsui, *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 159 (1969).
2. A. Pizzi, ACS Symposium Ser. No. 385, American Chemical Society, Washington, D.C., (1989), p. 254.
3. D. Roux, D. Ferreira, and J. J. Botha, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 216 (1980).
4. A. Pizzi, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C18(2)**, 247 (1980).
5. H. I. Oh, J. E. Hoff, G. S. Armstrong, and L. A. Haff, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 394 (1980).
6. L. F. Tilstra, D. Cho, W. R. Bergmann, and W. L. Mattice in "Chemistry and Significance of Condensed Tannins", R. W. Hemingway and J. J. Karchesy, Eds., Plenum Press, New York, (1989), p. 335.
7. E. Haslam, *Biochem. J.*, **139**, 285 (1974).
8. D. Cho, Ph. D. Dissertation, The University of Akron (1990).
9. L. J. Porter, in "The Flavonoids" Ed. J. B. Harborne, Chapman and Hall, London, (1988), Chap. 2.
10. R. W. Hemingway and R. E. Kreibich, *J. Appli. Polym. Sci. : Appli. Polym. Symp.*, **40**, 79 (1984).
11. R. E. Kreibich and R. W. Hemingway, *Forest Products J.*, **35(3)**, 23 (1985).
12. G. R. Hamed, K. H. Chung, and R. W. Hemingway, *ACS Symp. Ser.*, No. **385**, 242 (1989).
13. N. E. Beikleham and A. Pizzi, *J. Appli. Polym. Sci.*, **53**, 1547 (1994).
14. S. E. Drewes and D. G. Roux, *Biochem. J.*, **87**, 167 (1963).
15. R. W. Hemingway, J. J. Karchesy, G. W. McGraw, and R. A. Wielesek, *Phytochemistry*, **22**, 275 (1983).
16. L. J. Porter, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **15-2**, 43 (1984).
17. W. L. Mattice and L. J. Porter, *Phytochemistry*, **23**, 1309 (1984).
18. D. Cho, W. L. Mattice, L. J. Porter, and R. W. Hemingway, *Polymer*, **30**, 1955 (1989).
19. J. J. Karchesy and R. W. Hemingway, *J. Agric. Food Chem.*, **28(2)**, 222 (1980).
20. V. M. Williams, L. J. Porter, and R. W. Hemingway, *Phytochemistry*, **22(2)**, 569 (1983).
21. R. S. Raghava and R. W. Smith, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Physics*, **27**, 2525 (1989).
22. R. A. V. Raff and B. H. Silverman, *Can. Chem.*, **29**, 857 (1951).
23. P. H. Rhodes, *Mod. Plastics*, **24(12)**, 145 (1947).
24. C. L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, and M. Lambla, *Brithsh Polymer J.*, **21**, 155 (1989).
25. H. Patterson, *Adhesive Age*, **6(9)**, 38 (1963).
26. A. L. Miller and S. B. Robison, *Rubber World*, **137**, 397 (1957).
27. M. W. Wilson, *Tappi*, **43(2)**, 129 (1960).
28. H. Moul, in "Handbook of Adhesives", I. Skeist, Ed., Reinhold Publishing Corp., NY, (1962), p. 495.
29. R. V. Uzina, B. R. Basin, and A. A. Berlin, *Soviet Rubber Tech.*, **21(9)**, 12 (1962).
30. M. I. Dietrick, *Rubber World*, **136**, 847 (1957).
31. A. Greth, *Angew. Chem.*, **51**, 719 (1938).
32. P. Kiatrajai, J. D. Wellons, L. Gollob, and J. D. White, *J. Org. Chem.*, **47**, 2913 (1982).
33. K. H. Chung and G. R. Hamed, in "Chemistry and Significance of Condensed Tannin", R. W. Hemingway and J. J. Karchesy Eds., Plenum Press, NY, (1989), p. 479.
34. K. H. Chung, J. of Korea Inst. of Rubber Ind., **28(4)**, 274 (1993).
35. K. H. Chung, J. of Korea Inst. of Rubber Ind., **29(5)**, 419 (1994).