

레소시놀계와 탄닌계 접착제의 고무산업에 응용

정 경 호

1. 서 론

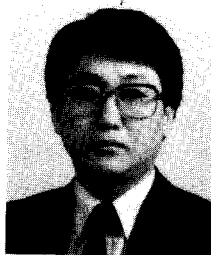
일반적으로 고무와 섬유의 특성은 매우 상이하다. 섬유는 극성이며 높은 모듈러스를 가지는 반면 고무는 일반적으로 비극성이며 높은 탄성을 나타낸다. 따라서 상이한 두 물질을 이용하여 복합체를 구성할 때 두 물질이 잘 접착되지 않는다면 우수한 복합체의 물성을 기대할 수 없다. 항공우주, 자동차, 건설, 신발, 가구, 타이어 및 여러 산업에서 널리 사용되는 고무복합체의 경우 복합체를 이루는 구성 요소간의 접착은 복합체의 기계적 물성뿐만 아니라 내구성, 형태안정성 등을 제공하기 위한 매우 중요한 요소라고 할 수 있다. 예를 들어 호스와 같이 고무와 보강섬유 사이에 강한 접착이 요구되지 않는 경우는 보강섬유를 접착제 처리 없이 사용하여 고무-보강섬유간 기계적 결합 효과에 의해 접착을 달성할 수도 있지만, 타이어와 같이 매우 혹독한 상황 아래서 사용되는 복합체의 경우는 단순한 기계적 결합 효과 외에 매우 높은 고무-보강섬유 접착이 요구된다.

1938년 DuPont사에서 고무-섬유 접착용 Resorcinol-Formaldehyde-Latex(RFL) 접착제를 개발하였는데¹ 이 접착제는 상온에서 급속하게 경화되어 고무와 섬유를 접착시킨다. RFL 접착제는 알칼리 조건에서 레소시놀과 포름알데히드를 반응시킨 후 합성 라텍스를 첨가하여 합성된다. RFL 접착제의 레소시놀-포름알데히드(RF) 수지 부분은 반응에 의해 3차원적 망상구조를 형성하여 접착제 자체에 바람직한 열과 피로 저항성을 제공함과 동시에 접착될 보강섬유와의 강한 화학결합을 이루게 하며, 또한 매트릭스 고무를 가교하는 동안 고무와 접착제의 계면에 공가교(co-curing)를 유발하여 고무와 보강섬유를 결합시키는 역할을 수행한다고 알려져 있다.^{2,3} RFL 접착제의 라텍스로는 현재 스티렌-부타디엔-비닐피리딘 삼원

공중합체를 가장 널리 사용하고 있다. 라텍스는 RFL 접착제의 필요한 유연성과 매트릭스 고무와의 반응성을 제공한다⁴고 알려져 있으며 스티렌-부타디엔-비닐피리딘 라텍스의 피리딘은 라텍스와 RF 수지 사이의 상호작용을 향상시켜 접착제 자체의 응집강도를 증진시킨다.⁴ 이러한 RFL 접착제는 원래 레이온 접착에 최초로 이용되었으며 그 후 나일론과 유리섬유에도 사용되고 있지만 모든 보강섬유에 만능적으로 RFL 접착제를 적용하기는 접착 메카니즘상 어려움이 따르므로 고무 보강섬유의 다양화에 따라 이에 걸맞은 새로운 접착 시스템이 개발되어야 할 것이다. 현 고무산업의 큰 부분을 차지하고 있는 타이어의 경우를 예를 들어 보강섬유의 발전단계를 돌이켜 보면, 초기(1890-1920)에는 면을 접착제 처리 없이 혹은 고무 시멘트로 처리하여 보강섬유로 사용하였다.⁵ 그 후 자동차 발달됨에 따라 더욱 성능이 향상된 타이어가 요구되어 레이온 필라멘트가 소개되었다. 레이온은 자체물성은 우수하나 고무와의 접착이 좋지 않기 때문에 최초 reclaimed rubber-casein-latex 접착제가 접착력 향상을 위해 사용되었지만 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. 1947년 나일론66이 타이어 보강섬유로 미국에서 소개된 후, RFL 접착제는 현재 레이온, 나일론 섬유의 접착을

정경호

- 1984 한양대학교 섬유공학과(공학사)
- 1985~ The U. of Akron, Dept. of
- 1988 Polymer Sci.(공학석사)
- 1988~ The U. of Akron, Dept. of
- 1991 Polymer Sci.(공학박사)
- 1991~ Clarkson University, Dept.
- 1992 of Chemistry, 연구원
- 1992~ 수원대학교 고분자공학과
- 현재 조교수



The Application of Resorcinol and Tannin Based Adhesives in Rubber Industry

수원대학교 공과대학 고분자공학과(Kyung-Ho Chung, Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon P.O.Box 77, Suwon 440-600, Korea)

위해 널리 사용되고 있다. 1936년 프랑스에서 최초로 steel wire cord 타이어가 생산되었는데 이 경우 강철코드는 zinc나 brass로 코팅하여 고무와 접착을 시켰다. 그 후 폴리에스테르, 유리섬유 등이 타이어 산업에서 이용되어지고 있다. 따라서 새로운 접착제나 접착방법들이 이러한 새 물질들의 접착을 위해 개발되어져야 할 것이다.

1970년대의 oil shock 이래 접착제의 원료 수지로서 석유자원에 기본을 두지 않는 대체수지의 필요성이 꾸준히 인식되어 왔다. 이러한 대체물질의 근원으로서 자연계에 무한하게 존재하는 식물자원에 관심을 가지게 되었다. 특히, 이중에서도 각종 나무껍질에 대하여 많은 연구 개발이 진행되어 왔는데, 합성수지의 대체수지로서 나무껍질이 중요한 대상이 된 기본 개념으로, 나무는 지구상에서 가장 풍부한 천연자원 중의 하나이기 때문이었다. 나무껍질로부터 추출되는 여러 요소들 중 탄닌이라는 물질은 기존의 레소시놀 수지와 같이 알데히드와의 반응성이 뛰어나기 때문에 페놀형 접착제의 페놀 대체물질로서 가능성이 높은 소재로 평가받게 되었다. 현재 탄닌에 관한 연구 동향은 합판 제조용 접착제로 많이 사용하는 페놀계 접착제의 페놀 대체물질로서의 가능성이 연구되고 있으나,⁶ particleboard, plywood 및 finger-jointing exterior grade 등과 같은 목재용 접착제로의 사용에 국한되어 있다. 실제 wattle과 pine bark에서 추출된 탄닌은 cold-setting, wood-laminating 접착제로 성공적으로 사용되었으며, 남아프리카 공화국에서는 현재 상업적으로 합판 산업에 널리 사용되고 있다.⁷⁻⁹ 그러나 탄닌의 화학구조 및 입체화학 또한 다른 화합물과의 반응성 등의 연구결과로부터 목재용 접착제로의 성공이 이루어졌지만, 고무와 섬유의 접착제로의 연구 및 개발은 아직 미미한 실정이다. 따라서 본 특집에서는 고무복합체에 사용되는 보강섬유를 접착시키기 위한 접착제로서 기존의 레소시놀계 접착제를 중심으로 탄닌계 접착제의 가능성에 관해 조사해 보고자 한다.

2. 고무-섬유 접착 방법

2.1 기계적 결합에 의한 접착

고무와 보강섬유 간의 기계적 결합에 의한 접착은 고무복합체 제조시 접착제로 처리하지 않은 보강섬유 자체를 사용하며, 매트릭스 고무가 보강섬유의 빈 공간에 침투하여 달성된다. 따라서 보강섬유 상에 빈 공간이 많을수록 더욱 효과적인 고무와 보강섬유 사이의 기계적 결합이 달성될 수 있다. 그림 1에는 고무와 보강섬유간 계면적의 변화에 따른 접착력의 영향을 나타내고 있는데 계면적의 증가에 따라 접착력이 증가하는 것을 볼 수 있다.¹⁰ 또한 접착제 없이도 고분자 계면에서 분자들의 얽힘에 의해서

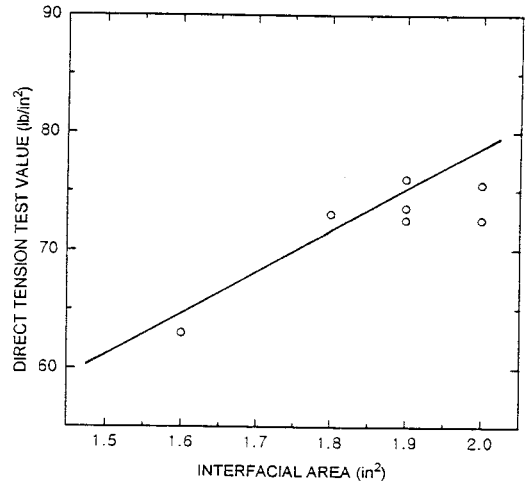


그림 1. Relationship between interfacial surface area and adhesion.¹⁰

접착이 증진되었다는 결과도 보고되었다.¹¹ 그러나 이러한 기계적 결합에 의한 접착은 접착력에 한계가 있기 때문에 매우 강한 접착이 필요한 경우에는 그에 상응하는 접착제가 요구된다.

2.2 고무혼합물에 결합제의 직접 첨가에 의한 접착

고무혼합물 배합시 결합제를 직접 고무혼합물 내에 첨가하고 접착제로 처리하지 않은 보강섬유와 함께 고무복합체를 이룬 후, 매트릭스 고무를 가교할 때 고무-섬유 접착이 달성되는 방법으로서 보강섬유의 접착제 처리 공정을 피할 수 있는 방법이다. 이러한 목적을 위해 이소시아네이트 유도체가 사용되어 왔지만 현재 가장 널리 사용되는 화학물은 레소시놀과 포름알데히드 공여체인 헥사메틸렌테트라민(HMTA)이나 파라포름알데히드의 조합이다. 고무혼합물에 섞여있는 HMTA는 고무혼합물을 가교시키기 위해 열이 가해질 때 분해되어 포름알데히드를 방출하고 방출된 포름알데히드는 레소시놀과 화학반응하여 RF 수지를 형성한다. 형성된 RF 수지는 매트릭스 고무와 보강섬유의 결합을 증진시킨다.

현재 이 접착 시스템은 각종 컨베이어 벨트, 호스 및 신발 등의 제조에 사용되고 있으나 정확한 고무-섬유간 접착 메카니즘은 아직 정립되어 있지 않다.

2.3 접착제 처리에 의한 접착

고무와 보강섬유를 접착시키기 위해 보강섬유를 접착제로 처리하는 방법으로서 RFL 접착제를 주로 사용한다. 접착제가 적절히 보강섬유에 코팅되고 열에 의해 경화되면 여러 종류의 고무혼합물에 강한 접착력을 발휘한다. 만일 접착제로 고분자 라텍스만을 사용한다면 라텍스 자체의 활성기 부족과 라텍스 필름의 인장물성이 취약하기 때문에 우수한 고무-섬유 접착을 달성하기 어렵다. 따라서 라텍스 필름의 기계적 강도를 향상시켜 훌륭한 접착

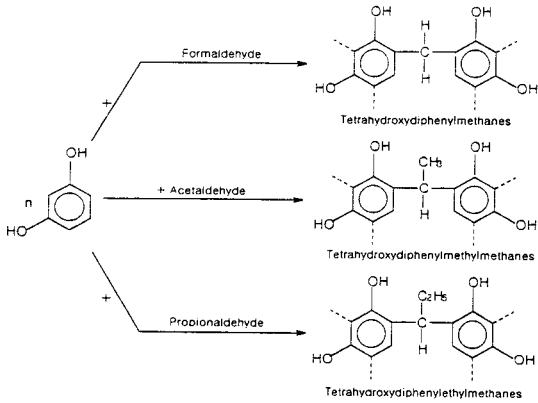


그림 2. Resorcinol-aldehyde condensation reaction(resin formation).

력을 발휘하기 위해 RF 수지와와의 혼합은 필수적이다. 그림 2에 RF 수지를 형성하기 위한 레소시놀과 알데히드의 축합반응 메카니즘이 나타나 있다. 보통 포름알데히드가 가격이 저렴하기 때문에 주로 사용된다. 그림 2에는 최초의 반응물만을 표시하였지만 점선 부분은 더 긴 사슬을 형성하기 위한 추가반응 자리를 나타낸다. 레소시놀과 포름알데히드의 반응속도는 두 물질의 몰비, 용액농도, 반응온도, pH, 촉매 등에 영향을 받는다.^{12,13}

RF 수지 반응 후 첨가되는 고무분자 라텍스는 일반적으로 결합될 고무와의 상용성을 고려하여 선택한다. 타이어 산업에서는 스티렌-부타디엔-비닐피리딘과 스티렌-부타디엔 라텍스들이 가장 널리 사용된다.¹⁴ 네오프렌, 부틸, EPDM, 니트릴, 천연고무 및 다양한 아크릴 라텍스들 역시 고무와 섬유의 접착을 증진시키기 위해 타이어와 다른 고무산업에서 RF 수지와 함께 사용된다. Uzina 등은¹⁵ RFL 접착제의 라텍스로서 카복실화 라텍스를 사용하고 고무매트릭스로서 SBR과 methyl vinylpyridine-butadiene의 블렌드물을 사용할 경우 접착력은 라텍스의 카르복실기 함량에 따라 혹은 고무혼합물에서 methyl vinylpyridine의 함량에 따라 증가한다고 보고하였다. 그들은 카르복실 이온과 pyridinium 양이온 사이에 이온결합이 형성되어 고무와 RFL간의 접착력을 증가시킨다고 제시하였다. RFL 접착제를 사용한 고무와 보강섬유간의 접착 메카니즘은 RFL과 보강섬유 접착과 RFL과 고무 접착으로 나누어 생각할 수 있다. RFL과 레이온이나 나일론간에 제시된 접착 메카니즘들은 RFL의 수산기와 섬유의 전기적 음성기 사이의 수소결합,¹⁶ RF 수지의 methylol기와 섬유의 활성수소간의 축합반응,¹⁷ 쌍극자-쌍극자 작용,¹⁸ 분자간 얽힘¹⁹ 등으로 제시되어 있다. 예로서 RF 수지와 나일론간의 제시된 예상 반응 메카니즘은 그림 3과 같다.¹⁷ 또한, 고무와 RFL 사이의 결합을 위해 제시된 접착 메카니즘들은 RFL과 고무 사이에 상

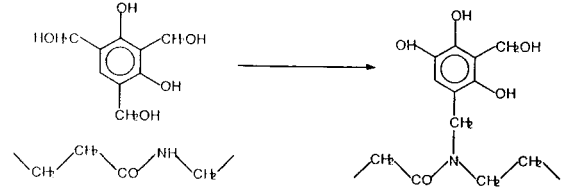


그림 3. Condensation reaction between methylol groups of the RF resin and active hydrogen in nylon.¹⁷

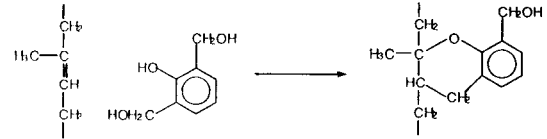


그림 4. Reaction of phenol-formaldehyde resin with isoprene.²²

호확산,²⁰ 고무상의 이중결합과의 공가교,²¹ RF 수지와 고무 사이의 이온결합¹⁹ 등이 있다. Greth는²² 페놀-포름알데히드 수지가 chromane 구조를 형성하기 위해 천연고무의 이중결합과 반응하는 메카니즘을 그림 4와 같이 제시하였다.

3. 레소시놀계 접착제의 고무-섬유 접착에 응용

고무복합체 제조시 보강섬유로 가장 널리 사용되는 나일론과 폴리에스테르 섬유를 중심으로 고무-섬유 접착에 영향을 주는 RFL 접착제의 반응조건 및 특성과 접착력 향상을 위한 섬유의 활성화 등에 관해 기술하고자 한다.

3.1 고무와 나일론의 접착

나일론은 RFL 접착제를 이용하여 고무에 잘 접착될 수 있다. 접착강도에 영향을 줄 수 있는 요인들은 RFL의 조성 및 제조방법, 보강섬유에 적용된 접착제의 양 및 분산도, 접착제 코팅 후의 열처리 조건, 접착제로 코팅된 보강섬유의 보관방법, 매트릭스 고무의 조성 및 가교 조건 등으로 요약될 수 있다.

3.1.1 레소시놀과 포름알데히드 몰비의 영향

레소시놀과 포름알데히드 몰비에 따른 RF 축합반응 정도가 그림 5에 나타나 있다.⁵ 그림 5에 의하면 미반응 포름알데히드는 반응시간에 따라 감소하며 레소시놀 1몰당 약 2.2몰의 포름알데히드의 비에서 methylol 반응은 완결된다. 레소시놀 1몰당 약 2몰 이상의 포름알데히드가 반응물에 첨가되었을 때 일정시간 반응 후 점도의 급격한 증가가 발생하여 겔이 되었다. 포름알데히드의 양이 감소하면 점도 상승 역시 억제되었다.²³ Miller와 Robison에¹⁷ 따르면 그림 6에 나타난 바와 같이 나일론과 레이온의 경우 레소시놀 1몰당 대략 2~5몰의 포름알데히드의 비로 합성된 접착제가 최적의 접착력을 나타

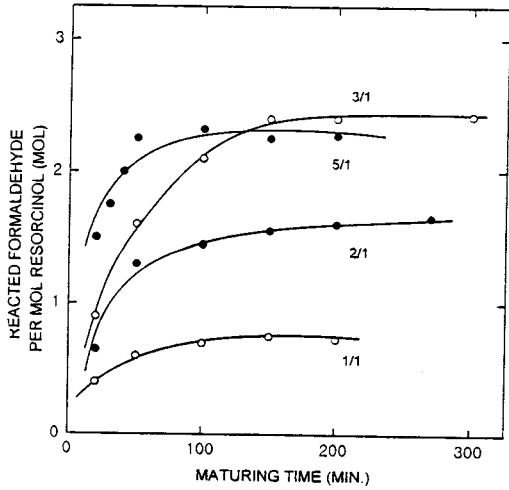


그림 5. Effect of formaldehyde to resorcinol ratio on methylol reaction.⁵

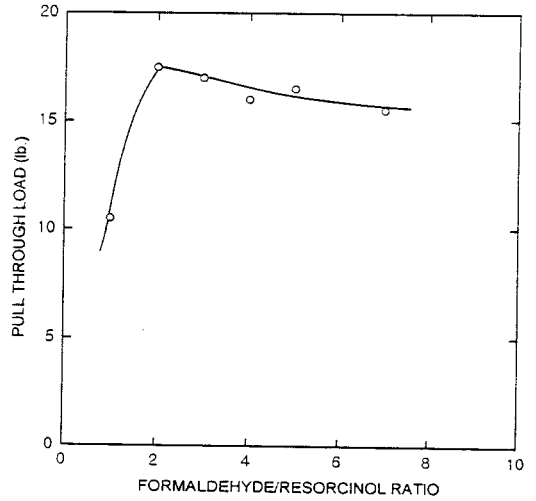


그림 6. Effect of formaldehyde to resorcinol ratio on adhesion.¹⁷

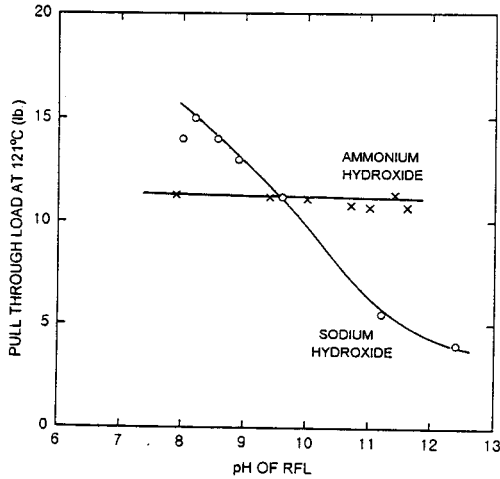


그림 7. Effect of adhesive solution's pH on adhesion.²¹

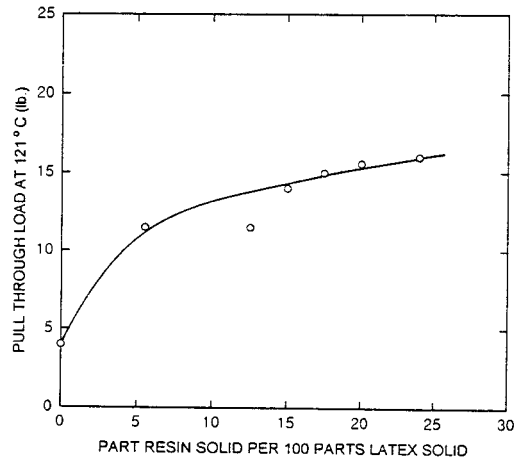


그림 8. Effect of RF resin to latex ratio on adhesion.¹⁷

내었다. 또한 접착은 섬유의 관능기와 RFL의 methylol 기 사이의 반응에 의해 달성되기 때문에 methylol 농도가 접착력에 영향을 미친다고 제시하였다.

3.1.2 접착제 수용액 pH의 영향

고무-섬유 접착은 RFL 접착제의 pH에 영향을 받는다.¹⁷ 너무 높거나 낮은 pH는 부적절하다. 접착력은 RF 수지의 축합정도에 의해 영향받고 축합반응은 알칼리 농도에 의해 영향을 받기 때문에 접착력은 접착제 수용액의 pH에 영향을 받는다. 또한 RFL 접착제에 사용한 알칼리 종류도 접착력에 주요 영향을 끼친다. Dietrick은²¹ 촉매로 NaOH를 사용할 경우 접착제 수용액의 pH가 8~9 정도일 때 최적의 접착력을 나타내고, NH₄OH를 사용할 경우 pH의 변화에 따른 접착력의 차이는 거의 없다고 제시하였다. 그림 7에 그 결과가 나타나 있다. 또한

NaOH와 NH₄OH를 동시에 사용하는 이중 촉매 시스템이 RFL 접착제의 안정성을 증진시키기 위해 사용되고 있는데, 이러한 경우 NH₄OH는 레소시놀과 포름알데히드가 충분히 반응한 후 첨가되어야 한다. 그 이유는 미리 첨가할 경우 헤사메틸렌테트라민의 형성을 야기하여 축합반응도를 제한하기 때문이다.²⁴

3.1.3 RF수지와 라텍스 비의 영향

접착력은 접착제 상에 수지와 라텍스 비에도 영향을 받는다. 만일 라텍스만을 접착제로 사용한다면 라텍스 필름 자체 강도가 약하고 접착될 섬유와의 반응성이 부족하기 때문에 접착력은 매우 낮다. 그림 8에 나타난 바와 같이¹⁷ 일반적으로 접착력은 RFL 접착제 성분 중 RF 수지량이 증가함에 따라 증가하지만 수지량이 너무 많을 경우 접착제 상에 라텍스 성분이 감소하기 때문에 접착될 매트릭스

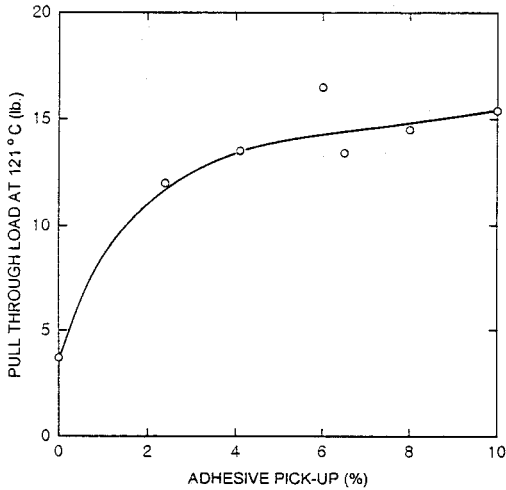


그림 9. Effect of adhesive pick-up on adhesion.²¹

고무와의 접착력을 감소시키고, 접착제로 코팅된 보강섬유의 딱딱함을 초래하여 전반적인 접착력에는 나쁜 결과를 초래한다. 따라서 접착제 자체의 물성과 더불어 접착될 매트릭스 고무와의 상용성을 고려하여 전체 RFL 접착제 중 RF 수지와 라텍스의 함량 비율은 조절되어야 한다.

3.1.4 접착제 pick-up의 영향

보강섬유에 접착제 pick-up과 보강섬유 내부로의 접착제 침투 정도 역시 접착력에 영향을 미친다. 일반적으로 접착제의 pick-up량이 증가함에 따라 접착력은 증가한다. 그러나 보강섬유 내부로 침투된 접착제는 접착력에 기여하지 못하기 때문에 효과적인 pick-up량을 고려하여야 한다.¹⁷ 그림 9는 접착제 pick-up량이 접착력에 미치는 영향을 나타내고 있다.²¹ 접착력은 보강섬유에 접착제가 pick-up되는 양이 증가함에 따라 증가하다가 어느 일정량 이상이 되면 거의 일정해진다. 너무 많은 양의 접착제가 pick-up될 경우 보강섬유의 딱딱함을 초래하여 접착력의 감소를 야기하기 때문에 피해야 한다.

3.1.5 열처리의 영향

보강섬유를 접착제로 코팅하여 고무복합체를 형성시킨 후, 고무복합체를 열처리하는 동안 매트릭스 고무뿐만 아니라 동시에 접착제는 가교되고, 접착제와 보강섬유 사이의 강한 결합이 달성된다. 불충분한 열처리는 충분한 접착제 자체 강도를 얻지 못할 뿐만 아니라 충분한 보강섬유와의 반응도 달성할 수 없고, 접착될 매트릭스 고무와의 상용성에도 나쁜 영향을 미친다. 그림 10에 나타난바와 같이 최적의 접착력은 열처리 온도와 시간에 크게 의존한다.⁵

3.2 고무와 폴리에스테르 접착

새로운 고무-섬유 접착방법들이 개발됨에 따라 고무의 보강섬유로서 폴리에스테르의 사용이 급속도로 증가했다.

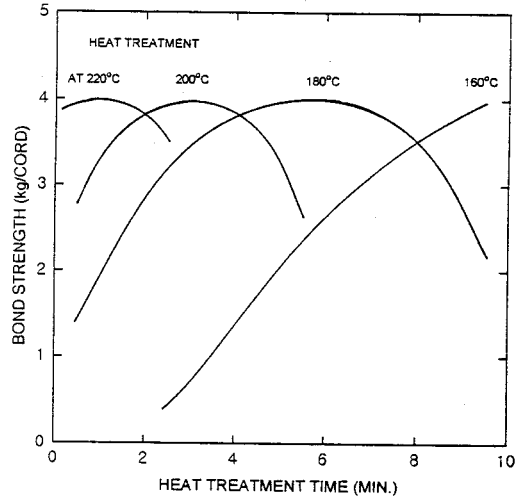


그림 10. Variation of adhesion with heat treatment condition.⁵

표 1. The Composition of D417 System²⁵

a) First bath

Triton X-100	0.4 cc
Phenol blocked diphenyl methane diisocyanate	16.0 cc
Water	400.0 cc
Diethylaminoethyl methacrylate (0.5% aqueous solution)	25.0 cc
Glycidylether of glycerine	4.8 cc

b) Second bath

Resorcinol	73.7 g
Formalin, 37%	40.0 cc
Vinyl pyridine latex, 41%	148.0 g
Water	480.0 cc

RFL 접착 시스템을 폴리에스테르에도 적용할 수 있지만 폴리에스테르는 소수성이고 표면에 활성수소가 부족하여 수소결합을 할 수 없기 때문에 RFL 접착제로 고무와 폴리에스테르를 접착시키기 어렵다. 따라서 고무 보강재로 폴리에스테르 섬유를 사용하기 위해 새로운 접착제 및 표면 활성화 방법들이 제시되었다.

3.2.1 2단계 접착공정

2단계 접착 시스템은 첫째 폴리에스테르 섬유와 반응성이 우수한 접착제로 처리한 후 RFL로 재처리하는 2단계 공정이다. 가장 널리 사용되는 시스템은 D-417 접착제로 알려져 있으며 표 1에 나타난 바와 같이 block isocyanate와 glycerol based polyepoxide로 이루어져 있다.²⁵

3.2.2 활성화된 RFL 시스템

폴리에스테르 섬유 표면이 방사과정 동안 접착을 위해 활성화되지 않는다면 이 활성화는 보강섬유를 접착제로 처리하는 과정에서 활성화되어야 한다. ICI사에서 개발

표 2. H-7 Single-Step Polyester Dip²⁶

Component	Parts by weight
Penacolate R-2200 RF(70%)	3.4
NaOH	0.2
Water	8.8
H-7(20%)	30.0
Vinyl pyridine latex(38%)	31.8
Water	12.6
Formaldehyde(37%)	1.0
Water	1.0

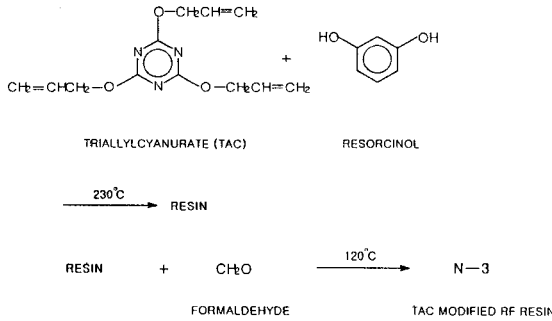


그림 11. Reaction mechanism of N-3 adhesive system.²⁷

한 Pexul(H-7) 시스템은²⁶ 폴리에스테르와 고무를 접착시키기 위해 RFL 접착제와 병행하여 사용하는데 1단계 혹은 2단계 접착 공정으로 적용할 수 있지만, 경제적인 측면과 더불어 편리함 때문에 1단계 접착 공정이 선호되고 있다. 이로 인해 타이어산업에서 보강섬유로 폴리에스테르의 사용이 가능하게 되었으며 이와 더불어 V-벨트, 컨베이어 벨트, 호스 등의 제조에도 응용이 가능케 되었다. H-7 접착제의 폴리에스테르와의 접착 매카니즘은 폴리에스테르 표면으로 치환된 페놀기의 수착(sorption)이나 침투에 의해 접착이 달성되고, 고무와의 접착은 접착제 성분중 고무라텍스의 포함(inclusion)에 의해 달성된다고 제시되어 있다. 최종 H-7 접착제 조성은 표 2에 나타나 있다.

또한, 활성화된 RFL 시스템으로 알려진 N-3 시스템은²⁷ triallylcyranurate와 레소시놀을 반응시키고, 계속하여 포름알데히드와 반응으로 얻어진 반응물을 RFL과 혼합하여 얻어지는 시스템이다. RFL과 혼합하면 폴리에스테르에 훌륭한 접착을 주는 1단계 접착 시스템이 된다. 그림 11에 2단계 반응에 의해 얻어진 N-3 시스템의 반응 매카니즘이 나타나 있다. H-7과 N-3 접착 시스템의 공정상의 비교가 표 3에 나타나 있는데, 접착제 처리온도 및 시간 등 공정상 N-3 시스템이 다소 우수한 것으로 판단된다.

3.2.3 섬유 표면의 활성화

폴리에스테르 기술에서 가장 중요한 발전의 하나는 섬유 방사 과정에서 폴리에스테르 필라멘트의 표면을 활성

표 3. Comparison of H-7 and N-3 Dip System⁵

		H-7	N-3	
		A	B	
% solids in dip	predip	5	20	10-25
	topdip	20	-	
		A	B	
% dip pickup range	zone 1	1.5	5.0	1.5-5.0
	zone 2	2.0	-	
Treating temp.(°C)				
zone 1		232-238	150-175	
zone 2		232-238	218-246	
		A	B	
Treating time(sec)				
zone 1		60	180	45-75
zone 2		180-300	0-120	45-90

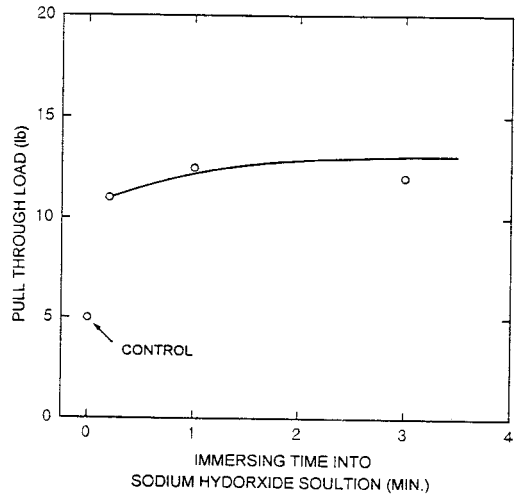


그림 12. Effect of fiber immersion in sodium hydroxide solution on rubber to polyester adhesion after RFL treatment.⁵

화할 수 있는 기술의 개발이라고 여겨진다. 이와 같이 폴리에스테르 표면의 활성화가 가능해지면 고무와 폴리에스테르 섬유와의 최적 접착을 위해 오로지 RFL 접착제만이 필요하게 된다. 가용매 분해(solvolysis)에 의해 폴리에스테르 섬유 표면을 활성화시키는 방법에 의하면, 폴리에스테르 섬유를 알칼리 용액에 침지시키면 가수분해가 일어나 표면에 수산기와 카르복실기를 생성한다. 이러한 관능기들은 축합반응할 수 있는 반응자리를 제공하여 RF 수지와와의 수소결합을 가능하게 한다. 폴리에스테르를 NaOH 용액으로 처리한 시간에 따른 접착력의 변화가 그림 12에 나타나 있다.⁵ 폴리에스테르를 대략 10초 정도 NaOH 용액에 침지시킨 후 RFL로 처리하면 접착력이 증가되었다. 그러나 접착력이 충분하지 않고 섬유 자체의 강도를 약화시키기 때문에 가용매 분해 방법은 잘 사용하지 않는다.

폴리에스테르의 표면 활성화 증진을 위해 섬유 표면에 acrylamide 혹은 *N*-methylol acrylamide를 그래프트시키는 방법이 제시되었는데,²⁸ 표면개질 후 RFL 접착제로 처리하면 고무와의 접착이 증진되었다고 보고되었다. Nishida는²⁹ γ -radiation으로 폴리에스테르 표면에 부타디엔을 그래프트시켰고, Peyrot³⁰ 역시 접착 증진을 위해 폴리에스테르 섬유를 γ 선에 노출시키고 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 혹은 비닐클로라이드와 같은 비닐 단량체를 섬유 표면에 그래프트시켰다. 또한 폴리에스테르를 저온 기체 플라즈마(NH₃, He, Ar, O₂) 처리한 후 RFL 처리하여 접착을 증진시키는 방법도 제시되고 있다.³¹

4. 탄닌계 접착제의 고무-섬유 접착에 응용

4.1 탄닌의 특성

탄닌(tannin)이란 자연계에 존재하는 페놀화합물을 일컬으며, 일반적으로 가수분해성 탄닌(hydrolyzable tannin)과 응축 탄닌(condensed tannin)으로 대별된다. 이들은 주로 식물의 생태계로부터 얻어지며, 전자는 밤나무류, 오크나무류 및 슈막(sumach) 등에서, 후자는 아카시아나무류(wattle, mimosa), 소나무류(pine), 옻나무류(quebracho) 및 헴락(hemlock) 등의 껍질, 줄기, 잎, 열매로부터 여러 화학공정을 거쳐 추출될 수 있다. 예로부터 천연 탄닌은 가죽의 껍질 및 피부를 부패하지 않는 가죽으로 전환하는데 수백년 이상 이용되어 왔다. 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. 가수분해성 탄닌은 응축탄닌과 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.³² 그러나, 응축탄닌은 자연계에서 훨씬 용이하게 추출될 수 있으며, 상업적으로 생산되는 탄닌의 약 90% 이상을 차지하고 있고, 화학적으로나 경제적 측면에서도 접착제 및 수지의 원료로서 더 많은 관심을 받아 왔다.³³ 그러나, 이들이 자연계에 광범위하게 분포되어 있고, 생물학적인 중요성을 지니고 있으며, 그리고 재활용 자원으로써의 중요성에도 불구하고, 아직 고분자 학문 분야에서는, 여러 다양한 화학구조로 존재하고 있는 응축탄닌에 관한 많은 연구가 행하여지고 있지 않았음을 비추어 볼 때, 본 특집을 통한 이 물질의 소개는 앞으로의 합성페놀 대체용 천연원료를 이용한 신소재 개발 차원에서 매우 바람직한 것으로 여겨진다.

4.1.1 응축탄닌의 구조

응축탄닌은 화학구조상 polyphenol이라고도 불리며,

표 4. Types of Proanthocyanidins and Names Used for the (2R, 3S) Monomer, Depending on Different Hydroxylation Patterns on the A, B, and C Ring of the Basic Flavonoid Structure³⁴

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
Prodelfphinidin	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

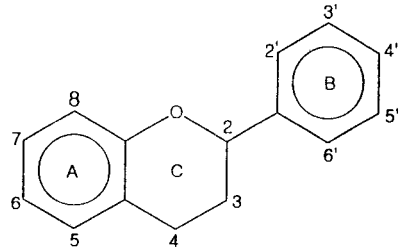


그림 13. A basic structure of monoflavonoid compound.

학계에서는 프로안토시아닌(proanthocyanidin)이라는 학명으로도 사용되어지고 있으며, 여러 구조의 플라보노이드(flavonoid) 고분자의 기본 구성요소를 형성해 주는 자연계 생성물의 주요한 부류이다. 프로안토시아닌의 종류와 각각의 모노머의 명칭이 표 4에 열거되어 있다. 이들 각 화합물의 이름은 그림 13의 플라보노이드의 기본 화학구조에서 보여 주는 바와 같이, A, B 및 C 고리에 결합되어 있는 수산기 위치에 기초하여 분류된다. 특히, 이중에서도 프로시아닌, 프로델피닌 및 프로로비네티닌 등이 접착기능 측면에서 많은 관심이 되어 왔다.³⁴⁻³⁷

응축탄닌은 일반적으로 알려져 있는 고분자량의 개념과는 달리, 식물의 종류와 분석방법에 따라 약 1500~5000 정도의 수평균분자량과 2000~12000 정도의 중량 평균 분자량을 가지며, 따라서 약 5~18 정도의 수평균 중합도와 2.5~4.5 범위의 비교적 넓은 분자량분포도를 갖는 것으로 알려져 있다.³⁸⁻⁴⁰ 특히, pine bark를 포함해서 여러 식물 군으로부터 추출되는 응축탄닌은 주로 2000~3500(즉, 7~12 flavonoid units) 정도의 수평균 분자량을 갖는 프로시아닌 고분자로 구성되어 있다. 만약, 응축탄닌의 분자량이 감소하고, 이들 화합물이 레소시놀-포름알데히드 수지에서의 레소시놀과 유사하게 포름알데히드와 반응할 수 있다면 접착제로서 사용 가능성을 예측할 수 있다. 실제로, 소나무 껍질에서 얻어진

응축탄닌은 포름알데히드 첨가시 매우 빠르게 중합반응을 일으키는 것으로 알려져 있다.³⁴

4.1.2 응축탄닌의 반응성

응축탄닌의 포름알데히드와의 잘 알려진 반응은 염기나 산 촉매 아래서의 반응이다. 알칼리 조건이 증가함에 따라 친핵체로서 플라보노이드 A 고리의 점진적인 활성화가 촉진되며, 플라보노이드 A 고리상의 친핵성 중심은 B 고리보다 더욱 반응성이 높다.³³ 포름알데히드는 플라보노이드 분자와 메틸렌 결합을 통해 수지를 형성하는데 플라보노이드의 A 고리는 레소시놀과 필적할 만큼 포름알데히드와의 반응성을 나타낸다. 포름알데히드에 대한 페놀의 반응성을 1이라고 할 때 레소시놀은 10이고 플라보노이드의 A 고리는 8~9 정도의 반응성을 나타낸다고 알려져 있다.⁴¹ 플라보노이드의 B 고리는 비반응성이고 pH가 대략 10 정도로 높을 때 음이온 형성에 의해 오로지 활성화된다. 그 결과 B 고리는 탄닌-포름알데히드 반응에 거의 참여하지 않는다.

메틸렌 다리를 통한 응축탄닌 가교반응을 위해 가교제로서 포름알데히드만을 사용할 경우 가교도는 탄닌분자의 상대적인 비유동성 때문에 극히 제한을 받는다. 탄닌분자의 크기와 형태 때문에 탄닌 분자는 포름알데히드와의 초기 축합단계에서 움직이기 어렵고 따라서 반응자리들이 너무 멀리 떨어져 있어서 추가적인 메틸렌 다리 결합이 어렵게 된다. 그 결과 불완전한 중합과 적절한 가교가 부족할 경우 탄닌-포름알데히드 접착제의 대표적 특성인 취화(brittleness)를 초래한다. 일반적으로 고농도의 저점도 용액이 다중결합을 위해 선호되지만 이러한 요구 조건은 탄닌의 경우 서로 상반된다. 이러한 문제는 사슬길이가 긴 결합체를 사용하여 포름알데히드만을 사용할 경우 반응자리가 너무 멀어 메틸렌 결합이 어려운 곳을 연결해 줌으로서 해결될 수 있다. 탄닌과 다양한 phenolic과 aminoplastic 수지와의 공중합에 의한 강화(fortification)는 이러한 문제점을 극복할 수 있는 더욱 사슬길이가 긴 결합체를 얻는 편리한 수단이다.^{41,42}

탄닌분자의 구조적 특성 때문에 분자간 다리결합 속도에 비해 자체 분자성장 속도가 더욱 빠르게 되어 탄닌 접착제는 일반적으로 가사시간이 매우 짧다. 가사시간을 증가시키기 위한 하나의 방법은 회석에 의해 초기 점도를 낮추거나 반응을 억제하는 것이다. 반응억제 방법으로는 접착체에 알코올의 첨가로 포름알데히드와 hemiacetal을 형성하게 하여 반응의 억제제로 작용하게 하거나, pH의 조정, 혹은 경화제로 헥사메틸렌테트라민을 사용하여 상온에서 가사시간을 늘려주고 고온에서 경화를 촉진시키는 방법들을 고려할 수 있다.³³

일반적으로 탄닌-포름알데히드의 축합반응은 반응물 농도, 물비, 촉매, 반응온도 등에 의해 영향을 받는다. 일반적으로 wattle 탄닌과 포름알데히드의 반응속도는 4~

4.5의 pH에서 가장 느리고 pine 탄닌의 경우 3.3~3.9에서 가장 느리다.⁴³

4.2 응축탄닌의 접착제로의 응용

응축탄닌은 현재 exterior grade plywood 접착제, exterior grade particleboard 접착제, cold-setting, fast-setting, radio-frequency laminating 접착제, corrugated cardboard 접착제, tannin-based 폴리우레탄 접착제 및 tannin-based phenolic형 발포제품 등에 널리 이용되고 있다. 그러나 고무-섬유용 접착제로의 이용 예는 거의 없다. 따라서 본 부분에서는 타이어용 접착제로의 이용 기술에 관해 소개하고자 한다.

여러 종류의 나무껍질(예; 소나무)로부터 물 혹은 극성 유기용매와 액상 알칼리를 사용하여 응축탄닌을 추출한다.³⁶ 접착제의 원료로 사용될 응축탄닌은 앞에서 이미 언급한 바와 같이 유일한 화학족인 플라보노이드로 구성되어 있다. 즉, 두개의 방향족 고리가(A와 B ring) 피란(pyran) 고리와 결합되어 있다. 포름알데히드는 응축탄닌과 반응하여 플라보노이드 분자의 A 고리 상에 있는 반응 위치에 메틸렌 다리를 연결하여 페놀-포름알데히드 수지와 같은 축합 메카니즘을 거쳐 수지를 형성하리라 예상된다.

탄닌-포름알데히드 수지의 축합반응은 용액의 농도, 탄닌과 포름알데히드의 물비, 반응온도 및 시간, pH 등에 강하게 영향을 받음이 밝혀졌다.⁴⁴ 농도, 온도, pH 그리고 포름알데히드/탄닌의 물비 등이 증가함에 따라 반응속도는 증가했다. 또한 레소시놀과의 공중합을 통해 합성된 레소시놀-탄닌-포름알데히드-라텍스(RTFL) 접착제를 나일론 코드 및 폴리에스테르 코드에 코팅한 후 SBR 고무와의 접착력을 실험한 결과 나일론 코드는 고무와 잘 접착이 될 수 있음이 밝혀졌다.^{44,45} 폴리에스테르의 경우 표면의 소수성과 활성기의 부족에도 불구하고 SBR 고무와 높은 접착력을 보인 이유는 RTFL 접착제 자체의 일정조성에서 나타나는 toughness 때문이었다.⁴⁶ 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 필적할 만한 접착력을 나타냈다는 것이다. 따라서, 탄닌을 이용한 접착제의 물성과 더불어 고무 매트릭스와 보강섬유 접착강도 증진과 내구성을 이룰 접착특성에 관한 메카니즘들에 관해 더욱 연구가 진행된다면 타이어와 같은 고무와 섬유로 이루어진 복합체의 접착제로의 이용 가능성은 충분하리라 예상된다.

5. 결 론

고무-섬유 접착방법과 더불어 레소시놀계와 탄닌계 접

착 시스템에 관해 개괄적으로 조사하여 보았는데, RFL 접착제의 기여는 아무리 강조해도 지나치지 않으며 미래에도 고무산업의 중요한 접착제로 계속 사용되리라 믿어 의심치 않는다. 그러나 현재 세계적으로 환경오염 방지 및 자원의 재활용 문제 등이 공통적인 hot issue로 떠오르고 있다. 따라서 탄닌을 이용한 접착제의 성공은 일단 석유자원이 없는 국내 실정에 비추어볼 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 폐기물화되어 자원의 재활용 문제가 최근 크게 대두되고 있다. 그러한 거의 버려지는 물질로는 리그닌, 검, 약스, 펙틴, 스틸벤, 탄닌 등을 들 수 있는데 그 중 특히 탄닌의 재활용에 관한 연구는 거의 행하여지고 있지 않다. 따라서, RTF 수지 개발의 성공은 학문적인 가치뿐만 아니라 경제적인 측면에서의 기여도도 크리라 예상된다. 끝으로 탄닌에 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. W. H. Charch and D. B. Maney, U. S. Patent 2,128,229 (1938).
2. Y. Iyenger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 801 (1978).
3. K. Matsushige, S. V. Radcliffe, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1853 (1976).
4. L. N. Reeves, *Rubber World*, **132**, 764 (1955).
5. T. Takeyama and J. Matsui, *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 159 (1969).
6. A. Pizzi, *ACS Symp. Ser.*, No. 385, 254 (1989).
7. A. Pizzi and F. A. Cameron, *Forest Products J.*, **34**, 61 (1984).
8. R. E. Kreibich and R. W. Hemingway, *Forest Products J.*, **35**, 23 (1985).
9. R. E. Kreibich and R. W. Hemingway, *Forest Products J.*, **37**, 43 (1987).
10. W. C. Wake, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **35**, 159 (1959).
11. R. S. Raghava and R. W. Smith, *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Physics*, **27**, 2525 (1989).
12. R. A. V. Raff and B. H. Silverman, *Can. Chem.*, **29**, 857 (1951).
13. P. H. Rhodes, *Modern Plastics*, **24**(12), 145 (1947).
14. C. L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, and M. Lambla, *British Polymer J.*, **21**, 155 (1989).
15. R. V. Uzina, D. B. Boguslavskii, I. L. Shmurak, Kh. N. Borodushkino, and A. A. Berlin, *Soviet Rubber Tech.*, **21**(12), 45 (1962).
16. H. Patterson, *Adhesive Age*, **6**(9), 38 (1963).
17. A. L. Miller and S. B. Robison, *Rubber World*, **137**, 397 (1957).
18. M. W. Wilson, *Tappi*, **43**(2), 129 (1960).
19. H. Moulton, "Handbook of Adhesives", ed. by I. Skeist, p. 495, Reinhold Publishing Corp., NY, 1962.
20. R. V. Uzina, B. R. Basin, and A. A. Berlin, *Soviet Rubber Tech.*, **21**(9), 12 (1962).
21. M. I. Dietrick, *Rubber World*, **136**, 847 (1957).
22. A. Greth, *Angew. Chem.*, **51**, 719 (1938).
23. D. W. Anderson, *Rubber Age*, **52**, 69 (1971).
24. G. E. Van Glies, *Polymer Preprints*, **8**(1), 508 (1967).
25. C. J. Shoaf, U. S. Patent 3,307,966 (1967).
26. J. Mather, *British Polymer J.*, **3**, 58 (1971).
27. L. G. Ingram, *Rubber Plastic News*, **12**, 56 (1981).
28. T. Okamura, JP 54/112295, Sep. 3 (1979).
29. S. Nishida, JP 46/38328, Nov. 11 (1971).
30. J. Peyrot, FR 2,135,755, Feb. 26 (1973).
31. E. Lawton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**(5), 1557 (1974).
32. D. Roux, D. Ferreira, and J. J. Botha, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 216 (1980).
33. A. Pizzi, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C18**(2), 247 (1980).
34. R. W. Hemingway and R. E. Kreibich, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **40**, 79 (1984).
35. R. E. Kreibich and R. W. Hemingway, *Forest Products J.*, **35**(3), 23 (1985).
36. G. R. Hamed, K. H. Chung, and R. W. Hemingway, *ACS Symp. Ser.*, No. 385, 242 (1989).
37. N. E. Beikleham and A. Pizzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1547 (1994).
38. L. J. Porter, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **15-2**, 43 (1984).
39. W. L. Mattice and L. J. Porter, *Phytochemistry*, **23**, 1309 (1984).
40. D. Cho, W. L. Mattice, L. J. Porter, and R. W. Hemingway, *Polymer*, **30**, 1955 (1989).
41. A. Pizzi and H. O. Scharfetter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1745 (1978).
42. H. O. Scharfetter, *Forest Products J.*, **25**(3), 30 (1975).
43. P. Kiatrajar, J. D. Wellons, L. Gollob, and J. D. White, *J. Org. Chem.*, **47**, 2913 (1982).
44. K. H. Chung and G. R. Hamed, "Chemistry and Significance of Condensed Tannin", eds. by R. W. Hemingway and J. J. Karchesy, p. 479, Plenum Press, NY, 1989.
45. K. H. Chung, *J. of Korea Inst. of Rubber Ind.*, **28**(4), 274 (1993).
46. K. H. Chung, *J. Korea Inst. Rubber Ind.*, **29**(5), 419 (1994).