

전분 유래 엿당-아크릴 공중합체의 접착물성에 관한 연구

박성일 · 이명천[†]

동국대학교 화학공학과

(2020년 12월 02일 접수, 2020년 12월 10일 수정, 2020년 12월 11일 채택)

Adhesive Properties of Starch-Derived Maltose-Acryl Copolymer

Sung Il Park, and Myung Cheon Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Choong-gu, Pildong-ro 1-gil, Seoul 04620, Korea

(Received December 02, 2020, Revised December 10, 2020; Accepted December 11, 2020)

요약: 최근 미세플라스틱과 같은 환경 문제로 석유계 플라스틱을 대체할 자연 유래 친환경 플라스틱에 대한 사람들의 관심이 증가하고 있다. 점·접착제 분야에서도 이런 추세에 맞추어 천연 유래 소재를 이용한 친환경 점·접착제들이 개발되고 있다. 그 중에서 엿당은 전분에서 유래한 천연 물질이며 식품 첨가제로 쓰이는 물엿의 주성분이다. 전분보다 낮은 분자량 때문에 물에 쉽게 녹고 무엇보다 이를 이용해 용액중합으로 다른 단량체와 공중합 될 수 있다는 가능성이 있다. 그러나 아직 엿당을 이용하여 점·접착제에 응용한 연구는 미비한 실정이다. 본 연구에서는 엿당을 아크릴 무수물로 개질한 후 FT-IR과 H-NMR을 통해 개질여부를 확인하였다. 그리고 개질한 엿당을 2종의 아크릴 단량체와 공중합 하였다. 합성한 수지의 접착 성능은 목재접착을 통해 조사하였다.

Abstract: Recently, people's interest in eco-friendly plastics derived from nature to replace petroleum-based plastics is increasing due to environmental problems such as microplastics. In line with this trend, eco-friendly adhesives using natural materials and processes are also being developed in the adhesive field. Among them, maltose is a natural substance derived from starch and is the main component of starch syrup used as a food additive. Due to its lower molecular weight than starch, it is easily soluble in water, and above all, there is a possibility that it can be copolymerized with other monomers through solution polymerization. However, researches related to the application of maltose to adhesives are very rare. In this study, after modifying maltose using acrylic anhydride, the product was analyzed through FT-IR and H-NMR. And the modified maltose was copolymerized with two kinds of acrylic monomers. The synthesized adhesive was applied on the wood and the adhesive performance were investigated.

Keywords: maltose, acryl, adhesive, natural, wood

1. 서론

접착제는 우리 주변부터 시작하여 전기전자, 의료 분야와 같은 최첨단 산업까지 폭넓게 이용되고 있다. 자동차 산업의 경우, 자동차 차체 경량화 및 강성, 내구성과 같은 차체 소재 성능 향상을 위해 접착제를 이용한 접합 공법이 연구되고 있다[1-3].

접착제는 주로 원유에서 유래한 석유계 단량체를 중합하여 만들어진다. 예를 들어 Ethylene, Vinyl acetate을

공중합하여 만든 EVA 접착제, Styrene과 Butadiene을 공중합하여 만든 SBS 접착제 그리고 Polyol과 Diisocyanate 단량체를 반응시킨 Polyurethane 접착제가 있다[4-6]. 그러나 현재 상품화된 접착제의 경우, 대부분 석유계 합성 고분자이기 때문에 석유 값의 변동으로 인한 제품 원가 상승에 영향을 받을 수 있다는 점과 합성 고분자는 자연으로 분해되지 않아서 환경 파괴를 야기할 수 있다는 심각한 문제가 제기 되고 있다. 최근 세계적으로 큰 이슈가 되고 있는 미세플라스틱 문제와 개발도상국의 폐플라스틱 수입 규제에 의한 폐플라스틱 처리 문제는 환경 파괴를 야기할 수 있는 대표적 사례로 볼 수

[†] Corresponding author: Myung Cheon Lee (leemc@dongguk.edu)

있다.

합성 고분자로부터 발생하는 환경 문제에 대응하여 학계에서도 천연 자원을 이용하여 기존 석유계 합성 고분자를 대체하려는 노력이 진행중이며 접착제도 그 영향을 받아 천연 자원을 활용한 천연 접착제 연구가 진행되고 있다[7]. 천연 접착제는 크게 전분, 대두 단백질, 카제인, 젤라틴 접착제 등으로 구분이 되며, 공통적으로 합성 고분자와 혼용하여 여러 분야에 쓰일 수 있다는 특징이 있다[8-12].

그 중에서 전분은 지구에서 가장 풍부하고 인류가 식품으로 가장 많이 이용해온 대표적인 천연 자원이다. 주로 옥수수나 감자와 같은 곡물에 존재하며 값이 매우 저렴하다. 또한 전분은 생분해성이 가능하여 환경 파괴를 막을 수 있다는 큰 장점이 있다. 그러나 전분은 단독으로 사용할 경우 기계적 물성이 나빠 가공성이 떨어지며 반응물로서 이용할 경우 까다로운 전처리 과정을 거쳐야 하는 단점이 있다. 이러한 전분의 단점은 전분 입자 표면에 있는 수산기의 화학적 개질을 통해 극복될 수 있다. 개질 방식은 주로 2가지 방법이 있다. 첫 번째, 수산화나트륨 수용액을 촉매로 하여 수상에 분산된 전분 입자와 산무수물을 반응 시키는 방법이 있다. 이 방법은 수용액 상에서 반응이 진행된다는 점에서 친환경적인 장점이 있으나 산무수물이 물 분자와 부반응을 일어나게 하여 반응성이 다소 떨어지는 단점이 있다 [13]. 두 번째, Dimethylformamide(DMF) 용매에 호화된 전분을 녹이고 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 촉매, 산무수물을 같이 반응시켜 개질 하는 방법이 있다. 산무수물이 부반응을 일으키는 수용액 속 반응과는 달리 부반응이 발생하지 않는다. 그러나 DMF는 대표적인 Volatile Organic Compounds(VOCs) 물질이며 인체에 해롭고 환경 문제를 일으킬 수 있다는 단점이 있다. 알맞은 방식으로 개질된 전분은 그 후 여러 석유계 단량체들과의 중합 반응을 통해 접착제로 제조되는 과정을 거치며, 이와 관련된 여러 연구 사례들이 발표되었다. 대다수의 사례들은 주로 호화시킨 전분을 Vinyl acetate 단량체와 공중합하거나 반응 중간에 여러 첨가제들을 혼합하여 분자구조, 표면, 접착 물성의 변화를 연구하였다[14-19]. 그리고 아크릴 단량체와 공중합하여 접착제를 제조하는 연구 결과도 발표되었다[20, 21]. 하지만 앞서 언급한 선행 연구들의 고분자 중합 방식은 친환경 중합이라는 공통적 목표 아래 모두 옥수수 전분 소재를 가지고 수상 에멀전 중합 방식을 이용하고 있지만 용액 중합 방식으로 전분 혹은 전분 유래 화합물을 이용한 접착제 연구 결과는 미비한 실정이다.

엿당(Maltose)은 단당류인 포도당 2개 분자로 구성된 이당류이며, 전분을 액화 및 당화 2가지 효소를 이용하여 분해시켜 얻을 수 있다. 식품첨가제인 물엿(Starch

syrup)에 주생성물로 존재하는 엿당은 전분에서 유래한 물질이기 때문에 천연 접착제 소재로 이용할 수 있는 가능성이 있다. 그리고 전분보다 낮은 분자량을 가짐으로서 물에 잘 용해되며, 이러한 점은 수용액상에서 용액중합의 바이오 유래 단량체로 이용될 수 있다. 앞선 연구에서 엿당을 Non-aromatic polyurethane의 반응물로 이용하여 의료용 접착제로 연구한 사례가 있다[22]. 하지만 언급한 연구 외에 엿당을 반응물로 하여 다른 분야의 접착제로 활용한 연구는 부족한 상황이다.

본 연구에서는 엿당을 용액중합의 바이오 유래 단량체로 사용하기 위하여 Steglich esterification 방법[23,24]으로 엿당을 개질하였다. 개질 반응 여부를 확인하기 위해 생성물을 적외선 분광 분석기(FT-IR)와 핵자기 공명 분석기(H-NMR)를 이용하여 분자 구조를 확인하였다. 합성한 개질 엿당을 50% 에탄올 수용액에 녹인 뒤 아크릴 단량체와 함께 여러 조건을 두고 용액 중합을 진행하였다. 그리고 합성한 접착제를 나무시편을 접착시킨 후 인장 하중에서의 전단 강도를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

엿당과 Methacrylic anhydride는 Sigma Aldrich사에서, Dimethylaminopyridine(DMAP), N-dimethyl-formamide는 (주)삼전화학에서 구매하였다. 생성물 수득을 위하여 세척 용매로는 Acetone, Diethyl ether를 사용하였으며 모두 (주)대정화학에서 구매하였다.

용액 중합에 필요한 2-Hydroxyethyl acrylate, Acrylic acid 단량체와 가교제로 사용할 Ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)은 모두 Sigma Aldrich에서 구매하였다. 용매로 쓰일 Ethyl alcohol은 (주)대정화학, 열개시제인 Azobisisobutyronitrile(AIBN)은 (주)삼전화학, 반응 중 산소 차단을 위한 순도 99.9% 질소는 (주)동아산업가스에서 각각 구매하였다.

2.2. 엿당의 개질

500 ml 비커에 엿당과 N-dimethylformamide 용매를 넣고 70 °C에서 충분한 시간을 주어 엿당을 용해시켰다. 그리고 스포이드를 이용하여 Methacrylic anhydride를 비커에 첨가하였다. 몇 분이 지난 뒤, 정량해농은 DMAP 촉매를 넣고 15시간 동안 70°C에서 개질 반응을 진행시켰다. Table 1. 에 엿당 개질에 필요한 레시피 양을 나타내었다.

반응이 종료되면 2개 1 L 비커에 반응 용액을 150g 씩 나누어 담고 Diethyl ether 300 g을 각각의 비커에 첨가하였다. Magnetic bar로 1시간 교반한 뒤 하층액을 분별깔때기로 분리하여 얻었다. 분리된 하층액은 아세

톤 300 g 첨가하여 1시간동안 교반하며 세척하고 Mesh filter를 이용하여 색상이 하얀 생성물을 얻었다. 생성물을 1 L 비커에 담고 Diethyl ether 100 g을 첨가하여 1시간 동안 세척하였다. 최종적으로 감압 여과 장치를 이용하여 생성물과 Diethyl ether를 분리하고 얻어낸 생성물을 상온, 진공 상태에서 24시간동안 건조하였다.

Table 1. The amount of each component to modify the maltose.

	Amount (g)
Maltose	72
Methacrylic anhydride	32.37
Dimethylaminopyridine	0.72
N-dimethylformamide	200

2.3. 엿당-아크릴 공중합 수지의 제조

엿당 단량체는 함량별로 정량하여 증류수가 담긴 500 ml 비커에 첨가한 뒤 15분간 Magnetic bar로 교반하였다. 교반한 개질 엿당 수용액을 Mesh filter로 중력 여과하여 수용액 속 불순물을 걸러내었다. 500 ml 이중 자켓 반응기에 Modified maltose, 2-hydroxyethyl acrylate, Acrylic acid를 고형분 20% 수준으로 맞추어 50% 에탄올 수용액에 첨가하였다. 질소 주입관을 포함한 중합 장치를 설치한 후 상온에서 15분간 교반한 뒤 사전에 Ethyl alcohol에 용해시켜둔 AIBN 용액을 반응기에 첨가하였다. 그리고 온도를 60°C로 서서히 올린 뒤 5시간 동안 용액 중합을 진행하였다[25]. 3가지 조건을 달리한 용액 중합의 레시피는 각각 Table 2에 나타내었다.

Table 2. The amount of each component to make various maltose-acryl copolymers.

Component	Copolymer1 (wt %)	Copolymer2 (wt %)	Copolymer3 (wt %)
Modified maltose	0~72	58	58
2-HEA	0~26	40	40
Acrylic acid	2	2	2
EGDMA	0	0	0~0.5phr
AIBN	0.1	0.01~0.20	0.1

2.4. 적외선 분광 분석

아크릴 개질 엿당 단량체 합성 여부를 확인하기 위해 적외선 분광 분석(Nicolet 6700, Thermo Electron)을 실시하였다[26]. 기존 엿당과 아크릴개질 엿당 단량체를 각각 KBr분말 혼합 Pellet으로 제조하였으며 두 화합물의 피크를 비교 분석하였다.

2.5. 핵자기 공명 분광 분석

아크릴 개질 엿당 단량체의 구조 분석을 위해 핵자기 공명 분광 분석(500 MHz FT-NMR spectrometer, Bruker)을 실시하였다. Solution NMR을 이용하였으며 용매로 D₂O를 사용하여 기존 엿당과 아크릴 개질 엿당 단량체를 용해시켰다.

2.6. 점도 측정

서로 다른 조건에서 중합한 엿당-아크릴 수지의 점도를 측정하였다. KS M ISO 2555 규정에 근거하여 브룩필드 점도계(BROOKFEILD, DV-2)를 이용하였다. 스펀들은 3번 및 6번을 사용하였으며 50% 토크를 일정하게 유지하기 위하여 RPM을 조절하였다[27].

2.7. 전단 강도 측정

엿당-아크릴 수지의 접착 물성을 측정하기 위해 인장 하중 전단 강도를 측정하였다. 시험편 재료로 단풍나무를 사용하였으며 KS M ISO 6237규정에 근거하여 길이 8mm, 폭 25mm, 두께 5mm인 시험편을 접착제로 접착하여 제작하였다. 접착면적은 25×30 (mm×mm)로 하였으며 시험편 한쪽에만 접착제로 0.25 g을 정량하여 도포하였다. 일정 두께 유지를 위해 Glass bead 4~5알을 접착면 위, 아래에 첨가하였다. 시험편끼리 접착 후 접착제의 말단 효과를 없애기 위해 시험편 양 끝에 미세한 홈을 파내었다. 제조된 시험편은 3.27×10⁻² N/mm² 압력으로 누른 상태에서 상대습도 50%, 온도 25°C에서 3일간 방치하였다[28].

시험편의 인장 하중 전단 강도를 측정할 기기로 Universal Testing Machine(KYUNGJIN HIGHTECH, KJ-0780)을 사용하였다. 1mm/min의 인장 속도로 측정하였으며 종류별로 5회 반복 시험을 하였다. 개별 시험편 파괴 시 측정된 응력을 접착면적으로 나누어 계산하였고 5회의 평균값과 표준편차를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아크릴 개질 엿당 단량체 구조 분석

3.1.1. 적외선 분광 분석

Fig. 1은 엿당과 개질 엿당의 IR Spectrum을 비교하여 나타낸 것이다. 분석 결과 순수 엿당 그래프와 개질 엿당 그래프의 차이점이 관찰되었다. 첫 번째로 carbony기의 C=O stretching vibration 피크가 개질 엿당 그래프 1,713 cm⁻¹에서 관찰되었다. 1,713cm⁻¹는 carbony기 중에서도 α, β-unsaturated ester의 carbony기 피크를 의미한다. 두 번째로 순수 엿당 그래프에서 가장 크게 관찰되었던 hydroxyl기의 O-H stretching vibration 피크 면적이 반응 후 개질 엿당 그래프에서 다소 감소하는 모습을 보였

다. 마지막으로 1,657cm⁻¹에서 Vinylidene기 피크가 개질 엿당 그래프에서 관찰이 되었다. Vinylidene기는 이중결합을 이루는 두 개의 탄소 중 말단 탄소에 수소 원자 2개가 붙어 있는 관능기를 말한다. 본 연구에서는 Vinylidene기가 있는 Methacrylic anhydride를 사용하였기 때문에 개질 엿당 그래프에서 Vinylidene기가 분석되었을 것으로 판단하였다. 따라서 적외선 분광 결과 그래프의 3가지 차이점을 근거로 볼 때, 엿당의 개질은 성공적으로 진행된 것으로 판단된다.

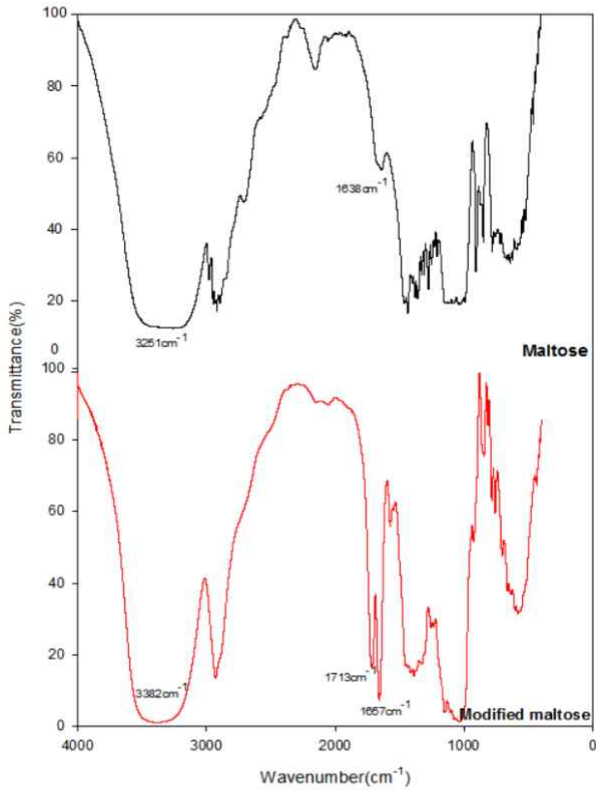


Figure 1. FT-IR spectra of pure maltose(up) and modified maltose(down).

3.1.2. 핵자기 공명 분석

Fig. 2에는 순수 엿당과 개질 엿당의 H-NMR spectrum을 비교하여 나타낸 것이다. 분석 결과 1차적으로 Esterification의 진행 여부를 알 수가 있었다. 개질 엿당 Spectrum의 5.21과 5.46 ppm에서 순수 엿당에서 보이지 않았던 피크가 관찰되었다. 이것은 탄소-탄소 이중결합 내 한쪽만 붙어 있는 Vinylidene기의 수소 피크가 검출된 것으로 보이며 반응물로 사용한 Methacrylic anhydride에 Vinylidene기가 존재하는 점으로 미루어 볼 때 Esterification이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다.

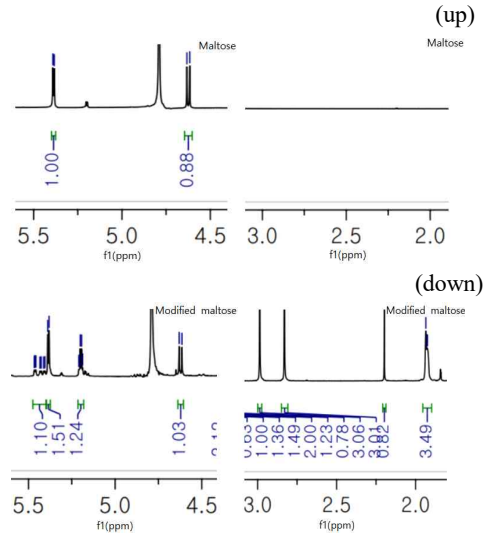


Figure 2. H-NMR spectra of pure maltose(up) and modified maltose(down).

H-NMR Spectrum을 통해 순수 엿당의 특정 Hydroxyl기의 반응 참여 여부 또한 확인할 수 있다. 엿당의 구성 단위체인 포도당에는 반응에 참여할 수 있는 3개의 hydroxyl기가 있으며 육각 고리에 붙어있는 탄소 숫자를 기준으로 2, 3, 6번 탄소에 붙어있는 Hydroxyl기가 반응에 참여할 수 있는 것으로 알려져 있다[29]. H-NMR 분석 결과 2.98, 2.83, 1.93 ppm에서 새로운 피크가 관찰되었다. 이 피크는 Methacrylic anhydride에 있는 Methyl기로 판단된다. 앞선 선행 연구에서는 Acetic anhydride의 첨가량을 다르게 하여 개질된 전분에 나타나는 Acetic anhydride의 Methyl기 3종류를 분석하였다[30]. 앞선 연구 결과를 근거로 볼 때 2.98 ppm은 6번 Hydroxyl기가 반응하여 나온 Methyl기, 2.83 ppm, 1.93 ppm은 순서대로 2번, 3번 Hydroxyl기가 반응하여 나온 Methyl기일 것으로 분석되었다. 따라서 본 연구에서 합성한 개질 엿당의 6, 3, 2번 Hydroxyl기 모두 Esterification에 참여한 것으로 예상되었다.

3.2. 엿당-아크릴 공중합 수지의 물성

3.2.1. 점도 비교 분석

Fig. 3은 개질 엿당 내 순수 엿당 무게분율 변화에 따른 겔보기 점도의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 이론적 엿당 무게분율은 엿당 개질 반응부터 고분자 중합까지 순수 엿당이 차지하고 있는 질량 비율을 이론적으로 계산하여 표시한 것이다. 그래프에서 엿당 함량이 40%까지 증가함에 따라 겔보기 점도가 증가하는 경향을 확인하였다. 이는 개질 엿당 속 hydroxyl기의 수소결합 작용기 증가로 인한 것으로 판단되는데 이는 개질 엿당이 다른 아크릴 단량체와 공중합되면서 사슬 속

많은 hydroxyl기가 사슬끼리의 강한 수소결합 외에 결사슬 증가에 의한 얽힘으로 고분자 용액의 전단 흐름을 방해하였고 결국 점도 상승을 일으켰을 것으로 판단된다.

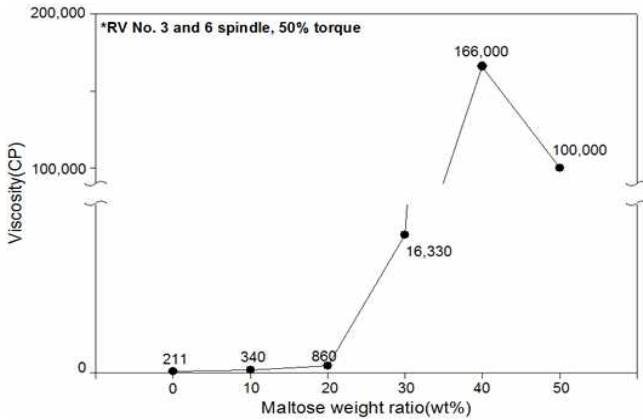


Figure 3. Change of apparent viscosity with maltose weight ratio.

그러나 엿당 함량이 50%로 넘어가면서 겔보기 점도가 다시 감소하는 모습이 보이는데 이는 엿당-아크릴 고분자의 낮은 분자량에서 기인된 것으로 판단되었다. 매우 많은 양의 개질 엿당이 공중합 되면서 아크릴 단량체의 이동을 방해하여 엿당-아크릴 고분자의 성장을 저해하였다. 결국 분자량이 상대적으로 작은 50% 엿당-아크릴 수지는 사슬간의 얽힘 정도가 다른 수치보다 작아져 고분자 용액의 전단 흐름이 상대적으로 용이해졌고 점도가 감소한 것으로 보였다.

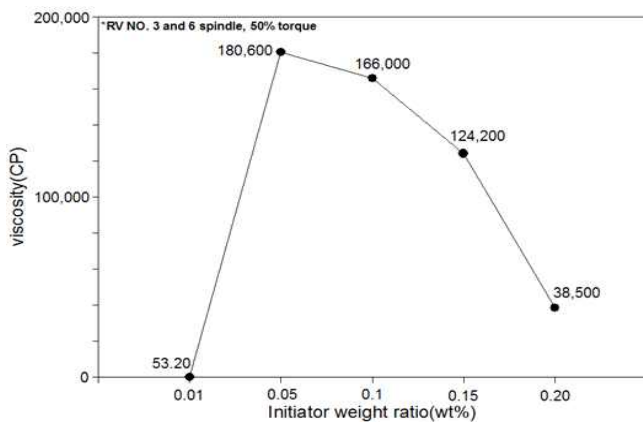


Figure 4. Change of apparent viscosity with initiator weight ratio.

Fig. 4는 개질 엿당 함량 58%(개질 엿당 내 순수 엿당 무게분율 40%)인 단량체 레시피에 Initiator weight ratio를 다르게 하여 합성한 수지의 점도 변화를 나타낸 것이다. 측정 결과 개시제 함량이 0.01 wt%인 지점을 제외하고 개시제 함량이 증가할수록 점도가 감소하였다. 일반적으로 개시제양을 증가시킬수록 단량체와 반응할 수 있는 Radical이 많아지게 되고 이는 고분자 사슬의 길이 감소로 이어진다. 짧아진 고분자 사슬은 사슬간의 얽힘 현상을 줄어든게 하고 결과적으로 고분자 용액의 전단 흐름을 원활하게 하여 점도가 감소하게 되는 현상으로 나타나게 된다.

그러나 개시제 함량이 0.01 wt%인 경우 점도가 매우 낮게 나오는 반대 경향을 보였는데 이는 중합 후 다른 수치보다 낮은 고형분과 전환율에서 원인을 찾을 수 있었다. 실제 고형분 20%, 전환율이 100%에 가까웠던 다른 수치와는 달리 개시제 함량이 0.01 wt%인 수지의 경우 실제 고형분이 16.41% 전환율 82.05%로 상대적으로 매우 낮은 수치를 나타내었다. 실제 고형분, 전환율이 낮다는 것은 낮은 농도의 개시제로 인한 중합 효율성 저하로 고분자 사슬이 제대로 성장하지 못한 것을 의미하며 이로 인해 일반적인 경향성에서 벗어난 낮은 점도로 결과가 도출되었다.

Fig. 5는 개질 엿당 함량 58%(개질 엿당 내 순수 엿당 무게분율 40%)로 맞춘 단량체 레시피에 Cross-linker를 함량별로 다르게 넣어 합성한 수지의 점도 변화를 나타낸 것이다. 가교제는 이관능성 Ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)를 사용하였다. 측정 결과 가교제 첨가 비율을 늘릴수록 점도가 증가하는 경향이 나타났다. 가교제 함량이 증가할수록 고분자 사슬 얽힘 정도가 증가하게 되고 사슬 얽힘이 Spindle로 인한 고분자 용액의 전단 흐름을 방해하여 점도가 상승하게 된 것으로 판단되었다.

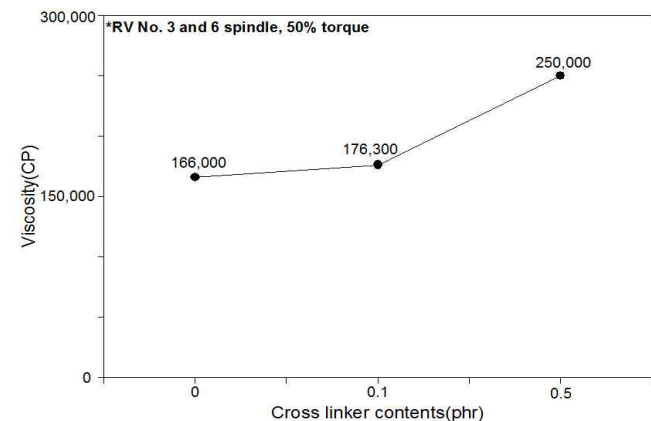


Figure 5. Change of apparent viscosity with cross linker contents(phr).

3.2.2. 전단 접착강도

Fig. 6은 개질옛당 내 순수 옛당 무게 분율 대비 인장 전단 강도의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 옛당 함량이 40%까지 증가할수록 전단 강도는 증가하는 경향을 보이고 있으며 이는 Hydroxyl기가 많은 개질 옛당이 고분자 사슬끼리의 강한 수소결합 작용, 목재 표면과의 상호작용 그리고 벌키한 옛당 측쇄의 분자운동 방해 등으로 응집력을 부여했기 때문일 것으로 판단된다. 그러나 다시 옛당 함량이 50%로 증가하면서 전단 강도가 감소하였는데 이는 앞서 점도 변화 결과 데이터와 마찬가지로 개질 옛당-아크릴 고분자의 상대적으로 낮은 분자량으로부터 기인된 것으로 판단되었다. 다시 말해 라디칼을 포함한 사슬 이동이 원활하지 못해 분자량이 낮아졌다. 낮아진 분자량은 상대적으로 사슬 얽힘 효과가 저하되면서 응집력이 낮아졌고 이는 접착 강도의 감소로 이어진 것으로 보고 있다.

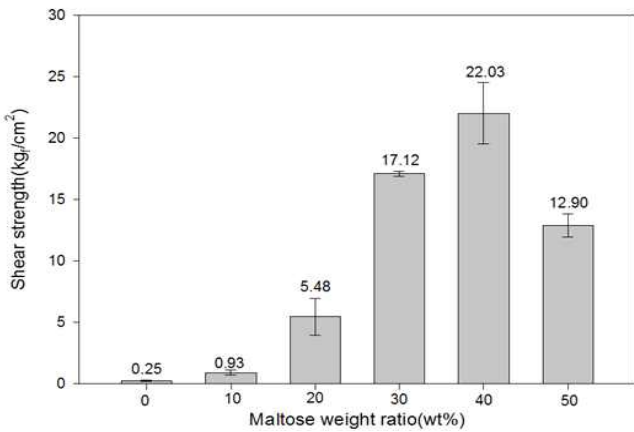


Figure 6. Change of adhesive shear strength with maltose weight ratio.

Fig. 7은 개질 옛당 함량 58%(개질 옛당 내 순수 옛당 무게분율 40%)로 맞춘 단량체 레시피에 Initiator weight ratio를 다르게 하여 합성한 수지의 인장 전단 강도 변화를 나타낸 것이다. 측정 결과 개시제 함량이 0.1%까지는 전단 강도가 증가하는 모습을 보였다. 개시제 함량 0.01% 수지의 경우 점도 결과와 마찬가지로 낮은 고형분, 전환율로 중합이 제대로 이루어지지 않았고 상대적으로 짧은 고분자 사슬로 인한 사슬 간 응집력 저하가 원인인 것으로 판단되었다. 그리고 개시제 함량 0.05% 수지의 경우, 낮은 개시제 함량으로 인해 고분자 사슬 길이가 길어져 사슬 얽힘 정도가 증가되었지만 동시에 피착재와의 젖음성 저하 효과가 상대적으로 더 커졌기 때문에 전단 강도가 0.1%보다 낮게 나온 것으로 분석되었다[31].

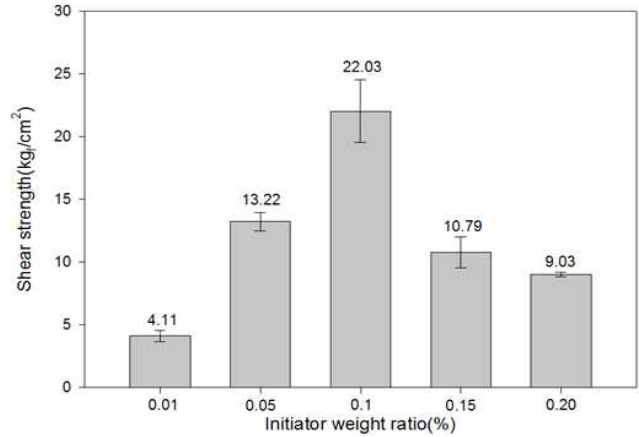


Figure 7. Change of adhesive shear strength with initiator weight ratio.

반면, 개시제 함량이 0.1% 이후부터는 다시 전단 강도가 감소하는 모습이 관찰되었다. 개시제 함량 증가로 인해 고분자의 분자량이 작아지면서 사슬간의 얽힘 현상이 줄어들게 되고 접착력 향상에 기여하는 응집력이 낮아졌기 때문에 전단 강도가 감소하게 되었다고 판단된다.

일반적으로 가교제의 첨가는 수지의 응집력을 향상시키고 이는 접착력 향상을 기대할 수가 있다. 본 연구에서는 가교제를 함량별로 첨가하여 전단 강도의 변화를 보고자 하였다. Fig. 8은 개질 옛당 함량 58%(개질 옛당 내 순수 옛당 무게분율 40%)로 맞춘 단량체 레시피에 가교제를 함량별로 다르게 넣어 합성한 수지의 인장 전단 강도 변화를 나타낸 것이다. 가교제는 이관능성 EGDMA를 사용하였다. 측정 결과 가교제 첨가 비율을 늘릴수록 인장 전단 강도가 감소하는 경향이 나타났다.

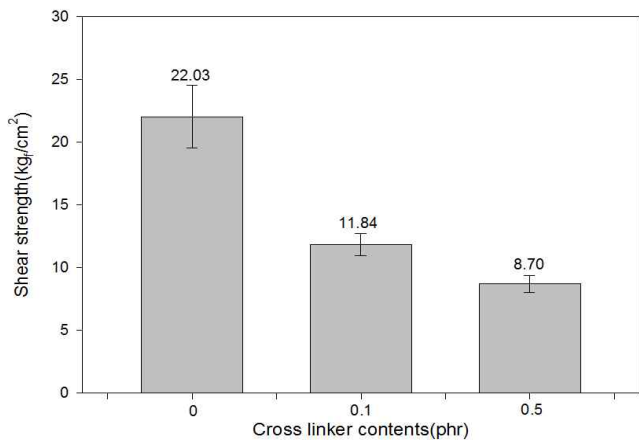


Figure 8. Change of adhesive shear strength with cross linker contents(phr).

가교제 함량이 증가할수록 가교 정도가 증가하게 되어 접착력 증가 요인이 되는 응집력 향상을 기대할 수 있지만 동시에 피착재와 접착하려는 젖음성이 떨어지게 된다. 위 측정결과로 보았을 때 가교제 첨가는 젖음성 감소 효과가 응집력 향상 효과보다 상대적으로 더 크게 작용하여 인장 전단 강도 감소에 영향을 주었을 것으로 분석되었다.

4. 결론

본 연구에서는 순수 엿당을 Methacrylic anhydride로 개질하기 위하여 Steglich esterification 반응을 이용하였고 FT-IR과 H-NMR 분석을 통해 반응 여부를 확인하였다. 개질 엿당 속 순수 엿당 함량을 달리하여 중합한 엿당-아크릴 수지의 점도와 인장 전단 강도를 측정하였다. 점도와 전단 강도 모두 엿당 함량을 40%까지 증가시킬수록 점도와 인장 전단 강도가 모두 증가하는 경향을 보였으나 50%에서는 점도와 강도가 감소하는 모습이 보였다. 이는 50%에서부터 전환율 저하에 따른 낮은 분자량이 원인인 것으로 판단되었다.

개질 엿당 함량 58%(개질 엿당 내 순수 엿당 무게분율 40%)인 단량체 레시피에 개시제 함량을 다르게 하여 합성한 수지의 전단 강도를 측정하였다. 접착강도는 개시제 함량이 0.1%까지 증가하다가 그 이후 함량을 늘리면 다시 감소하는 모습을 보였다. 개시제 함량이 0.01%인 경우 낮은 고형분 함량과 낮은 전환율로 인한 고분자끼리의 응집력 저하가 원인인 것으로 분석되었다. 개시제 함량이 0.05%인 경우 상대적으로 커진 분자량이 사슬 얽힘 효과를 증대시켜 기재와의 젖음성을 감소시켰기 때문에 접착강도가 낮아졌다. 반대로 0.1% 기준으로 개시제 함량이 증가하게 되면 낮아진 분자량으로 인해 사슬 얽힘 효과가 줄어들어 접착강도가 낮아졌다.

개질 엿당 함량 58%(개질 엿당 내 순수 엿당 무게분율 40%)인 단량체 레시피에 수용성 가교제 첨가량을 다르게 하여 합성한 수지의 점도와 접착 강도를 측정하였다. 가교제 첨가량을 늘릴수록 점도는 증가하였고 접착강도는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향의 원인은 가교제 함량을 늘릴수록 고분자 사슬간의 가교 효과가 증가하여 용액의 전단 흐름 방해가 심해졌고 이로 인해 점도 상승 및 피착재의 젖음성에 대한 불량으로 나타나게 된 것으로 분석되었다.

본 연구를 통해 개질된 엿당이 아크릴 단량체와 공중합 되었을 때, 만들어진 수지는 접착 성능이 존재한다는 점을 알 수가 있었으며 순수엿당 무게분율이 40%인 단량체 레시피에 개시제 함량이 0.1% 첨가된 수지의 접착강도가 가장 우수한 것으로 측정되었다.

References

1. T. Satob, *JSAE Review*, **17-2**, 165-178 (1996).
2. D. Y. Choi and Y. G. Kim, *Journal of KWJS*, **27-3**, 125-130 (2009).
3. E. T. Jeoung, H. R. Lee, S. J. Lee, C. Y. Lim, J. D. Seo, M. S. Kim and J. K. kim, *Journal of KWJS*, **31**, 71- 76 (2013).
4. W. Li, Bouzidi and S. S. Narine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7524-7532 (2008).
5. D. N. Lewis, G. Schutte, H. Westerhof, J. Janssen and W. E. Ketty, *US patent*, 7465770 (2008).
6. Z. Zhang, D. J. Macquarrie, J. H. Clark and A. S. Matharu, *The Royal of Society of Chemistry*, **4**, 41947-41955 (2014).
7. J. K. Oh, D. H. Lim, S. Y. Kim and H. J. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **9**, 34-42 (2008).
8. Y. Kawamura, Y. MATsumura, T. Matoba, D. Yonezawa and M. Kito, *Cereal Chem.*, **62**, 279 (1985).
9. C. N. Cone and E. D. Brown, *US patent*, 1955375, (1934).
10. A. Pizzi, Holz and ROh- und Werkstoff, **52**, 229 (1994).
11. K. S. Kim, O. H. Lie and S. Y. Lee, *Korea Soybean Digest*, **16**, 14 (1999).
12. H. S. Joo, Y. J. Park and H. J. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **5**, 24-33 (2004).
13. Y. Xu, V. Miladinov and M. A. Hana, *Cereal Chem*, **81**, 735-740 (2004).
14. Kennedy, H. D., *American Chemical Society*, **385**, 326-336 (1989).
15. Wang, Z. J., Gu, Z. B., Hong, Y., Cheng, L. and Li, Z. F. *Carbohydrate Polymers*, **86**, 72-76 (2011).
16. Wang, Z. J., Li, Z. F., Gu, Z. B., Hong, Y., and Cheng, L., *Carbohydrate Polymers*, **88**, 699-706 (2012).
17. Li, Z., Wang, J., Cheng, L. Gu, Z., Hong, Y. and Kowalczyk, A., *Carbohydrate Polymers*, **99**, 579-583 (2014).
18. X. Zheng, L. Cheng, Z. Gu, Y. Hong, Z. Li and C. Li, *Int. J. Biol. Macromol*, **96**, 11-18 (2017).
19. Y. Gu, L. Cheng, Z. Gu, Y. Hong, Z. Li and C. Li, *Int. J. Biol. Macromol*, **134**, 247-254 (2019).
20. J. H. Hwang, H. Ryu and U. R. Cho, *Elastomer*, **43**, 221-229 (2008).
21. S. H. Song, Y. S. Kim, U. R. Cho, *Elastomer*, **44**, 429-435 (2009).
22. S. Koytepe, M. G. Karaaslan, S. Balcioglu, S. Gulgen, B. Ates, *Int J. Adhesion and Adhesives*, **49**, 90-96, (2014)
23. B. Neises and W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, 522-524 (1978).

24. H. Handoko, 2014, Bio-based thermosetting copolymers of eugenol and tung oil, Master of Science, Iowa State Univ., U.S.
25. 이명천 외 5인, 고분자공학개론, *자유아카데미*, pp. 66-67 (2015)
26. S. I. Park, J. H. Lee and M. C. Lee, *Journal of Adhesion and Interface*, **20**, 102-109 (2019).
27. KS, 2002, 플라스틱-액상, 현탁상, 또는 분산상의 수지-브룩필드법에 의한 겔보기 점도 측정, *KS M ISO 2555*, 산업통상자원부 국가기술표준원.
28. KS, 2003, 접착제-목재 · 목재 접착 접합-인장 하중에서의 전단 강도 측정, *KS M ISO 6237*, 산업통상자원부 국가기술표준원.
29. Y. Xu, V. Miladinov and M. A. Hanna, *American Association of Cereal Chemists*, **81**, 735-740 (2004).
30. J. Xu, and Y. C. Shi, *Carbohydrate Polymers*, **220**, 118-125 (2019).
31. B. T. Poh and I. Khan, *Materials and Design*, **32**, 2513-2519 (2011).