

재생자원 유래 퓨란계 에폭시 화합물의 합성 및 접착 특성

이재성¹ · 이상협^{1†} · 정재원² · 김백진² · 조진구^{2†} · 김현중³

¹대구가톨릭대학교 자연대학 생명화학과, ²한국생산기술연구원 청정생산시스템연구본부 그린공정연구부,

³서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공

바이오복합재료 및 접착과학 연구실, 바이오매스 기반 바이오소재 연구팀

(2010년 2월 5일 접수, 2010년 6월 1일 수정, 2010년 6월 1일 채택)

Synthesis of Renewable Resource-derived Furan-based Epoxy Compounds and Their Adhesive Property

Jae-Soung Lee¹, Sang-Hyeup Lee^{1†}, Jaewon Jeong², Baekjin Kim², Jin Ku Cho^{2†}, and Hyun Joong Kim³

¹Department of Life Chemistry, Catholic University of Daegu, Kyungsan 712-702, Korea,

²Green Chemistry & Manufacturing System Division, Green Process R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 331-825, Korea,

³Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials, Research Team for Biomass-based Bio-Materials, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

(Received February 5, 2010; Revised June 1, 2010; Accepted June 1, 2010)

요약: 탄소 중립형 친환경 접착소재로서, 퓨란기를 함유하는 에폭시 단량체(8, 9)를 설계하고 합성하였다. 바이오매스로부터 바이오-리파이너리 공정을 통해 쉽게 얻을 수 있는 퓨란과 메틸 아크릴레이트를 출발물질로 하여 Diels-Alder 반응을 통하여 이중고리 뼈대를 합성하였다. 이후 에스테르 작용기를 알코올로 환원한 후 에피클로로하이드린과 반응하여 에폭시기를 함유하는 새로운 퓨란계 단량체(8, 9)를 합성하였다. 구조는 ¹H and ¹³C NMR으로 확인하였으며, UV 경화형 단량체로서의 기본적인 성질인 광경화 속도 및 광경화율은 Photo-DSC를 사용하여 확인하였다. 또한 선형가변 미분 변환기(Linear Variable Differential Transformer transducer LVDT)와 UV Spot curing 장비를 통해 화합물의 경화 수축율을 측정하여 화합물의 분자구조가 경화수축율에 미치는 영향을 살펴보았으며, 각 합성 화합물을 폴리카보네이트 피착재 사이에 도포하고 광경화 후 lab shear test를 수행한 결과 3 MPa 이상의 전단강도를 보임으로써 재생자원 유래 신규 화합물이 접착소재로서 적용이 가능하다는 것을 확인하였다.

Abstract: Furan-containing epoxide monomers (8, 9) were designed and synthesized as carbon-neutral, environment-friendly adhesion material. Bicyclic skeleton were constructed using the Diels-Alder reaction of furan and methyl acrylate, both readily accessible starting material from a biomass via bio-refinery process. After reduction of ester functionality, resulting hydroxyl moieties were coupled to epichlorohydrin to provide the epoxy-functionalized furanic monomers (8, 9). The structure of new furanic monomers was confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. As UV-curable monomers, basic properties such as UV curing time and the extent of UV curing were evaluated by photo DSC. Photo-curing shrinkages were measured by linear variable differential transformer transducer (LVDT) and the effect of molecular structure on shrinkage was considered. In addition, new synthetic compounds showed the shear strength over 3 MPa when they were photo-cured between polycarbonate plates, which indicates these compounds are feasible to use as photo-curable adhesive materials.

Keywords: Carbon-neutral, furan, Diels-Alder reaction, epoxy, curing rate, shrinkage

[†]Corresponding author: Sang-Hyeup Lee (leeshh@cu.ac.kr)
Jin Ku Cho (jkcho@kitech.re.kr)

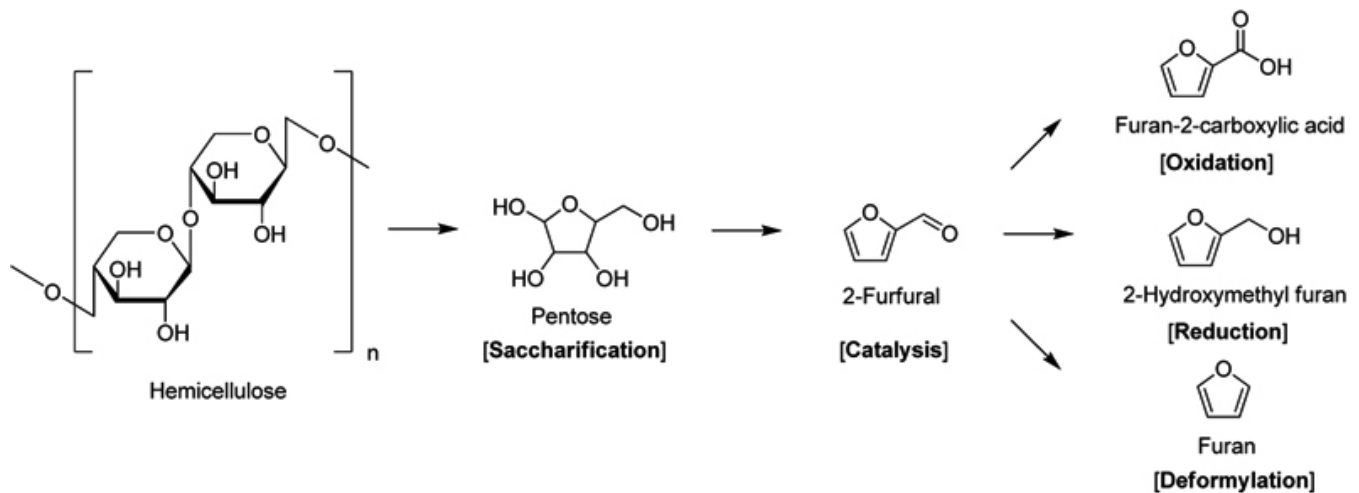


Figure 1. Bio-refinery process for furan-containing compounds employed as starting materials in this study from carbohydrate biomass.

1. 서 론

접착제는 일반 가정 및 첨단 산업분야에 이르기까지 그 적용 범위가 광범위한 정밀화학 소재이다. 현재 세계시장에서 접착제는 접착력만을 강조하던 과거와는 달리 다양한 기능 및 특성을 추가로 요구하고 있는데, (1) 휘발성 유해물질을 함유하거나 발생시키지 않는 친환경성, (2) 작업공정 중 사용의 용이성 및 인체 안전성, (3) 단시간 접착을 통한 에너지 절약, (4) 원료의 탈석유화, 재생화를 통한 저탄소 녹색기술화, (5) 특수기능의 부가를 통한 접착성능의 향상 및 용도 확대 등이 그것이다.

특히 최근 석유자원에 대한 고갈의 염려와 개발도상국의 급속한 개발로 인한 수요의 급증으로 세계는 고유가의 시대에 접어들고 있으며, 석유자원의 사용을 통해 발생하는 비가역적 온실가스는 세계 기후변화 등의 심각한 문제를 야기하였다. 이에 석유를 대체할 수 있는 새로운 탄소원으로서 재생과 지속사용이 가능한 (renewable and sustainable) 탄수화물계 바이오매스는 저탄소 녹색성장이라는 글로벌 아젠다에 부합하는 새로운 연구분야로 이목이 집중되고 있다[1,2]. 접착소재 분야에서도 기존의 석유화학 기반의 비가역적 벨류체인을 순환형 구조로 재편될 것을 요구 받고 있으며, 이러한 지속사용 가능성이 향후 중요한 의미를 가질 것으로 예상되고 있다[3].

본 연구에서는 새로운 접착소재의 개발을 위해, 분자구조 설계의 기준에 있어 모든 용도의 접착제에서 공통적으로 요구되는 물성인 고접착강도와 저경화수축율을 달성하고, 아울러 재생가능, 재활용자원 유래 탄소원을 출발물질로 하여 기존의 석유자원 유래 접착소재와는 차별된

탄소 중립형 물질을 구현하고자 하였다. 이를 위해 포도당의 탈수반응과 같은 바이오-리파이너리 공정을 통해서 바이오매스로부터 얻어지는 퓨란계 화합물을 주요 원료로 사용함으로써 탄소중립형이며 친환경인 새로운 접착소재를 설계하고 합성하고자 하였다. 퓨란계 화합물은 산소를 포함한 5각형 방향족 고리를 가지고 있는 화합물로서, 5탄당, 6탄당 등의 경우, 산 혹은 유기금속 촉매 하에서 1 몰당 3당량의 물이 탈수됨으로써 furfural, hydroxymethylfurfural (HMF)로 전환되며[4,5], 이후 수소화 반응, 산화 및 환원 반응들을 거쳐 연료 첨가제, 의약품 중간체 등의 정밀화학제품으로 전환이 가능하고, 또한 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드 등의 고분자 소재재료의 합성에도 응용되고 있다[2,6]. 상기한 퓨란 고리를 가지고 있는 대표적인 화합물들의 바이오-리파이너리 공정을 일부 Figure 1에 나타내었다.

특히 이러한 방향족인 퓨란계 화합물은 기존의 석유화학계 유래 화합물에 필적할 만큼 고분자재료에 적합한 물성을 가지고 있어[7,8], 향후 석유화학계를 대체할 수 있는 친환경적인 고분자 재료 소재로서 적합하다고 판단된다. 본 연구에서는 바이오매스 유래, 즉 바이오-리파이너리 공정에서 쉽게 얻을 수 있는 퓨란계 화합물을 출발물질로 하고, 비교적 견고한 구조를 가지면서 탄성과 접착성과 같은 특이적 물성을 나타내는 이중고리 구조를 Diels-Alder 반응 통해 형성하고[9], 경화수축율을 감소시킬 수 있는 고리개환 경화가 가능한 에폭시 관능기를 갖는 신규 광경화 소재 화합물들을 설계, 합성하였고, 각 합성 화합물을 피착제에 도포하고 광경화 후 전단강도 측정을 통해 MPa 단위의 고강도 접착성능이 나타나는지 살펴봄으로써 광경화 접착소재로서의 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

별도의 언급이 없는 이상, 본 연구에서 합성에 사용된 시약 및 용매는 Aldrich, TCI, 덕산약품, 대정화금 등의 일반 시약 판매사에서 구입을 하여 정제 없이 사용하였다. 0.5 M dry HCl / MeOH은 무수 MeOH 100 mL 당 3.56 mL의 acetyl chloride (0.05 mol)을 아르곤 분위기하에서 얼음중탕(0°C)에서 천천히 가하여 제조하였다. 반응의 진행 여부는 Merck사의 thin-layer chromatography (Silica gel Merck 60F₂₅₄ plate, 두께 0.25 mm)를 이용하였고, 시료의 존재 여부는 UV (254 nm) 램프 또는 착색용액 (KMnO₄, anisaldehyde)을 묻힌 후 heat-gun으로 가열하여 spot을 확인하였다. 시료의 분리는 Flash 크로마토그래피법을 사용하였으며 충전물로는 silica gel 60 (Merck, 230~400 mesh)을 사용하였다. LiAlH₄ 환원 반응에 쓰인 tetrahydrofuran (THF)는 sodium-benzophenone ketyl에서 환류하여 정제하여 사용하였다. ¹H 및 ¹³C NMR 분석은 Varian INOVA-399 (400 MHz)를 이용하였으며, tetramethylsilane (TMS) 혹은 residual solvent를 internal standard로 사용하였고, chemical shift는 ppm, coupling constant (*J*)는 Hertz (Hz)로 나타내었다.

2.2. 화합물 합성방법

endo-methyl 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate (3) [Ester (endo) 3]. 및 exo-methyl 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate (4) [Ester (exo) 4]. 아르곤 분위기하에서 100 mL 둥근바닥 플라스크에 Furan **1** (24.0 g, 352 mmol, 3.0 equiv.)과 methyl acrylate **2** (10.0 g, 116 mmol, 1.0 equiv.)를 차례로 가하고 -20°C의 얼음-소금 중탕을 장치하고 교반하였다. BF₃ etherate (1.5 mL)를 시린지로 천천히 적가한 후 5°C 이하(냉장실)에서 10 h 동안 교반하여 반응하였다. 이후 반응액을 분액깔대기로 옮기고, CH₂Cl₂ (300 mL)에 희석한 다음, 유기층을 각각 200 mL의 증류수, 5% sodium bicarbonate 수용액, 포화 NaCl 수용액으로 차례로 세척한 후, 수분 제거 (MgSO₄) 및 여과, 감압 농축한 후 Flash 크로마토그래피 (hexanes : EtOAc = 7 : 2)로 분리하였다. 먼저 elution 되는 부분에서 Ester (endo) **3** (12.3 g, 79.0 mmol, 68%)을 얻었으며, 나중에 elution 되는 부분에서 Ester (exo) **4** (4.41 g, 28.0 mmol, 24%)를 각각 연황색의 투명한 오일상으로 얻었다[10,11].

Ester (endo) 3. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 6.44 (dd, *J* = 6.0, 1.2 Hz, 1H), 6.23 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 5.17 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 5.03 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 3.65 (s, 3H), 3.13 (quintet, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2.11 (ddd, *J* = 11.6, 9.6, 4.8 Hz, 1H), 1.59 (dd, *J* = 11.2, 3.6 Hz, 1H) ;

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ 172.9, 137.3, 132.8, 79.3, 79.0, 52.0, 42.9, 28.8.

Ester (exo) 4. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 6.40 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.36 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H) 5.20 (s, 1H), 5.08 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.44 (dd, *J* = 9.4, 3.6 Hz, 1H), 2.20-2.15 (m, 1H), 1.57 (dd, *J* = 11.4, 8.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 174.4, 137.3, 134.9, 81.1, 78.2, 52.4, 43.0, 29.3.

endo-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethanol (5) [OH (endo) 5]. 아르곤 분위기하에서 100 mL 둥근바닥 플라스크에 LiAlH₄ (852 mg, 22.0 mmol) 및 무수 THF (50 mL)를 가한 후 교반하였다. 생성된 진회색의 서스펜션을 얼음중탕을 사용하여 냉각한 후, 무수 THF 30 mL에 희석시킨 Ester (endo) **3** (3.46 g, 22.0 mmol)을 천천히 적가하고, 이후 얼음 중탕을 제거하여 상온에서 24시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종결 후 다시 얼음 중탕 하에서 포화 sodium sulfate 수용액을 천천히 적가하여 과량 사용된 LiAlH₄를 제거하였다. 이때, 진회색의 서스펜션 상태의 반응액이 흰색의 slurry 형태로 변하는 것을 확인 할 수 있었다. 이후 반응액을 Celite를 간 필터를 통해 여과한 후 충분한 양의 CH₂Cl₂, 그리고 CH₃CN-EtOAc (1 : 9)로 차례로 세척하였다. 유기 여액을 모두 모아 수분 제거(MgSO₄) 및 여과, 감압 농축한 후 Flash 크로마토그래피(EtOAc : CH₃CN = 7 : 1)로 분리하여 OH (endo) **5** (1.82 g, 14.0 mmol, 63%)를 투명한 오일로 얻었다[11,12]. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 6.40 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 6.30 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 5.04 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 4.95 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 3.58 (dd, *J* = 6.2, 4.4 Hz, 1H), 3.23 (t, *J* = 10.0 Hz, 1H), 2.50-2.42 (m, 1H), 2.01 (ddd, *J* = 11.2, 9.6, 4.8 Hz, 1H), 1.47 (br s, 1H), 0.72 (dd, *J* = 11.4, 4.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ 136.8, 132.4, 79.6, 65.4, 40.8, 28.0.

exo-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethanol (6) [OH (exo) 6]. 화합물 Ester (exo) **4**. 화합물 **4** (1.50 g, 9.70 mmol), LiAlH₄ (350 mg, 9.00 mmol), 그리고 THF (10 + 10 mL)를 사용하여, 앞선 OH (endo) **5** 합성방법과 동일한 조건에서 반응 및 work-up을 수행하고, 최종적으로 Flash 크로마토그래피(EtOAc : CH₃CN = 7 : 1)로 분리하여 OH (exo) **6** (0.65 g, 5.10 mmol, 52%)을 투명한 오일로 얻었다[11,12]. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 6.34 (s, 2H), 4.97 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 3.79 (dd, *J* = 10.4, 4.8 Hz, 1H), 3.63 (t, *J* = 9.0 Hz, 1H), 1.96 (s, 1H), 1.81 (quintet, *J* = 6.1 Hz, 1H), 1.42-1.40 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 136.40, 135.0, 80.2, 78.2, 65.6, 39.8, 28.4.

endo-2-((oxiran-2-ylmethoxy)methyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]

hept-5-ene (8) [Epoxide (endo) 8]. 100 mL 둥근바닥 플라스크에 에피클로로하이드린 **7** (1.20 mL, 15.5 mmol, 3.0 equiv.) 그리고 tetrabutylammonium bromide (TBABr) (90.0 mg, 0.27 mmol)을 차례로 가하고 격렬히 자력교반하였다. 약 5 mL의 THF에 희석한 OH (endo) **5** (630 mg, 5.15 mmol)를 상온에서 천천히 적가 후 상온에서 2시간 격렬히 교반하였다. 이후 반응액을 분액깔대기로 옮기고, 증류수 및 EtOAc 각 50 mL를 가한 후 유기층을 2회 세척하고 포화 NaCl수용액으로 세척하였다. MgSO₄로 수분을 제거하고, 여과, 감압 농축한 후 Flash 크로마토그래피(hexanes : EtOAc = 2.7 : 1)로 분리하여 Epoxide (endo) **8** (367 mg, 2.91 mmol, 57%)을 투명한 오일상으로 합성하였다[13]. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 6.38 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 6.27 (t, J = 5.2 Hz, 1H), 5.01 (s, 1H), 4.93 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 3.71 (ddd, J = 14.0, 11.2, 1.6 Hz, 1H), 3.46-3.26 (m, 2H), 3.12-3.01 (m, 2H), 2.80 (t, J = 4.4 Hz, 1H), 2.59 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 2.53-2.51 (m, 1H), 2.03-1.96 (m, 1H), 0.699 (dd, J = 11.2, 4.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ 136.6, 132.5, 79.8, 78.5, 74.2, 71.9, 51.1, 44.3, 38.1, 28.2.

exo-2-((oxiran-2-ylmethoxy)methyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene (9) [Epoxide (exo) 9]. 화합물 OH (exo) **6** (500 mg, 4.09 mmol), 에피클로로하이드린 **7** (1.0 mL, 12.8 mmol 4.0 equiv.), 50% NaOH 수용액 (1.50 g, 18.8 mmol), tetrabutylammonium bromide (TBABr) (100 mg, 0.31 mmol)을 이용하여 Epoxide (endo) **8** 합성과 동일한 조건으로 반응 및 work-up 하였다. 이후 Flash 크로마토그래피(hexanes : EtOAc = 2.7 : 1)로 분리하여 Epoxide (exo) **9** (420 mg, 2.40 mmol, 60%)을 투명한 오일상으로 합성하였다[13]. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 6.32 (s, 2H), 4.93 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 4.87 (s, 1H), 3.78-3.73 (m, 1H), 3.59-3.51 (m, 1H), 3.48-3.36 (m, 2H), 3.17-3.16 (m, 1H), 2.83-2.80 (m, 1H), 2.64-2.59 (m, 1H), 1.91-1.82 (m, 1H), 1.39 (dd, J = 11.6, 8.4 Hz, 1H), 1.26-1.23 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 136.1, 135.1, 79.6, 78.0, 74.5, 72.1, 51.0, 44.5, 38.2, 28.7.

2.3. 광경화 거동 측정

본 실험에는 경화율(conversion ratio) 및 광경화 속도(curing rate) 등의 측정을 위해 DSC에 광경화 액세서리를 장착하여 Photo-DSC를 제작하여 사용하였다. DSC는 TA Instrument사의 Q-1000 DSC를 사용하였으며, 광원은 증압수는 램프(100W, Intensity: 50 mW/cm²)를 사용하였고, Photocalorimetric accessory (Novacure 2100)를 통해 DSC로 직접 연결하였다. 개시제는 양이온 광경화 개시제인 IRGACURE 250 (Ciba Specialty Chemicals)을 1 wt% 사용하였다. 분석온도는 25°C로 고정하여 사용

하였다.

2.4. 광경화 수축율 분석

본 연구에서는 선형가변 미분변환기(Linear Variable Differential Transformer (LVDT) transducer)와 UV Spot curing 장비를 이용하여 광경화형 재료의 수축율을 측정하였다. 본 연구에 사용된 수축율 측정기는 R&B사(한국)의 Linometer System인 RB308 Linometer™를 사용하였으며, UV-Spot curing 장비는 Ushio사(일본)의 SP-7을 사용하였다(Figure 2(a)). 수축율 측정기는 UV-Spot curing 장비로 광경화를 시키면서 이때 발생하는 수축율을 비접촉식 선형가변 미분변환기를 이용하여 선형변형을 측정함으로써 평가하는 방법으로, 우선 전자기장을 이용하여 거리를 측정할 수 있는 비접촉식 선형변위 센서 위에 일정한 간격을 두고 스테인리스 디스크를 올려놓은 뒤, 스테인리스 디스크 위에 일정한 두께 혹은 일정량의 광경화형 재료를 로딩한 후, 수지 위를 슬라이드 글라스로 덮은 뒤에 고정시키고, 슬라이드 글라스에서 일정 높이에 고정된 UV 광원을 조사시킴과 동시에 센서를 작동시키면서 수지가 경화하면서 수축되는 만큼 스테인리스 디스크가 슬라이드 글라스 방향으로 상승하게 되는데, 센서와 스테인리스 디스크 간격이 멀어지는 간격을 기록하여 수축 정도를 측정하게 된다. 수축율 측정 시 변수로는 로딩 되는 샘플의 두께(로딩되는 수지의 양), 조사되는 광원의 강도(intensity) 및 조사량(dose), 광원과 샘플과의 거리 등이 있으므로, 이 조건을 설정 후에 실험을 진행하였다. 또한 측정되는 수축율의 결과가 선형 변형의 결과이므로 실제 일어나는 부피 수축율을 계산하기 위해서는 다음 식을 이용하였다.

$$A_S (\text{스테인리스 디스크의 면적}) \times t_R (\text{수지의 두께}) \\ = V_R (\text{수지의 총 부피})$$

2.5. 접착강도 측정

접착강도는 접착제로서의 기능을 나타내는 가장 기본적인 물성으로서, 본 연구에서는 UTM기기를 이용하여 lap shear strength를 측정하였다. 물성 측정에 사용된 기기는 Hounsfield사의 H100KS 모델을 사용하였으며, QMat (ver. 5.37) 소프트웨어를 사용하여 측정값을 계산하였다. 피착제로는 광투과성을 고려하여 투명한 폴리 카보네이트를 사용하였으며, 시편은 ASTM D 5868-01 규격에 근거하여 일정한 크기(1 inch × 4 inch × 0.5 mm = 가로 × 세로 × 두께)의 피착제 2개를 1 inch × 1 inch 면적만큼 겹치게 한 후 겹쳐진 면 사이에 접착소재를 도포하여 사용하였다. 각 시편을 UTM에 고정할 때, 시편 양 끝 grip을 1 inch로 하였고, 시편은 0.5 inch/min

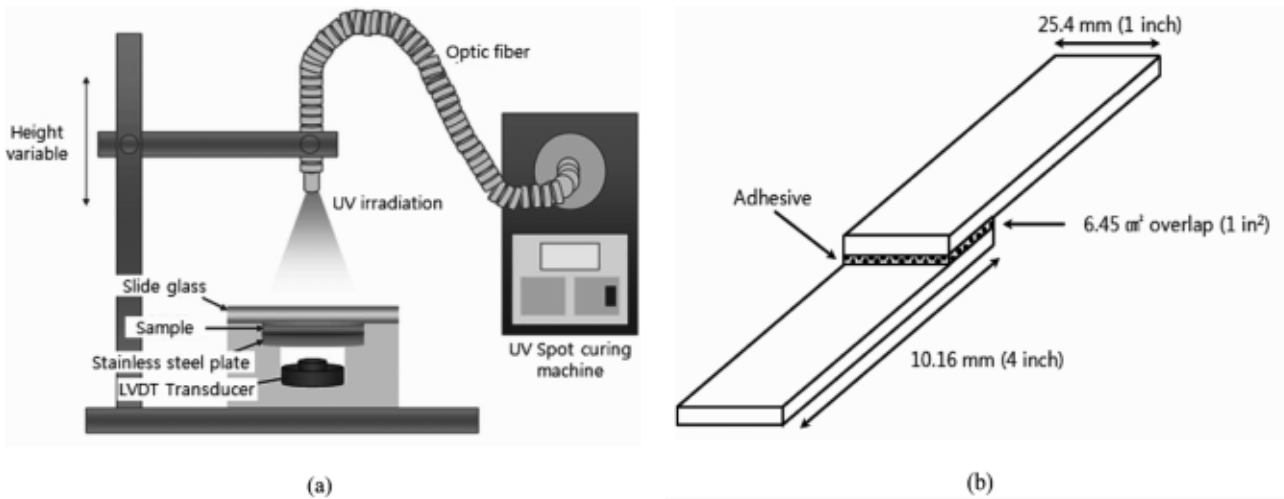


Figure 2. (a) The analytical machine for measurement of shrinkage occurred by photo-curing and (b) specimen on the basis of ASTM D5868-01 regulation.

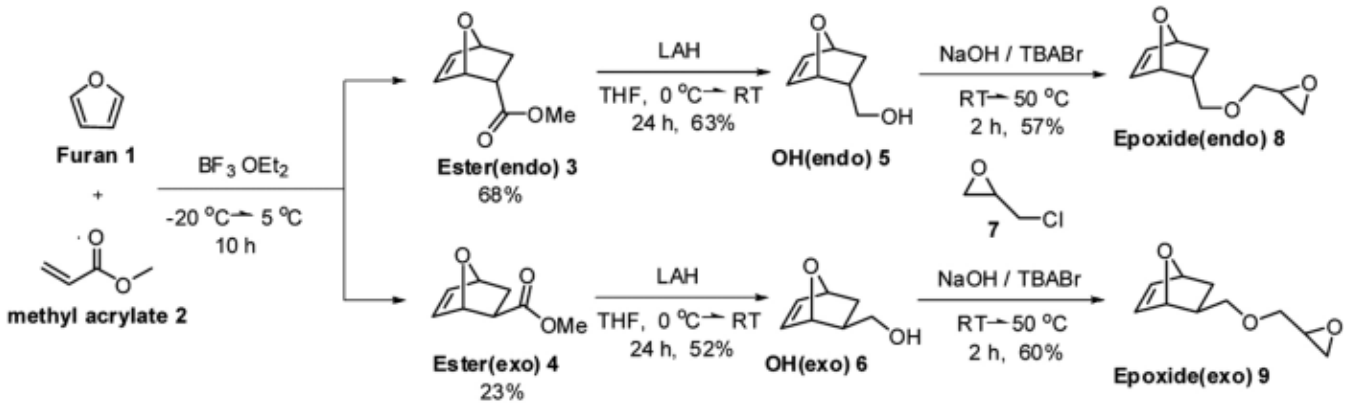


Figure 3. Synthesis of monofunctional epoxide compounds (Epoxide (*exo*) 9 and Epoxide (*endo*) 8) containing 7-oxa-bicyclo [2.2.1]heptene bicyclic skeleton.

속도로 잡아당겨 shear strength를 측정하였다(Figure 2(b)) 접착소재는 20 μL 의 정량을 도포하였으며, 일정한 시간 동안 200 mW/cm^2 의 세기로 UV를 조사하여 경화하였다[14].

3. 결과 및 고찰

3.1. 신규 광경화 단량체 합성

신규 접착소재의 전체 합성경로를 Figure 3에 도시하였다. 서론에 언급한 바와 같이 주요 출발물질로서 대부분의 매스를 차지하고 있는 푸란 1은 탄수화물계 바이오매스 유래 화합물이며, 메틸 아크릴레이트 2 또한 식물유래 바이오디젤의 부산물인 glycerol로부터의 합성공정이 개발된 바 있다[15]. 한편 에피클로로하이드린 7 또한 현재 상업적으로는 석유계에서 얻어지고 있지만, 탄수화물계 바이오매스, 혹은 식물유래 바이오디젤

의 부산물인 glycerol로부터의 합성공정이 연구되는 것으로 알려졌다. 본 연구에서는 먼저 BF_3 etherate 촉매 하에 푸란 1과 methyl acrylate 2를 Diels-Alder 반응시킴으로써 7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptene 이중고리 골격을 합성하였다. 이때 반응조건에 따라 각각 Ester (*endo*) 3와 Ester (*exo*) 4 화합물이 얻어지는데, 본 연구에서는 크로마토그래피법으로 각각을 분리하여 추후 반응을 진행하였다. 뒤에서 언급하겠지만 에폭시화한 접착소재들의 물성은 유사하므로, 추후 상업적인 응용을 위해서는 *endo* 및 *exo* 화합물의 분리가 필요치 않으며, 혼합물로 이용이 가능하리라고 사료된다. 각각의 에스테르를 LiAlH_4 을 사용하여 알코올로 환원하여 OH (*endo*) 5와 OH (*exo*) 6을 합성하고, 이후 phase transfer catalyst (PTC)로 tetrabutylammonium bromide (TBABr)을 사용하여 biphasic system에서 에피클로로하이드린 7과 반응시킴으로써 에폭시 관능기를 가지는 푸란유래 이중고리

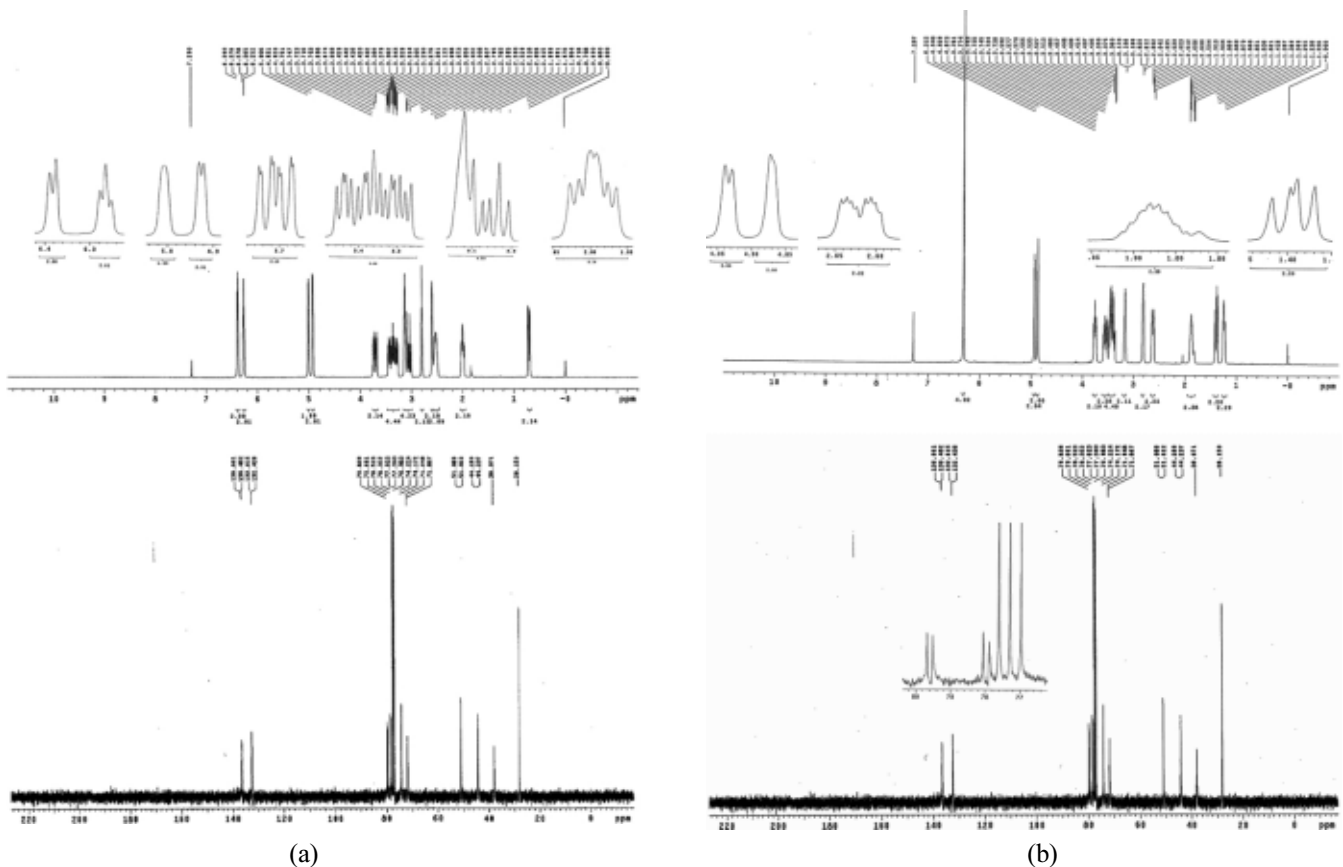


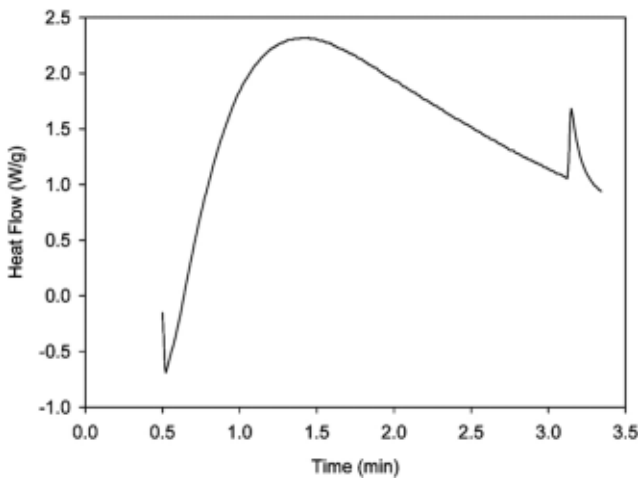
Figure 4. ^1H and ^{13}C NMR spectra of final products : (a) Epoxide (*endo*) **8**, and (b) Epoxide (*exo*) **9**.

화합물 Epoxide (*endo*) **8** 및 Epoxide (*exo*) **9**를 합성할 수 있었다. NMR 스펙트럼을 통해 각 단계별 중간체 및 최종 화합물은 적어도 95% 이상의 높은 순도로서 합성되었으며, 제시된 구조와 일치된다는 사실을 확인하였다. 최종 화합물의 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다.

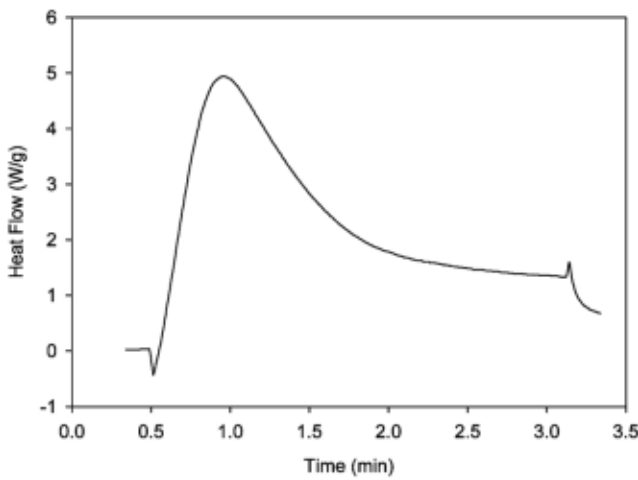
3.2. 광경화 거동 측정

Photo-DSC는 기존의 DSC에 광경화 장치를 장착하고 이 두 기기를 결합하여 반응열을 측정함으로써 광경화 속도(curing rate)와 경화율(conversion ratio)과 같은 광경화 거동을 확인하는 기기로서, 생성되는 피크의 발생 시간과 피크의 소멸 시점까지 시간으로 피크면적을 적분함으로써 경화시간과 경화율을 해석할 수 있다. 본 연구에서 합성한 접착소재는 에폭시 관능기를 통해 양이온 기작으로 경화가 진행되기 때문에 양이온 광경화개시제인 IRGACURE 250을 사용하여 2.5 min 동안 50 mW/cm^2 의 세기로 UV를 조사하여 이 때 발생하는 열량을 시간에 따라 도시하였다. 그 결과 예상했던 것과 같이 Epoxide (*endo*) **8**과 Epoxide (*exo*) **9**의 경우 모두 수초에서 수십초 내에 광경화가 완결되는 라디칼 기작의

접착소재와는 달리 완만한 형태의 곡선을 나타내며, 비교적 천천히 경화가 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 에폭시 관능기를 가지는 화합물의 광경화 기작을 구체적으로 살펴보면, 빛이 조사될 때 우선 광개시제로 사용된 Irgacure 250으로부터 요오드 양이온이 생성되며, 요오드 양이온은 에폭시 관능기의 산소원자 위에 배위하여 에폭시 고리개환을 촉진하게 된다. 에폭시 고리개환을 통해 생성된 히드록시 관능기는 연속적으로 에폭시 고리의 탄소원자를 공격하여 경화가 발생하게 된다. 그러나 라디칼 중간체에 비해 양이온 중간체는 매우 안정하기 때문에 경화반응이 상대적으로 느리게 진행되는 것이다. 또한 경화가 진행됨에 따라 열량의 발생이 줄어들며 결국엔 일정한 값을 유지하게 되는데 이렇게 일정한 값을 유지하게 되는 시간을 경화종결 시점으로 판단할 수 있고, 본 실험에 사용된 Epoxide (*endo*) **8**과 Epoxide (*exo*) **9**의 경우 Photo-DSC 피크는 약 1 min 후에 최대치에 도달하였으나, UV조사가 종결된 2.5 min 후에도 경화가 계속 진행 중인 것으로 확인되었다. 그리고, 화학구조적으로 분자크기가 상대적으로 큰 Epoxide (*endo*) **8**과 Epoxide (*exo*) **9**에 비해 경화가 천천히 진행되는 것을 확인할 수 있었다(Figure 5).



(a)

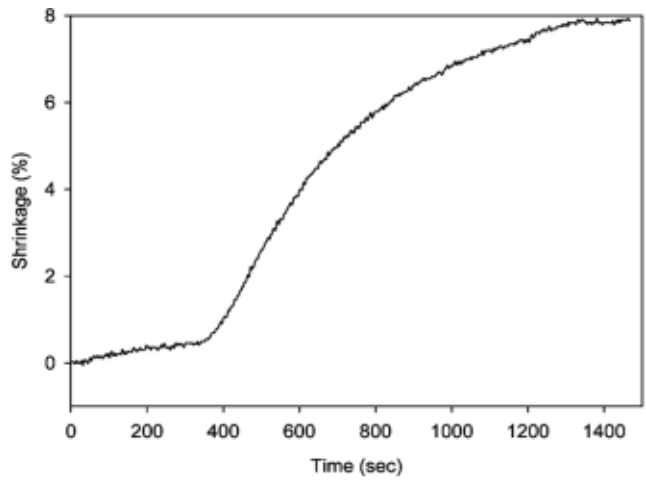


(b)

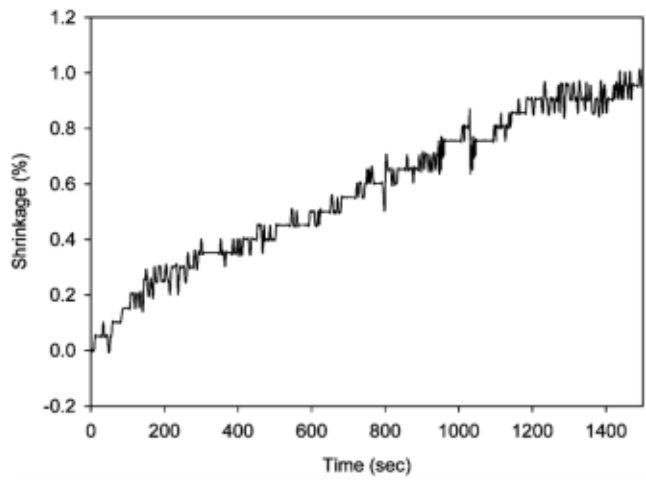
Figure 5. Photo-DSC profiles of (a) Epoxide (*endo*) **8** and (b) Epoxide (*exo*) **9**.

3.3. 광경화 수축율 분석

광경화형 접착소재는 주로 전자재료 분야 등 정밀한 치수안정성을 요구하는 분야에 적용되기 때문에 경화 시 발생하는 수축율은 매우 큰 의미를 갖는 물성치이다. 특히 광경화형 접착소재는 상온에서 빠르게 경화가 진행되는 반면 급격한 경화로 인해 수축현상이 크게 발생하는 문제점을 내재하고 있다. 본 연구에서는 선형가변 미분변환기(Linear Variable Differential Transformer (LVDT) transducer)와 UV Spot curing 장비를 이용하여 신규 접착소재의 광경화 수축율을 측정하였다. 그 결과 전체적으로 일반적인 에폭시계의 수축율과 유사한 값을 가짐을 알 수 있었으나, Epoxide (*exo*) **9**는 8.9%의 경화수축율을 나타내며, Epoxide (*endo*) **8**에 비해 약 11% 이상의 경화수축이 더 일어났음을 확인할 수 있었다. 이는 분자구조 상에서 상대적으로 평편한 모양을 갖는 Epoxide



(a)



(b)

Figure 6. Shrinkage of (a) Epoxide (*endo*) **8** and (b) furfuryl glycidyl ether (FGE).

(*exo*) **9**가 경화 시 분자 간의 간격이 적층이 용이하여 수축율이 증가한 것으로 여겨진다. 한편 재생자원인 푸르푸랄로부터 유래된 furan glycidyl ether (FGE)의 경우, 0.9%의 매우 우수한 경화 수축율을 보였으나, UV 조사 후 전체가 고형화 되지 못하고 표면에서만 경화가 일어난 것으로 관측되어 이에 대한 심화연구가 진행되어야 할 것으로 여겨진다(Figure 6).

3.4. 접착 물성 측정

본 연구에서는 새롭게 합성한 광경화 접착소재인 Epoxide (*endo*) **8**, Epoxide (*exo*) **9**와 방향족 화합물의 특성을 갖는 재생자원 유래 푸란계 에폭시 화합물인 FGE 등 3가지의 광경화 접착소재 화합물을 가지고, 접착강도를 측정하였다. 각 접착소재에 대해 광경화제시제의 양은 0.5, 1, 5, 10 wt%로 달리하여 실험에 사용하였고,

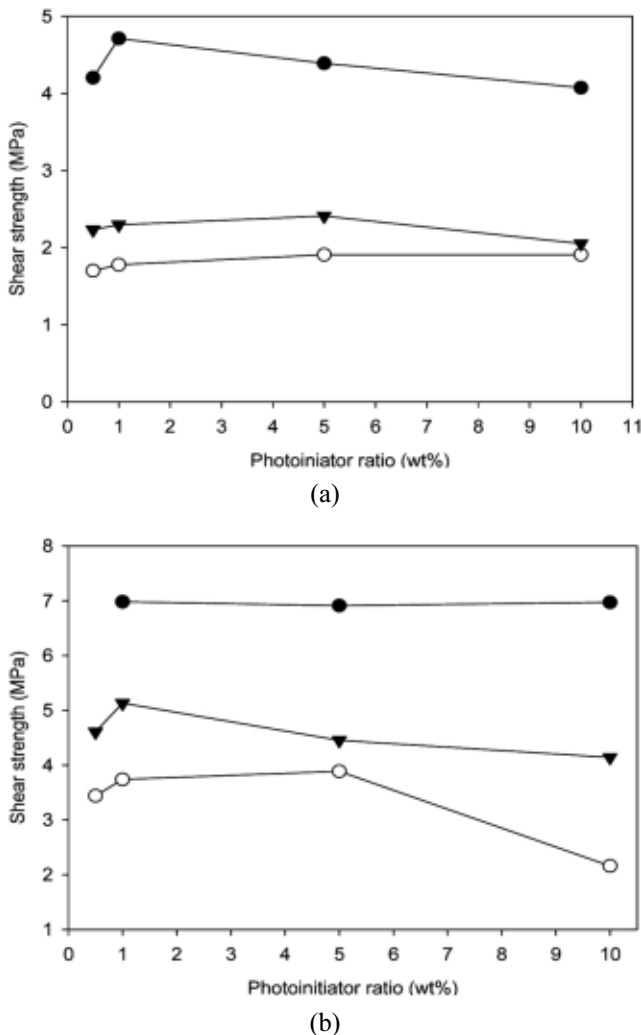


Figure 7. Shear strength according to photoinitiator ratio after UV irradiation for (a) 1 min and (b) 5 min (filled circle : FGE, empty circle : Epoxide (endo) 8, inverted triangle : Epoxide (exo) 9).

UV 조사시간을 1 min과 5 min으로 나누어 경화를 진행하였다. 그 결과, Epoxide (endo) 8, Epoxide (exo) 9, FGE 3가지 화합물 모두 광경화 시간이 1 min에서 5 min으로 증가했을 때, 2배 이상의 접착강도를 나타내었다. 이것은 앞서 측정된 Photo-DSC 결과로부터 1 min 안에 경화가 완결되지 않는다는 사실로부터 이해가 가능하다. 한편, 각 화합물의 접착강도를 비교하면, UV 조사시간에 관계없이 Epoxide (endo) 8 < Epoxide (exo) 9 < FGE 순의 결과를 보이는데, 이것은 방향족 화합물인 FGE가 분자 자체가 견고하고 분자 내 π 결합의 p orbital 간의 상호작용에 의해 분자 간 적층이 용이하여 경화가 보다 효율적으로 이루어진 것으로 여겨지며, 분자구조 상호호간의 적층 형성이 가장 힘든 Epoxide (endo) 8의 경화가 상대적으로 어려웠던 것으로 판단된다. 한편 광

경화 개시제의 양은 모든 화합물에서 UV 조사시간에 상관없이 1 wt%에서 가장 최적화된 결과를 보였다 (Figure 7).

4. 결 론

본 연구에서는 탄소중립형 친환경 소재로서, 신규 푸란계 에폭시 단량체를 설계하고 합성하였으며, 분자 설계에 있어서의 주안점은, 바이오매스로부터 바이오리파이너리 공정을 통해 확보가 가능한 푸란과 메틸 아크릴레이트를 주요 출발물질로 사용하고자 하는 것이다. 신규 접착소재의 합성경로는 푸란과 메틸 아크릴레이트로부터 Diels-Alder 반응을 통해 이중고리 골격을 합성하였다. 이후 에스테르를 환원하여 얻어진 알콜을 bi-phasic system에서 PTC를 사용하여 에피클로로하이드린과 반응시킴으로써 최종 에폭시 관능기를 가지는 푸란계 단량체를 합성하였으며, 구조는 ^1H and ^{13}C NMR으로 확인하였다. 광경화 접착소재로서의 가능성을 알아보기 위해 기본적인 광경화 관련 물성의 측정 및 평가를 수행하였다. 광경화형 단량체로서의 기본적인 성질인 광경화 속도 및 광경화율은 Photo-DSC를 사용하여 확인하였고, 선형가변 미분변환기와 UV Spot curing 장비를 이용하여 화합물의 경화 수축율을 측정하였다. 또한 lab shear test를 통해 접착강도를 측정하여 접착소재로서의 응용가능성을 확인하였다. 향후 관능기의 위치, 말단기의 화학구조, Flexibility, 중합도, 분자량분산도, 고리개환반응 특성 등의 변화를 통해 미세물성을 제어하고, 다양한 특성의 신규 접착소재의 라이브러리를 구성함으로써, 시장의 수요상황과 향후 전망에 부합하는 다양한 접착제의 개발에 응용하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 소재원천기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, *Chem. Rev.*, **107**, 2411 (2007).
2. J. N. Chheda, G. W. Huber, and J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7164 (2007).
3. D. E. Packham, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 248 (2009).
4. Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, and J. A. Dumesic, *Science*, **312**, 1933 (2006).

5. H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, and Z. C. Zhang, *Science*, **316**, 1597 (2007).
6. Y. R. Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, and J. A. Dumesic, *Nature*, **447**, 982 (2007).
7. A. Gandini and M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1203 (1997).
8. A. Gandini and M. N. Belgacem, *J. Polym. Environ.*, **10**, 105 (2002).
9. T. Ishimatsu, U. S. Patent, 6,827,880 (2004).
10. H. Kotsuki, K. Asao, and H. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3339 (1984).
11. W. H. Heath, F. Palmieri, J. R. Adams, B. K. Long, J. Chute, T. W. Holcombe, S. Zieren, M. J. Truitt, J. L. White, and C. G. Willson, *Macromolecules*, **41**, 719 (2008).
12. J. Das, T. Vu, D. N. Harris, and M. L. Ogletree, *J. Med. Chem.*, **31**, 930 (1988).
13. K. Okamoto, R. Akiyama, and S. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **69**, 2871 (2004).
14. A. B. de Morais, A. B. Pereira, J. P. Teixeira, and N. C. Cavaleiro, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 679 (2007).
15. E. Arceo, P. Marsden, R. G. Bergman, and J. A. Ellman, *Chem. Commun.*, 3357 (2009).