

환경친화적 점·접착제

이 명 천 · 박 명 철 · 서 인 선

1. 서 론

오늘날 화학 물질로 인해 발생하는 환경 문제는 다양하고 또한 매우 심각한 실정이며, 이러한 환경 문제를 해결하기 위한 방안으로 환경 문제를 일으킬 수 있는 요인들에 대한 규제가 강화되고 있는 것이 세계적인 추세이다. 화학 물질로 인해 발생할 수 있는 대표적인 환경 문제로는 VOC(휘발성 유기 화합물), 다이옥신 및 환경 호르몬 등을 들 수 있다.¹

접착제 또한 화학 물질로서 제조 과정에서 사용되는 유기 용제 및 물성을 향상시키기 위해 첨가되는 다양한 첨가제들로 인해 이러한 환경 문제를 일으킬 수 있다. 이를 해결할 수 있는 방안으로 용제를 사용하지 않는 무용제형 접착제, 가스제를 사용하지 않는 무가스제형 접착제 개발이 활발히 진행되고 있다. 무용제형 접착제로 대표적인 것이 용제 대신 분산매로 물을 사용하는 수계 접착제, 수용성 접착제, 핫멜트, 광경화형 접착제를 들 수 있다.¹

현재 세계적으로 사용되고 있는 접착제 소재를 보면 54%가 수계이며, 핫멜트가 15%를 차지하고 있

어 환경 대응형 접착제의 사용이 이미 많은 부분을 차지하고 있음을 볼 수 있다(그림 1).

본 글에서는 대표적인 무용제형 접착제인 수계 및 광경화형 접착제, 핫멜트 접착제에 대해 언급하고자 한다.

2. 수계 접착제

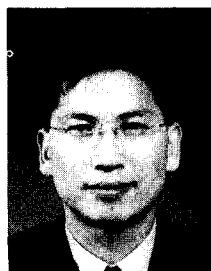
(Water Based Pressure-Sensitive Adhesives)

2.1 수계 접착제의 분류²

수계 접착제는 일반적으로 물을 분산매로 하는 불



이명천
 1983 서울대 화학공학과
 1985 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
 1991 Purdue University 화학공학과 (공학박사)
 1991~ Virginia Polytech
 1992 (Post Doc.)
 1998 Cornell University 연구 교수
 1992~ 동국대 화학공학과 부교수
 현재



박명철
 1993 동국대 화학공학과
 1992~ (주)동성 기술연구소 연구원
 1996 동국대 화학공학과 공학석사
 1998 동국대 화학공학과 박사과정
 1998~ 동국대 화학공학과 박사과정
 현재



서인선
 1991 동국대 화학공학과
 1994 동국대 화학공학과(공학석사)
 1994~ KIST 환경·CFC 연구부 위촉
 1997 연구원
 1997~ 동국대 화학공학과 박사과정
 현재

Environment-friendly Adhesives

동국대학교 화학공학과(Myung Cheon Lee, Myung Cheol Park, and In Seon Seo, Department of Chemical Engineering, Dongguk University, 3-26 Pil-Dong, Choong-Gu, Seoul 100-715, Korea)

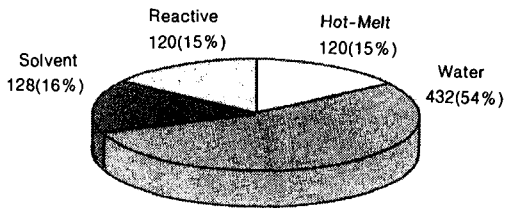


그림 1. 세계 접착제 소재별 구성비(1996년 기준, 단위: 만MTA).

균일 타입, 물에 균일하게 용해하고 있는 타입, 알코올을 용매로 하고 물로 희석 가능한 타입 등으로 분류할 수 있으며, 다시 수분산 불균일 타입을 중합 방법에 따라 분류하면 유화 중합 타입, 현탁 중합 타입 및 강제 유화 타입 등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 우리가 흔히 에멀전형 접착제라고 하는 것은 유화 중합 타입의 접착제를 의미하며 대부분의 수계 접착제가 이 타입에 속한다. 그러므로 여기에서는 에멀전형 접착제에 관해서만 설명하기로 한다.

에멀전형 접착제는 그 주성분에 따라 아크릴계, 고무계 및 에틸렌비닐아세테이트계로 나뉜다. 합성 고무계 (SBR, NBR)는 주로 접착 테이프 분야에서 고무의 특성을 살려 일부에서 사용되고 있지만, 에멀전의 기계 안정성에 문제가 있으며, 에틸렌비닐아세테이트계(EVA계)는 접착제 용도로 사용되고 있는 타입과 비교해서 에틸렌 성분을 늘리거나 낮은 T_g 의 아크릴 성분을 공중합시켜 접착성을 부여한 것이지만, 아직 아크릴계에 비해서 특색을 살린 용도가 적은 것이 현실이다.

천연 고무는 원래 라텍스 상태에서 얻어지는 수분산계 고분자이다. 이 라텍스 상태에 접착 부여 수지(tackifier) 등의 첨가제를 첨가하여 접착성을 부여해서 사용 가능하다면 경제적으로도 우수한 접착제가 되겠지만 두 가지 기술적인 문제가 있다.

하나는 라텍스의 기계 안정성이 부족하다는 것이다. 보통 암모니아수의 첨가에 의해서 안정화를 꾀하고 있지만, 이것에는 한계가 있다. 또 하나는 라텍스 상태에서의 천연 고무는 분자량이 높다는 것으로 그대로 사용 가능한 용도가 제한되고 있다. 천연 고무계 용제형 접착제는 고형화된 천연 고무를 소연 공정에서 분자량을 작게 하여 배합되고 있지만, 라텍스에 대해서는 해중합 기술로 분자량을 줄일 필요가 있다. 따라서 천연 고무의 재박리성을 살린 분야에서 이용되는 것에 머무르고 있다.

반면에, 아크릴계 에멀전은 일반적으로 ① 광범

위의 접착성 ② 점착성 ③ 내후성 ④ 저온 특성 ⑤ 가교 기능이라는 특성과 에멀전이라는 형태 때문에 ① 다른 고분자 에멀전과 상용성이 좋고, ② 높은 고형분 함량화 ③ 폭넓은 점도로 조정, ④ 작업성이 우수하다는 특징을 갖고 있기 때문에 수계 접착제의 대표주자로서 광범위한 범위에서 사용되고 있고 계속 증가 추세에 있다.

2.2 수계 아크릴계 에멀전 접착제²

아크릴계 접착제는 상압 중합으로, 합성 고무와 에틸렌비닐아세테이트계 접착제는 고압 중합으로 제조되고 있다. 중합 방법에는 일시 투입법, 단량체 첨가법, 에멀전 첨가법 및 seed 중합법 등이 있다. 고압 중합에서는 일시 중합법이 사용되고 있으나, 아크릴계 에멀전에서는 반응열의 제어를 용이하게 하기 위해 일시 투입법이 아닌 단량체 첨가법, 에멀전 첨가법 및 seed 중합법을 사용하고 있다. 중합 방법의 선택은 단량체의 종류에 따라서 변하지만, 필요로 하는 에멀전의 평균 입자 크기, 입자 크기 분포, 입자 구조를 고려해서 선택한다.

아크릴계 접착제에 사용되는 단량체들은 불포화 이중 결합을 적어도 하나 이상 포함하고 있으며 많이 쓰이는 단량체는 표 1에 정리하였다.

주로 사용되는 단량체인 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 부틸아크릴레이트는 유리 전이 온도(T_g)가 측정 온도보다 20 °C 이상 낮은 soft monomer로서 접착성을 부여하기 위해서 반드시 필요한 단량체들이다. 합성 고무계의 경우는 부타디엔, 에틸렌비닐아세테이트계의 경우는 에틸렌이 이것에 해당한다.

2.3 수계 에멀전형 접착제의 기술 동향^{2,3}

용제형 접착제와 비교할 때 에멀전형은 고분자 성분이 거의 같은 경우에도, 접착력·용집력·전단력·내열성 등 접착 성능이 약간씩 뒤떨어지는 경우가 많다. 그 원인의 하나는 접착제 피막의 형성 방식이 크게 다른 것인데 용제형은 용매(유기 용제)의 증발에 따라서 균일한 용액에서 연속한 피막이 형성되는 것에 비해, 에멀전형은 에멀전 입자라는 비연속체에서 용매(물)의 건조에 의해서 피막이 형성된다.

또 하나는 에멀전형은 제조시에 계면 활성제나 소포제, 점도 조정제라는 접착 성능에 도움이 되지 않는 저분자량 성분을 함유한다. 이들 현상은 피막의 형성 방법과 형성 과정에 따라서 다소 차이가 나지만, 용제형과 비교하는 경우 내습·내수성이 떨어진다는 것이 에멀전형의 큰 문제점이 되고 있다.

내수성 문제는 두 가지 측면이 있다. 즉 내수 접

표 1. 아크릴계 접착제에 사용되는 단량체

	단량체	T_g	특징
주단량체	에틸아크릴레이트(EA)	$CH_2=CHCOOC_2H_5$	-22 °C 냄새가 강함
	부틸아크릴레이트(BA)	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	-55 °C tackiness 大
	2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA)	$CH_2=CHCOOCH_2C(C_2H_5)HC_4H_9$	-70 °C tackiness 大
공단량체	초산비닐(VAc)	$CH_2=CHOCOCH_3$	32 °C 저가, 응집력
	아크릴니트릴(AN)	$CH_2=CHCN$	97 °C 응집력, 독성유
	아크릴아마이드(AM)	$CH_2=CH \cdot CONH_2$	165 °C 응집력
	스티렌(St)	$CH_2=CHC_6H_5$	80 °C 응집력
	메틸메타크릴레이트(MMA)	$CH_2C(CH_3)COOCH_3$	105 °C 응집력, tackiness 제어
	메틸아크릴레이트(MA)	$CH_2=CHCOOCH_3$	8 °C 친수성
관능기	메타크릴산(MAA)	$CH_2=C(CH_3)COOH$	228 °C 접착력
	아크릴산(AA)	$CH_2CHCOOH$	106 °C 접착력
	이타콘산(IA)	$H_2C=C-COOH$ CH_2COOH	55 °C 가교화기점
	히드록시에틸메타크릴레이트(HEMA)	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OH$	86 °C 가교화기점
	히드록시프로필메타크릴레이트(HPMA)	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(OH)CH_3$	76 °C NCO 반응이 늦다
함유	디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DM)	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	13 °C 유화제
단량체	아크릴아마이드(AM)	$CH_2=CHCONH_2$	165 °C 응집력
	메티롤아크릴아마이드(N-MAN)	$CH_2=CHCONHCH_2OH$	자기가교성
	글리시딜메타크릴레이트(GMA)	$H_2C=C(CH_3)COOCH_2-CH-CH_2$ O	가교화기점
	무수 말레산	$\begin{matrix} CH=CH \\ \quad \\ O=C \quad C=O \\ \diagdown \quad / \\ \quad O \end{matrix}$	밀착성 가교화지점

착력(피착체에 붙인 후, 수중이나 고습하에 방치하는 경우의 접착력 저하)과 내수 백화(같은 조건하에서 접착제 피막이 하얗고 불투명해지는 것)이다. 그 원인은 앞에서 언급한 두 가지이지만 각각에 대한 다음과 같은 개선 방법이 검토되고 있다.

- (1) 계면 활성제의 종류 선정과 양의 감소
- (2) 반응형 계면 활성제
- (3) 고분자 유화제, 올리고머형 유화제로의 치환
- (4) 에멀전의 미립자화
- (5) 가교성 에멀전

용제형과 동일 수준의 내수성을 얻는 것은 곤란하지만, 실용상 사용 가능한 수준을 설정하는 것에 의해서, 용제형을 대체할 수 있는 방법을 찾는 것이 현실적이다.

종이 기재의 접착 제품은 종이 자신이 내수성에 한계가 있기 때문에, 수계 접착제로 충분히 대응 가

능하여 수계가 주로 사용되고 있다. 필름 기재의 접착 제품에 대해서는 용제형이 주류이지만, 상기의 개선책을 채택한 것이 사용되기 시작하고 있다.

수계 접착제의 고형분을 높이는 것은 건조에 사용하는 에너지 절감만이 아니라, 수송 에너지의 절약에도 기여하고 있다. 저점도를 구현하면서 고 고형분화하는 방법은 에멀전 입자의 크기 분포를 넓게 하는 기술이 있다. BASF Co. 에서는 최근 점도를 400-1,000 cps로 유지하면서 고형분 함량을 65% 이상으로 한 기술을 개발하였다고 보고하고 있다. 또 환경 부하 물질이나 환경 호르몬이라는 화학 물질을 사용하지 않거나, 사용량을 감소시킬 목적에도, 수계화는 유효한 수단의 하나이다.

3. 수용성 점착제 (Water-Soluble Pressure Sensitive Adhesives)

3.1 수용성 점착제의 분류⁴

수용성 점착제는 보통의 물에 용해되는 중성 수용형과 알칼리 수용액에 용해되는 알칼리 가용형, 그리고 물을 흡수하여 팽윤하지만 거의 용해되지 않는 수팽윤형으로 분류될 수 있다. 정확한 의미에서 볼 때 알칼리 가용형과 수팽윤형은 수용성이라 할 수 없지만 실제 용용에 있어서는 이들도 수용성 점착제로서 취급하고 있다.

3.1.1 중성 가용형

기초 고분자를 형성하는 친수성 고분자는 그 대부분이 T_g 가 높아서 단독으로는 점착제를 만들 수 없기 때문에, 이 친수성 고분자에 수용성의 액상 가소제를 첨가해서 tack을 발현시키고 약간의 가교를 주어서 응집력을 향상시키는 방법이 일반적이다.

기초 고분자를 형성하는 단량체로서는 표 2에서 정리한 것처럼 카르복실기, 아민기, 술폰산기, 수산

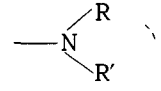
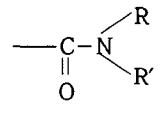
기 등의 친수성기를 함유하는 불포화 단량체와 아크릴산알킬에스테르, 초산비닐 등의 공중합성 불포화 단량체 등이 사용된다.

특히, 카르복실기 함유 불포화 단량체를 사용한 특허 예가 많으며, 수용성을 향상시키기 위해 알칼리 금속, 아민, 암모니아 등으로 부분 중화시키고, 수용성 가소제를 첨가하는 방법이 쓰이고 있다.

수용성 가소제로서는 폴리에테르폴리올, 다가알코올, 알카놀아민, 폴리비닐에테르, 비이온계 계면활성제 등이 사용된다. 그러나, 이들의 문제점으로써 가소제를 다량으로 첨가하는 것에 의한 응집력 부족이나 가소제의 bleeding에 의한 제품 트러블의 발생 등이 있다. 이들에 관해서 다양한 개량 방법이 제안되고 있다. 즉, 가소제와의 친화성을 향상시켜 상용성을 높이는 동시에 가소제 첨가량을 줄이기 위해서 에테르기를 갖는 아크릴산에스테르를 공중합시키는 방법, 계면활성제를 첨가해서 고분자와 가소제와의 상용성을 향상시키는 방법 등이 제안되고 있다.

또, 폴리에테르폴리올 등에 불포화 카르본산을 부

표 2. 수용성 점착제에 사용되는 친수성 단량체

친수성기	단량체	단량체
-COOH 카르복실기	$H_2C=CHCOOH$ 아크릴산	$H_2C=CHCOOH$ CH_2COOH 이타콘산
-OH 수산기	$H_2C=CHCOOC_2H_4OH$ 2-히드록시에틸아크릴레이트	$CH_2=CCO-(CH_2CH_2O)_n-H$ CH_3 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트
 아미노기 또는 4급화물	$H_2C=CCOOC_2H_4N(CH_3)_2$ CH_3 디메틸아미노에틸메타크릴레이트	$H_2C=CCOOC_2H_4N(CH_3)^+Cl^-$ CH_3 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 4급염
 아미드기	$H_2C=CHCONH_2$ 아크릴아미드	$H_2C=CHCON(CH_3)_2$ 디메틸아크릴레이트
-OR 알콕시기	$H_2C=CHCOOC_2H_4OCH_3$ 2-메톡시에틸아크릴레이트	$H_2C=CCOOC_2H_4OC_2H_5$ CH_3 2-에톡시에틸메타크릴레이트
기타	$H_2C=CHN-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ N-비닐피롤리돈	$H_2C=CHCO-N$ (with a box around N) 아크릴로일모르포린

가 중합한 고분자를 혼합하는 방법이나 불포화 단량체와 폴리에테르폴리올 또는 다가알코올을 다른 배합비에서 중합해서 얻은 고분자를 혼합해서 bleeding을 막는 방법 등도 제안되고 있다. 기타, 가스제를 사용하지 않기 위해 T_g 가 낮은 아크릴산의 카프로락톤 부가물을 주체로한 것, 아크릴산알콕시에틸과 스티렌술폰산염의 공중합체 등, 아크릴계 고분자 단독으로도 점착체를 얻는 설계도 제안되고 있다.

아크릴계 이외의 특허로서는 폴리비닐피롤리돈을 주체로 하는 방법, 폴리에틸렌이민과 전분계 수용성 고분자를 사용하는 방법, 알킬비닐에테르와 말레산 무수물의 공중합체를 사용하는 방법, N-비닐아세토아미드 공중합체를 사용하는 방법 등이 제안되고 있다.

3.1.2 알칼리 가용형

용도에 따라 중성 수에서는 용해되지 않고 알칼리 수용액에서만 용해될 필요가 있을 수 있다는 관점에서 설계된 것이 알칼리 가용형 점착제이며, 특허도 출원되고 있다. 설계는 중성 수용형과 같다. 카르복실기 함유 불포화 단량체를 많이 공중합한 것이 대부분으로, 수용성 가스제를 첨가하는 경우도 있다. 단지, 알칼리 금속 등에 의한 중화를 하지 않기 때문에 tack의 발현이 비교적 용이해서, 수용성 가스제의 사용을 줄이거나 사용하지 않는 것이 가능하기 때문에 점착 물성면에서 유리하다.

용해 메카니즘으로서는, 알칼리 수용액 중의 알칼리 금속과 고분자 중의 카르복실기가 염을 형성하는 것에 의해 용해가 쉬워지는 것으로 생각되며, 앞에서 언급한 중성 수용형과 마찬가지로다. 또, 공중합에 사용된 메타크릴산알킬에스테르에 있어서는, 알킬기의 탄소수가 적은 것이 가수 분해되기 쉽다라는 점도 있다.

알칼리 가용형 점착제가 사용된 예로써는 제지 재생 공정에서의 용해 처리액이 알칼리 수용액인 경우의 테이프, 라벨이나 도금액 침청후의 박리 단계에서 발생한 점착제의 오염을 알칼리 수용액으로 세정하는 시스템에 대응한 마스킹 테이프 등을 들 수 있다.

3.1.3 수팽윤형

이 타입은 물과 접촉하는 것에 의해 물을 흡수하여 팽윤하도록 설계되었다. 친수성 고분자의 가교도를 높여 겔 분율을 일정한 수준까지 높여, 유한하게 팽윤하지만 용해되지 않는 방법이 제안되고 있다. 물을 흡수하는 것에 의해 계면에서의 점착력이 저하

하고, 용이하게 박리가 가능, 높은 가교도 때문에 응집 파괴에 의한 피착체 오염이 매우 적다. 또, 오염이 남아도 물로 세정 가능하다. 주요 용도로서 피착체 오염이 가능한한 작을 필요가 있는 반도체 관련 보호 테이프 등이 있다.

3.2 수용성 점착제의 기술 동향²⁴

중성 수용형 점착제에 관해서는 카르복실기를 중화시킨 고분자를 사용하는 것이 일반적이라는 것은 앞에서 언급했다. 그러나, 양호한 수용성을 얻기 위해서는 상당한 양의 카르복실기를 도입하고, 알칼리 금속 등에 의해 중화도를 높일 필요가 있다. 이와 같은 설계상의 이유가 점착 성능의 면에서는 불리하게 작용한다. 그 중의 하나는 내수성, 내습성이 약해 점착력, tack이 습도에 크게 의존한다는 것이다. 잘 알려져 있듯이 아크릴계 점착제에 있어서 흡수하고 있는 수분이 tack에 큰 영향을 주기 때문에 습도에 따라 점착 성능이 크게 좌우된다. 특히, 수용성 점착제에 있어서는 그 현상이 뚜렷하다.

또 하나로는 내열 보지력, 즉 고온에서의 응집력을 들 수 있다. 제지용 splicing 양면 테이프에서는 고온 조건하에서 종이의 연결부에 전단력이 가해지기 때문에 그것을 견딜 수 있는 충분한 응집력이 필요하다. 그러나, tack을 향상시키기 위해 첨가되는 수용성 가스제로 인해 응집력이 저하되는 경향이 있다. 이 문제는 가교를 통해 해결 가능하지만 수용성을 저하시키지 않는 범위에서 이루어져야 한다.

이상 언급한 것 같은 점에서 비수용 타입 아크릴 점착제에 비해서 불리하며, 본질적으로 동등의 성능을 발현하는 것은 대단히 어렵다고 알려져 있다.

알칼리 가용형에 있어서는 중성 수용형 정도의 친수성이 필요하지 않기 때문에 성능적으로는 유리하지만, 비수용형에 비하면 불리한 점이 많다. 마분지의 리사이클을 위해 사용되는 크라프트 테이프에서는 초기 점착성, 저온 봉합성 등이 뒤떨어진다.

점착지를 그대로 종이 회수로 돌리는 것이 가능하기 위해서는 점착제가 물에 재분산 되거나 물에 용해될 필요가 있다. 또 유리병 등의 재 회수 목적을 위해서는 병 세정 공정의 알칼리성으로 병으로부터 용이하게 박리하는 것이 필요하다. 이형지를 사용하지 않는 점착 라벨은 그만큼 종이 자원의 절약이 되지만, 테이프 형태로 가공하는 mono web label이라 불리는 것이나, 이형지를 필요로 하지 않는 delayed tack과 같은 것도 제품화되고 있다.

4. 초산 비닐 수지 에멀전 접착제⁵

대표적인 수계 접착제의 하나인 초산 비닐 수지에 멀전계 접착제는 초산 비닐 수지 에멀전 단독으로는 최저 막 형성 온도 (MFT, °C)가 높기 때문에 대부분의 경우, 휘발성을 갖는 가소제, 막 형성 보조제 등을 첨가하고 있다. 그러나, 가소제로서 많이 사용되고 있는 프탈산에스테르류가 환경에 나쁜 영향을 준다는 지적에 따라 안전성이 높은 가소제의 개발 또는 가소제를 첨가하지 않고 최저 막 형성 온도를 낮출 수 있는 기술의 개발이 검토되고 있다.

초산 비닐 수지 에멀전의 최저 막 형성 온도를 낮추는 방법으로는 앞에서 언급한 가소제, 막 형성 보조제의 첨가 외에 초산 비닐 단량체에 단일중합체 자체의 유리전이온도가 비교적 낮은 soft monomer를 공중합시키는 방법, 폴리비닐알코올 등의 보호 콜로이드를 다량 첨가하는 방법, 및 특정 유기산을 첨가하는 방법 등이 오래전부터 알려져 왔다. 그러나 이들 방법으로는 접착 성능, 작업 성능 면에서 만족할 만한 것을 얻을 수 없고 저온 보지력(저온 접착 강도/상태 접착 강도)이 나쁘다. 저온 접착 강도는 저온 하에서 접착시킨 후 측정된 접착 강도로 강도가 낮은 것은 겨울철 사용에 적당하지 못하다.

이를 해결하기 위해 새롭게 개발된 중합 기술은 seed 중합법을 응용한 것으로, 에멀전 입자의 모폴로지를 제어하는 것에 의해 가소제나 막 형성 보조제를 함유하지 않고도 양호한 접착 성능, 작업 성능 및 저온 보지력을 갖는 접착제 생산을 가능하게 하고 있어 보다 안전성이 좋은 환경 대응형 접착제로서의 기대가 크다.

5. 핫멜트 접착제

핫멜트 접착제는 60년대에 DuPont이 EVA를 최초로 개발함에 따라 공정 자동화를 통한 높은 생산성과 환경친화적 특징, 광범위한 적용가능성, 재접착 가능성 등의 장점으로 기존의 용제형 접착제에 비해 높은 성장률을 보이고 있다. 반면, 내열성과 내한성의 양립이 어렵고 접착강도가 비교적 낮으며, 핫멜트 접착제 용도와 특성에 적당한 applicator를 필요로 하는 단점이 있어 applicator에 대한 기술개발과 내열·내한성 극복을 위한 품질개선 노력이 함께 요

구되고 있다.

핫멜트 접착제는 시장규모는 작지만 착실히 시장을 확대시켜 오고 있다. 최근 상자포장의 자동화에 따른 인건비 절감, 작업속도 향상, 무용제 등의 이점으로 기존 접착제의 수요대체는 물론 자동차, 가구, 제분용의 수요도 급속히 확대될 것으로 보인다. 이 접착제는 제조단계 및 사용단계에서부터 100%의 고형분이고 순간적으로 고화하기 때문에 가장 환경 부하가 적은 접착제이나 접착된 제품의 리사이클성이 문제시될 수 있다.⁶

5.1 핫멜트 접착제의 종류

5.1.1 EVA계(에틸렌 비닐아세테이트 혼성중합체)

에틸렌과 아세트산비닐과의 혼성중합체를 베이스로 한 핫멜트 접착제이다. 이 계통의 것은 첨가제와의 상용성이 좋기 때문에 용도에 따른 배합이 가능하며, 접착강도나 내열성을 특히 필요로 하지 않는 여러 방면의 용도에 사용되고 있다. 일반적인 배합 조성은 표 3과 같다. 또한, 아세트산비닐 함량이 큰 EVA는 고무로서 성질을 나타내며, 금속과의 접착성이 좋다. 또, EVA의 멜트 인덱스가 작은 것일수록(고점성도 타입), 고온 접착강도, 저온 접착강도가 함께 개선된다. 용도로서는 포장, 제분, 카펫의 배접, 가구의 테두리 붙이기, 목공 등이 사용된다.

5.1.2 폴리아미드계 핫멜트 접착제

다이아민과 디아민과의 중축합 반응으로 만들어진 폴리아미드를 베이스로 한 핫멜트 접착제이다. 유연성, 가요성이 있으며, 아미드 결합이 수소결합을 형성하기 쉽고, 은, 동 알루미늄, 목재, 세라믹스, 종이, 각종 플라스틱(페놀 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌) 등 여러 가지 재질의 피착체와 잘 접착한다. 나일론 11, 나일론 12, 혼성중합 나일론은 흡수성, 녹는점이 낮고, 예폭시 수지를 배합한 것은 금속 구조용 접착제로서 항공기의 샌드위치 구조, 제관용에 사용된다. 또한, 폴리아미드가 가진 전기절연성, 내식성을 살려 전기, 전자부품의 접착이나 자동차의 전장(電將)부품이나 천장 등에 사용되고 있다.

표 3. 배합 조성

조성	종류
폴리머 접착부여제 왁스	EVA, 폴리아미드, 폴리에스테르, TPE 로진, 로진유도체, 피넨계 수지, 석유수지 파라핀왁스, 저분자량 폴리에틸렌 왁스 마이크로 크리스탈린 왁스

5.1.3 폴리에스테르계 핫멜트 접착제

테레프탈산과 에틸렌글리콜 또는 테트라메틸렌글리콜과의 조합에, 다시 삼성분으로서 이소프탈산, 세바스산, 도데칸산, 폴리테트라메틸렌테트라글리콜 등과 혼성 중합시킨 폴리에스테르는 탄성화, 연질화 하는 것에 따라서 접착 성능이 향상한다.

EVA계, 폴리아미드계와 비교하면 내열성, 내한성, 내히트 쇼크성, 열안정성, 전기적 특성, 내약품성 등이 뛰어난 전기 부품, 자동차 부품의 조립이나 제화(製靴)에 사용된다.

5.1.4 아크릴계 핫멜트 접착제

아크릴산과 에스테르 및 각종 단량체의 공중합 수지를 주체로 한 접착제이다. 아크릴 수지는 강력한 접착이 가능하지만 취성(脆性)이라는 결점이 있다. 향후 다른 수지와 편성되어 용도가 확대될 것으로 기대되는 접착제이다. 현재로서는 미국 등에서 에틸렌과 아크릴산에틸의 공중합 수지를 이용한 것이 나일론, 폴리프로필렌 필름의 접착, 극성이 다른 포장 필름의 적층(積層)에 널리 사용되고 있다. 그리고 아크릴계 핫멜트 접착제는 가격이 비싸지만 접착성이 우수하여 시장이 확대될 가능성이 크다.

5.1.5 폴리우레탄계 핫멜트 접착제

대부분의 핫멜트 접착제는 열가소성 수지를 사용한다. 그래서 구조용이나 높은 내열도(150℃ 이상)를 요구하는 분야에서는 사용의 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 개발된 것이 열경화성 형태의 핫멜트 접착제이고 그 중 폴리우레탄 수지가 상품화되어 있다. 폴리우레탄계 핫멜트 접착제는 고가제품으로 주로 적용되는 분야로는 내열성, 내구성, 유연성 등이 요구되는 자동차 부품 부착, 고급가교, 패넬작업, 고급서적 제본 등이지만 그 용도는 점차 확산되어 가고 있는 추세이다.

5.2 핫멜트 접착제의 특징·용도

핫멜트 접착제의 특징 및 용도와 장·단점을 각각 표 4와 표 5에 나타내었다.

6. 광경화용 접착제

광경화용 접착제는 약 30여 년 전부터 공업적 용도로 활용되어져 왔으며 광경화의 특성상 속경화성이나 패턴화 등의 장점을 살려 전자, 통신, 광학, 의료 등 다방면의 분야에 광범위하게 이용되고 있다. 그 밖에도 에너지 이용 효율이 높고 저공해 공정이

표 4. 핫멜트 접착제의 특징·용도

종 류	특 징	용 도
EVA계	<ul style="list-style-type: none"> · 혼성 중합비를 광범위하게 바꿀 수 있으므로 여러 가지 피착제와 접착한다. · 세트 타임이 빠르며, 공정의 고속화가 가능하다. · 저온에서 취화(脆化)하지 않는다. · 내열성, 내유성, 내용제성이 낮다. 	<ul style="list-style-type: none"> · 작은 상자포장, 골판지포장 · 제본, 라벨 · 플라스틱 시트·필름의 라미네이트 · 완충재, 합판 · 제화
감압형	<ul style="list-style-type: none"> · 플라스틱상 또는 고무상과 배합 수지와 상용성에 의해서 물성을 넓게 바꿀 수 있다. · 방향족계 수지를 배합한 타입은 내열 크리프·접착강도가 좋다. 	<ul style="list-style-type: none"> · 라벨, 테이프류
폴리아미드계	<ul style="list-style-type: none"> · 접착강도, 가요성, 발수성이 뛰어나다. · 분자량에 의해서 저융점·저점도성도 타입에서 고용점·고점성도 타입까지 있다. · 가열 안전성이 있으므로, 작업성이 좋다. 	<ul style="list-style-type: none"> · 목공, 포장 · 제화 · 제관(製罐) · 전기·전자부품
폴리에스테르계	<ul style="list-style-type: none"> · 내열성, 내한성, 내히트 쇼크성이 뛰어나다. · 전기특성, 내약품성이 좋다. 	<ul style="list-style-type: none"> · 플라스틱, 금속 · 전기·전자부품 · 자동차 부품 · 제화, 섬유가공

표 5. 핫멜트 접착제의 장·단점

장 점	<ul style="list-style-type: none"> · 접착속도가 빠르며 자동화가 가능 · 광범위한 적용 가능성 · 도포량 조절이 용이 · 환경 친화적 · 내약품성이 비교적 우수 · 재접착 가능성
단 점	<ul style="list-style-type: none"> · 내열성과 내한성의 양립이 어렵다 · 접착강도가 비교적 낮다

며 공간절약 등의 이점으로 점차 응용분야가 넓어지는 추세이며, 최근 부각되는 대기오염이나 리사이클 등의 환경문제를 고려한 유용한 경화시스템으로 향후 접착제 용도로서의 사용이 증대될 것이다.^{7,8}

6.1 UV 경화형 접착제

UV 경화기술의 응용은 1960년대 도료용에서 시

작하여 레지스트 잉크, 인쇄잉크, 코팅 등에 이용된다. 차차 범위가 확대되어 1970년대 이후 고무계 접착제, 핫멜트 접착제, 순간접착제, 제 2세대 아크릴 접착제, 혐기성 접착제, 자외선 경화형 접착제 등 다방면으로 이용되고 있다. 특히 최근에는 가열경화, 혐기경화, 프라이머 경화, 2액경화, 습기경화 등 복합경화 기능을 가진 UV 경화성 접착제 등에 응용분야가 확대되고 있다.¹⁰

UV 경화에 이용되는 광원으로는 주로 200~400 nm 영역의 근자외선이 이용되고 이러한 광원에는 주로 고압 수은등이나 자외선 형광등이 사용된다. UV 경화형 접착제는 라이칼 중합 타입과 양이온 중합 타입으로 대별되며 기본 구성 성분으로는 반응성 올리고머, 반응성 희석제(단량체), 광중합개시제, 기타 광증감제, 증점제, 항산화제, 중합금지제, 착색제 등이 있다.⁸⁻¹⁰

UV 경화의 특징은 다음과 같다.

- 1) 속경화성 : 자외선 조사에 의해 10~30초 이내에 경화시킨다.
- 2) 자동화 : 일액형이며 라이프 사이클이 길어 자동 도포가 용이하고 접착 작업을 조립 공정 중에 도입할 수 있다.
- 3) 안전성 : 유기용제나 휘발성분이 없어 환경문제에 유리하다.

한편, 경화 수지의 고가, 접착제의 착색 난점, 불투명 접착제에의 이용이 어려운 점 등의 문제는 향후 연구 개발되어야 할 과제로 남아 있다.

6.2 가시광 경화형 접착제

광경화성 접착제가 공업적 용도로 사용된지도 이미 30년 정도가 경과 됐다. 그 동안 속경화성이나 패턴화 등의 장점을 살려 전자 분야에서부터 기록, 통신, display 같은 광범위에 걸쳐서 광경화성 수지는 편리하게 이용되고 있다. 그 중에서도 10년 정도 되었지만 가시광 접착제의 개발이 되어 주목을 받고 있는 시기였다. 1970년대 있어서는 치과용의 복합 수지로서 보급되었던 가시광 경화성 수지를 전자 분야를 목표로 한 접착제로서 개발 응용 전개를 하려고 했던 것이었다. 밑에서 논한 가시광 경화 수지와 그 접착제에 대해서 UV 경화성 수지와 주요한 차이에 초점을 맞추어 논하고자 한다.

여기서 말하는 UV 또는 가시영역이란 각각 200~400 nm, 400~800 nm의 파장범위를 나타내는 것으로 이런 파장을 갖는 광선에 대해 감도를 가지는 수지를 UV 또는 가시광 경화성 수지라 한다.

오늘날에 있어서는 가시광 영역의 수지로서 아르곤 이온 레이저용 감제외에 He-Ne 레이저용 감제의 개발도 이루어지고 있어서 고감도화가 시험되고 있다.

가시광 경화형 접착제는 다음과 같은 특성을 가지고 있다.⁸

- 1) 높은 투과성에 기초한 고접착성 및 고생산성
- 2) 심부경화 가능
- 3) 자외선에 의한 피착 부품의 손상방지
- 4) 인체에 대한 악영향 저하
- 5) 저렴한 광원의 이용¹⁰

가시광 접착제의 경화에 있어서는 자외선의 그것과 비교해서 특별한 광선과 광촉매(광개시제)를 필요로 한다. 일반적으로 접착제의 경화에 있어서는 할로겐 램프와 메탈하이드라이드 램프가 사용되고 있다. 전자는 밸브이고 스포트 광원으로서의 문제는 없지만 넓은 조사면에 균일한 빛의 강도를 얻기 위해서는 연구가 필요하다.

광개시제로는 1970년대에 처음으로 ICI에 의해 칸파키논, 3급아민 조합에 의한 광개시제가 확립되어 치과용 복합 수지의 상품화가 이루어졌지만 획기적인 것이었다. 칸파키논은 벤젠 타입의 화학구조를 가지고 400~500 nm 영역의 아주 작은 흡광계수를 갖는다. 하지만 가시광 경화에는 충분하고 반대로 커다란 경화심도를 가져온다. 1980년대에 들어서 BASF에 의해 아실포스핀계 광촉매가 상품화 되었다. 그 광흡수는, 430 nm까지 미치지 때문에 충분한 가시광의 광개시제로서 유용하였다. 또 광계열에 의해 생성되는 포스핀라디칼은, UV 광개시제에서 얻어진 전형적인 라디칼의 하나, 벤조일 라디칼에 비해서 아크릴레이트 화합물의 이중결합에의 부가반응의 속도가 100배정도 빠른 것이 알려져 있다. 또, 광브리지 효과가 있다. 즉, 광계열에 의해 원래의 아실포스민화 화합물의 장파장 영역에서의 흡수대가 소멸하기 때문에 수지내부에서의 광흡수가 달성되고 경화심도 증가의 기대가 가능해졌다.

그 후, 같은 형태의 아실포스민계에서 비슷한 화합물이 나오고 있지만 특별히 기록할 만한 특징을 가지고 있지 않다. 이상, 가시광 경화성 접착제는 칸파키논, 3급 아민계, 아실포스민계의 두 개의 광개시제로서 진행되고 있다고 말할 수 있다. 물론, 요즘보다 효과적이고 값싼 다른 광개시제가 개발을 목표로 하여 탐색이 진행되고 있다. 치과용의 복합 수지가 UV경화에서 가시광 경화의 이행한 것은, UV조

사에 의해 구강내의 염증을 막는 등의 안정성의 문제가 있었다. 가시광이 UV에 비교해서 안전한 것은 확실하지만 실제, 공업용으로서 UV재료를 취급하는 경우, UV광이 외부에 새지 않는 형태, 인체에 접촉하지 않는 형태, 충분한 배려와 연구가 실행되고 있다.

스포츠 광원으로서 쓰이는 경우에는 양쪽에서 다소 차이가 생기지만, 가시광의 경우에서조차 고강도의 청색광이 발생하는 것 때문에 보호안경의 착용 같은 UV광의 경우 처럼 주의가 필요로 한다. 성능면에 있어서는 큰 장점은 빛의 반투명재료의 투과성이다. 종종 플라스틱재료에는 황변방지를 막기 위해 자외선 흡수제 같은 것이 함유되고 있다. 또, 폴리카보네이트와 FR4판 같은 것에 있어서는 UV광이 그 재료를 투과하지 않기 때문에 경화시키는 것이 불가능하다. 가시광 경화성 접착제의 경우 상기의 재료와 도기, 세라믹스를 넣어서 광조사에 의해서 경화시키는 것이 가능하다. 또, 같은 형태로서 무기필러 고충진 재료에 대해서도 경화 가능하고 고경밀도를 필요로 하는 오프트일렉트로닉스 같은 용도에 적합한 접착제가 된다. 한편, 가시광은 UV광에 비해서 에너지가 낮기 때문에 경화할 때 표면 경화성은 대개 좋지 않다. 앞서 말한 아실포스민계 광촉매 등은 거의 대부분은 문제가 되지 않는 수준에 와 있지만, 저탄성율의 수지 같은 가교밀도가 낮은 접착제의 경우에는 문제가 되는 경우가 많다. 또, 재료 비용면으로서 광개시제가 특수하기 때문에 고가이고 UV에 비하여 불리하다. 한편, 칸포키논의 값싼 합성방법에 대해서는 검토가 된 것이 있지만 획기적으로 값싼 합성경로를 도출하는 데는 아직 이르지 못하였다.

치과용 복합 수지에서는, 필러의 고충진과 안전성 등 가시광 경화성 수지의 장점이 충분히 나타나고 있다. 거기에 가시광이 아니면 안되는 필요성이 있다. 최근 가시광 경화성 접착제에 대해서 생각하면, 반드시 그 특징을 충분히 살리고 있지 않은 듯이 보인다. 표면 경화성을 포함한 특성의 문제, 비용문제 같은 것이 해결되어 가시광 경화성 접착제가 아니면 안되는 용도, 응용에 있어서 가시광 경화성 재료가 많이 쓰일 것으로 예상된다. 현재의 응용에는 플라스틱 광섬유의 커넥터, 렌즈와 안경테의 접착, 1회용 주사바늘의 접착, 광픽업 등이다.

6.3 전자선 경화형 접착제

UV 경화형 접착제는 중합개시제나 증감제가 배합

되어 있기 때문에 장기간 동안 보존하면 중합이 진행되어 변질될 우려가 있다. 전자선(EB) 경화형은 EB 조사에 의해 라디칼이 발생하여 중합, 고화하기 때문에 중합개시제 등의 배합이 불필요하므로 변질의 염려가 없다.

저에너지형 전자선 조사장치로부터 조사되는 전자선(EB)의 에너지는 300 keV이하이기는 하지만 UV보다 훨씬 큰 에너지를 갖고 있는 하전입자이다. 이와 같은 전자선 경화 접착제의 특징은 다음과 같다.

- 1) EB는 100~200 μm 까지 투과하므로 라미네이트 등의 다층 처리가 가능하다.
- 2) 에너지가 크므로 개시제를 사용하지 않더라도 가교, 분해, 중합, 그래프트화 반응이 용이하게 일어난다. 또한 에너지 이용효율이 높고 절약적이다.
- 3) 용매는 거의 사용하지 않기 때문에 공해가 적고, 공정도 청결하다.
- 4) 경화시키는데 열이 불필요하므로 플라스틱, 종이 등 열적 안정성이 낮은 것에도 적용이 가능하다.
- 5) 경화 속도가 빨라 생산성이 높다.

단점으로는

- 1) EB 조사 장치가 고가이고, 질소의 운전 비용이 비싸다.
- 2) 상온에서 경화하기 때문에 경화수지층 내에 내부 응력이 잔류하기 쉽고, 피착체의 종류에 따라 접착성이 떨어지는 경우가 있다.¹⁰
- 3) 경화수지가 비교적 고가이고, 적절한 수지가 아직 개발되어 있지 않다.

EB 경화형 접착제는 최대 특징 중의 하나인 고투과성을 살려 라미네이트용 접착제에의 응용이 중심이며, 필름 접합, 동판의 제조, 플렉시블 프린트 배선판용 금속박 부착 기판의 제조, 직물의 접착, 포장용 필름의 접착 등에 널리 이용되고 있다.

EB 경화형은 접착제는 라미네이트 접착, 구조 접착 등의 분야에 실용화는 되고 있으나, 아직 그 사용량은 미미한 실정이다. 그러나 EB 경화형 수지 및 조사 장치의 가격, 질소의 사용 등 비용상승 요인은 있으나, 신규 수지의 개발, 생산성, 환경문제, 안전면 등을 고려한다면 향후에는 경쟁력을 갖추 수 있을 것이며, 필름의 라미네이팅이나 포장용 접착뿐만 아니라 광범위한 용도로의 확대도 가능할 것이다.

6.4 UV/EB 경화형 감압 접착제

UV/EB 경화 감압 접착제는 기존의 에멀전형 접착제에 비해 에너지 절약, 공간 절약, 단시간 경화

등의 장점으로 인해 폭넓게 사용될 것으로 예상된다. 대표적인 조합예는 다음과 같다.

Tackifier resin(C9), 아크릴계 단량체, 우레탄계 올리고머, 광개시제, 항산화제

여기에 반응성 고분자를 추가하는 경우도 알려져 있다. 반응성 고분자는 주쇄의 유리전이온도를 낮추는 것으로 유연성을 부여할 수 있고 또, 분자량도 조절이 가능하고 분자 설계 자유도가 크다. 게다가 극성기(OH, COOH, 에폭시기) 도입이 가능해서 접착력을 향상시키는 것이 가능하다. Tackifier의 경우 일반적으로 C9 탄화수소계를 쓰나 최근 반응성 tackifier를 사용하여 tackifier 효과를 증가시킨 사례도 보고되고 있다.

용도는 주로 포장용 라벨, 자동차 내장용 접착, 의약품 테이프, 전사용 테이프 등이며 최근 고내열성을 요구하는 특수 용도로의 개발도 이루어지고 있다.

점착 테이프 분야에 있어서는 점착 테이프의 이형성과 점착제로서의 특성(영구 점착성)을 겸한 강점착 점착 테이프의 개발이 요구된다. 이 점착 테이프는 UV 경화형 아크릴 점착제를 도포하고, 자동차 분야를 중심으로 건축 자재분야, 전기, 전자 분야 등에 사용될 수 있다. 또 VOC(휘발성 유기물질)나 HAP(위험 대기오염 물질)에 대책 등의 관점에서도 점착 테이프에 사용되는 재료의 무용제화가 기대된다.

7. 결 론

앞으로도 환경 문제에 대한 관심은 더욱 높아질 것이기 때문에 앞에서 언급한 수계, 수용성 외에 기능성 점착제인 핫멜트, 광경화형 점착제들의 사용량은 급속히 증가하리라 예상할 수 있다. 그러나, 이들 점착제들이 지구 환경 문제를 해결하는 데 많은 기여를 하고 있는 것이 사실일지라도 개선해야 할 문제점이 아직 많기 때문에 이 문제들을 해결하기 위한 노력을 계속 해나가야 하리라 생각된다.

참 고 문 헌

1. Masao Inoue, *日本接着學會誌*, **35**(11), 544 (1999).
2. 梅景一雄, *接着の技術*, **19**(2), 18 (1999).
3. J. J. Duis, *Adhesive Age*, October, 34 (1998).
4. Yuji Ikeda, *日本接着學會誌*, **33**(7), 267 (1997).
5. 折口俊樹, *接着の技術*, **19**(2), 49 (1999).
6. 김선대, "한국정밀화학총람", 312, CIS, (1998).
7. 大城戸 正 治, *接着*, **43**(4), 23 (1999).
8. 道端 孝久, *日本接着學會誌*, **35**(11), 521 (1999).
9. 木村 馨, *日本接着學會誌*, **35**(7), 323 (1999).
10. 김동섭, "최근 고기능성 점착제의 기술 및 특허 동향", p. 80, 산업기술정보원, 1996.