



친환경 점·접착제 기술개발동향

Environment-Friendly Adhesives

이 명 천 / 동국대학교 화공생물학과 교수

본고는 「정밀화학」2015년 여름호에 게재된 원고로 「정밀화학」지와 이명천 교수의 동의와 협조를 얻어 게재하게 되었음을 밝힌다.

- 편집자 주 -

1. 서론

세계 접착제 시장 동향은 현재 고기능성 접착제와 환경친화형 접착제가 주류를 이루고 있으며 국내의 경우 2004년부터 친환경 접착제에 대한 본격적인 트렌드를 형성해 오고 있다. 환경친화형 접착제의 개발은 환경규제가 점차 강화되면서 그 필요성이 절실해지고 있으며 분야는 다음과 같이 분류될 수 있다.

- 1) VOC/포름알데히드/중금속/환경호르몬 free 혹은 저감
- 2) 생분해성 접착제, 천연소재 접착제, 생체모방 접착제
- 3) 순환형(recyclable)과 재사용형(reusable) 기술적으로는 과거의 용제형 접착제를 대체

할 수 있는 수성형 및 무용제형(UV경화형, 핫멜트형) 접착제에 대한 기술이 가장 발전하고 있으며 그 사용량이 날로 증대되고 있다.

특히 건축자재용 접착제에 대해서는 환경규제 적용에 따른 친환경 인증제를 적용해 오고 있다.

국내의 인증제도로는 환경마크인 친환경건축자재마크(HB마크, 한국공기청정협회)가 있으며 가구류에 대해서는 포름알데히드 방출양을 기준으로 친환경가구 기준인 슈퍼E0<E0<E1<E2 등급을 적용한 인증제가 있다.

국제적으로는 1992년 브라질 리우에서 개최된 UN환경개발회의에서 Agenda 21이 채택된 이후 2006년 부터는 RoHS 규제(EU에서 발효한 환경규제로서 전기전자제품에 6가지 특정 유해물질의 사용을 제한), 2007년부터는 신화



[표 1] 국내 접착제 소재별 생산량(2013년)

품목	생산량(톤)	점유율(%)	
포름알데히드형	193,993	32.8	
용제형	29,428	5.0	
수성형	초산비닐계	32,142	5.4
	초산비닐공중합계	9,326	1.6
	EVA(VAE)계	19,596	3.3
	아크릴계	131,286	22.2
	기타에멀션형	12,931	2.2
	이소시아네이트계	901	0.2
	합성고무라텍스계	4,152	0.7
	기타수성형	6,875	1.2
	소계	217,209	36.8
핫멜트	23,473	4.0	
반응형	36,138	6.1	
감압형	54,510	9.2	
기타	36,112	6.1	
합계	590,863	100.0	

※ 자료 : 계면활성제 · 접착제 2014 가을호

학물질관리제도(REACH, 화학물질의 등록, 평가, 인가 및 제한에 대한 EU이사회 규칙)가 접착제분야에도 국내 접착제산업에도 적용돼오고 있다.

국내의 접착제 산업에서 용제형은 그 차지하는 비중이 많이 줄었으나 포름알데히드형은 아직도 33% 정도의 높은 비중을 차지하고 있다. 그 이유는 아직 합판 및 가구 분야에 포름알데히드가 경화제로서 널리 사용되고 있기 때문이다.

친환경접착제로서 수성형은 그 차지하는 비중이 서서히 증가하고 있으며 2013년 현재 36.8%로서 포름알데히드형을 앞질렀을 뿐 아니라 가장 많은 생산량을 보이고 있다([표 1] 참조).

친환경소재 외에 친환경작업을 위한 기술 개발도 꾸준히 이루어지고 있는데 예를 들면 필름 혹은 프리프레그형 에폭시 접착제, 저온용융형 핫멜트 접착제, 가시광경화형 접착제, 수분산 열경화형 접착제 등이다.

II. 본론

1. 천연 접착제

천연 접착제는 식물유래 접착제와 생체유래 접착제로 나눌 수 있으며 각각의 종류는 다음에 나타난 바와 같이 다양한 소재와 형태로 분류된다.

· 식물유래 : 전분계, 텍스트로스계, 셀룰로오

[표 2] 천연접착제의 종류 및 특징

구분	원료	장점	단점	용도
카제인	우유	저온특성, 내구성	저내수성, 강한알칼리성	종이, 목재, 병라벨
대두 단백질	대두	UF 및 MF를 대체	저내수성, 저강도, 변색, 목재오염	목재, 종이, 잉크
전분	옥수수, 감자, 타피오카, 감자	수분산성, 내열성, 가격	접착이 느리다	종이, 박스
텍스트린	전분을 가공	수분산성, 강한점성	느린건조속도	종이, 우표, 병라벨
아교 및 젤라틴	동물의 뼈, 가죽	접착력	내습성, brittle	합판, 악기, 가구, 천, 종이
천연 아크릴	PLA + 식물추출알코올	생분해, 무공해	대량생산	기존 아크릴 용도

스게, 리그닌계, 천연 폴리올계, 천연 아크릴계

· 생체유래 : barnacle, mussel, spider web, gecko, lugworm, shellac, 아교 및 젤라틴

이중 현재 접착제 제품으로 많이 이용되는 것들의 원료 및 장단점 그리고 용도를 정리하여 나타내면 [표 2]와 같다.

또한 현재 연구개발 혹은 개선이 이루어지고 있는 몇가지 천연접착제는 다음과 같다.

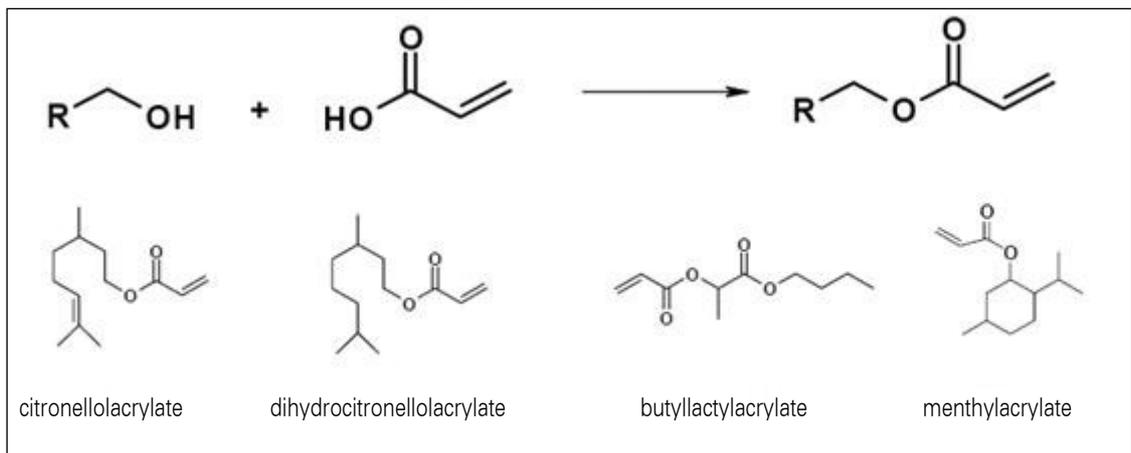
· 대두단백질 접착제 : 대두 단백질의 개질에 의한 접착성 향상이 연구되고 있으며, 페놀레조르시놀 수지나 이소시아네이트 등 다른 수지와 의 병용에 의한 접착성향상이 연구되고 있다.

· 셀룰로스계 접착제 : 셀룰로스계 접착제는 강한 수소결합 때문에 수소결합이 절단된 다양한 형태들이 접착제 원료로 사용되고 있다. 그 예로는 니트로셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 메틸/에틸 셀룰로스 등이 있다.

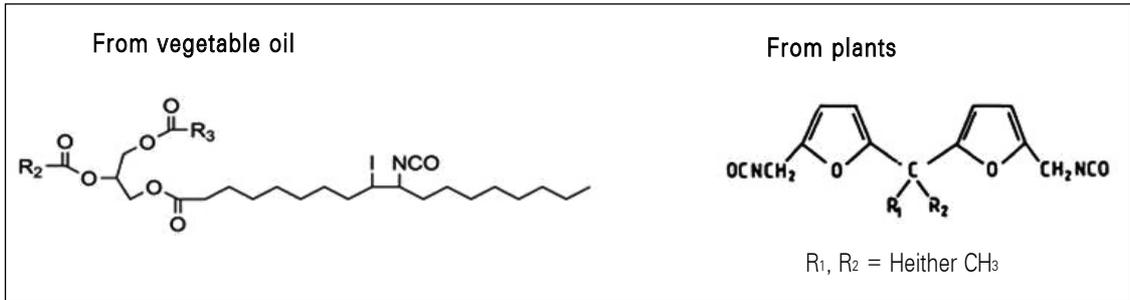
· 탄닌계 접착제 : 탄닌계 접착제의 원료인 탄닌은 목재의 수피 등에 함유된 폴리페놀류의 일종으로서 가수분해형과 축합형이 있다.

탄닌접착제는 탄닌분말을 물에 분산시킨 후 경화제를 첨가하여 제조하며 포름알데히드, 레조시놀, 우레탄 등과 반응하여 고성능접착제로

[그림 1] 천연알코올과 PLA의 반응식 및 생성된 다양한 종류의 천연아크릴레이트



[그림 3] 바이오매스로부터 얻어지는 다이소시아네이트



효하여 3-hydroxy propionic acid를 생산하고 이를 이용하여 BASF는 아크릴산을 생산하고 있다.

· 바이오매스 유래 폴리올 : 접착제의 중요 원료인 천연 폴리올은 다양한 식물로부터 제조 될 수 있기 때문에 그 구조 또한 매우 다양하다 할 수 있다. 몇가지 예는 [그림 2]와 같다.

이러한 폴리올은 다음과 같이 폴리우레탄과 불포화폴리에스터의 원료로 사용될 수 있다.

*Bio-polyol + diisocyanate → polyurethane

*Bio-polyols + anhydride → 불포화 폴리에스터

· 바이오매스 유래 다이소시아네이트 : 다이소시아네이트는 유독한 물질로 알려져 있어 바이오매스로부터 얻어지는 다이소시아네이트는 무독성 원료로 이를 대체 할 수 있다.

2. 무용제 접착제

무용제형 접착제는 다음의 세 가지 종류로 구분지을 수 있다.

· 수계에멀전 접착제 - 아크릴계, 비닐아세테이트계, 에폭시, 수분산 우레탄 등.

· 핫멜트 접착제 - EVA계, 아미드계, 에스테르계, 아크릴계, 우레탄계, 반응형 핫멜트(우레탄, 실리콘) 등.

· 광경화 접착제 - UV경화형, 가시광 경화형, EB경화형, 양이온 경화형 등

2-1. 수계에멀전 접착제

수계 에멀전형의 비닐아세테이트계는 다시 PVAc, EVA, VAA로 세분화 될 수 있으며 PUD stabilized acrylics, Rubber grafted acrylics, Acryl hybrid PVAc과 같은 다양한 복합형도 존재한다.

수계에멀전 접착제는 다양한 환경유해 요소가 존재하게 되는데 이러한 요소들을 없애기 위한 친환경화가 진행되고 있다.

(1) 친환경 유화제

기존의 유화제인 알킬페녹실레이트(노닐페녹실레이트)계 환경호르몬 물질로 분류되어 그 사용이 제한되고 있다. 이를 위해 친환경 대체유화제로서 솔비탄계, 글루코스계, 슈거에스테르계 가 사용되고 있다.

한편 유화제의 새어나움을 원천적으로 방지하기 위해 반응형 유화제 사용되기도 하는데 고분



특 집

자중에 불포화기와 친수기를 가지며 물에 가용인 모노머인 아크릴계, 아릴계, 말레인산계, 이타코닉산계기 사용된다.

(2) 잔존모노머 저감

미반응된 잔존모노머는 유해성분으로 남게되며 냄새를 유발하고 물성을 저하시키는 원인이 된다. 이러한 잔존모노머를 최소화하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있는데 대부분 0.3~0.5% 이하의 잔존량을 목표로 하고 있다.

(3) 생분해성 부여

아크릴/전분 공중합 에멀션이 출시되고 있으며, PVAc 에멀션+(PVA+생분해성 지방족 폴리에스터) 하이브리드 형태가 출시되고 있다.

(4) 친환경 가소제

가소제는 최저 조막온도를 낮추기 위해 사용되는데 기존의 가소제인 프탈산 에스테르는 환경호르몬으로 분류되고 있다.

이에 대한 대책으로 친환경 가소제인 페닐글리콜, 초산부틸카르비톨 그리고 안식향산에스테르(휘발성이 적고 접착성이 우수)가 사용되고 있다.

한편 VOC를 원천적으로 차단할 수 있는 내부 가소화도 시도되고 있는데 방법은 유리전이온도가 낮은 유연한 단량체를 공중합하는 것이다.

또한 최저조막온도를 낮출 수 있는 아크릴 혹은 우레탄에멀션과의 하이브리드 혹은 블렌드 등도 시도되고 있다.

(5) 포름알데히드 저감

포름알데히드의 발생원인은 미반응 포름알데히드를 포함한 페놀수지나 아미노수지를 혼합한 경우, 반응성 모노머로서 N-메틸올아크릴아미드를 공중합한 경우, 레독스중합 개시제로서 롱

가리트 ($\text{CH}_2\text{OHSO}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 사용한 경우 그리고 방부제로서 포름알데히드를 첨가한 경우이다.

이러한 포름알데히드 저감 대책으로 포름알데히드를 포착하여 저감시키는 암모늄염, 요소, 멜라민, 아민화합물 등을 첨가하거나 N-메틸올아크릴아미드 대체물질로 이소시아네이트기, 에폭시기, 실란기, 아세토아세톡시기 등을 함유하는 모노머를 사용하는 방법 그리고 포름알데히드 대체용 방부제로서 벤조티아졸린계를 사용하는 방법 등이 사용되고 있다.

(6) 무용제화

EVA에멀션의 경우 플라스틱(특히 PVC)에 대한 젖음성, 접착성, 저온 접착성 향상을 위해 톨루엔, 자일렌, 케톤, 에스테르 등과 같은 유기용매를 사용하여 문제가 되고 있다. 이러한 유기용매에 대한 대체 수단으로서 폴리우레탄 에멀션의 첨가함으로써 PVC 필름에 대한 접착성과 난접착재료에 대한 접착성이 향상됨이 보고되고 있다.

2-2. 핫멜트 접착제

핫멜트 접착제는 무용제이며 접착시간이 짧아 대량생산 공정에 장점이 있으나 내열성과 접착 강도에 한계가 있다. 따라서 내열성을 높이기 위해 자외선 가교형 핫멜트 접착제가 시도되고 있다.

국내의 경우 포장용을 중심으로 저가시장 형성되어 있으나(EVA계) 의료용, 헤드라이트용, 배터리, 필터 용 등으로 확대가 이루어지고 있다.

특히 Henkel의 경우 자동차 내장재용을 중심

으로한 고부가가치 제품에 주력(PUR반응성 핫멜트 중심)하고 있다.

자동차의 경우 기존의 접합방식 대신에 내구성이 높은 접착제를 이용하려는 시도가 이루어지고 있는데 이는 자동차 중량을 줄이고 연비를 높이는 효과가 있기 때문이다. 예를 들어 자동차에 사용되는 총 접착제 양이 18kg가 될 경우 전체적으로 자동차의 중량을 12~15kg까지 낮출 수 있음이 보고되고 있다.

최근 전분을 이용한 핫멜트접착제가 개발되어 EVA계 핫멜트 접착제를 대체하고 있는데 장점은 EVA의 1/4 정도가 되는 저렴한 가격이다.

3. 재활용가능 접착제(해체성 접착제)

3-1. Removable/peelable 접착제

일단 접착이 된 상태라도 필요에 따라 이를 제거 혹은 떼어낼 수 있다면 많은 낭비를 줄일 수 있거나 복잡한 공정을 단순화 할 수 있다. 이를 위해서는 특정 외부자극이 필요한데 외부자극의 종류에 따라 다음과 같이 나눌 수 있다.

(1) UV경화

UV조사에 의해 가교결합을 유도하고 이 가교결합으로 계면에서의 접착력을 낮춘 후 떼어내는 방식으로 현재에는 반도체 가공공정 중 wafer dicing과 back-grinding공정에 활용되고 있다.

(2) 열유도

외부에서 열을 가해 다양한 반응을 유도하여 계면에서의 낮은 결합력을 유도하는 방식으로 다음과 같은 예를 들 수 있다.

- 고분자결정용융 이용 : Acrylic PSA + crystalline polymer (melting > 60°C)

- 화학결합약화 : Degrading of oxime ester acrylic adduct (> 100°C)

- 화학결합파괴 : Cracking of Diels Alder acrylic adduct (> 100°C)

- 입자팽창 : Expandable microsphere (PVC 캡슐+액화탄산수소) 10~30µm 입자가 60~70°C에서 50~100µm 로 팽창

(3) 흡습바리

흡습에 의해 수지를 연화시키거나 접착계면강도를 저하시키는 방식으로 acryl type, epoxy type, hot-melt type 등이 있다.

3-2. Reusable/ recyclable 접착제

접착제 자체를 재사용 할 수 있도록 제조된 것으로 아직 기술적으로는 크게 진보되지 않았지만 가능성이 높은 분야이다.

피착재의 재질과 동일 혹은 유사한 재질의 접착제를 사용하면 떼어내지 않고 리사이클이 가능해 지는데 예를 들면 올레핀계/스티렌계 블록공중합체 접착제(ex. SEBS)와 PP계 성형체 조합이다.

3-3. Soluble 접착제(해리가능접착제)

종이상자 등의 종이 피착재를 물에 repulping 시킬때 물에 혹은 알칼리 수용액에 접착제가 녹음으로써 재활용되도록 만든 접착제

3-4. 화학적 해중합형

(1) 폴리퍼옥사이드형

가열, 광조사, 효소 등에 의해 라디칼 연쇄반



응으로 분해되도록 하는 시스템으로 응용분야는 분해성 접착제/접착테이프/도료, 의용재료, 약물전달시스템, 생체흡수재료 등이다.

(2) 저온 분해형 열경화성수지

주쇄에 아세탈기를 도입한 말레이미드계는 분해온도가 225°C이며 가교쇄에 아세탈기를 도입한 노르보넨 디카복시이미드는 분해온도 200°C이다.

4. 생분해성 접착제

생분해성 고분자소재는 대부분 지방족 폴리에스터계이며 인공적인 합성에 의해서도 만들어지고 있으나 내수성과 가격에서 아직 문제가 되고 있다. 하지만 최근 출시되고 있는 전분계는 가격면에서 유리하다고 할 수 있다.

소재의 예는 polylactic acid, polycaprolactone, polybutylene succinate, 그리고 wheat bran, rice bran, chitin or cellulose 등으로부터 얻어진 분말 물질 등이다. 그러나 생분해성 고분자들의 기계적 물성과 접착력의 문제 등으로 대부분 다른 합성고분자들과의 혼합에 의해 만들어지기도 한다.

5. 생체(모방) 접착제

생체 접착제는 홍합이나 따개비 등에서 분비되는 접착성분의 물질을 추출하여 접착제로 활용하려는 시도가 이루어졌으나 대량생산의 문제점으로 유효성분을 인공적으로 합성하여 대량생산하려는 연구가 이루어지고 있다.

한편 게코도마뱀의 경우 발바닥의 수많은 섬

모에 의한 접착 그리고 기생충의 마이크로바늘에 의한 접착은 이를 모방하는 생체모방공학(Biomimetics)기술을 이용하여 인공적으로 재현해 내고 있다.

5-1. 홍합 접착제

홍합의 접착 단백질의 주성분은 DOPA(dihydroxy phenylalanine)이며 이와 유사한 화학구조의 물질들이 접착제로서 합성되어 개발되고 있다.

이 성분들은 무기/유기 기재에 강력한 접착력을 보이고 있다.

홍합으로부터 직접 추출하여 생산하려면 1g 생산을 위해 만개 홍합이 필요할 정도로 대량생산에 문제가 있으므로 홍합의 단백질 유전자를 추출해 대장균에 삽입하여 대량 생산이 가능하도록 하는 공정이 시도되고 있다.

5-2. 따개비 접착제

따개비의 접착 단백질의 주성분은 amino acid tyrosine으로서 이를 인공적으로 합성하여 접착제로의 개발이 이루어지고 있다.

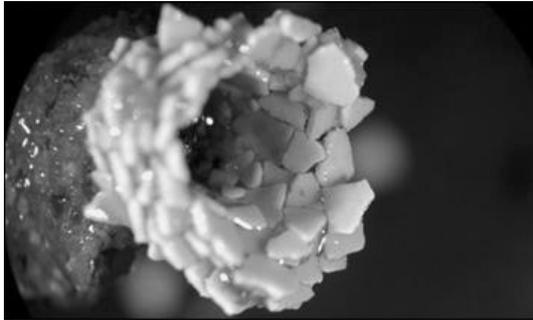
5-3. 게코(Gecko) 접착제

수직벽 및 천장을 자유로이 다니는 게코도마뱀의 발바닥을 확대해본 결과 100 μ m² 당 10⁶개의 섬모가 있음을 확인하여 이를 인공적으로 모방한 고분자 브러쉬 형태의 접착제가 성공적으로 개발되고 있다.

5-4. Geckel(gecko+mussle) 접착제

Gecko 모방접착제의 한계는 반복사용이 힘들

[그림 4] 갯지렁이 접착제와 조개껍질 조각을 이용해 집을 지은 모습



다는 것과 수중에서의 접착력이 매우 낮다는 것이다.

이러한 한계를 극복하기 위해 게코모방 접착

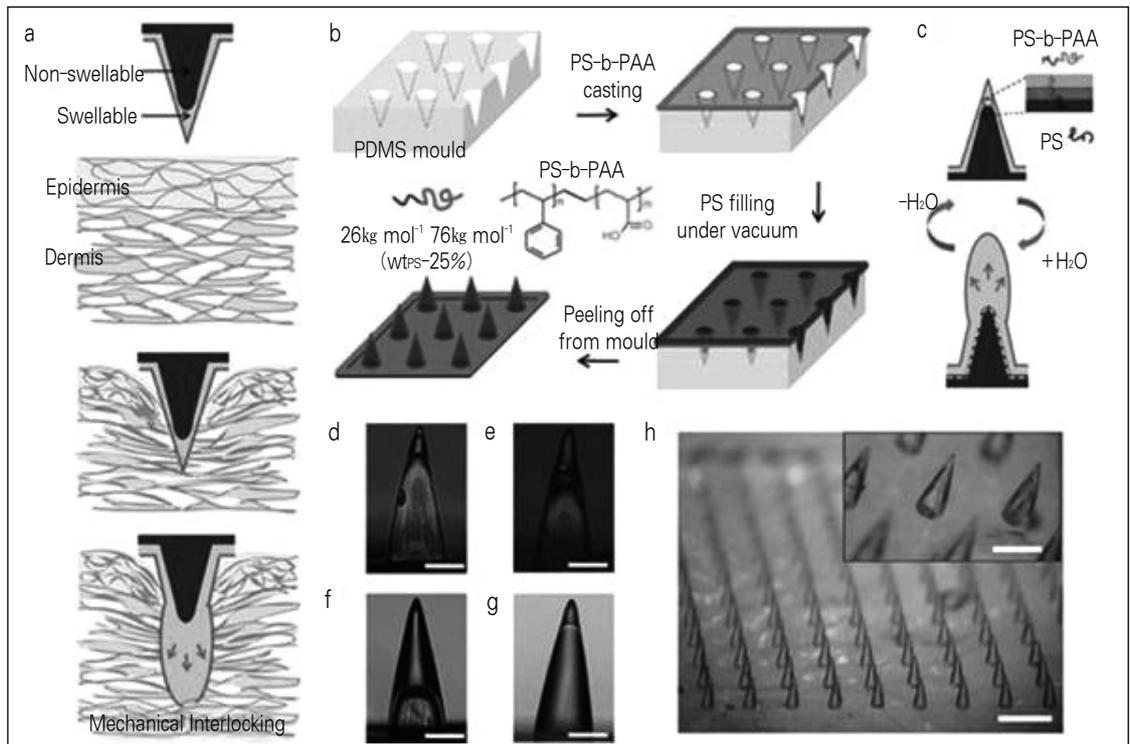
제 위에 홍합추출 접착제를 코팅하는 방법이 시도되고 있다.

5-5. 갯지렁이(Lugworm) 접착제

갯지렁이는 몸에서 접착성분을 분비하여 그림에서 보이는 바와 같이 조개껍질 조각들을 강하게 결합시킨다. 이 성분은 산성의 분비단백질로서 알칼리성의 바닷물과 만나면 경화가 일어나는 원리를 이용한 것이다.

미국 유타대 연구팀은 모방제품으로서 (+)와 (-)의 정전기적 결합력을 이용한 접착제를 개발하고 있는데 작은 뼈의 균열 및 뼈조각 접합용과 같은 의료용 분야에 응용이 기대되고 있다.

[그림 5] 마이크로바늘 접착제의 작용 원리 및 제작 모습





5-6. 마이크로 바늘(bio-inspired microneedle(MN)) 접착제

기생충이 우리 몸의 내장벽에 견고하게 달라 붙어 있을 수 있는 원리는 먼저 마이크로 바늘을 우리 몸에 꽂은 후 수팽윤물질을 주입하여 이를 팽창시켜 잘 떨어지지 않게 하는 방법을 사용하는 것이다. 이를 모방하여 (그림 5)에 보인 바와 같이 수팽윤성 PS-b-PAA 공중합체와 마이크로 바늘을 결합한 형태가 시도되고 있다.

6. 기타 친환경 접착제

6-1. Epoxy 수지

에폭시수지의 원료로 사용되는 BPA와 nonyl phenol은 환경호르몬으로 분류되어 그 사용이 문제가 되고 있다.

Nonyl phenols의 경우 2010년 1월부터 에폭시 수지로 가공되어 페인트에 들어가는 것이 금지되고 있다.

그 외 할로겐 free 및 VOC free 에폭시 수지 개발이 이루어지고 있다.

6-2. BTX free 접착제

BTX의 경우 세 성분 모두 유독한 물질로 알려져 있어 세 가지 성분 모두가 배제된 접착제의 개발이 요구되고 있다.

특히 실내공기질에 대한 규제가 엄격한 건축내장 및 자동차 내장에 매우 필요하다고 할 수 있다.

6-3. Halogen free 난연 접착제

할로겐 대체 물질로는 phosphorus계 혹은 metal hydrate계가 사용되고 있으며 고내열의

난연성 수지가 사용되기도 한다.

한편 PU foam의 표면에 난연성을 부여하기 위해 polyvinylsulfonic acid/chitosan 조합이 nano-coating제로서 사용된 예가 보고되기도 하였다.

6-4. 독성성분의 무독성화

우레탄계 접착제의 경우 독성성분으로 알려진 isocyanate계 단량체를 대체하는 isocyanate-free 폴리우레탄 합성이 시도되고 있으며 원료는 carbonylbiscaprolactam이며 합성반응에 의해 blocked isocyanate를 제조한다.

III. 결론

용제형 접착제는 환경오염과 실내공기질을 악화시키는 주원인으로 알려져 low VOC화 하려는 노력과 이를 무용제형 접착제로 대체하려는 시도가 지속적으로 이루어지고 있으나 아직도 가격, 사용의 편리성 그리고 접착력 면에서 용제형 접착제가 많은 장점이 있기 때문에 이에 대한 연구개발이 계속 필요한 상황이다.

용제 외에도 첨가제나 단량체의 유독성 때문에 이를 무독성 친환경 제품으로 대체하려는 연구가 계속 이루어지고 있으며 이를 위해 합성경로의 변경과 천연소재 개발에 많은 발전이 이루어지고 있다.

한편 생분해성, 재사용가능, 생체모방기술 등에 의한 접착제 개발은 다양한 분야의 전문가들의 협업에 의한 연구가 필요하기 때문에 그 개발 속도는 느리지만 향후 환경친화형 접착제로서 기대되는 분야이다. [K]