

무용제계 접착제의 동향

이원기¹ · 천계환²

¹부경대학교 고분자공학과, ²한국신발피혁연구소 고분자표면연구팀
(2012년 9월 10일 접수)

1. 서 론

접착제는 여러 가지 분야에서 사용되어 사회생활에서 필수 재료의 하나이다. 그러나 지구환경 보전과 자원 순환 사회를 목표로 몬트리올의정서의 오존층 파괴물질 사용 규제, 교토의정서의 이산화탄소 저감, 환경청 환경 호르몬 전략계획 SPEED98의 내분비 교란작용이 의심되는 65물질, PRTR법, 후생노동성 실내공기질지침 15물질, Sick house 대책개정건축 기준법, 대기오염방지법 개정, VOC 대책 등의 발효로 인하여 접착산업은 어려운 환경에 직면하고 있다. 또한, EU에서는 2010년부터 유기 용제의 사용규제가 시작되고 있다. 이러한 영향으로 용제형 접착제의 시장은 매년 감소해 2003년의 생산량은 6만톤에 근접하고 있으며 일본에서도 2004년에는 용제형 접착제가 3.2% 감소하였다. 이러한 상황에서 유기용제를 사용하고 있는 접착제는 저환경 부하형 접착제, 무용제계 접착제 등으로 개발이 진행되고 있다. 여기에서는 수성형 접착제 등 무용제계 접착제 동향에 관해서 소개한다.

2. 무용제계 접착제

무용제계 접착제는 용제를 전혀 포함하지 않는 접착제, 폭넓은 의미로는 유기용제를 포함하지 않는 접착제라고 생각할 수 있지만, 여기서는 후자의 탈유기용제화 접착제를 대상으로 하였다. 이러한 접착제로는 수성형 접착제(수용성형, 에멀전형, 라텍스형 접착제), 핫멜트형 접착제, 필름형 접착제, 반응형 접착제 등이 있다. 그러나 시판되고 있는 무용제계 접착제는 다양한 유기용제를 소량 포함하고 있고(Table 1), 그 외에도 미반응 모노머, 가소제 등 환경유해 성분을 포함하고 있다.

2.1. 수성형 접착제

수성형 접착제는 용제형 접착제의 대체할 접착제로서 가장 주목받고 있으며 수용성형 접착제와 물에 분산한 에멀전형 접착제, 라텍스형 접착제가 있다. 전자에는 수성비닐우레탄계, 폴리비닐알코올계 수성형 접착제 등

이 있으며 후자에는 우레탄계, 초산비닐 수지계, 에틸렌 초산비닐 공중합 수지계 에멀전형 접착제, 라텍스형 접착제 등이 있다.

2.1.1. 수성 비닐우레탄계 수성형 접착제

수성고분자 이소시아네이트계 접착제는 폴리비닐알코올의 수용액과 열가소성수지 에멀전(아크릴산 에스테르, 에틸렌초산비닐 공중합수지 에멀전 등) 또는 라텍스(스틸렌, 부타디엔고무 라텍스 등)를 혼합하여 그것에 탄산칼슘 등 충전제를 첨가한 주체에 가교제로 폴리메릭 1,5-나프탈렌이소시아테이트 등의 폴리이소시아네이트 화합물을 사용한 것이다. 조작용 집성재(造作用 集成材)와 관기둥(官柱) 등의 구조용 집성재의 접착제에 넓게 사용되고 건물의 실내에 있어서 포름알데히드 농도를 규제하는 건축기준법의 개정을 계기로 포름알데히드를 사용하지 않는 환경에 우수한 접착제로서 주목받고 있다.

2.1.2. 폴리비닐알코올계 수성형 접착제

폴리비닐알코올을 단독으로 사용하지 않고 전분과의 병용, 붕산과 붕소의 첨가, 점도 병용이 있다. 붕산 및 붕소의 첨가는 폴리비닐알코올 사이에 화학결합을 유도함으로써 수용액의 점도증가와 겔화를 일으키는 특성을 이용하여 초기 접착력의 향상과 피착체로의 과량의 폴리비닐알코올이 침투하는 것을 방지하는 효과를 얻을 수 있다. 수지 및 종이 가공품의 접착제로서 널리 사용되고 있다.

2.1.3. 우레탄계 수성형 접착제

우레탄 수지는 수용성의 수용액 타입과 수중에서 수십 nm~수 μm 의 구성입자가 분산한 에멀전 타입이 있다. 에멀전 타입에는 외부 유화형 에멀전과 자기 유화형 에멀전이 있고, 자기유화 에멀전에는 음이온, 양이온형 등이 있다. 일반적으로 자기 유화형 에멀전이 사용되고 용제형 접착제와 비교해서 고형분 농도가 높고 한편 저점도화가 가능하고 다른 고분자 첨가제와의 배합이 용이하다는 등의 특징이 있다. 그러나 물을 용매로 하기 위하여서는 피착체에 대한 젖음성, 건조성, 폴리우레탄 자체의 내수성 등의 저하를 고려하여야 한다.

Table 1. 접착제의 현상, 개선 · 개발동향

접착제	특 징	개선방향 · 개발동향
용제형접착제(수지계)	유기용제류를 함유 미반응 모노머 1% 이하	수성형, 저독성용제 미반응 모노머 0.5% 이하
용제형접착제(고무계)	유기용제류를 함유	수성형, 저독성 용제
초산비닐계 에멀전형 접착제	미반응 모노머 1% 이하 용제 및 가소제 10% 이하	미반응 모노머 0.5% 이하 가소제의 저감
EVA계 에멀전형 접착제	미반응 모노머 0.5% 이하	미반응 모노머 0.5% 이하 용제 및 가소제의 저감
아크릴계 에멀전형 접착제	미반응 모노머 0.5% 이하	미반응 모노머 0.3% 이하
수성고분자 이소시아네이트계 접착제	미반응 모노머 0.5% 이하	미반응 모노머 0.2% 이하
라텍스형 접착제	유기용제류를 함유	유기용제류의 저감, 탈용제화
에폭시계 접착제	유기용제류 20% 이하	유기용제류의 저감, 탈용제화
변성실리콘계 접착제	유기용제류 5% 이하 가소제 20% 이하	유기용제류의 저감, 무용제화

Table 2. 각종 성능의 평가

		실리화우레탄에멀전	우레탄에멀전
건조시간*	지촉건조시간(min)	18	21
	경화건조시간(min)	20	28
인장전단접착력 (N/mm ²)	3 min	0.6	0.3
	5 min	0.8	0.3

* JIS K5400에 준거

Table 3. 우레탄계 에멀전형 접착제의 성상

접착제 제조사	A사(EU)		B사(국외)	C사(국내)
주성분	폴리우레탄	폴리우레탄	폴리우레탄	폴리우레탄
외관	유백색	유백색	유백색	유백색 크림
비휘발분(%)	49 ± 2	49 ± 2	49.5 ± 2.0	50 ± 2
점도	13,000 ~ 17,000 mPa · S (23°C)	13,000 ~ 17,000 mPa · S (23°C)	10,000 ~ 20,000 mPa · S (20°C)	7,000 ~ 11,000 mPa · S (30°C)
pH	7.5 ~ 8.0	7.5 ~ 8.0	6.0 ~ 8.0	7.5
건조온도	34 ~ 36°C	60 ~ 70°C	50 ~ 60°C	60°C
경화제 첨가물	3 ~ 5 phr	3 ~ 5 phr	3 phr	5 phr

증점제를 첨가하거나 피착체에 대한 젖음성은 계면활성제와 수용성 용제를 첨가하는 방법으로 개선되었다. 또한 내구성, 내열성 및 내습열성을 향상하기 위해 가교제를 사용하는데 에폭시계, 멜라민계, 이소시아네이트계의 가교제가 있으며 물성적인 측면에서는 이소시아네이트계가 가장 효과적이다. 최근에 반응성 실리기부근에 보호기를 도입함으로 가교율을 줄인 실리화우레탄계 에멀전형 접착제가 개발되고 있다. 우레탄계 에멀전형 접착제와 비교해 건조시간이 짧고, 초기접착력의 발현이 빠르며 또한 금속과의 밀착성이 향상된다

(Table 2).

수용액 타입에서는 물의 증발로 피막이 형성되지만 에멀전 타입에서는 물이 증발함에 따라 수지입자가 조밀히 충전되고 수지입자가 변형하는 과정을 거쳐 피막이 형성된다. 이러한 과정에서 물의 증발온도가 과제가 되지만 EU와 같이 건조한 풍토에서는 에멀전형 접착제의 건조를 34~36°C에서 이루어지고 있으나 일본에서는 습도가 높아 60~70°C 이상의 온도에서 접착되지 않는 것으로 알려져 있다(Table 3).

제화산업에서는 용제형 접착제가 주로 사용되고 있지만

Table 4. 각종 구두소재에 대한 접착성

갑재용 소재	저재용 소재	접착제(A사)				접착제(B사)				접착제(C사)			
		갑재용 프라이머	저재용 프라이머	접착제		갑재용 프라이머	저재용 프라이머	접착제		갑재용 프라이머	저재용 프라이머	접착제	
				PU	CR			PU	CR			PU	CR
	가죽	사용	사용	O	-	무사용	무사용	O	×	무사용	무사용	O	O
발수	발포고무	사용	사용	O	-	무사용	사용	O	×	무사용	사용	O	O
	천연고무	사용	사용	O	-	무사용	사용	O	O	무사용	사용	O	O
스티머	SBR	무사용	사용	O	-	무사용	사용	O	O	무사용	사용	O	×
	열성형 EVA	무사용	사용	O	-	무사용	사용	O	O	무사용	사용	O	×
	우레탄	무사용	사용	O	-	무사용	사용	O	×	무사용	사용	O	O
인공 피혁	우레탄	사용	사용	O	-	무사용	사용	O	×	무사용	사용	O	O
부직포	고무 스폰지	사용	사용	O	-	무사용	사용	O	O	무사용	사용	O	O
글라스 가죽	EVA (스폰지)	-	-	-	-	무사용	사용	O	O	무사용	사용	O	×
	SBR	사용	사용	O	-	무사용	사용	O	×	무사용	사용	O	×
은 가죽	EVA (스폰지)	무사용	사용	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-

장래 유기용제의 규제에 대응 할 수 있도록 에멀전형 접착제로의 전환을 검토하고 있으며 우레탄계 에멀전형 접착제는 각종 신발소재에 대한 접착성(Table 4)이 뛰어나다고 알려져 있으며 현재 사용되고 있는 우레탄계 용제형 접착제와 비교해서 다음과 같은 접착성 및 가공성을 나타내고 있다.

- 1) 초기접착력을 포함하여 용제형 접착제에 필적하는 접착성능을 가지고 있다.
- 2) 도공장치 등의 특별한 기계를 도입하지 않아도 좋다.
- 3) 작업성, 건조공정의 개선이 필요하지만 숙달하는 데 문제가 없다.

각종 피착체에 대한 접착성/접합 후, 단시간에서 높은 접착력을 발휘하는 환경조화형 고접착성 수성폴리우레탄 수지가 개발되어 내가수분해성에 우수한 고결정/열활성형 수성형 접착제를 제조하고 있다.

2.1.4. 라텍스형 접착제

천연고무(NR), 스틸렌 부타디엔고무, 니트릴 고무, 클로로프렌고무(CR) 등 각종 고무를 주성분으로서 NR 라텍스, 유화중합라텍스 및 고히고무의 강제유화물(라텍스)을 원료로 하여 제조되고 있다. 그 외에도 메타크릴산메틸(MMA) graft 개질 라텍스형 접착제 등이 있다. NR을 고도로 염소화한 염화고무를 사용한 라텍스형 접착제는 금속과 고무의 접착에 우수하고 고무와 금속의

사이 간접가루 접착제의 주원료로서 사용하고 있다. 용제형 접착제에는 염화합물을 배합하고 있지만 환경문제를 고려하여 라텍스형 접착제에서는 염화물질을 포함하지 않고도 아연화합물을 배합한 종래의 용제형 접착제에 필적하는 접착성능을 가지고 있다.

MMA graft개질 NR계 라텍스형 접착제는 친전용(親展用) 업서에 사용되고 있고 인쇄잉크가 번지지 않고 가열, 가압 아래 단시간 접착이 가능하여 종이를 파손치 않고 박리하는 것이 필요하며 재 접착을 불가능한 분야에서는 접착력을 저하시키기 위해 폴리MMA 에멀전의 첨가 등으로 제어하고 있다.

CR계 라텍스형 접착제에 사용되는 CR은 결정성과 겔분율(分率), 공중합성분의 3개의 인자에 의해 기본적인 성능이 제어된다. 용제형 접착제에 사용되는 CR과 비교하여, 분자량이 크고 겔분율이 높은 CR을 사용하기 때문에 고응집력 및 내열성이 있다. 공중합성분으로는 접착성의 향상, 산화아연과의 이온가교에 의해 내열성을 향상하기 위해 메타크릴산이 사용되고 있다. 유화제로 음이온·비이온계가 사용되며 전자는 초기접착력과 접착력에 뛰어나고 라텍스의 안정성이 저하된다. 후자는 안정성이 우수하나 내구성이 떨어진다. 게다가 1~5%의 폴리이소시아네이트를 첨가함으로써 내열성이 50°C에서 90~120°C 향상된다. CR계 라텍스형 접착제는 CR계 용제형 접착제의 대체로서 Table 5에 나타내는 것처럼 EU에서는 매트리스, 가구(의자, 소파)의

Table 5. EU에서 용제형 접착제에서 라텍스 접착제로 전환

응용분야	대체 가능성	전환 현상	특징 & 과제
구두	가능	△	수성 우레탄 접착제와 경합
자동차 내장	곤란	×	건조시간 문제
목재, 가구	가능	○	가교제를 사용하여 내열성 향상
매트리스	가능	◎	폼/폼용 스프레이 혼합 방식, 난연성 특징
가구(의자 등)	가능	◎	
건축, 마루	가능	△	가격(아크릴, SBR) 경합
가정용(DIY)	곤란	×	건조시간, 피착체 종류

분야에서는 응용가능하지만 자동차 내장, 가정용에서는 어려운 상태이다.

제화산업에서는 용제형 접착제가 부분적으로 수성형 접착체로의 전환이 진행되고 있지만 거의 대부분 우레탄계 에멀전형 접착제이며 CR계 라텍스형 접착제로의 전환은 진행되고 있지 않다. 이것은 우레탄계 에멀전형 접착제와는 달리 갑재(甲材)와 저재(底材)의 접착에는 문제가 있는데 원인은 물을 매체로 함으로써 건조가 느리고 유화제를 사용함으로 접착성이 낮아 초기접착력의 개선이 시도되고 있다.

또, 수성형 접착제는 물과 용제의 휘발성의 차이로 부터 용제형 접착제와 비교해서 건조가 느린 문제가 있었으나 그러한 문제점을 개선한 CR계 라텍스형 접착제가 개발되고 있다.

2.1.5. 초산 비닐수지계 에멀전형 접착제

물에 계면활성제와 수용성고분자(폴리비닐알코올)를 용해하고 초산 비닐을 유화하여 중합한 입자지름 1 μm 정도의 초산 비닐수지가 수중에 분산해서 초산 비닐수지계 에멀전형 접착제가 제조된다. 저온에서 막 형성을 개선하기 위해서 가소제, 소포제, 방부제 등을 첨가하고 있으며 무가소제의 접착제도 사용되고 있다.

무가소제화에는 에틸렌 초산비닐 공중합수지계 에멀전을 시트로 하여 초산비닐 공중합하는 방법, 이 방법에 다른 모너머를 첨가해서 중합하는 방법, 그리고 초산비닐과 아크릴산 유도체에 의한 코어-셀형 에멀전의 방법이 제안되고 있다.

유기용제를 포함하지 않고 수성으로 취급하기 용이하고 안전성이 높아 목공용, 건축현장용, 포장용, 지관용 등에 사용되고 있다. 초산 비닐수지계 에멀전형 접착제는 고형분 농도가 35~65%, 점도는 10~140 Pa.s이다. 초산비닐수지와 아크릴수지, 초산비닐수지와 우레탄수지의 기능성 하이브리드 에멀전형 접착제가 개발되어 전자는 무가소제로 환경에 우수하고 초기접착성과 내수성에 우수, 후자는 내열성에 우수하다.

2.1.6. 에틸렌 초산비닐 공중합 수지계 에멀전형 접착제

비극성 피착제에 대한 접착성을 개선한 고에틸렌 초산비닐 공중합수지계, 고불(高不)휘발분 에틸렌 초산비닐 공중합 수지계, 내열성, 내클리프성을 나타낸 고분자량 에틸렌 초산비닐 공중합수지계 및 유연성, 내수성, 내후성을 개선한 베오베에틸렌 초산비닐수지계 에멀전형 접착제 등이 있다. 염화비닐합판용 접착제, 라미네이트 프린트합판용, 일반 라미네이트용 접착제, 포장, 제대(製袋), 제관용 접착제, 지기(紙器)의 고속접착, 수지류의 접착제로 사용되고 있다.

3. 결 론

접착제의 무용제화, 특히 유기용제는 이제부터 세계적으로 규제되고 있는 추세이며 접착제 제조사, 사용자와 함께 대응을 고려하고 있다. 지금까지 사용해 온, 용제형 접착제는 접착성능, 가공성, 작업성이 우수하고 사용하기 편리한 접착제였으나 무용제계 접착제로 전환하는데 있어 여러 가지 해결해야만 하는 문제가 있다. 예를 들면, 용제형 접착제에 필적하는 접착성능을 가진 무용제계 접착제의 개발, 도공기의 도입, 건조시스템의 도입, 게다가 종업원의 접착제에 대해서 교육 등이 있다. 또 무용제계 접착제 쪽의 이행으로 문제점으로 사용할 수 있는 수성형 프라이머가 거의 없는 것이 현상으로 개발이 필요하다. 이것들을 현실화시키기 위해서는 사용자와 기술자의 상호협력하여 접착제 소재의 개발은 말할 것도 없고 수성형 프라이머의 개발, 환경 대응 신규 에멀전형 접착부여제의 개발, 환경 대응형 수성 가교제의 개발 등이 필요하다. 한편으로는 환경보전, 자원 고갈화에 대한 대응으로 접착제를 사용하지 않고 접착하는 것이 가능하다면 해결될 것이다.

이 자료는 일본접착학회지 Vol. 42, No. 11 (2006)에 게재된 저자 Koichi Yamaguchi "Trend of Nonsolvent Adhesive"에서 발췌하였습니다.