

점접착제용 수지 기술동향

성익경[†] · 박기현 · 공원석 · 박상훈

코오롱인더스트리(주) 중앙기술원
(2014년 9월 8일 접수)

1. 서 론

점접착제는 현재 중공업부터 일반 생활용품까지 거의 모든 산업에 없어서는 안 될 중요한 소재이다. 하지만 최근 산업의 고도화로 인해 점접착제의 중요성은 더욱 커지고 있다. 최근의 점접착제에 요구되고 있는 주요 특성들을 살펴보면, 고기능화, 친환경화, 기능의 복합화로 정리할 수 있다. 먼저 고기능화의 경우 산업이 발달하면서 기존보다 더 높은 물성을 점착제에 요구하는 경우와, 제품의 경량화를 위해 기존의 기계적 접합을 점착제로 대체하는 경우로 점착력, 내열성, 난연성 등 점접착제 고유물성들의 향상이 요구되고 있다. 친환경화의 경우 환경에 대한 관심과 규제가 강화됨에 따라, 점접착제에 포함되어 있는 용제, 고분자물질의 잔류 단량체 등의 유해성분의 제거 혹은 감량을 위한 기술개발이 필요한 실정이다. 마지막으로 기능의 복합화는 기존의 점착제는 점착제의 고유 요구물성인 점착력만 발휘하면 충분한 것이었다. 하지만, 최근 전 산업분야 특히 전자산업을 중심으로 한 경박단소 경향에 따라 기존의 고유의 특성에 따라 여러 가지 소재가 다수의 특성을 동시에 가진 소수의 소재로 통합되고 있다. 이러한 경향에 따라 점착제에도 점착력뿐 아니라 전기전도성, 열전도성, 내기체투과성 등 점착제의 고유물성 외 특성들이 동시에 요구되고 있으며, 이를 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 점접착제는 특수한 용도의 무기계 점착제를 제외하면 수지류를 주성분으로 하고 충전재(Filler), 첨가제 등을 첨가하여 제조하게 된다. 현재 각각의 점접착제의 용도에 따라 다양한 종류의 수지가 사용되고 있으며, 사용되는 수지의 특성에 따라 점접착제의 주요 물성이 결정되게 된다. 따라서 점착제에 요구되고 있는 특성 및 물성 구현을 위해 점접착제용 수지의 개발 및 개선이 가장 기본적이고 중요하다고 할 수 있다. 본 글에서 소개하고자 하는 점접착제용 수지의 기술동향에서는 다양한 점접착제용 수지 중 페놀수지, 에폭시수지, 석유수지, 아크릴수지의 최근 기술동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 페놀수지

페놀수지는 세계 최초의 합성수지로 페놀류와 알데히드류의 부가축합물이다. 1907년 소개된 이래 우수한 기계적 물성, 내열성, 난연성, 내약품성, 상대적으로 저렴한 가격 등의 특성으로 점착제 및 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되어 왔다. 2012년 기준 페놀수지의 전세계 판매량은 약 430만 톤에 달하며, 금액 기준으로는 약 12조원의 시장이다. 페놀수지는 가장 오래된 합성수지임에도 불구하고, 중국, 동남아시아를 중심으로 수요가 꾸준히 증가하고 있으며 향후 연평균 2~3%의 지속적인 시장성장이 예상되고 있다. 페놀수지의 고기능화를 위해 페놀, 포름알데히드 등 기존에 널리 사용되던 단량체 외 비스페놀류(Bisphenols) 등 새로운 다관능 페놀류, 살리실릭 알데히드(Salicylic Aldehyde)를 비롯한 방향족 알데히드를 적용한 새로운 분자구조를 가지는 페놀수지가 소개되고 있고, 에폭시, 아크릴, 고무, 우레탄 등 수산기 외의 신규 관능기를 접목한 하이브리드 구조의 페놀수지에 대한 개발 및 활용이 꾸준히 증가하고 있다. 아울러 페놀수지 합성에 사용되는 전통적인 산 및 염기촉매를 대체한 신촉매 적용으로 기존의 페놀수지가 구현하지 못했던 매우 좁은 분자분포도를 가지는 페놀수지 등 새로운 합성공정에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 친환경화 측면에서 보면, 페놀수지는 축합반응의 특성상 미반응 잔류 단량체가 필연적으로 발생하게 된다. 하지만 페놀수지에 사용되는 단량체는 페놀, 포름알데히드 등 유독한 물질이 대부분이기 때문에 페놀수지의 가장 큰 단점 중 하나로 지적되어 왔다. 최근 이러한 잔류 단량체를 완전히 제거 혹은 감소시키기 위한 노력이 계속되고 있으며, 신규 반응공정 및 분리공정 도입 등으로 잔류 단량체를 완전히 제거한 혹은 0.1% 미만의 매우 낮은 함량을 가지는 제품들이 소개되고 있다. 잔류 포름알데히드의 감소를 위해서는 주로 이소시아누레이트(Isocyanurate) 등의 포름알데히드 스캐빈저(Scavenger)를 적용하려는 시도가 진행되고 있다. 페놀수지의 친환경

화를 위한 다른 방향으로 자연 유래 원료를 적용하려는 시도가 활발히 진행되고 있다. 특히 천연 다관능 페놀인 리그닌(Lignin)의 경우 종래에는 폐기물로 처리되거나, 저급의 연료로 사용되었으나, 리그닌의 분해 및 액화공정 개발되면서 이를 활용한 페놀수지 합성에 관한 학계 및 관련업계의 활발한 연구개발이 진행되고 있다.

3. 에폭시수지

에폭시수지는 ECH (Epichlorohydrin)와 수산기(Hydroxyl Group)의 축합반응에 의해 제조되는 에폭시 결합을 가지는 화합물을 말한다. 1946년에 최초로 상업화되었으나, 1970년대부터 본격적으로 산업 전반에 사용되기 시작하였다. 에폭시수지의 합성방법은 크게 비스페놀 A (Bisphenol-A)를 대표로 하는 복수의 수산기를 가지는 단량체에 에폭시기를 도입하여 합성하는 방법과 페놀수지에 에폭시기를 도입하는 방법으로 나눌 수 있는데, 일반적인 용도에는 주로 비스페놀 A를 원료로 한 에폭시수지가 사용되며, 고내열성, 고신뢰성을 요구하는 전기전자용도의 경우 페놀수지 기반의 에폭시수지가 주로 사용되고 있다. 에폭시수지의 특징으로는 다양한 피착체에 대한 높은 접착력, 내열성 및 내화학성, 저온경화성, 투명성 등을 들 수 있다. 2012년 기준 전세계 판매량은 약 144만 톤에 달하며, 금액기준으로는 약 6조원 규모이다. 에폭시수지 시장은 향후 중국을 비롯한 아시아 시장을 중심으로 견고한 성장이 지속될 전망이다. 특히 중국의 경우 2012년 기준 이미 전세계 사용량의 55%를 점유하는 최대 소비국이며, 향후 전기전자, 건축, 토목시장을 중심으로 지속적인 시장 성장이 기대된다. 에폭시수지의 고기능화를 위해 새로운 단량체 및 중간체를 도입하려는 시도가 지속적으로 진행되고 있다. 최근 방향족 함량이 매우 높은 구조의 중간체 도입을 통하여 경화물의 유리전이온도(Tg)가 300°C에 근접하는 고내열성의 에폭시수지가 소개되고 있으며, 자동차 구조용 접착제와 같은 신규 용도의 경우 접착력, 기계적 강도 및 강성 향상을 위해 다수의 수산기, 우레탄 결합(Urethane bond) 등을 도입하는 등의 시도가 계속되고 있다. 에폭시수지는 일반적으로 상온에서 고체 혹은 매우 높은 점도를 가지는 액체상의 물질이다. 따라서 접착제, 도료, 복합소재(Composite) 등의 용도에 에폭시수지를 사용하기 위해서는 용제를 사용하는 것이 필수적이다. 그러나 최근 풍력발전기, 자동차 새시(Chassis) 및 차체(Body) 등의 대형 구조물에 에폭시수지를 이용한 복합소재 및 구조용 접착제가 적용되고, 작업장의 친환경성에 대한 요구가 증가하면서, 용제를 사용할 필요가

없는 저점도의 에폭시수지에 대한 요구가 급격히 증가하고 있다. 에폭시업계에서는 저점도 에폭시수지 개발을 위해 크게 2가지 방향으로 연구개발을 진행하고 있다. 첫 번째는 저점도 특성을 가지는 단량체의 도입이다. 기존에 널리 사용되고 있는 비스페놀 A를 대체하여 비스페놀 F 등의 저점도 특성을 가지는 단량체를 도입한 저점도의 에폭시수지를 개발하여 시장에 소개하고 있다. 대표적인 예로, 비스페놀 F를 단량체로 사용한 에폭시수지의 경우 비스페놀 A를 단량체로 사용한 에폭시수지 대비 1/3 이하의 점도를 가지게 된다. 두 번째는 신공정의 도입이다. 일반적인 에폭시수지의 경우 일정 이상의 분자분포도를 가지게 된다. 에폭시수지 업계에서는 특수한 형태의 박막증발기 등의 신규 분리정제 설비를 활용하여, 에폭시수지의 저분자량 부분만 분리 및 제품화하여 시장에 소개하고 있다. 비스페놀 A를 단량체로 제조된 에폭시수지의 경우 이러한 방법을 활용하면 기존제품대비 1/2~1/3 수준으로 점도를 낮출 수 있다.

4. 석유수지

석유수지란 납사 크래킹 공정 중 발생하는 부산물을 원료로 하여 고분자화 한 것으로, 주로 폴리머 또는 고무에 점접착성을 부여하기 위해 사용된다. 현재 점접착성이 요구되는 점접착제, 코팅, 잉크 및 고무 컴파운드 등 다양한 용도에 널리 사용되고 있다. 석유수지는 보통 분자량이 수백에서 수천 정도의 무정형 올리고머체로서 상온에서 액상 또는 고상의 열가소성수지이다. 단독으로는 거의 사용되지 않고, 주로 다른 수지들과 함께 사용되며, 이때 개량제 또는 개질제로서 역할을 한다. 석유수지는 크게 방향족(C9)계 석유수지, 지방족(C5)계 석유수지, 수소첨가계 석유수지로 나뉘질 수 있다. 방향족계 석유수지의 주요원료 성분은 Styrene, Vinyl Toluene, Indene, BTX, α -Methyl Styrene, DCPD 등으로 구성되어 있고 양이온 중합반응에 의해 공중합체를 이루고 있다. 주요 용도는 잉크, 도료, 고무, 점착제(EVA, CR), 아스팔트 개질제 등이다. 지방족계 석유수지의 주요 원료성분은 Isoprene, Piperylene, 1-Pentene, Pentane, CPD 등으로 구성되어 있으며, 양이온 중합반응에 의해 공중합체를 이루고 있다. 주요 용도는 점착테이프, 열용융형 점·접착제, 도로용 페인트, 실란트, 기타 플라스틱 개질제 등에 사용된다. 위와 같은 일반적인 방향족계 및 지방족계 석유수지의 경우 촉매 중합중합에 의해 대부분이 색상을 띠고 있으며, 석유수지의 분자구조 내 잔류하고 있는 이중결합들은 열이나 산화에 대한 안정성이 떨어져, 때로는 함께 사용되는 타 화학물질들과의 상용

성을 감소시키기도 한다. 이러한 분자 내 이중결합을 수소 첨가반응을 이용하여 제거하여 줌으로써 수지의 색상과 취기를 향상시켜, 석유수지의 안정성과 상용성을 개선시킨 수지가 수소첨가 석유수지이다. 수소첨가 석유수지는 Dicyclopentadiene (DCPD) 수지를 수소첨가시킨 수소첨가 DCPD수지와 방향족수지를 수소첨가시킨 수소첨가 방향족수지 등이 대표적이다. 수소 첨가반응은 불균일계 금속촉매를 사용하며, 고온 고압하에서 이루어진다. 수소첨가 석유수지는 위생재용 열용융형 점착제 등에 주로 사용된다. 전세계 석유수지 생산량은 2013년 기준 약 백만 톤이고 2012~2014 기준 성장률은 방향족계 석유수지는 2%, 지방족계 석유수지는 -1%, 수소첨가계 석유수지는 4%를 기록하고 있다. 수소첨가계 석유수지는 위생재용 점착제의 지속적인 수요 증가로 가장 높은 성장률을 기록하고 있다. 특히 중국, 인도 등의 아시아 지역 수요가 증가되고 있어 제조사들의 수소첨가 석유수지 증설이 아시아 지역에 집중되고 있다.

석유수지의 최근 기술 트렌드는 크게 두 가지로 정리할 수 있다. 첫 번째는 위생재용 점착제(주로 일회용 기저귀 용도)에 사용되고 있는 수소첨가계 석유수지의 혁신적인 취기 개선요구이다. 이를 위해서 냄새 없는 수소첨가계 석유수지를 개발하기 위해 제조사들 간의 경쟁이 심해지고 있다. 두 번째는 세일가스의 대두로 인해 석유수지 원료가 줄어들고 있는 상황에서 각 제조사들은 원료확보 경쟁을 벌이고 있다. 향후 석유수지 사업의 지속 가능성(Sustainability)을 위해 원료를 먼저 선점하고자 노력하고 있고 더 나아가 납사 크래킹을 통해 나오는 부산물을 석유수지 원료로 사용하는 방식에서 벗어나 새로운 지속가능한 원료를 찾기 위한 방법을 다각도로 모색하고 있다.

5. 아크릴수지

아크릴수지는 (메타)아크릴산 및 그 유도체를 라디칼 중합(Radical Polymerization) 등을 통해 고분자화한 중합물을 말한다. 1930년대 상용화된 것으로 알려져 있으나, 상용화 초기 아크릴 단량체의 높은 가격으로 인해 널리 사용되지 못하다가, 이후 단량체의 가격하락에 따라 점차적으로 용도가 확대되고 있다. 아크릴수지는 높은 투명성, 접착력, 내후성, 내화학성, 전기절연성 등의 특성을 가지고 있어 점착제, 도료 등의 용도에 널리 사용되고 있다. 최근 디스플레이를 비롯한 높은 광학특성을 요구하는 전기전자 용도에 아크릴수지계 점착제가 각광받고 있으며, 아크릴수지의 무해성, 무독성 특성을 이용한 의료용 점접착제, 치과치료용 재료 등으로 용도가 확대되어 왔다. 아크릴수지

는 크게 열경화성 아크릴수지와 광경화형 아크릴수지로 나눌 수 있다. 먼저 열경화성 아크릴수지는 주로 OPP 접착테이프를 비롯한 점착제 및 도료용 폴리머로 사용되며, 주로 톨루엔(Toluene), 자일렌(Xylene) 등의 유기용제와 혼합하여 사용된다. 2012년 열경화성 아크릴수지의 시장규모는 약 210만 톤이다. 친환경성에 대한 사회적 요구가 증가함에 따라 점착제 및 도료의 수계화가 빠르게 진행되고 있다. 이에 따라 아크릴계 에멀전(Emulsion)의 적용도 증가하고 있다. 아크릴계 에멀전의 세계시장 규모는 2012년 기준 약 160만 톤에 달하고 있으며, 향후 연 3% 이상의 시장성장이 예상되고 있다. 대표적인 광경화형 아크릴수지로 우레탄 아크릴레이트(Urethane Acrylate), 에폭시 아크릴레이트(Epoxy Acrylate), 폴리에스테르 아크릴레이트(Polyester Acrylate) 등을 들 수 있다. 2013년 기준으로 광경화형 아크릴수지의 세계시장 규모는 약 15만 톤 규모이다. 우레탄 아크릴레이트의 경우 기계적 강도와 유연성, 내마모성, 내화학성이 우수한 특징이 있어 CD 혹은 DVD의 접착 및 코팅, 자동차, 건축 자재의 하드코팅제로 널리 사용되어 왔고 최근에는 전기전자 분야에 응용이 확대되고 있다. 에폭시 아크릴레이트는 높은 내열성, 내화학성 및 다양한 재료에 대한 높은 접착력을 특징으로 가지고 있다. 주로 고내열성을 요구하는 전기전자재료 및 광경화형 도료에 사용되고 있다.

폴리에스테르 아크릴레이트는 우레탄 아크릴레이트나 에폭시 아크릴레이트 대비 낮은 점도를 가지며, 상대적으로 가격이 저렴한 특징이다. 주로 광경화형 점착제, 도료, 잉크에 사용되고 있다. 광경화형 아크릴수지는 최근 제품의 박막화, 터치패널 적용 등의 이슈가 있는 평판디스플레이를 중심으로 한 전기전자 용도 적용을 목적으로 한 기술개발이 집중되고 있다. 특히 터치패널 산업에서 OCA, OCR의 채용이 급증함에 따라 그 수요가 성장하고 있으며, 디스플레이용 점접착제의 경우 점접착층의 박막화, 내공기/수분투과성, 차광성, 내열성 등의 부가기능을 접목한 신제품이 활발히 소개되고 있다.

6. 결 론

점접착제는 거의 모든 산업군에 사용되는 필수 소재이며, 계속해서 용도가 확대되고 있다. 현재 점착제는 지속적인 고기능화, 친환경화를 요구받고 있으며, 이를 위해 점접착제의 주성분인 수지기술의 발전은 필연적이다. 수지의 고기능화를 위해 기존과 다른 분자구조를 가지는 단량체를 수지 내에 도입하려고 하는 노력이 지속적으로 진행되고 있으며, 각 수지별 특성을 동시에 활용하고자 서로 다른 수지의 특성 반응

기를 공중합 하여 분자구조를 하이브리드 구조로 만드는 연구가 활발히 진행되고 있다. 수지의 친환경화를 위해 고체 혹은 고점도 액체 상태인 수지의 분자구조 혹은 분자량을 조절하여 무용제 타입의 점접착제 설계가 가능한 저점도 수지를 개발하기 위한 노력이 지속되고 있다. 또한 수지 내에 잔류하고 있는 미반응 유해 단량체를 효과적으로 제거하기 위한 신규 중합공정 및 분리정제 공정 개발이 진행되고 있다. 우리나라 산업계의 경우, 최근 10여 년 동안 국내기업들의 국산화 노력으로 인해 대부분의 점접착제용 범용 수지들이 국산화되었다. 하지만 새로 개발되는 대부분의 고성능, 친환경 수지는 아직도 수입에 의존하고 있는 실정이다. 국내의 기반산업의 역량이 충분히 축적되어 있으므로, 이를 활용한 관련 산업 및 학계와의

능동적인 상호 협력체계를 구축하고, 점접착제용 수지 기술을 집중 육성한다면 길지 않은 기간 내에 우리나라의 점접착제 산업은 세계적인 경쟁력을 갖출 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. CEH Marketing Research Report : Phenolic resin, SRI Consulting (2011).
2. Phenolic resin : a century of progress, Springer (2010).
3. 2014年 液状化樹脂市場の展望とグローバル戦略, Fuji-Keizai (2014).
4. 2014 光機能材料・製品市場の全貌, Fuji-Keizai (2014).
5. Hydrocarbon resin Report, Argus media group (2014).