



에멀전 점·접착제 제조 및 응용 기술

Emulsion Adhesive and Method of Manufacturing

최 용 해 / 바커케미칼코리아(주) 소장

I. 서론

접착제라는 단어는 옛날부터 풀이나 GLUE 등으로 불려지고 있다. 접착제를 영어로 ADHESIVE라고 쓰는데, 번역하면 접착제, 결합제, 습착제, 점착제, 점결제 등의 뜻이 있다.

석기시대 고대인은 흑류석 등으로 창, 칼 등을 만들어 나무나 대나무에 고정시키기 위해서 아스팔트를 사용했다. 즉 아스팔트를 열로 용융해서 사용한 것이 현재의 HOT MELT접착제의 원형이 되었다.

접착제라는 것이, 벽지를 붙이는 전분을 이용한 풀부터, 우주 왕복선에도 사용되는 고 기능성 접착제까지 범위가 광범위하여 접착제는 단순히 두개의 소재를 접착시킬 때 사용하는 것이라는 고정 관념에서 벗어날 필요가 있다고 본다.

1. 접착제 역사

1) 고대의 접착제

○ 접착제는 고대에서부터 정교한 방법으로

사용되어 왔다.

○ 3300년전 티벳의 조각 - 얇은 무화과판이라고 생각되어지는 판에 작은 조각이 접착되어 있는 것을 묘사하고 있다.

○ 크레타섬 소노소스 궁전 - 벽에 칠하기 위해서 초크, 철 황토, 동청프리트 안료에 BINDER로 이용되었다.

○ 이집트인 - 아카시아 나무에서 채취한 아라비아 고무, 계란, 풀, 반액상의 발삼, 수목에서 채취된 수지 등을 사용하였다. 목재관은 초크와 풀의 혼합물로서 조각회화용 석고로 장식되었다.

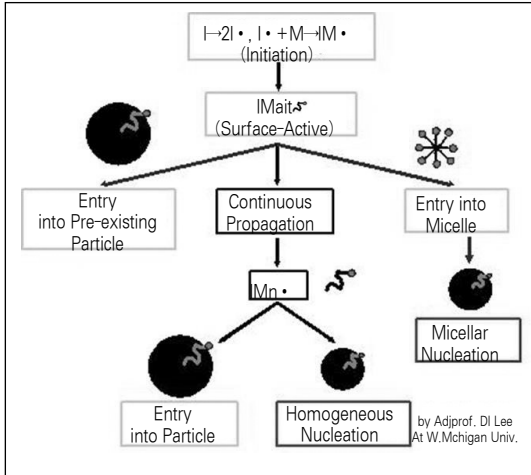
○ 창세기 - 피튜맨이 바벨탑건축용으로 우수한 몰타르라고 쓰여져 있다. 이것을 만든 사람이 최초의 접착 기술자이다. 피튜맨 수목은 지중해 사람들이 생활에 사용할 용기를 위한 실링제이다. 이 시대에도 접착제는 현재와 같이 피착제별로 특유의 것이 아니면 안되었다.

○ 로마인 - 배를 송진이나 밀랍으로 만들었다. PLINY는 금박을 달걀 흰자로 종이에 접착하는 방법을 기술하고 있다. 또 고대 중국인과

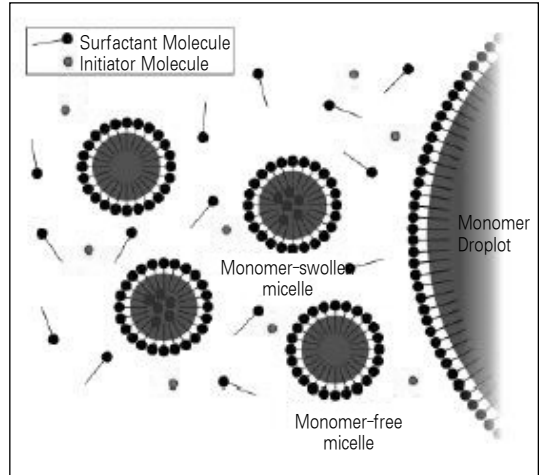


특징

[그림 1] 에멀전 중합



[그림 2] 형성메커니즘



같이 기생목의 수액에서 만들어진 접착제로 끈 끈이를 만들었다.

○ 9세기 - 물고기, 치즈에서 만들어진 접착제는 Theophilus의 시대에 목재를 고정 시키는 것으로 알려져 있다.

2) 20세기

○ 100여년전 고무와 화약이 만들어 졌다는 것 외에는 접착제 공업은 20세기가 되기까지 진전되지 않았다. 최근 수년간 천연계 접착제는 개량되어 합성접착제가 여러 연구실에서 집중적으로 개발되고 있다.

○ 대표적인 천연접착제로 알려진 아교라는 물질을 사용하다가, 20세기 공업화학의 발달로, 수요가 증가하여 더 이상 천연재로는 변화하는 소재의 요구물성을 충족하기 어렵게 되어 새로운 제품이 등장하게 되었다.

○ 산업 혁명 이후, 새로운 소재의 개발로 다양하고 새로운 접착제들이 등장하게 되었다.

3) 1905 Baekeland brings the first

phenolic resin on the market under the name "Bakelite".

4) 1922 BASF awarded a patent to manufacture ureaformaldehyde resins that were soluble in organic solvents.

5) 1931 First stable plastic dispersion based on acrylic acid esters(BASF, R?hm & Haas) and vinyl acetate(Wacker, Hoechst); Start of production of polychloroprene.

6) 1937 The polyaddition of diisocyanates and polyols to form polyurethanes(PUR) is based on the research work of O. Bayer in Leverkusen.

7) 1940 IG Farben is awarded a patent for methacrylate Adhesives.

8) 1943 Manufacture of heat-resistant silicone rubbers: In the USA, the first use of phenolic resin - polyvinyl acetates in formulations for metal-wood bonds in

aircraft manufacture.

9) 1946 Industrial manufacture of epoxy resins.

10) 1953 V. Kriable(USA) introduces anaerobically curing adhesives based on dimethacrylate under the name "Loctite".

11) 1905 Baekeland brings the first phenolic resin onto the market under the name "Bakelite".

12) 1922 BASF awarded a patent to manufacture ureaformaldehyde resins that were soluble in organic solvents.

13) 1931 First stable plastic dispersion based on acrylic acid esters(BASF, Rohm & Haas) and vinyl acetate(Wacker, Hoechst); Start of production of polychloroprene.

14) 1937 The polyaddition of diisocyanates and polyols to form polyurethanes(PUR) is based on the research work of O. Bayer in Leverkusen.

15) 1940 IG Farben is awarded a patent for methacrylate Adhesives.

16) 1943 Manufacture of heat-resistant silicone rubbers; In the USA, the first use of phenolic resin - polyvinyl acetates in formulations for metal-wood bonds in aircraft manufacture.

17) 1946 Industrial manufacture of epoxy resins.

* 1953 V. Kriable(USA) introduces anaerobically curing adhesives based on dimethacrylate under the name "Loctite".

이와같이, 20세기 이후에 많은 접착제 산업이 발전을 하는 동안, 수성 접착제도 접착제의 한 부분을 형성하였고, 오늘날에는 그 수요가 점점 확대되고 있다. 따라서, 본 기고에서는 여러가지 접착제 중, 수성 점·접착제를 중심으로 현재의 제조 기술, 응용기술, 환경규제등의 동향을 살펴 보고자 한다.

2. 고분자 에멀전

일반적으로 고분자 에멀전을 나타내는 용어로는 에멀전(Emulsion), 라텍스(Latex) 그리고 분산체(Dispersion) 등이 별다른 뚜렷한 구분없이 사용되고 있다. 이러한 에멀전의 정의로는 많은 설명들이 있으나 그중에서 "물에 비 수용성인 고분자가 분산되어 있는 물질"이라는 정의가 가장 합당하다고 볼 수 있다.

현재는 아크릴, 비닐아세테이트 및 VAE 등의 고분자는 에멀전이라 통칭하고 있고, 라텍스는 주로 SB Rubber, 분산체라는 말은 PU에 대하여 사용하고 있다.

에멀전 중합은 오랜 역사를 가진 천연 라텍스 (polyisoprene latex from heava brasiliensis, rubber tree)에서 착안하였으며, 다른 불균일계 중합법에 비해 오랜 역사를 가지고 있다. 초기에 합성 메커니즘을 살펴보면 단량체 액적 (monomer droplet)이 주된 중합 장소로 여겨졌으나, 수많은 실험과 이론 연구를 통해 단량체 함유 마이셀(monomer-swollen micelle)이 주된 중합 장소라는 것이 밝혀지게 되었다. 고분자의 형성은 라디칼(free-radical) 중합 메커니즘에 기초를 두고 있다.



특 집

반응에 사용되는 단량체로는 기본적으로 탄소-탄소 이중결합을 갖고, 치환기의 종류에 따라서 styrene, methyl methacrylate, butyl acrylate, acrylic acid, butadiene, vinyl acetate 등 여러가지가 있다.

라디칼 중합을 위해서는 기본적으로 개시제가 필요하며, 개시제에는 수용성(water-soluble)과 유용성(oil soluble)로 크게 나눌 수 있다. 기능성 기에 따라서는 peroxide, peroxy-sulphate, azo계열 등 여러 가지가 있으며, 열개시(thermal initiation), 광개시(photoinitiation), 산화 환원(redox, reduction-oxidation) 개시법 등 여러 가지로 나눌 수 있다. 유화 중합에서는 유화제(Surfactant 또는 emulsifier)를 사용하는 데, 유화제는 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)부분으로 양쪽성(amphiphilic)의 성질을 갖는다.

유화제는 이러한 두 가지 성질을 동시에 가지므로, 서로 상이한 계면(예, 물-기름, 물-공기 등)에 흡착하여 두 상간의 표면 에너지를 낮춘다. 유화 중합에 복잡한 메커니즘의 이론이 있으나, 이부분은 생략하도록 한다.

반응기에 물과 유화제를 넣고 교반하게 되면 입자를 형성하는 방인 '마이셀'이라는 것이 형성되고 일정량의 유용성 단량체를 섞은 후, 반응 온도에 도달할 때 까지 교반한다. 반응 온도가 유지되면 개시제를 넣으면서 반응 온도를 유지하면서 단량체를 투입한다. 반응 종료후 일정한 크기의 고분자 입자가 형성되고, 형성된 고분자 입자는 고분자 사슬(macromolecule)이 얽힌 구형체로 되어 있다.

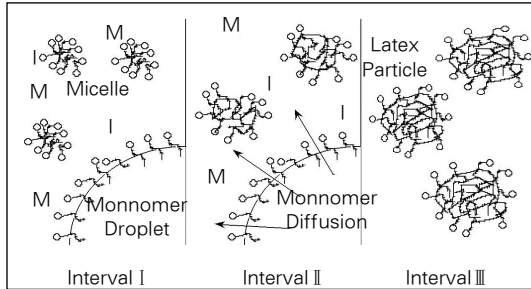
에멀전 중합법을 통해 제조된 입자의 형성 메

커니즘은 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 유화제의 농도가 임계마이셀농도(critical micelle concentration, CMC)인 경우, 균일핵생성(homogeneous nucleation) 메커니즘이 우세하고, 유화제의 농도가 CMC 이상인 경우 마이셀 핵생성(micellar nucleation) 메커니즘이 우세하게 된다.

통상 두 가지 메커니즘이 공존하는 경우가 대부분이며, 특별히 유화제의 농도가 CMC보다 높더라도, 수용해도가 높은 단량체(vinyl chloride, vinyl acetate 등)의 경우 균일핵생성이 지배적이다. 라디칼 중합 반응은 사슬 이동반응(chain transfer)을 통해 단량체 라디칼이 입자 및 마이셀의 내부에서 탈착(desorption)되어 이보다 더 복잡한 구조를 갖게 된다. 라디칼 중합 반응은 크게, 개시(개시제의 균등분할반응을 포함, initiation), 전파(propagation), 종결(termination)의 반응 단계를 갖는다. 개시 반응은 수상에 존재하는 수용성 개시제의 균등분할(homolysis)에 의해 비공유전자를 가진 라디칼(전기적으로 중성)을 형성하고, 이러한 라디칼은 수상에 녹아 있는 소량의 단량체와 만나서 개시 반응을 하게 된다. 개시된 라디칼은 수상에서 성장하여, 개시제의 친수성 부분과 단량체의 소수성 부분의 균형(HLB, hydrophilic-lipophile balance)가 적당하게 유지되는 순간부터 표면활성(surface activity)을 갖게 된다. 표면활성을 가진 라디칼의 단량체의 길이는 styrene의 경우 2~3개, methyl methacrylate의 경우 4~5개 정도로 알려져 있다.

표면활성을 가진 라디칼은 단량체를 함유한 마이셀이나 이미 입자로 성장한 부분의 계면으

[그림 3] 유화 중합 단계



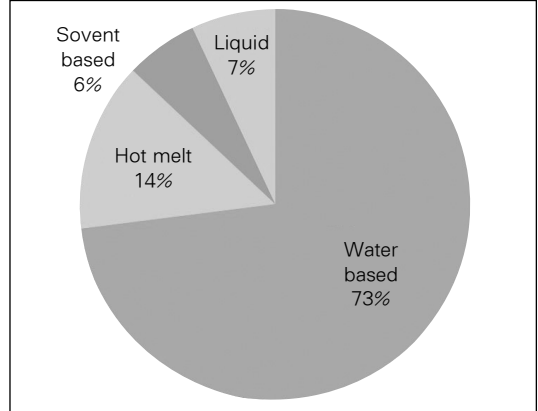
로 이동하게 된다. 계면에 이동한 라디칼은 더 높은 단량체 농도를 가진 마이셀이나 입자의 단량체와 빠른 속도로 결합하여 성장하게 된다 (particle nucleation).

마이셀이 입자로 성장하면서 표면적이 증가되므로, 주위의 유화제와 단량체 액적계면에 존재하는 유화제를 흡착하면서 성장해 나간다. 단량체의 연속적인 소모로 인해 단량체 액적은 단량체의 저장탱크(reservoir) 역할을 하며, 수상을 매개로 하여 확산에 의해 단량체를 성장하는 입자에 제공한다. 반응 도중 라디칼의 종결 반응은 입자 내부나 수상에서 발생하고, 종결 반응은 크게 커플링(coupling)이나 불균등화(disproportionation) 반응에 의해 이루어진다.

불균등화 반응의 경우 라디칼의 활성이 전이되고, 종결된 라디칼은 이중결합을 갖게 된다. 라디칼의 종결은 소위 '죽은 고분자(dead polymer)'를 형성하게 된다.

유화중합의 단계를 크게 3가지로 구분하기도 한다. Interval I, II, III로 구분하며, 각각 핵생성기간, 중합속도일정기간, 단량체액적 소멸후기간을 나타내나 실제로 반응열량측정법

[그림 4] 수성분야의 기술이 발전하고 있는 접착제



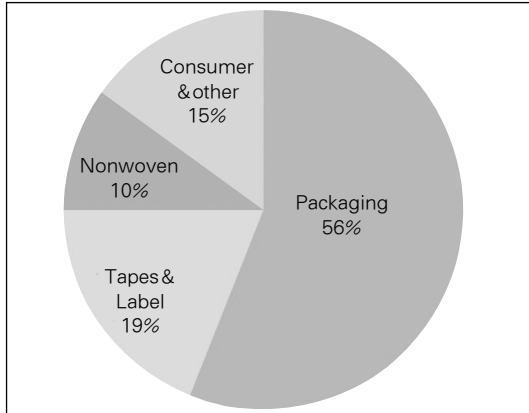
(reaction calorimetry)에 의하며, interval II인 중합속도 일정기간은 유명무실하다 할 수 있다. 그만큼 입자의 핵생성 기간과 단량체의 액적소멸 후 기간이 길다고 보아야하며, 중합 시스템에 따라서 다양한 양상을 띄게 된다. 따라서 이와 같은 다양한 기술적인 변이를 거쳐 현재 다양한 분야에서 수성 제품이 사용되고 있다.

위와 같이 에멀전 합성을 통하여 얻어진 제품 중, 가장 대표적인 것이, 목공용 접착제로 많이 알려진, 폴리졸(PVAc homopolymer라는 제품, 특정회사의 상품명이었으나, 현재는 보통 명사화 됨)이라는 제품으로 목공용 및 종이 접착제로는 탁월한 성능을 발휘하여 아직도 수성접착제를 대표하는 제품으로 되어 있으나, 접착소재 유기 합성물질로 이동하면서 보다 유연하고 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌등 합성물질에 접착이 잘되는 접착제가 요구되었다.

서두에서 이야기 하였지만, 20세기 들어와 다양한 접착제들이 개발되었으나 수성접착제보다는 물성이 우수한 유성 접착제가 보다 많은 부분



[그림 5] 접착제 활용범주



을 차지하게 되었고, 이러한 경향이 21세기를 지나면서 원유의 가격 상승과 환경문제, 인체에 대한 독성 등 사회적인 이슈들이 나타나면서 환경친화적이라는 관점에서 수성제품에 보다 많은 관심을 가지게 되었고, 현재 수성분야의 기술이 점점 발전하여 점차 유성의 아성을 위협하고 있는 상황이다.

접착제는 그 자체가 최종 사용하기 위한 제품이라기 보다는 주로 최종 제품을 제조하기 위한 보조재로 사용되고 있다. 따라서 접착제도 최종 제품의 변화 요구에 자연스럽게 개량, 개발되어 왔다. 환경에 나쁜 영향을 주지 않는 제품 및 제조방법, 자동화에 의한 제조 단가의 저하, 경량화, 고기능화 소재 개발 및 요구가 확대되고 있다. 이에 따라 접착제도 무용제형의 개발, 고기능성 접착제의 개발 등 만능 접착형 접착제로부터 특정기능 부여의 다 품종 소량 생산 방식으로 변화하고 있다.

ASI(Adhesive and sealant Industry) 보고서에서 연평균 3~5%의 성장세를 지속하는 것

으로 내다봤다. 이 보고서는 이같은 접착제시장의 호황이 실수요층 증가, 신시장 확대 등 2가지 요인에 힘입은 것이라고 분석했다. 이 보고서에 따르면 이 시장의 65%를 점하고 있는 포장, 건축, 가구 및 목공기계 등 3대 카테고리 뿐아니라 제지, 포장 및 피복재, 테이프, 라벨, 운송, 신발, 섬유, 가죽, 가전, 의료기기 등 전산업에 걸쳐 접착제수요가 증가하고 있다.

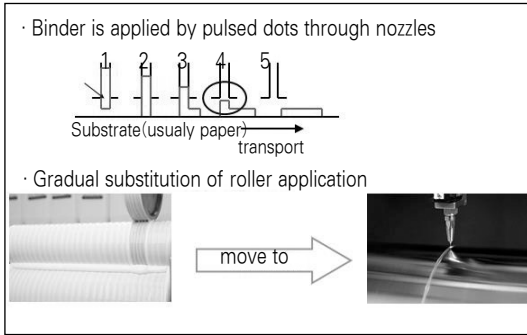
지역별로는 중국의 시장잠재력이 가장 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 생활수준이 높아질수록 접착제수요도 증가하는 경향이 있는데 자본주의제도의 일부 도입에 따라 중국시장에서의 접착제수요가 폭발적인 증가세를 보일 것으로 기대된다는 것이다. 또한 아시아시장도 최근의 경기불황에도 불구하고 자동차, 신발, 섬유 및 가전부문의 접착제수요가 증가세를 보일 것으로 예상된다.

북미시장에서는 포장재용 접착제가 계속적으로 압도적인 마켓셰어를 차지하게 될 전망이다. 유럽과 마찬가지로 북미에서도 가장 빠른 매출 성장세를 보여줄 접착제시장은 운송, 가전 및 의료기기부문의 것으로 밝혀짐에 따라 이 카테고리용 제품개발이 긴요한 것으로 지적됐다. 반면에 남미에서는 건축용 접착제수요가 클 것으로 나타났다.

그러나 원자재부족 및 가격인상전망은 향후 세계 접착제시장의 주요변수로 작용하게 될 공산이 큰 것으로 지적됐다. 또 현재 아시아에서 진행중인 에틸렌, 폴리에스터 등 유화학계의 생산개편 증설경쟁도 접착제시장에 상당한 여파를 몰고 올 것이라고 보고서는 강조하고 있다.

기술적인 관점에서는 기존의 솔벤트 접착제의

[그림 6] 접착제 성능개선



비중이 감소하는 대신, 핫 멜트(hot-melt) 및 수성접착제의 보급이 보다 활기를 띠 전망이다. 또 자외선, 전자빔방식의 접착기술도 선진국시장을 중심으로 확산될 것으로 보인다. 예로, 석유화학 물질이 아닌 환경 친화적인 전분을 사용하여 새롭게 개발된 접착제를 이용하여 제작한 목제품을 사용할 경우, 실내 공기질이 개선될 것이라는 주장이 접착제를 개발한 과학자들에 의해 제기되었다.

연구진들은 옥수수전분, 폴리비닐알코올, 라텍스, 구연산을 섞어 접착력이 강하면서 습기에 강한 접착제를 개발하였다.

ARS의 과학자들에 의하면, 이 접착제의 생산 공정에는 포름알데히드나 페놀과 같은 기존에 쓰여지는 물질이 함유되지 않아서 실내 공기질을 개선할 것이고 하며, 이런 장점 때문에 생산된 목제품들은 시장에서 경쟁력을 확보할 수 있을 것이라고 한다.

에멀션 중합체는 범용 접착제 다양한 중간체로 사용된다.

가장 많은 부분을 차지하고 있는 분야는 상자, 판지 및 종이 가방을 포함하여 포장에 사용되는

[그림 7] 다양한 식품포장



“packaging” 용 접착제이다.

에멀전은 테이프 및 라벨에 사용되는 감압 접착제 바인더의 역할, 기저귀와 여성 위생 제품과 같은 부직포의 생산등 가정용 접착제 및 목재 접착제와 같은 소비자 제품에 널리 사용되고 있다.

에멀전 폴리머를 기반 접착제는 미국과 유럽 접착제 시장에서 가장 두드러진 변화는휘발성 유기 화합물의 배출량(TVOC)의 규제로 인하여 용제계 접착제에서 수성 접착제로 전환되고 있다.

이러한 경향은 수출을 주로 하는 개발도상국에도 영향을 미치고 있고, 특히 중국에서는 대기 환경 오염의 최소를 위하여 용제 사용량을 강력히 규제하고 있다. 에멀전 접착제에 이러한 규제를 피하여 위하여 환기, 방폭형 조명 및 분리 분야에서 용제계 접착제를 사용하기 위해 필요한 특수 취급상의주의, 화재의 위험을 줄이고



특 점

최소화를 가능하게 하여 준다. 보다 더 강력한 규제로 접착제의 시장에서 에멀션 중합체에 대한 수요가 보다 더 환경 친화적이고, 휘발성이 낮고, 친환경적인 용제 사용량 증가와 전체 고형분을 증가시키는 방향으로 접착제가 개발되고 있다.

이러한 경향은 최근들어, 용제를 사용안하는 "hot-melt"형 접착제가 활발히 개발되고 있고, 접착제의 발전에 따라 사용하는 방법도 전통적인 방법중의 하나인 브러쉬나 roller에서 접착제의 성능 개선으로 최소량으로도 접착이 가능한 Nozzle 형태나 spray 형태로 점점 변화하고 있고, 최근 경향은 PSA를 이용한 스티커 형태의 제품들이 별도의 후가공없이 산업 현장에서 바로 사용 가능한 다양한 형태로 발전되고 있다.

최근들어 냉장, 냉동의 기술 발달로 인하여 과

일, 생선및 야채등 신선 food제품의 시장이 자국내 소비에서 벗어나 전세계를 상대로 교역이 확대되고 있고, 또한, 인스턴트 식품의 개발로 점점 food에 대한 식품포장의 분야가 중요한 시장으로 나타나고 있다.

이러한 식품 포장의 영향으로 VOC 뿐 아니라, Food에 직접 사용하는 제품의 규제인 유럽의 식품관련 규제인 BfR14, BfR36와 FDA로 대표되는 미국의 규제가 공존하면서 포름알데히드등 인체에 위대한 물질 함유여부 등 점점 더 많은 규제에 충족하는 제품을 요구하고 있다.

특히 최근 들어, 에멀전 형태의 제품에는 반드시 사용 할 수 밖에 없는, 방부제에 대한 규제가 강화되면서 에멀전 산업 전반에 영향을 미치고 있다. 안타까운 것은 국내의 에멀전 제조 업체 경우, 아직 이러한 국제흐름에 적극적으로 대응을 못하고 있다는 것이다. ☞

사단법인 한국포장협회 회원가입 안내

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길에 나아있기 때문입니다.

포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.

포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.

더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로사항을 협의하여

새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.

포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.

(사)한국포장협회

TEL. (02)2026-8655

E-mail : kopac@chollian.net