기획특집 - 기능성 접착제 기술현황

# 환경친화형 접착 · 점착제의 기술동향

도 현 성 · 박 영 준 · 김 수 민 · 임 동 혁 · 김 현 중†
서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과 바이오-복합재료 및 접착과학 연구실

# Technological Status of Environmental-Friendly Adhesion and Pressure Sensitive Adhesive

Hyun-Sung Do, Young-Joon Park, Sumin Kim, Dong-Hyuk Lim, and Hyun-Joong Kim†
Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Dept. of Forest Products,
Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

**Abstract**: 최근 환경적인 관심이 높아짐에 따라 화학제품들에 환경친화성을 강조한 제품의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 관심은 접착 산업분야에도 꾸준히 증대되고 있는데, 특히 접착제의 경화과정에서 발생하는 용제 휘발, 미반응 모노머의 유출 등은 실내와 같은 밀폐된 작업공간에서 작업자나 최종 사용자의 건강에 악영향을 미칠 수 있다. 때문에 수계 · 수용성 접착제, 핫멜트 접착제, 광경화형 접착제 등에 대한 연구를 통해서 기존 용제형 접착제 시장을 대체하고 있는 실정이다. 따라서 본 고에서는 핫멜트 점 · 접착제, UV 경화형 점착제, 탄닌 접착제에 대해서 기술하고자 한다.

*Keywords*: EVA, UV-curable, SIS, tannin adhesive, pressure sensitive adhesive

## 1. 서 론

일반적인 의미의 접착이란, 동종 또는 이종간의 접촉면이 접착제에 의해 결합되는 것으로 정의된다[1]. 접착제를 분류하는 방법은 여러 가지가 있는데 기능, 형태, 열적 성질, 사용방법 등에 따라 분류할 수 있다. 이 가운데 최근 국내에서 실내 공기질 관련법이 시행되어 환경 문제를 유발할 수 있는 화학 물질에 대한 관심이 증가함에 따라 환경과 관련된 접착제에 관심이 집중되고 있다. 접착제로 인해서 발생할 수 있는 환경문제는 용제 휘발형 접착제의 사용에 따른 VOC 발생, 접착제 내부의 미반응 모노머(monomer)의 휘발 등으로 이미 실내 공기질 관련법에 의해 규제되고 있는 사항들이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법은 휘발성 용제를 사용하지 않는 무용제형 접착제로의 대체인데, 대표적인 접착제로 핫멜트형 접착제, 광경화형 접착제, 수계 접착제 등이 있다.

핫멜트형 접착제는 고형분이 100%이고 접착제 수지를 유동 온도 이상에서 가열하여 피착제의 표면을 적신 후 냉각시켜서 고형화하는 것으로 베이스 폴리머로 EVA, SIS, SBS, 폴리에스테르, 폴리아미드 등이 사용되고 있다. 광경화형 접착제는 크게 자외선(ultra violet) 경화형, 가시광선(visible light) 경화형, 전자선(electron beam) 경화형으로 구분되며 빠른 경화 속도와 높은 에너지 이용효율 등의 특징을 지니고 있다. 또한 실내 공기질 관련법 시행에 따라 특히 목재접착에 사용되는 요소-포름알데히드 접착제의 미반응 포름알데히드의 방출에 의한 공기오염을 최소화하고자 포름알데히드와 반응성이 높은 탄닌 접착제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본고에서는 환경친화형으로 사용되

† 주저자 (E-mail : hjokim@snu.ac.kr)

는 접착제 가운데 핫멜트형 접착제로 EVA 접착제, SIS계 점착제와 자외선 경화형 접착제 중 점착제로의 이용, 그리고 탄닌 접착제에 대해서 기술하고자 한다.

## 2. 에틸렌 초산 비닐계 핫멜트 접착제 (Ethylene Vinyl Acetate Hotmelt Adhesives)

### 2.1. 개 요

핫멜트 접착제는 우수한 적용특성과 용제형 접착제의 환경적인 문제 때문에 접착제 사용의 모든 면에서 중요성을 얻어가고 있다. 합성고분자를 사용한 핫멜트 접착제 이전에는 천연 왁스, 로진, 피치, 다른 천연물질이 단독 또는 혼합물로서 다양한 용도의 접착제로 사용되었다[1].

일반적인 고분자 접착제는 고형화 공정에 따라 화학 반응형, 용매형, 핫멜트형 등으로 크게 구분할 수 있다. 이 중 핫멜트 접착제는 사용이 매우 간편하고 최근 대두되고 있는 환경적인 요구사항들을 충족시키기 때문에 지난 10여 년간 널리 연구되고 있다[2,3]. 핫멜트 접착제는 상온에서 고체상의 물질로 용매에 용해하거나 분산시키지 않고 100% 고형분만을 열에 용융시켜 액상으로 만들어 사용하는 접착제이다[4]. 또한, 용융 상태에서 피착제에 도포되고 냉각·고화되므로 고속 조립 공정과 같은 빠른 초기 접착력을 요구하는 공정에서 널리 사용된다[5]. 이러한 핫멜트 접착제는 상온에서 고체이고 적용온도로 가열되어 액체가 되며 적용된 후에는 빠르게 냉각되고 접착력을 발휘한다[6]. 고속 접착력은 생산라인의 자동화 및 생산성 증대를 가능하게 하여 생산성 향상, 인건비 절감 등의 경제성을 갖고 있고 다양한 소재에 대한 접착이 가능하여 포장, 제본, 목공, 섬유, 제화, 자동차, 전기전자 등 여러 분야에 이용되고 있다.

### 2.2. 에틸렌 초산비닐(Ethylene vinylacetate, EVA)

EVA는 1960년 미국의 Dupont사가 개발한 이후, 초산비닐의 함량에 따라 유연성 및 결정화도를 조절할 수 있어 핫멜트 접착제의 기본 수지로서 널리 사용되고 있다. 초산비닐 함량이 2~7 wt%인 EVA는 강인성과 투명도가 우수한 필름, 튜브 등의 제조에 쓰이고 초산비닐 함량이 높은 EVA는 점착부여수지와 함께 다양한 접착제로서 그 용도를 가지고 있다[7]. 핫멜트 접착제용으로 사용되는 EVA는 초산비닐 함량이 18~40%이고, 용융지수는 200~400이다[8]. EVA의 초산비닐 함량과 분자량에 의해 핫멜트 접착제의 물성이 결정된다. 또한 다른 수지에 비해 가격이 저렴하여 핫멜트 접착제로서 가장 널리 사용되는 수지이다[9]. 일반적으로는 초산비닐의 함량이 증가할수록 접착력과 용해도가 증가하지만 결정성과 융점이 감소하고 파라핀 왁스와의 상용성이 낮아진다. 용융지수가 높아지면 핫멜트 접착제의 용융점도가 낮아지고 용해도가 증가한다. EVA는 용융점도가 높고 내열성이 떨어지는 단점이 있으나 가격이 저렴하고 광범위한 접착력을 갖도록 배합기술로 유도가 가능하여 많이 사용되고 있다.

### 2.3. EVA계 핫멜트 접착제의 조성

전형적인 핫멜트 접착제는 폴리머, 점착부여수지, 왁스, 산화방지제 등 네 가지 주성분으로 구성되어 있다. 일반적으로, 폴리머는 강도와 강인성을 부여하고 점착부여수지는 젖음성과 초기접착력에 영향을 미친다. 왁스는 용융점도를 낮춰주고 생산 단가를 낮춰주며 산화방지제는 공정 중 폴리머의 열분해를 감소시킨다[10]. EVA계 핫멜트 접착제의 제조를 위한 배합 비율은 EVA 35~40%, 점착부여수지 40%, 왁스 20~25% 정도로 배합하는 것이 일반적이나 사용분야 및 적용시의 작업방법에 따라 최종 배합비가 결정된다.

### 2.4. 핫멜트 접착제의 상용성

앞서 설명한 것처럼 일반적인 EVA계 핫멜트 접착제의 구성이 폴리머, 점착부여수지, 왁스, 산화방지제 성분으로 구성되어 있다는 것을 고려해볼 때, 각 성분들 사이의 상용성은 매우 중요하다. 이는 상구조가 상용성에 의해 좌우되기 때문이다. 예를 들어, 성분들이 서로 상용성을 나타낼 때 블랜드는 균일한 단일상 구조를 보이고, 반대로 성분들이 비상용성일 때는 블랜드에서 상분리가 관찰된다[11]. 따라서 학술적인 연구는 폴리머와 점착부여수지간의 상용성에 초점을 두고 있다. 따라서 폴리머와 점착부여수지간의 상용성에 관한 많은 연구들이 이루어지고 있다[12-14].

핫멜트 접착제의 상용성을 측정하는 방법으로는 DSC (Differential Scanning Calorimetry)에 의한 열분석법, 상태도(phase diagram), 점탄성 측정법 등 여러 가지가 있으나 여기서는 점탄성 측정법에 중점을 두고 설명하기로 한다.

점탄성적 성질은 인장 또는 전단 등의 외력을 가하였을 때 대응하여 발생되는 물질의 변형을 온도에 따라 측정하는 것으로서 동적 저장탄성률(storage modulus, E′ or G′), 손실탄성률(loss modulus, E″ or G″)과 mechanical damping (tan δ=E″/E′ or G″/G′) 등을 구할 수 있으며 재료의 유리전이 현상, 분자량, 가교도, 결정화도, 상분리 등에 따른 구조 및 형태 변화 등의 정보를 얻을 수 있다. DSC 측정에서와 유사하게 tan δ의 peak 온도가 1개 또는 그 이상의 발현에 따라 상용성 정도를 알 수 있다[15].

### 2.5. 상용성과 접착물성 연구동향

핫멜트 접착제의 각 성분들 사이의 상용성은 상구조를 좌우하게 되고, 핫멜트 접착제의 접착력과 같은 물리적 특성, 실제적 거동 등은 상구조에 의해 많은 영향을 받게 된다[11].

Shin과 Hamed는 EVA/수첨 로진에스테르, EVA/C5-C9 블랜드의 상용성과 접착 특성을 점탄성 측정과 접착력 시험을 통해 tan δ peak로서 상용성을 판단하였는데 로진에스테르의 함량이 30%까지는 EVA와 상용성을 나타내지만 그 이상의 농도에서는 일부 비상용성을 나타내고 C5-C9 수지와의 블랜드는 모든 농도에서 비상용성을 나타내는 것을 밝혔다[12]. 접착력은 T-박리시험으로 측정하였는데, 30%의 점착부여수지가 첨가된 블랜드에서의 접착 파괴에너지는 상용성을 보이는 EVA/수첨 로진에스테르가 높게 측정되었고 계면파괴 현상을 나타내었다. 하지만 비상용성을 나타내는 C5-C9 수지와의 블랜드는 stic-slip 파괴현상이 관찰되었다.

Takemoto 등은 초산비닐 함량이 각기 다른 EVA와 수첨 로진에스테르, terpene 페놀수지와의 블랜드에 대한 연구에서 폴리머와 점착부여수지간의 상용성 및 상태도를 이용하여 측정을 통해 초산비닐의 함량이 낮을 때는 수첨 로진에스테르와 비상용성을 나타내지만 초산비닐의 함량이 증가하면서 수첨 로진에스테르와의 상용성이 좋아지는 것을 확인하였다. Terpene 페놀수지는 초산비닐의 함량에 상관없이 상용성을 나타냄을 관찰하였다[14]. 또한 초산비닐의 함량이 증가할수록, 즉 폴리머와 점착부여수지간의 상용성이 좋아질수록 접착력이 증가되는 것이 관찰되었다.

Barrueso-Martinez 등은 EVA와 수첨 로진에스테르, terpene 레진과의 블랜드에서 점착부여수지의 농도가 EVA의 결정성에 영향을 미치고 연화점이 낮아지는 것을 측정하였다[16]. 또한 점탄성 측정으로부터 로진에스테르처럼 극성인 점착부여수지는 EVA의 ethylene block과 상용성이 떨어지고, terpene 레진은 비극성이고 EVA의 ethylene block과 상용성이 있음을 관찰하였다.

### 2.6. 점착부여수지에 따른 접착물성

다수의 연구들이 EVA의 초산비닐 함량에 따른 상용성과 접착특성, EVA와 방향족과 지방족 점착부여수지 각각에 대한 상용성과 접착특성에 대하여 행하여져 왔다.

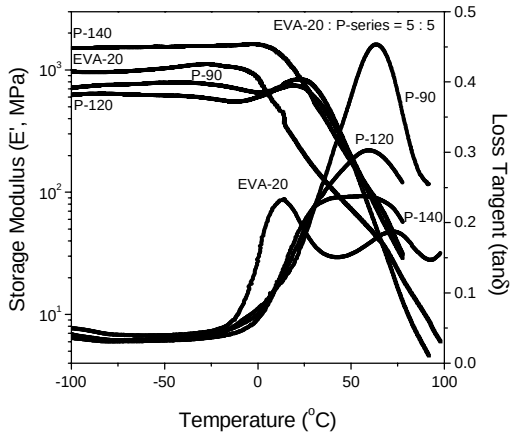



**Figure 1.** Storage modulus (E′) and loss factor (tan δ) vs. temperature for blends of EVA-20 with 50 wt.% of P-90, P-120, and P-140.

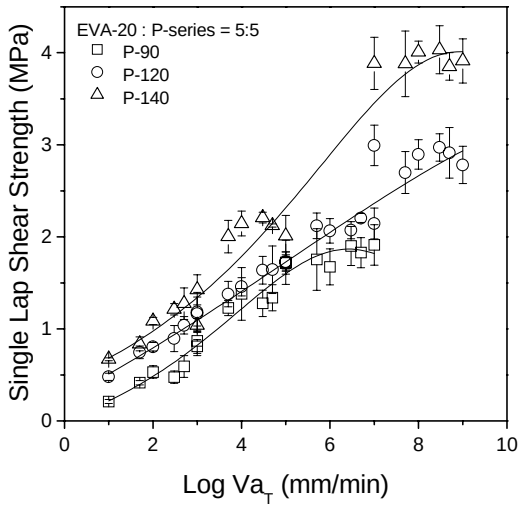



**Figure 2.** Master curves of single lap shear strength of EVA/tackifier blends (EVA-20 with 50 wt.% of P-90, P-120, and P-140).

Figure 1은 Park과 Kim이 연화점이 각기 다른 방향족 점착부여수지와 EVA를 이용하여 핫멜트 접착제를 제조하고 점탄성 측정을 통하여 tan δ로서 두 성분의 상용성을 관찰한 결과를 나타낸다[17]. 순수한 EVA에 점착부여수지가 첨가되었을 때 하나의 피크를 보이는 것으로 두 성분이 상용성이 가짐을 알 수 있었다. 그러나 방향족 점착부여수지의 연화점이 증가함에 따라 뚜렷하던 tan δ 피크가 점점 완만한 형태로 변해가는 것으로 방향족 점착부여수지의 연화점이 증가함에 따라 두 성분이 일부 비상용성을 나타냄을 알 수 있었다. Figure 2에서 접착력은 전단 인장 강도를 측정하여 평가하여 합성곡선(master curve)으로 표현하였는데 점착부여수지의 연화점이 증가함에 따라 접착강도가 증가함을 나타낸다. 또한, Figure 3에 나타난 바와 같이 방향족 점착부여수지의 농도에 따른 점탄성과 접착력에 대한 연구에서 점착부여수지의 함량이 증가함에 따라 tan δ의 피크가 고온 영역으로 약간 이동(shift)함을 보였고 접착력의 합성곡선에서 점착부여수지의 함량이 증가함에 따라 접착력이 감소하고 접착력 합성곡선의 피크가 왼쪽으로 이동함을 보였다.

## 3. UV 경화형 점착제(UV-curable Pressure Sensitive Adhesives)

### 3.1. 개 요

점착제는 접착제의 한 부분으로 가하여 주는 압력(지압)만으로도 피착제에 충분히 접착하며 접착제에 비해서 응집력도 낮고 응력완화가 빠르며 외력에 대해서 쉽게 변형이 일어나는 점탄성적인 거동을 나타낸다. 점착제에 사용되는 원료는 천연고무, 합성고무, 아크릴, 실리콘 등의 열가소성 수지로 대부분 탄성의 성질을 지니고 있으므로 점성의 성질을 부여하기 위해서 저분자량의 물질을 섞어서 사용하여 점탄성을 지니게 된다. 점착제는 초기점착력(tack), 접착력(adhesion), 응집력(shear strength)의 성질을 지니고 있다. 초기점착력은 점착제를 이루고 있는 고분자의 유리전이온도($T_g$)와 관련 있고, 접착력은 고분자의 유리전이온도와 응집력과 관련 있다. 응집력은 점착제가 피착제에 적용되었을 때 점착제의 분자상호 간에 나타나는 힘으로 분자 간 응집력이 높으면 점착제의 계면 파괴가 일어나고, 낮으

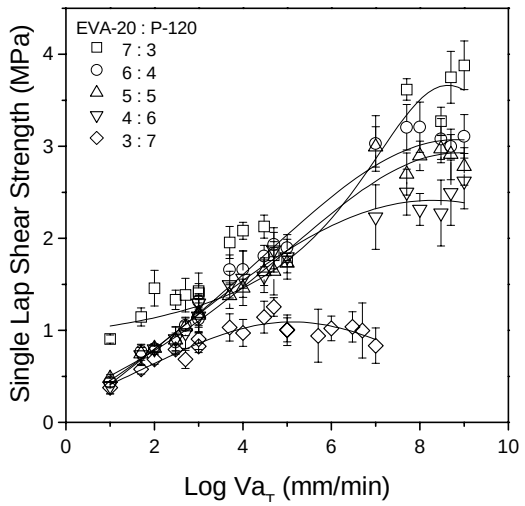



**Figure 3.** Master curves of single lap shear strength of EVA-20/P-120 blends as a function of blend ratio.

면 응집파괴가 일어나서 피착제에 잔류물을 남기게 되므로 피착제에서 박리시 계면파괴가 일어나도록 점착제를 설계하는 것이 이상적이다[18].

점착제는 수소결합과 같은 분자 상호간의 물리적인 가교나 고분자 사슬간의 얽힘에 의해서 응집력을 나타내기 때문에 고온영역이나 유기용매 등과 접촉하였을 때 혹은 전단 방향으로 힘이 주어지면 분자 간 얽힘이 풀어져서 응집력이 현저히 감소하게 된다. 따라서 내용제성, 내열성 등의 성질을 요구하는 분야에 점착제가 사용될 경우에는 점착제 분자간의 응집력을 높일 필요가 있다. 이러한 분자간 응집력을 높이기 위한 방법으로 화학적인 가교를 도입하는 방법이 일반적으로 사용되고 있지만 초기점착력과 응집력은 상호간에 반비례의 성질을 나타내므로 용도에 맞게 설계가 이루어져야 한다[19].

일반적으로 용액중합법을 이용하여 아크릴계 점착제를 제조할 경우에는 분자량이 상대적으로 작으므로(Mw〈400000 g/mol) 분자간 응집력을 높이기 위해서 화학적, 물리적인 가교가 필요하다[20]. 점착제를 중합할 때 분자사슬에 기능성 모노머(functional monomer)인 acrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate, glycidyl methacrylate 등을 사용하여 carboxyl기, hydroxyl기, epoxy기 등의 각종 작용기에 도입하고 이에 맞는 가교제를 사용할 수 있지만 점착제와 가교제를 따로 사용하는 2액형 시스템으로 도포 전에 충분히 교반을 해야 하고 가사시간 전에 사용해야 하는 단점이 있다[19]. 따라서 1액형 시스템을 도입하는 것이 최종 점착제품 제조시 공정을 단순화 시킬 수 있다. 하지만 이러한 시스템은 대부분 용액형이나 에멀젼형으로 최종 제품 생산시에 용제나 물을 휘발시키는 데에 따른 대기오염 유발, 에너지의 과다사용, 건조조건에 따른 점착 물성의 변화 등으로 점차 100% 고형분을 갖는 합성고무(SBC)에 점착 부여 수지를 사용하는 핫멜트형으로 전환되고 있고 이미 많은 분야에 적용되고 있다. 하지만 합성고무 자체도 열가소성 물질이므로 고온에서는 응집력을 발현하지 못하는 경우가 있다. 따라서 합성고무 분자간에 가교를 도입해야 하는데 최근 SBC 점착제에 UV를 이용하여 분자간 가교를 유도하는 UV 경화형 점착제의 연구가 선진국에서 활발히 진행되고 있고, 아크릴계 점착제에 UV 조사를 통한 가교를 도입하는 연구도 진행 중이며 이미 선진국에서는 관련 제품이 출시되고 있다[21].

UV 경화에 사용되는 UV는 빛의 파장이 200~400 nm의 영역을 갖는 UVA, UVB, UBC로 이미 1960년대 도료산업에 최초로 적용되었다[22]. 이러한 시스템은 주로 중고압 수은등이나 메탈 할라이드계 등에서 조사되는 빛에 의해서 광개시제가 라디칼이 형성되어 주변의 반응성 올리고머와 반응성 모노머를 중합시키는 라디칼 중합과 동일한 기구로 반응이 진행된다. UV는 점착제나 도료산업 이외에도 잉크나 전기·전자 산업 등에도 폭넓게 적용되고 있다[23]. UV를 사용하는 시스템의 가장 큰 장점은 100% 고형분으로 응용이 가능하므로 VOC의 방출이 없어 환경 친화

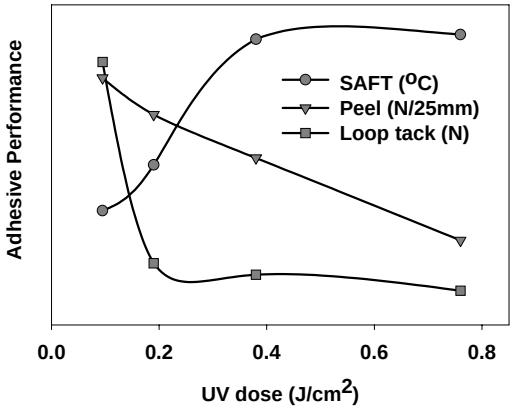



**Figure 4.** Peel/Tack and SAFT as function of UV dose.

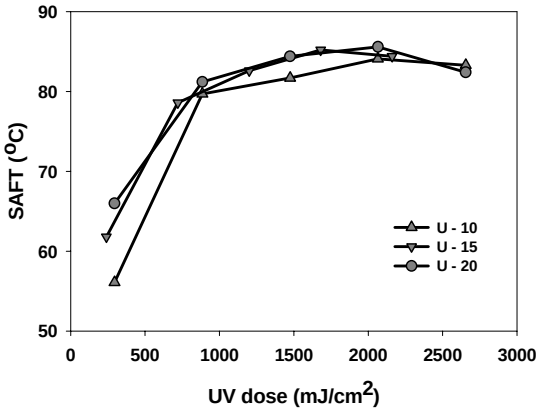



**Figure 6.** The SAFT of SBC Hotmelt PSA as a function of UV dose.

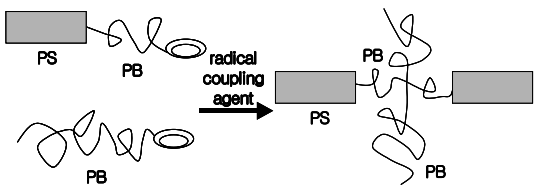



**Figure 5.** Scheme of coupling with polybutadiene and SBS copolymer.

적인 공정이고 또한 빠른 생산속도로 인해서 자동화 시스템에 적용이 가능하며 에너지 소비율이 비교적 낮고 무엇보다 UV 조사량에 의해서 최종 물성의 조절이 가능한 것이다[24,25].

### 3.2. UV 경화형 점착제의 연구동향

일반적으로 점착제는 가교 밀도가 증가할수록 점착 특성이 현저하게 달라진다[26]. 이러한 현상은 UV 경화형 점착제도 마찬가지인데, Figure 4에서 볼 수 있듯이 UV 조사가 진행되면 반응사이트가 서로 결합하여 초기접착력, 접착력, 응집력이 변화한다[27]. 이러한 현상은 이 시스템의 장점으로 작용하기도 하는데, 최종 점착 물성이 UV 조사량에 따라 조절이 가능하기 때문이다.

#### 3.2.1. UV 가교형 스티렌 블록 공중합(SBC)체계 핫멜트 점착제

SBC는 분자구조, 구성성분, 분자량 등에 따라 여러 가지 등급으로 생산되며 점착부여수지의 첨가만으로도 용제나 가교제 없이 다양한 점착 특성을 발현할 수 있다. 제조된 점착제는 상호 물리적인 가교에 의해서 높은 응집력을 발현하지만 고온(90 ℃ 이상)에서는 분자간 유동성이 증가하여 흐르게 된다[27]. 또한 유기 용제에 노출된 환경에서는 용해되는 성질을 지니고 있어서 내열성이나 내화학성을 요구하는 분야에는 제한적으로 사용되고 있다. 이러한 단점을 보완하고자 SBC triblock copolymer에 스티렌의 함량을 높이는 방법이 적용되기도 하지만 Figure 5와 같이 SBC triblock의 중간 블록과 상용성이 있는 isoprene이나 butadiene을 첨가하여 중간사슬에 UV에 의해서 가교가 가능한 이중결합을 분자사이드에 부여하여 UV 경화를 유도한다. 이때 가교제로 trimethylolpropane mercaptopropionate (TRIS)를 사용하여 가교밀도를 더욱 높이도록 하는 연구도 진행되고 있다[28,29].

Figure 6은 SBC 핫멜트 점착제에 고무계의 블랜딩 양을 달리한 후 UV 조사량에 따른 SAFT를 나타낸 것으로 UV 조사량이 증가할

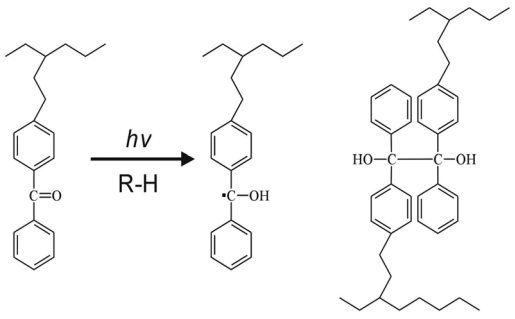



**Figure 7.** Crosslinking UV-crosslinkable acrylic hotmelt PSA.

수록 SAFT가 증가됨을 나타낸다.

3.2.2. UV 가교형 아크릴 핫멜트 점착제

UV 가교형 아크릴 핫멜트 점착제는 고분자 주사슬에 benzophenone 유도체가 공중합이 되어 광개시제의 첨가없이 UV 조사만으로도 충분한 물성을 나타낼 수 있게끔 제조된 시스템이다[30,31]. 이의 경화는 Figure 7과 같이 유효파장영역이 UVC에 속하는 200~280 nm의 빛을 조사하여 가교가 진행된다[32]. 따라서 이의 접착물성은 UV 조사량과 코팅 두께에 의해서 조절되며 점착부여수지의 첨가 등으로 추가적인 물성 향상이 가능하다.

Figure 8은 UV 가교형 아크릴 핫멜트 점착제와 다른 유형의 점착제간의 접착력과 응집력을 비교한 것이다. UV 가교형 아크릴 핫멜트 점착제가 기존의 점착제보다 좋은 물성을 나타냄을 알 수 있다[32].

Figure 9는 UV 조사량에 따른 점착 물성의 변화를 나타낸 것이다. 이에 따르면 UV 조사량이 증가할수록 접착력은 증가하다가 떨어지고 초기접착력은 일정하게 유지되고 SAFT (Shear Adhesion Failure Temperature)는 증가하는 것을 알 수 있다.

3.2.3. UV 중합형 점착제

UV 중합형 점착제는 구성성분이 반응형 올리고머, 희석제로 사용되는 반응형 모노머, 광개시제, 점착부여수지로 일반적인 UV 경화형 도료와 비슷하다. 올리고머와 모노머의 종류·반응기의 개수·첨가량, 광개시제와 점착부여수지의 종류·첨가량 등의 변경을 통해서 다

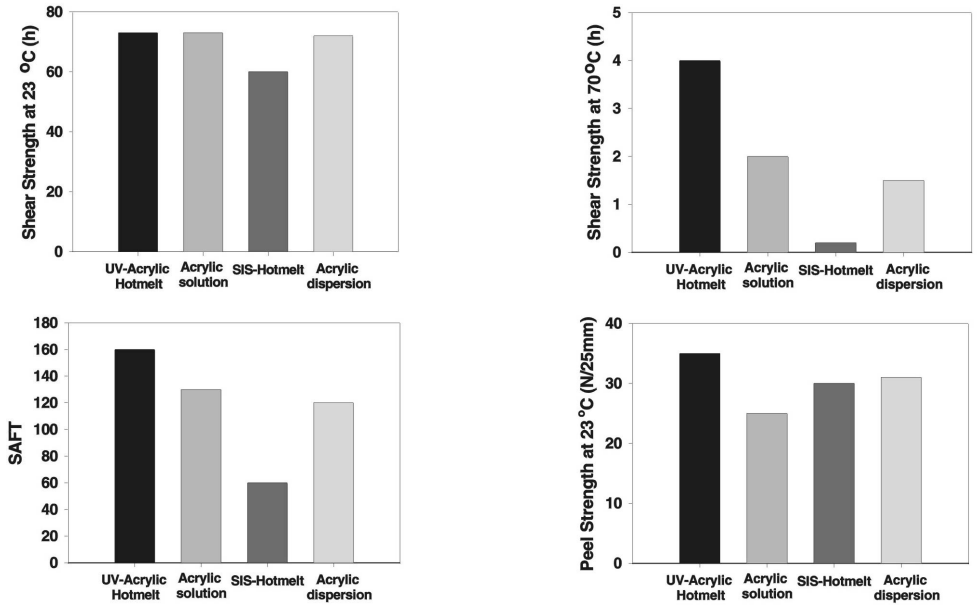



**Figure 8.** Typical adhesive properties of UV-crosslinkable acrylic hotmelt PSA.

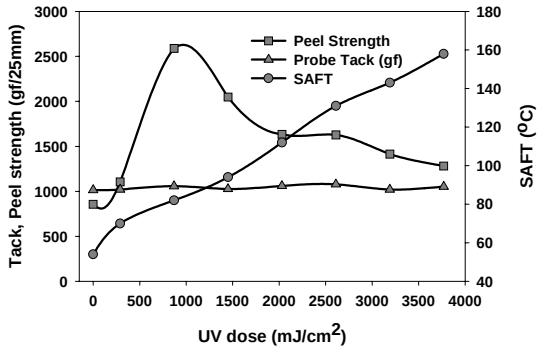



**Figure 9.** Peel/Tack and SAFT of UV-cross-linkable acrylic hotmelt PSA as function of UV dose.

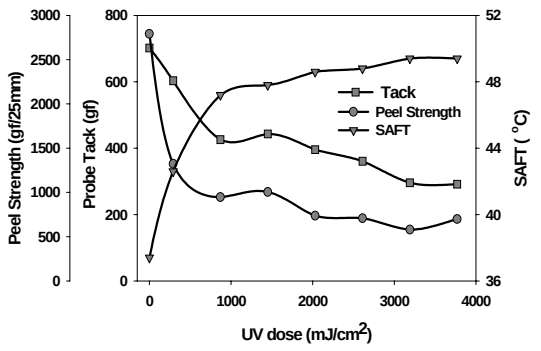



**Figure 10.** Peel/Tack and SAFT of UV-cross-linkable acrylic PSA as function of UV dose.

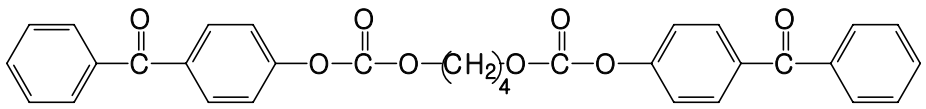


**Figure 11.** Structure of multifunctional benzophenone.

양한 점착제의 제조가 가능하다[33,34]. 이 분야의 주요 연구 대상은 UV 경화에 따른 경화 거동과 가교정도에 따른 점착 물성의 변화 등으로 올리고머와 모노머의 개발과 개질, 광개시제의 효율성 증대가 주류를 이루고 있다.

#### 3.2.4. 기타 UV 경화형 점착제

Figure 10은 UV 가교형 아크릴 핫멜트 점착제에 사용되는 공중합이 가능한 benzophenone 유도체인 4-acryloyloxybenzophenone (ABP)을 사용하여 UV 가교형 아크릴 점착제를 제조한 후 점착 물성을 나타낸 것이다. 이에 의하면 UV 조사량이 증가함에 따라 SAFT는 증가하지만 초기점착력과 접착력은 급격하게 감소함을 알 수 있다.

이외에 고분자 사슬의 side chain 변형을 통해서 이중결합을 부여하고 광개시제의 혼합을 통해 UV 조사를 통해 가교를 유도하거나, 용액중합을 통하여 제조된 점착제에 광개시제로 Figure 11과 같은 multifunctional benzophenone을 사용하여 UV 조사를 통해 가교를 유도하는 연구도 진행중에 있다[35].

## 4. SIS계 점착제(SIS-based Hotmelt Pressure Sensitive Adhesives)

### 4.1. 개 요

핫멜트형 점착제는 상온에서 반고체(semi solid)형 점착제를 고온에서 용융시켜 필름에 도포하는 것으로, 완전무용제형 점착제이기 때문에 환경친화적이며, 용융상태에서 취급 가능하므로 설비비 및 기기설치면적이 적고, 생산성이 좋지만 내열성, 내노화성 등이 비교적 약하기 때문에 이를 보완하기 위한 연구가 진행되고 있다[36,37]. 일반적으로 핫멜트형 점착제는 주로 스티렌계 블록공중합체(SBC, Styrenic Block Copolymer)가 이용되고 있다.

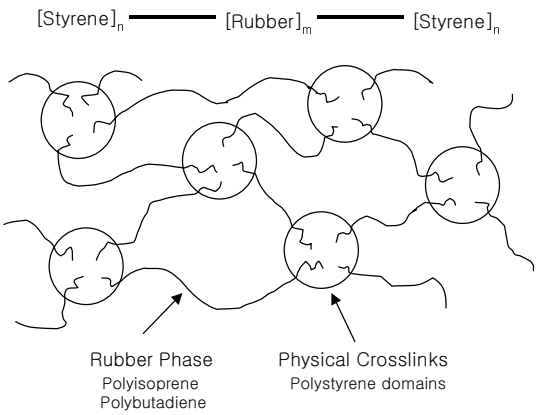



**Figure 12.** Structure of styrene block copolymer.

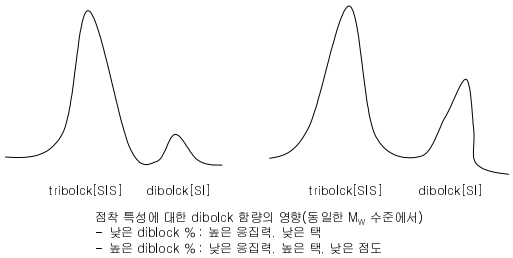



**Figure 13.** GPC curve and properties of elastomer as diblock contents.

### 4.2. 스티렌계 블록공중합체 구조

점착제는 기질고분자와 점착부여수지(tackifier), 가소제, 필러(filler) 등을 블랜드하여 제조한다. 일반적으로 핫멜트형 점착제의 기질고분자로 사용되는 SBC는 Figure 12에서처럼 A-B-A의 형태를 가지는 triblock copolymer로 A는 스티렌도메인(styrene domain)을 말하며, B는 고무상블록(rubber phase)을 말한다. SBC는 고무상블록(rubber phase)을 이루는 물질에 따라 SIS (styrene-isoprene-styrene), SBS (styrene-butadiene-styrene) 등이 생산되고 있다. 일반적으로 SBC는 열역학적으로 섞이지 않고 구성성분이 각각 다른 두 종류의 블록으로 존재하며, 스티렌블록은 물리적 가교로 응집력을 높여주고 고무상블록은 유연성을 부여한다[20].

### 4.3. 스티렌계 블록공중합체에 대한 연구

SIS는 고무상블록 isoprene으로 이루어진 형태로 스티렌 함량에 따라 점착 물성과 응력완화에 큰 영향을 끼친다. 일반적으로 스티렌 함량이 커짐에 따라서 SIS의 탄성영역이 커지고 저장 탄성율(G')은 비선형적으로 증가하는데, 이는 스티렌 함량의 변화에 따라서 스티렌블록의 형태가 구형, 막대형, 판형 등으로 바뀌기 때문이다. 또한 스티렌 함량이 증가함에 따라 응집력이 증가하고 점착제의 내열성이 증가한다[20].

일반적으로 SIS는 SI diblock을 coupling하는 방법을 통하여 합성되는데, 이 과정의 부산물로써 coupling에 참여하지 않는 SI diblock이 존재하게 된다. Figure 13에 나타난 GPC 곡선에서와 같이 낮은 diblock 함량의 폴리머를 이용하여 제조한 점착제는 더 높은 접착력을 나타내는 반면 높은 diblock 함량의 폴리머를 이용하여 제조한 점착제는 낮은 점도를 보이며 피착재에 높은 젖음성과 택을 나타낸다[38].

### 4.4. 개발 동향

SBC는 천연고무와 다르게 유기용매나 가교제를 사용하지 않고 핫멜트 점착제를 제조할 수 있다. 하지만 SBC 핫멜트 점착제는 스티렌의 $T_g$ 이상으로 온도가 올라가면 고분자의 응집력이 급격히 감소하기 때문에 점착제의 내열성을 증가시키기 위해서 가교를 조절하는 여러 가지 방법이 제시되고 있다[39,40].

SIS나 SBS에 수첨을 시켜서 제조한 SEBS는 비교적 반응성이 떨어져 가교반응을 유도하기에 어려움이 있어서 SEBS에 maleic anhydride를 도입한 SEBS/MA에 melamine resin, epoxy resin, blocked isocyanate 등의 가교제로 가교를 유도하기도 한다. 또한 SBC를 이용한 점착제의 내열성을 개선하기 위해서 자외선이나 전자선 조사를 적용한 사례도 보고되었다[41].

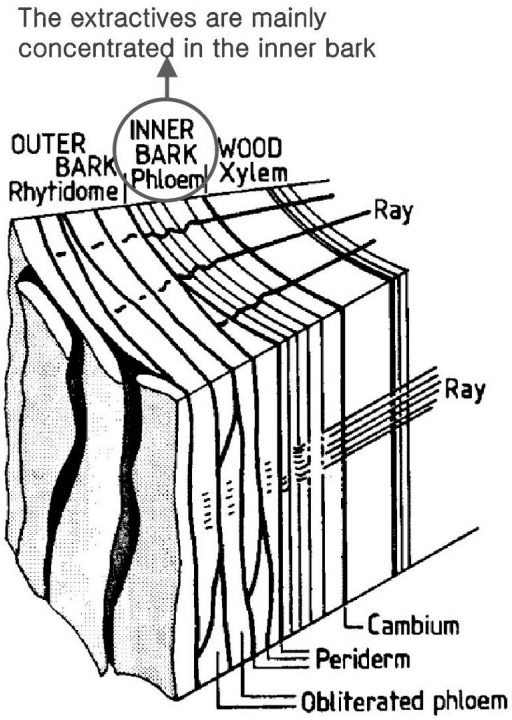



**Figure 14.** Scheme of the outer part of a stem with the various tissues.

SBS는 SIS에 비해 가격이 저렴하며, 초기 점착성능도 비슷하지만 점착부여수지와의 블랜드가 어렵고 장기적인 사용에 있어서 안정성이 떨어지는 단점이 있는 반면 SIS는 점착부여수지와 블랜드가 용이하며 점착물성이 우수하다. 때문에 SIS보다 가격을 낮추면서 SBS보다 내후성 및 내열성을 높이기 위한 연구가 진행되고 있고, SIS와 SBS를 혼합하여 범용 SBS보다 스티렌 함량을 낮춘 SBS를 이용하여 포장용 테이프에 적합한 물성을 얻은 연구도 있다[42]. 또한 SIS와 SBS의 열안정성, UV 안정성과 산소에 의한 산화를 막기 위해 수첨 스티렌 공중합체을 사용하여 핫멜트형 점착제에 적용함으로써 높은 점착물성과 가공성을 얻을 수 있다[43].

## 5. 탄닌 접착제(Tannin-based Adhesives)

### 5.1. 개 요

현대인들은 하루생활 중 90% 이상을 실내에서 생활하고 있기 때문에 일반 대기환경과 더불어 실내공기질(Indoor Air Quality, IAQ)에 많은 관심을 가지고 있다. 특히, 실내 공기질 관련법 시행에 따라 목재접착에 사용되는 요소-포름알데히드 접착제의 미반응 포름알데히드의 방출에 의한 실내공기오염을 저감시키기 위하여 다음의 다섯가지 방향으로 연구가 활발히 진행되고 있다. ① 요소/포름알데히드 몰비 조정 ② 촉매 및 스케빈져 적용 ③ 멜라민 첨가에 의한 요소-포름알데히드 수지 개질 ④ 완성된 보드에 화학적 처리 ⑤ 새로운 친환경 접착제의 적용. 이 중 새로운 친환경 접착제로써 목재 수피에서 추출한 탄닌(Tannin)을 이용한 목질복합재료용 접착제에 대한 관심이 높아지고 있다.

### 5.2. 탄닌의 개요 - 축합형 탄닌

탄닌접착제의 원재료인 탄닌은 Figure 14와 같이 페놀성 화합물로서 주로 나무의 심재나 수피로부터 추출된다[44,45]. 탄닌 추출물은 크게 가수분해형 탄닌(hydrolyzable tannin)과 축합형 탄닌(condensed tannin)으로 나눌 수 있다. 축합형 탄닌은 상업적인 탄닌의 90%를 차지하며, 연간 350000톤의 양이 대규모로 생산되고 있다. 대부분의 목재가 수피와 목질에 탄닌을 함유하고 있지만 그 함유량은 매우 적은 편이다. 하지만 mimosa wattle (*Acacia mollissima*), quebracho (*Schnopsis* sp) 그리고 radiata pine (*Pinus radiata*)과 같은 일부수종은 수피에 상당한 양의 탄닌을 함유하고 있다. 일반적으로 wattle의 경우 전건 수피의 중량으로 비교할 때 1톤의 전건수피에서 약 180 kg의 탄닌을 추출할 수 있다[45,46].

축합형 탄닌의 종류도 Table 1과 같이 크게 pine 탄닌과 wattle 탄닌으로 나눌 수 있다.

**Table 1.** Comparisons of Wattle Tannin and Pine Tannin

| | Wattle Tannin | Pine Tannin |
|---|---|---|
| Species | Mimosa wattle (*Acacia mollissima*)<br>Quebracho (*Schnopsis sp*)<br>Mangrove | Radiata (*Pinus radiata*)<br>Pecan nut |
| Place of Production | Africa, South America | Oceania |
| Color | Brown | Dark Brown |
| Hardener | Paraformaldehyde | Hexamethylenetetramine |
| Reactivity to Formaldehyde | 10 times of Phenol | 50 times of Phenol |
| Viscosity | Low | High |
| Gel time | Long | Short |
| Pot life | Long | Short |
| Type of A-ring | Resorcinol | Phloroglucinol |

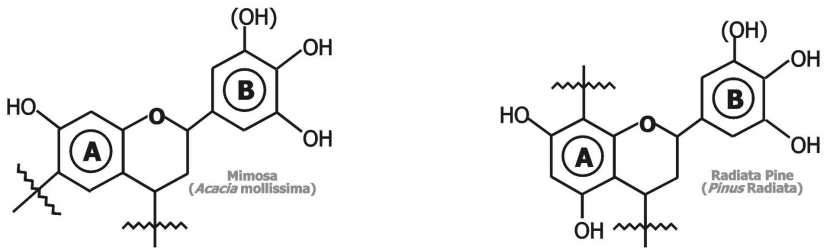



**Figure 15.** Chemical structure of wattle tannin and pine tannin.

Pine 탄닌은 포름알데히드와의 반응성이 wattle 탄닌보다 빠르기 때문에 높은 점도를 나타내며 gel time과 pot life가 wattle 탄닌보다 짧다. 이러한 반응성의 차이는 pine 탄닌과 wattle 탄닌의 구조적인 차이에 의해서 발생한다. Figure 15에서와 같이 pine 탄닌은 phloroglucinol A-ring 구조를 가지고 있기 때문에 포름알데히드와의 반응성이 빠르다[48-51]. Figure 16은 탄닌의 생산지를 나타내는 것으로 radiata pine에서 주로 추출되는 pine 탄닌은 호주와 뉴질랜드와 같이 radiata pine이 주로 식재되어 있는 오세아니아 지역에서 생산되며, wattle 탄닌은 mimosa와 quebracho

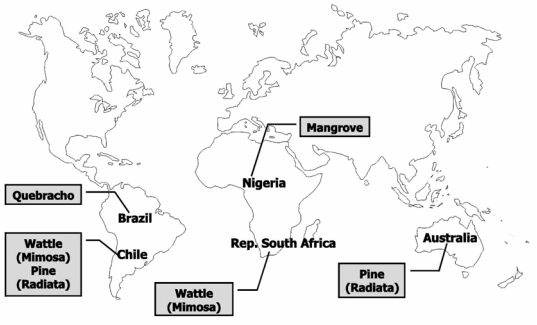
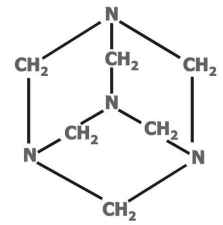
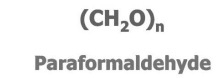



**Figure 16.** Place of production of various tannin.

가 많이 생산되는 아프리카와 남아메리카 지역에서 대량으로 생산되고 있다[45].



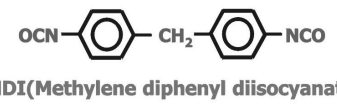




**Figure 17.** Hardeners for tannin-based adhesive.

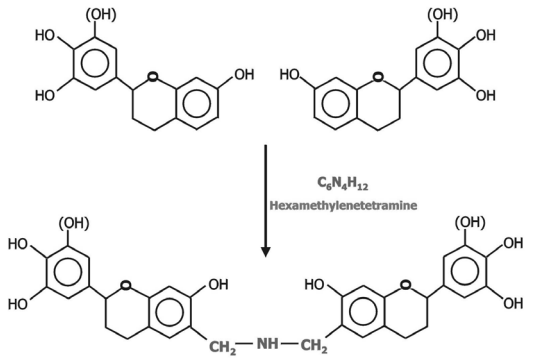



**Figure 18.** Reaction scheme of tannin with hexamethylenetetramine.

### 5.3. 탄닌의 추출과 접착제의 제조

탄닌의 추출과정은 먼저 원재료인 목재의 수피와 심재를 두께 1 cm 이하로 삭편한 후 함수율 15% 이하의 조건으로 건조한다. 건조된 수피와 심재는 1 mm 이하로 곱게 갈고 추출공정과 농축공정을 거쳐 탄닌 성분으로 제조하여 수용성화 및 페놀계 접착제와 공축합시키는 방법으로 열경화성 접착제를 제조한다.

액체의 탄닌은 저장안정성에서 많은 문제를 야기하므로 분말상으로 저장하게 되는데 접착제를 적용하는데 있어서 물은 필수 요건이다. 연구된 바에 의하면 탄닌 분말을 물과의 비율 40:60으로 혼합하여 점성을 나타내는 수용액을 만들고 이에 경화제를 첨가하여 목질보드 제조 등에 사용된다. 탄닌의 종류와 사용되는 환경 등에 따라 40~50%의 수용액상태로 제조한다[52,53].

### 5.4. 탄닌접착제의 경화

#### 5.4.1. 경 화 제

탄닌접착제의 경화제는 Figure 17과 같이 페놀이나 요소수지와 같은 열경화성 접착제에 사용되는 포르말린(formaline), 파라포름알데히드(paraformaldehyde) 그리고 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine, 이하 헥사민)과 같은 포름알데히드계 경화제가 주로 사용되고 있다. Figure 18은 탄닌의 경화 반응을 나타낸 것으로 포름알데히드계 경화제는 탄닌과 탄닌 사이 혹은 탄닌과 목재 사이의 methylene bridge (-$CH_2$-)를 형성하여 condensation이 일어나며 헥사민과 같은 경우는 탄닌과 결합하여 methylene bridge 뿐만 아니라 benzylamine bridge 또한 형성한다고 보고되어 있다[52,53].

비 포름알데히드계로써 탄닌에 적용된 경화제로 MDI (methylene diphenyl diisocyanate)을 들 수 있다. MDI는 탄닌과 반응하여 우레탄 결합을 이루며 포름알데히드계 수지와 혼합하여 사용이 가능하다고 연구되어 있다[54-56]. 또한, 유리 포름알데히드 방산이 거의 없는 E0형 목질보드 제조를 위한 경화제로 TN (tris(hydroxymethyl)nitromethane)이 적용된 사례도 있다.

#### 5.4.2. 경화에 영향을 주는 인자

탄닌접착제는 열경화성으로 온도는 경화과정에 큰 영향을 미친다. 축합형 탄닌 접착제는 물과의 연계에 의한 반응을 나타내므로 물이 증발하는 100 ℃ 이상의 온도에서 경화반응이

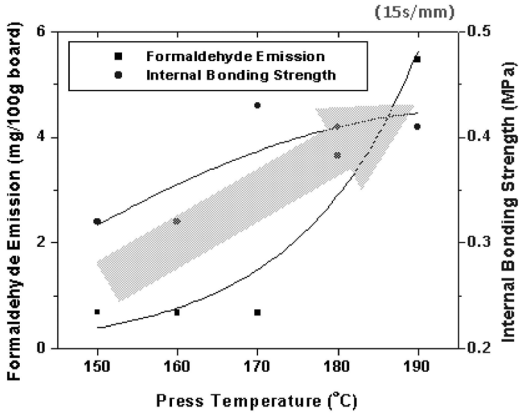



**Figure 19.** Internal bonding properties of wood-based panel at different press temperature.

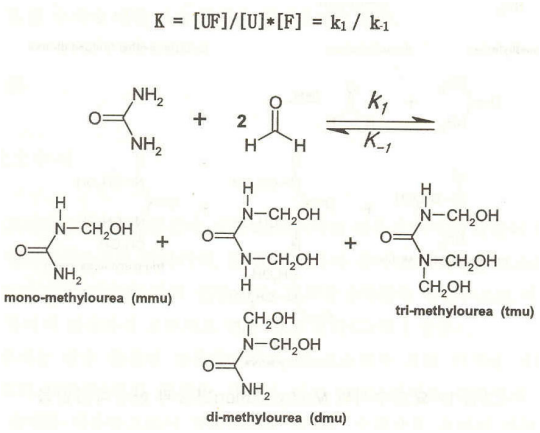



**Figure 20.** Methylolation reaction and hydrolysis reaction of urea-formaldehyde resin.

나타난다. 목질보드 제작용으로 적용된 적절한 온도는 약 170 ℃로 알려져 있고, Figure 19에서 보는 것과 같이 열압온도에 따른 목질보드의 물성을 통해 온도가 높을수록 박리강도가 올라가는 것을 알 수 있다.

열압 시간은 보통 제조하는 목질보드의 두께에 대한 시간으로 나타내게 되는데 일반적으로 탄닌접착제는 페놀수지보다 경화시간이 짧다[3]. 탄닌의 경우는 mm 당 15 sec의 시간이 필요하다고 보고되어 있다[58,59].

경화제의 첨가수준에 대해서는 탄닌의 종류와 경화제의 종류에 따라 다르다. 그러나 경화제는 수지 고형분비 약 6~12%을 첨가하며 일정 수준까지 첨가량에 따라 물성이 향상되는 경향을 나타낸다[48,56,60].

탄닌접착제는 열경화성 접착제이지만 pH의 조절만으로 경화가 이루어지기도 한다. 각 탄닌과 탄닌접착제의 pH에 대한 겔타임(gel time) 변화를 보면 알칼리 조건일수록 겔타임이 줄어드는 경향을 볼 수 있다[44].

## 5.5. 포름알데히드 방산

### 5.5.1. 유리포름알데히드(Free formaldehyde)

포름알데히드는 무색의 자극적인 가스로 화학구조는 $CH_2O$로 구성되어 있으며 카르보닐 그룹(C=O)의 존재로 인하여 화학적 반응성이 매우 크다. 요소-포름알데히드 수지나 멜라민-포름알데히드수지와 같은 아미노수지에서의 가수분해반응에 대하여 살펴보면, 요소(또는 멜라민)와 포름알데히드의 1단계 반응인 methylolation 반응은 가역적인 반응이며 methylolation 반응속도 상수 K를 정반응 속도상수 $k_1$과 역반응 속도상수 $k_{-1}$로 표현하면 Figure 20과 같다. Methylolation반응의 역반응은 정반응에 의해 생성된 methylol group이 일정한 외부 조건에 의해 분해되면서 포름알데히드가 생성되고 포름알데히드의 농도를 증가시켜 결과적으로 포름알데히드 방출의 직접적인 원인이 된다. 경화된 요소수지는 반응조건, 반응물의 종류 등 여러 가지 반응조건에 의해서 선형, 가교형 3차원 구조와 같이 복잡한 구조를 지니게 되는데, 경화된 요소수지 내부에 methylene, methylene-ether, methylol group과 같은 화학적 관능기들이 존재하게 된다.

포름알데히드계 접착제인 요소수지를 이용한 목질 판상제품의 제조 과정 중 포름알데히드는 목질원료와 접착제의 혼합과정부터 시작하여 열압공정까지 방산이 일어나는데, 이때 방산되는 포름알데히드는 접착제 제조시 요소

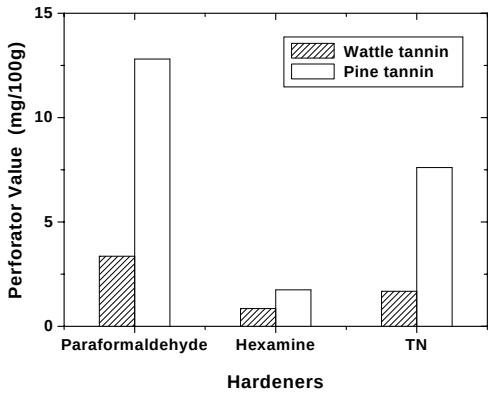



**Figure 21.** Perforator values of particleboards made with different tannin-based adhesives and with different hardeners.

와 반응하지 않고 유리 상태로 남아있던 유리 포름알데히드와 경화과정중 접착제의 dimethylene ether 결합이 dimethylene 결합으로 진행되면서 방산되는 포름알데히드이다. 이러한 포름알데히드는 제조과정 중에만 방산되는 것이 아니라 사용중인 제품에서도 경화된 접착층에서 메틸렌 결합의 산 가수분해 [RNH-$CH_2$-$OCH_2$-HNR → RNH-$CH_2$-NHR + HCHO]에 의해 접착층이 깨지면서 서서히 포름알데히드가 방산된다[61,62].

5.5.2. 저 유리포름알데히드 방산의 탄닌접착제

탄닌접착제는 앞서 언급한 것과 같이 포름알데히드계 경화제와 빠른 반응성을 나타낸다. 요소수지의 경우와는 달리 디메틸렌 에테르 결합이 없이 바로 수분이 빠져 나오면서 resol과 같이 메틸렌 브리지를 형성하여 유리되는 포름알데히드양이 적으며 또한 경화 후에 산에 의한 가수분해 발생이 없기 때문에 구조적으로 유리되는 포름알데히드의 양이 적은 것을 알 수 있다. 특히 헥사메틸렌테트라민과 TN과 같은 경화제를 사용할 때 방산량이 현저히 낮아지는 경향을 나타낸다. 그리고 파인계 탄닌보다는 와틀계 탄닌에서 방산량이 적게 나타나는 것을 알 수 있다(Figure 21)[53,56,63-65].

## 5.6. 탄닌접착제의 응용

5.6.1. 목질 판상재료

남아프리카 공화국에서 최초로 개발된 탄닌접착제는 처음부터 목질재료 용도로 개발되었다[46]. 1960년 목질 판상재료에 적용되기 시작하여, 1971~1973년에 외장용 particleboard의 생산을 시작하였고 1974년엔 변성페놀 합판 접착제, 1976년엔 요소수지의 첨가로 변성되어 합판에 적용되었다. 1980년대 이후엔 오세아니아 지역을 중심으로 radiata pine에서 추출한 pine 탄닌의 적용으로 목질 판상재료 제조에 더욱 폭 넓게 적용되었다[66-68]. 또한, 지속 생산이 가능한 대체 에너지로써 탄닌은 자국의 환경에 맞는 수종에서 추출하기 시작하여, 나이지리아의 mangrove[69], 중국의 wattle과 larch[70], 독일의 spruce[45] 그리고 우리나라의 소나무와 리기다소나무[71] 등 목질 판상재료를 위한 접착제로 많은 연구가 진행되고 있다.

최근 고 내수성·저 포름알데히드 방산이란 특징에 부합되는 실내 인테리어 자재용 접착제로도 각광받고 있다. 예를 들어, 박물관용 수장고에 사용되는 목질 판상재료나 학교용 마루판 등에 탄닌접착제가 적용되고 있다.

5.6.2. 집성재용 상온경화형 탄닌접착제

Pine 탄닌과 같은 빠른 반응성을 이용하여 목질 판상재료를 위한 열경화형 접착뿐 아니라 목재표면의 liminating과 레소시놀을 대체할 수 있는 핑거조인트(finger joint)나 집성재(glulam) 등을 위한 상온경화형 목재용 접착제로의 사용도 확대되고 있다[69]. 집성재란 두께 20 mm 정도의 만판(挽板: 톱으로 켜낸 판)을 쌓아 접착시켜 제조하여 구조용이나 인테리어 자재용으로 사용되는 공학목재를 말한다. 종류로는 단판적층재(LVL, laminated veneer lumber), 퍼러램(parallem; PSL, parallel strand lumber) 그리고 배향성 스트랜드럼버(OSL, oriented strand lumber) 등이 있다. 목

질 판상재료의 경우와 마찬가지로 저 포름알데히드 방산이란 특징에 유리한 인테리어 자재에 적합하다.

## 6. 결 론

지금까지 여러 가지 접착제 중 환경 친화적인 접착제들에 대하여 살펴보았다. 앞으로의 접착제 산업은 고기능성을 갖춘 접착제 이외에도 환경친화적인 접착제가 주류를 이룰 것으로 보인다. 따라서 무용제형, 광경화형, 수계 접착제에 대한 연구가 활발히 진행중이고 앞으로 크게 성장하리라 예상된다.

## 참 고 문 헌

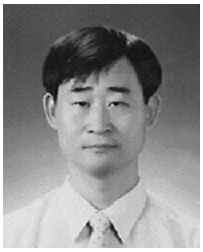

1. C. Rossitto, Handbook of Adhesive, ed. I. Skeist, 478, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
2. A. T. Hu, R. S. Tsai, and Y. D. Lee, Preparation of block copolyetheramides and their properties as hot melt adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1863 (1989).
3. 전영식, 홍영근, 정경호, 폴리아미드계 수지를 이용한 핫멜트 접착제의 기능 향상 - (I)접착제의 물성, *공업화학*, **7**, 194 (1996).
4. N. R. Jarvis, Impact of EVA based hot melts on paper recycling, *Adhesives Age*, **38**, 26 (1995).
5. D. I. Bower, An Introduction to polymer physics, 162, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2002).
6. R. D. Genova, L. Grier, D. P. Murray, and W. Clay, Performance control of polyether based reactive hot melt adhesives, *1997 HOT MELT SYMPOSIUM*, 11 (1997).
7. 김학권, 김환기, 강호종, 핫멜트 접착제로 사용되는 EVA/석유수지 블렌드의 결정화 거동에 관한 연구, *공업화학*, **12**, 914 (2001).
8. 선우국일, 홍윤희, 특집: 접착제, 열용융 접착제, *고분자과학과 기술*, **6**, 577 (1995).
9. X. Chen, H. Zhong, L. Jia, R. Tang, J. Qiao, and Z. Zhang, Effect of the content of EVA on the dispersing status and properties of polyesteramide/EVA blend, *International J. of Adhesion & Adhesives*, **21**, 221 (2001).
10. H. H. Shin and G. R. Hamed, Peel adhesion and viscoelasticity of poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based hot melt adhesives. II. The influence of wax, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 333 (1997).
11. H.-J. Kim and H. Mizumachi, Miscibility and peel strength of acrylic pressure-sensitive adhesives: Acrylic copolymer-tackifier resin systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 201 (1995).
12. H. H. Shin and G. R. Hamed, Peel adhesion and viscoelasticity of poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based hot melt adhesives. I. The effect of tackifier compatibility, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 323 (1997).
13. B. G. Soares, F. F. Alves, M. G. Oliveira, A. C. R. Moreira, F. G. Garcia, and M. S. Lopes, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1577 (2001).
14. M. Takemoto, M. Kajiyama, H. Mizumachi, A. Takemura, and H. Ono, Miscibility and adhesive properties of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)-based hot-melt adhesives. I. Adhesive tensile strength *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 719 (2002).
15. 김현중, 점착제의 물성과 실용특성-상용성과 점착물성을 중심으로, *접착 및 계면*, **2**, 31 (2001).
16. M. L. Barrueso-Martinez, T. P. Ferrandiz-Bomez, M D. Romero-Sanchez, and J. M.

Martin-Martinez, Characteriazation of EVA-based adhesives containing different amounts of rosin ester or polyterpene tackifier, *J. Adhesion*, **79**, 805 (2003).
17. Y. J. Park and H.-J. Kim, Viscoelastic properties and lap shear strength of EVA/aromatic hydrocarbon resins as hot-melt adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **17**, 1831 (2003).
18. 김현중, 김대준, 조길원 공역, "접착·점착의 화학과 응용", 한국 접착 및 계면학회 (2002).
19. Z. Czech, Crosslinking of pressure sensitive adhesive based on water-borne acrylate, *Polym. Int.*, **52**, 347 (2003).
20. D. Satas, Handbook of pressure sensitive adhesive technology and applications ed. D. Satas, Satas & Associates, USA (2002).
21. W. Karmann and S. Zöllner, Radiation curing of Pressure sensitive adhesive, *Proceedings RadTech Europe '95*, 155 (1995).
22. Cliff Roffey, Photogeneration of reactive species for UV curing, John Wiley & Sons. Ltd., England (1997).
23. T. Jaworek, H. H. Bankowsky, R. Koniger, W. Reich, W. Schrof, and R. Schwalm, Radiation curable materials - principles and new perspectives, *Macromol. Symp.*, **159**, 197 (2000).
24. S. Zöllner, UV-curable acrylic pressure sensitive adhesives features, mechanisms, milestones, *Proceedings RadTech Europe '99*, 543 (1999).
25. R. Müller, UV-systems for curing of radiation-curable UV-acrylate, *Proceedings RadTech Europe '99*, 591 (1999).
26. A. Zosel, The effect of fibrilation on the tack of pressure sensitive adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 265 (1998).
27. Jurgen K. L. Schneider, Styrenic co-polymers boost heat resistance in PSAs, *Adhesive & Sealants Ind.*, Aug, 34 (2001).
28. C. Decker and T. Nguyen Thi Viet, High-speed photocrosslinking of thermoplastic styrene-butadiene elastomers, *J. Appl Polym Sci*, **77**, 1902 (2000).
29. J. K. Kim, W. H. Kim, and D. H. Lee, UV crosslinked polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene copolymer and tackifier mixture, *Polymer*, **43**, 5005 (2002).
30. M. Dupont and M. Masse, Elastomer-based radiation curable pressure sensitive adhesives, *2000 hot melt symposium*, 147 (2000).
31. M. Dupont and N. De Keyzer, UV Curing of styrene block copolymer based pressure sensitive adhesives, *Proceedings RadTech Europe '95*, 174 (1995).
32. K. H. Schumacer, U Düsterwald, and R. Fink, UV-Acrylic hotmelts - combining hotmelt coating technology with acrylic high performance chemistry, *Proceedings RadTech Europe '99*, 559 (1999).
33. C. Glotfelter, UV curable monomers and oligomers in PSA applications, *Adhesive age*, March, 50 (1997).
34. C. Glotfelter, $T_g$ Region breadth Is critical to UV-Curable PSA performance, *Adhesive age*, December, 29 (1997).
35. Z. Czech and R. Milker, Adhesion properties of Solvent-free radiation-curable polyacrylate pressure-sensitive adhesive systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 182 (2003).
36. R. S. Forsyth, Introduction and overview of the PSA industry, *2002 hot melt symposium*, 1 (2002).
37. 2000 신기술동향조사 보고서: 점·접착소재, 특허청 (2000).

38. Cardinal. T., S. Giordano, A. Riva, and L. Viralini, The influence of diblock content in SIS block copolymer to the performance of hot melt pressure sensitive adhesives, *PSTC Annual Technical Seminar Proc.*, 231 (1997).
39. G. Holden, N. Legge, R. Quirk, and R. Schroeder, Styrenic thermoplastic elastomers, ed. E. Hanser, Hanser Publishers, New York (1996).
40. J. R. Erickson, Experimental thermoplastic rubbers for enhanced radiation crosslinking of hot-melt PSAs, *1985 hot melt symposium*, 1 (1985).
41. R. S. Forsyth, Introduction and overview of the PSA industry, *2002 hot melt symposium*, 1 (2002).
42. L. Jacob, SIS/SBS based HMPSA for opp packaging tapes, *PSTC Annual Technical Seminar Proc.*, 233 (2001).
43. N. D. Keyzer, Hydrogenated styrenic block copolymer offers benefits for PSAs, *Adhesive & Sealants Ind.*, May, 24 (2003).
44. A. Pizzi, Wood Adhesive: Chemistry and technology, Marcel Dekker, New York (1983).
45. E. Roffael, B. Dix, and J. Okum, Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF), *Holz als Roh- und Werkstoff*", **58**, 301 (2000).
46. 강석구, 박사학위 논문, 분말상 탄닌 수지를 이용한 파티클보드의 제조 기술 및 물성 개선에 관한 연구, 충남대학교, 대전 (2002).
47. D. Fengel and G. Wegener, Wood, New York (1983).
48. A. Pizzi, Advanced wood adhesives technology, Marcel Dekker, New York (1994).
49. A. Pizzi and A. Stephanou, A 13C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. I. Noncolloidal performance determining rearrangements, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 2109 (1994).
50. A. Pizzi and P. Tekely, Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP-MAS 13C-NMR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1645 (1995).
51. E. Von Leyser and A. Pizzi, The formulation and commercialization of glulam pine tannin adhesives in Chile, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **48**, 25 (1990).
52. A. Pizzi, Hardening mechanism of tannin adhesives with hexamine, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **52**, 229 (1994).
53. A. Pizzi, J. Valenezuela, and C. Westermeyer, Low formaldehyde emission, fast pressing, pine and pecan tannin adhesives for exterior particleboard, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **52**, 311 (1994).
54. A. Pizzi, E. P. von Leyser, J. Valenzuela, and J. G. Clark, The chemistry and development of pine tannin adhesives for exterior particleboard, *Holzforschung*, **47**, 168 (1993).
55. A. Pizzi, J. Valenzuela, and C. Wetermeyer, The chemistry and development of pine tannin adhesives for exterior particleboard, *Holzforschung*, **47**, 68 (1993).
56. A. Trosa and A. Pizzi, A no-aldehyde emission hardener for tannin-based wood adhesives for exterior panels, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **59**, 266 (2001).
57. H. Heinrich, F. picheli, and A. Pizzi, Lower temperature tannin/hexamine-bonded particleboard of improved performance, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **54**, 262 (1996).
58. S. Wang and A. Pizzi, Dependence of

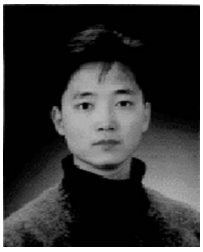
tannin/hexamine particleboard performance from pressing conditions, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **55**, 174 (1997).
59. A. Pizzi and A. Stephanou, Slow-reacting non-modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **52**, 218 (1994).
60. L Zhao, B. Cao, F. Wang, and Y. Yazaki, Chinese wattle tannin adhesives suitable for producing exterior grade plywood in China, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **52**, 113 (1994).
61. R. Marutzky and R. Margosian, Formaldehyde release of tannin-bonded particleboards, *Proceeding No. 7301, 1995 Forest Product Society Annual Meeting*, 62 (1995).
62. B. Meyer, B. A. Kottes Andrews, and R. M. Reinhardt, Formaldehyde release from wood products, american chemical society, Washington (1986).
63. S. Kim and H.-J. Kim, Evaluation of formaldehyde emission of pine and wattle tannin-based adhesives by gas chromatography, *Holz als Roh- und Werstoff*, **62**(2), 101 (2004)
64. S. Kim and H.-J. Kim, Curing behaviors and viscoelastic properties of pine & wattle tannin-based adhesives by dynamic mechanical thermal analysis & FTIR-ATR microscopy study, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **17**(10), 1369 (2003).
65. S. Kim, Y.-K. Lee, H.-J. Kim, and H. H. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1**(14), 1863 (2003).
66. A. Pizzi, In: Adhesives from Renewable Resources, eds. R. Hemingway, A. Conner and S. Branham, American chemical society series No. 385, 254 (1989).
67. Y. Yazaki and P. J. Collins, Wood adhesies from pinus radiata pine, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **52**, 185 (1994).
68. S. Sowunmi, R. O. Ebewele, A. H. Conner, and B. H. River, Fortified mangrove tannin-based plywood adhesive, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 577 (1996).
69. Y. Lu, Q. Shi, and Z. Gao, Thermal analysis and application of Larc tannin-based adhesive for plywood and hardboard, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **53**, 205 (1995).
70. Y. Lu and Q. Shi, Larch tannin adhesive for particleboard, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **53**, 17 (1995).
71. D. Gornik, R. W. Hemingway, and V. Tisler, Tannin-based cold-setting adhesives for face lamination of wood, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **58**, 23 (2000).

## ※ 저 자 소 개

### 김 현 중

1983～1987년 서울대학교 임산공학과(학사)
1987～1989년 서울대학교 임산공학과(석사)
1992～1995년 일본 동경대학교 생물재료학과(박사)
1995～1996년 미국버지니아주립 공과대학 화학과 및 Center for Adhesive & Sealant Science박사 후 연구원
1996～1998년 미국 뉴욕주립대학 (@Stony Brook) 재료공학과 객원조교수
1996～1998년 미국 Brookheven National Lab. 물리학과 겸임연구원
1998～1999년 미국 뉴욕주립대학 (@Stony Brook) 재료공학과, NSF- Center for Polymer at Engineered Interface 연구조교수겸 책임연구원
1999년～현재 서울대학교 임산공학과 부교수

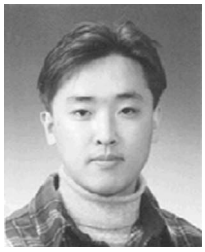


### 도 현 성

1992～1999년 인하대학교 자동화공학과(학사)
2000～2002년 한양대학교 화학공학과(석사)
2001～2003년 기술표준원 위촉연구원
2003년～현재 서울대학교 임산공학과 박사과정

### 박 영 준

1994～2001년 충북대학교 공업화학과(학사)
2001～2003년 서울대학교 임산공학과(석사)
2004년～현재 서울대학교 임산공학과 박사과정



### 김 수 민

1994～2001년 국민대학교 임산공학과(학사)
2001～2003년 서울대학교 임산공학과(석사)
2003년～현재 서울대학교 임산공학과 박사과정

### 임 동 혁

1999～2003년 서울대학교 임산공학과(학사)
2003년～현재 서울대학교 임산공학과 석사 과정