

TPS-SIS 고무계 접착제의 접착력 저하에 관한 연구

권미현, 윤효진, 배만재*
국방기술품질원

A study on the deterioration of adhesive strength of TPS-SIS rubber adhesive

Mi Hyun Kwon, Hyo Jin Yoon, Man Jae Bae*
Defense Agency for Technology and Quality

요약 본 연구는 각 군에 장기 저장된 화학 탐지지에 사용되는 접착제의 경시변화에 따른 경향성을 분석하고 접착제 성능에 영향을 끼치는 요인을 규명하고자 한다. 본 연구를 위해 동일 환경에서 수십년 저장된 자연노화 제품과 [ASTM D 3611: 접착제 가속노화시험] 규격에 따라 가속노화 된 제품에 대한 물리적 성능 및 화학적 물성 변화를 비교 분석하였다. FT-IR 와 Py-GC/MS 분석 결과 소재는 SIS계 고무 접착제이며, 자연노화와 가속노화된 제품 모두 경시변화 및 열화에 따른 화학구조 변화는 관찰되지 않았으나, 제조연도별 주요접착제 성분함량 차이는 관찰되었다. 또한 경시변화에 따른 접착력 성능은 자연노화 및 가속노화된 제품 모두 물성 감소율이 크지 않았으나, 주요 접착력 성분 함량에 따른 접착 성능 변화는 확인할 수 있었다. 따라서 자연노화와 가속노화된 제품을 비교분석한 결과 밀폐 포장 제품의 경우 경시변화 및 저장환경에 따른 접착력의 저하가 크지 않는 것이 확인되었으며, 접착제 성능에 영향을 끼치는 주요 원인은 접착제 성분 함량 비율로 판단된다.

Abstract This study analyzed the trends of adhesives used in long-term chemical detection devices stored in each group over time to identify the factors affecting the performance of adhesives. For this study, natural aging products stored for decades in the same environment and new products were subjected to accelerated aging according to the standards [ASTM D 3611: Adhesive Accelerated Aging Test] to compare and analyze the changes in physical performance and chemical properties. FT-IR and Pyrolysis-GC/MS analysis showed that the material was an SIS rubber-based adhesive, and no changes in chemical structure due to changes and deterioration were observed in the natural and accelerated aging products, but differences in the content of major adhesive components according to the manufacturing year were observed. In addition, the decrease in adhesion performance over time was not significant for the natural and accelerated aging products, but changes in the adhesion performance according to the content of major adhesive ingredients were confirmed. Therefore, a comparative analysis of natural aging and accelerated aging products confirmed that in the case of sealed packaged products, there was no significant decrease in adhesive strength caused by changes over time and storage environment, and the main cause affecting adhesive performance was the content ratio of adhesive components.

Keywords : Detector Paper, Adhesive, Block Copolymer of Styrene and Isoprene, Accelerated Aging Test

*Corresponding Author : Man Jae Bae(Defense Agency for Technology and Quality)

email: mjbae@dtaq.re.kr

Received February 27, 2024

Accepted May 3, 2024

Revised April 25, 2024

Published May 31, 2024

1. 서론

군은 화생방전에서의 전투력 보장을 위해 화생방장비·물자를 치장하고 있으나, 대부분 화생방장비·물자는 화학제품이기 때문에 장기 저장 중 발생하는 열화 및 화학 성분 변화 등 경시변화에 따라 초기 납품 당시의 성능을 그대로 유지하기 어렵다[1]. 이에 따라 장기 저장 중인 화생방장비·물자의 사용 가능성, 신뢰성, 성능 등을 주기적으로 평가하여 지속 사용 가능 여부를 판단해야 한다. 현재 각 군에 장기 저장 중인 화학 탐지지는 독성물질 탐지 성능과 점착제의 점착 성능을 평가하고 있으며 주기적 시험결과 탐지 성능은 요구 조건을 충족하였으나, 점착력 성능 저하가 발생하여 최근 10년간 약 77%의 제품이 점착력 요구 조건을 충족하지 못함을 확인하였다. 따라서 본 연구는 장기 저장된 화학 탐지지의 물리적, 화학적 시험을 통해 점착력 성능의 경향성을 분석하고 점착력 성능 저하에 영향을 끼치는 저장기간, 환경조건, 점착제 소재 등의 요소를 규명하고자 한다.

2. 본론

2.1 연구 대상

군에서 보유하고 있는 화학 탐지지는 Fig. 1과 같이 개인 병사가 전시 시 즉각적으로 독성 화학물질을 탐지하고 방어할 수 있는 종이용 탐지제품이다. 특수 염료 처리로 인해 독성 화학물질에 수십초 내에 반응하며 탐지시 리트머스 원리처럼 붉은색으로 변하게 된다.

화학 탐지지는 Fig. 2와 같이 독성물질을 감지할 수 있는 적색 지시염료를 포함하고 있는 종이면과 개인 보호의, 보호장구 등에 고정할 수 있도록 점착제가 코팅된 점착면, 점착면을 보호하는 박리지로 이루어져 있다. 탐지지의 세부 구성은 Table 1에 정리하였다. 탐지지에 사용되는 점착제는 감압성 점착제로 손으로 누르는 등의 아주 작은 압력으로도 점착력이 발휘되어 작업성이 용이하고, 또한 깨끗이 탈착되는 장점이 있어 테이프 및 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다[2]. 점착제의 원료는 크게 천연고무, 합성고무, 아크릴 고분자 등이 사용되고 있으며, 화학 탐지지에 사용되고 있는 점착제는 열가소성 플라스틱 합성고무를 기반으로 하는 점착제로 천연 고무계 점착제의 뛰어난 점착력을 유지하며 내구성이 떨어지는 약점을 보완하였다.



Fig. 1. Detector paper

| |
|------------------|
| Detection paper |
| Back adhesive |
| Surface adhesive |
| Release paper |

Fig. 2. Layers of the detector paper

점착제의 적외선 분광기(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 이하 FT-IR) 스펙트럼 분석 결과 Fig. 3과 같이 699 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , $1,379\text{ cm}^{-1}$, $1,451\text{ cm}^{-1}$, $2,854\text{ cm}^{-1}$, $2,923\text{ cm}^{-1}$, $2,956\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크(peak) 값이 관찰되었다. 점착제 분석결과를 표준 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS: Styrene-Isoprene- Styrene, 이하 SIS) 시료의 FT-IR 스펙트럼과 비교한 결과 Table 2와 같이 열가소성 스티렌 블록 공중합체(TPS: Thermoplastic Polystyrenics Elastomers) SIS계로 확인되었다[3,4]. 점착제의 점착력은 스티렌(styrene)과 이소프렌(isoprene) 함량비에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

Table 1. Components of the detector paper

| Category | Component |
|------------------|--|
| Detection Paper | Cellulose type |
| Back adhesive | TPS-SIS (Blockcopolymer of styrene and isoprene) |
| Surface adhesive | |
| Release paper | PET(Polyethyleneterephthalate) |

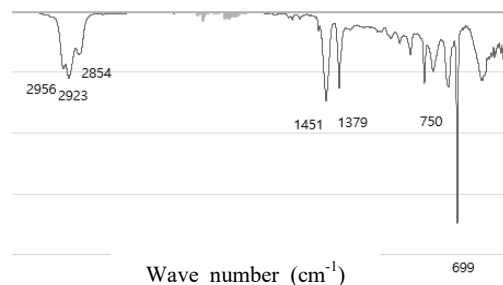


Fig. 3. FT-IR spectrum of SIS copolymers

Table 2. Peak specification of block copolymer of styrene and isoprene

| Peak | Specification |
|--|--|
| 2,854 cm ⁻¹ 2,923 cm ⁻¹ 2,956 cm ⁻¹ | =C-H stretching group, CH ₃ , CH ₂ stretching |
| 1,492 cm ⁻¹ 1,379 cm ⁻¹ | bending of aromatic C-H |
| 750 cm ⁻¹ 699 cm ⁻¹ | Polystyrene aromatic =C-H and C=C group bending |

2.2 시험 설계

시료의 형태는 Table 3의 샘플(sample) 1~8과 같이 환경조건이 일정한 온도 20.9 °C, 상대습도 67 %인 저장 공간에서 실제 장기 저장되어 있는 시료와 샘플 9~11과 같이 샘플 1 시료를 ASTM D 3611: 점착제 가속노화시험 규격[5]에 따라 (66 ± 2) °C 챔버에서 96시간, 192시간, 240시간 동안 가속노화시킨 시료가 있다. 가속노화 조건은 자연상태 노출 2년과 가속노화 96시간이 동일한 노화로 물리적 특성 변화가 발생된다고 간주하고 있는 점착제 가속노화 표준서[7]를 참고하였다. 따라서 Table 4와 같이 가속노화 96시간마다 자연노화 2년 경과와 동일하게 가정하였다. 단, 자연노화 8년 경과 시료는 비교 대상이 없어 가속노화 240시간과 동일하다고 가정하였다. 가속노화 시 시료는 밀폐 포장 해제 후 박리지를 제거한 상태와 밀폐 포장 상태 및 박리지 미제거 상태의 두 가지로 가속노화를 진행하였다.

Table 3. Sample description

| Sample No. | Aging time | |
|------------|------------|-------------|
| | Natural | Accelerated |
| #1 | 2 years | - |
| #2 | 3 years | - |
| #3 | 4 years | - |
| #4 | 6 years | - |
| #5 | 8 years | - |
| #6 | 9 years | - |
| #7 | 12 years | - |
| #8 | 21 years | - |
| #9 | 2 years | 96 hours |
| #10 | 2 years | 192 hours |
| #11 | 2 years | 240 hours |

Note.

- Natural aging conditions
 - 20.9 °C, 67 % R.H. / Sealed packaging
- Accelerated aging conditions
 - (66 ± 2) °C / Sealed packaging / Release paper removal or non-removal

Table 4. Comparison of natural and accelerated aging samples

| Natural aging | Accelerated aging |
|--------------------|-----------------------|
| Sample #1 (2 year) | Sample #1 (0 hour) |
| Sample #3 (4 year) | Sample #9 (96 hour) |
| Sample #4 (6 year) | Sample #10 (192 hour) |
| Sample #5 (8 year) | Sample #11 (240 hour) |

2.3 시험 방법

점착제의 성분함량 및 구조분석은 FT-IR과 열분해 가스 크로마토그래피 질량분석기(pyrolysis GC/MS, 이하 Py-GC/MS)를 사용하여 분석을 진행하였다. 점착제의 물성 시험을 위해 만능재료 시험기(INSTRON 5965, USA)를 활용하여 180° 박리강도 및 전단강도 시험을 수행하였다. 시험방법은 Table 5와 같으며 모든 시험은 표준상태 (20 ± 2) °C, (65 ± 4) % R.H. 조건에서 수행하였다.

Table 5. Test method and specification

| | Test method | |
|---|-------------------------|--------------------------|
| | | |
| 1 | 180° Peel strength test | KS C IEC 60454-2:2007 11 |
| 2 | Shear strength test | KS K 1309:2018 |
| 3 | FT-IR | ASTM E 1252-98 |
| 4 | Pyrolysis-GC/MS | - |

2.3.1 180° 박리강도 시험

박리강도는 점착 테이프의 중요한 지표로 기관에 테이프를 180° 방향으로 박리할 때 필요한 힘이며, 점착면적당 평균 힘으로 정의한다. Fig. 4와 같이 KS C IEC 60454-2:2007(전기용 점착 테이프) 11항[6]에 따라 스테인리스 판에 2 kg 롤러로 2 번 압착시킨 후 180° 방향, 300 mm/min 속도로 박리한다.

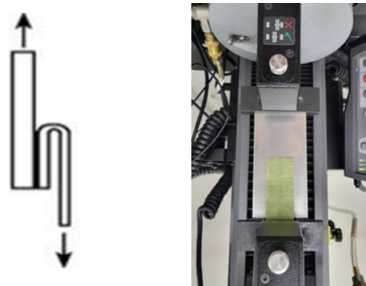


Fig. 4. 180° peel strength test

2.3.2 전단강도 시험

점착제는 시간 경과에 따라 일정 하중에서 변형이 생기는 전단 성질을 확인하기 위해 Fig. 5와 같이 전단 강도시험을 수행하였다. KS K 1309:2018(파스너 테이프) 7항을 준용하여 실제 군에서 운용하고 있는 방식과 가장 유사한 방식으로 탐지지 종이면과 접착면을 길이 방향과 평행하게 5 cm 중첩 후 2 kg 롤러로 2회 압착한 상태로 전처리하였다. 그 후 300 mm/min의 속도로 당겨서 분리될 때까지의 최대 전단 하중을 측정하였다.

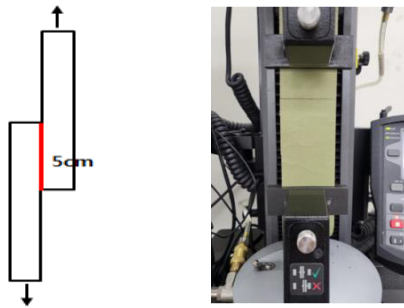


Fig. 5. Shear strength test

2.3.3 재질 및 화학구조 분석

화학 탐지지 샘플 시료별 점착제 주재질 및 화학 구조 분석을 위해 적외선 분광분석인 FT-IR과 Py-GC/MS를 이용하여 확인하였다.

2.4 시험결과

2.4.1 자연노화 시험결과

자연노화된 시료의 180° 박리강도 전체 시험결과와 Fig. 6과 같으나 샘플 7, 8과 같이 저장기간 10년 이상 시료가 저장기간이 상대적으로 짧은 시료보다 180° 박리강도 시험 값이 높게 측정됨을 관찰하였다. 이에 저장기간이 21년인 샘플 8 시료와 저장기간이 3년인 샘플 2 시료의 FT-IR 결과 Fig. 7과 같이 샘플 8 시료 스티렌 특성이 699 cm⁻¹에서 강하게 피크가 나오는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Py-GC/MS를 활용하여 분석한 결과 Fig. 8과 같은 결과가 나왔으며, 스티렌 피크 면적을 내부표준물질(internal standard)로 하여 이소프렌 함량(면적비)을 계산한 결과, Table 6과 같이 샘플 8 시료의 경우 약 28.3 %, 샘플 2 시료의 경우 약 45.8 % 차이를 확인하였다.

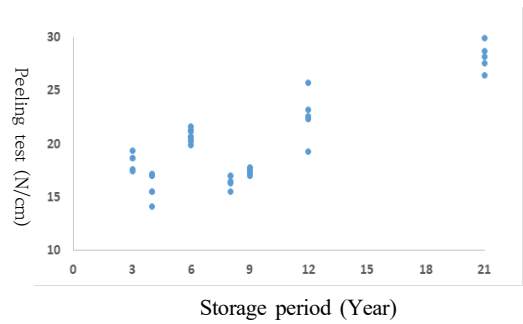


Fig. 6. Results of peeling test according to storage period

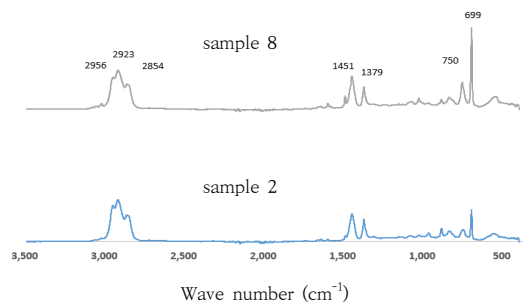


Fig. 7. FT-IR spectrum of sample #2 and sample #8

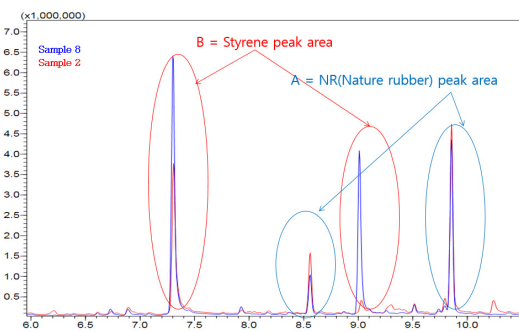


Fig. 8. Py-GC/MS peak of sample #2 and sample #8

Table 6. Peak area ratio of sample #2 and sample #8

| | Sample #2 | Sample #8 |
|-----------------------|-----------|-----------|
| A = NR peak area | 1409953 | 1362625 |
| B = Styrene peak area | 3080643 | 4807677 |
| Area ratio(%)=A/B×100 | 45.8 | 28.3 |

2.4.2 가속노화 시험결과

샘플 1 시료를 박리지 부착상태 및 제거상태에서 240 시간 가속노화 처리한 샘플 11 시료를 180° 박리강도 시

험을 수행하였다. Fig. 9와 같이 가속노화 처리 전 시료와 점착력을 비교한 결과 박리지 부착상태에서 가속노화한 시료는 점착력이 4.8 % 감소한 반면 박리지 제거상태에서 가속노화 처리한 시료의 경우 점착력이 84.4 % 감소되어 점착력이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. Table 7과 같이 박리지를 부착하여 가속노화 처리한 시료의 경우 노출시간과 박리강도의 상관계수(R^2) 값이 0.088로 매우 낮게 나타났으며, 박리지를 제거한 상태로 가속노화 처리한 시료의 경우 상관계수(R^2) 값이 0.82로 나타났다. 이를 통하여 박리지 제거된 경우 점착제의 외부 환경 노출 시간 경과에 따른 점착력 저하간의 상관관계를 확인할 수 있었다. 하지만 동일하게 가속노화 처리한 시료를 이용하여 전단 강도시험을 수행한 결과 박리지 부착 상태 및 제거 상태 모두 가속노화 처리 전 시료와 전단강도 유의미한 차이가 없었다.

180° 박리강도 시험 결과 점착면을 보호하기 위해 덧붙여진 박리지가 실제로 점착력 저하에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되며, 전단 강도시험 결과 종이면과 점착면을 부착해서 운용하면 장기 저장을 하더라도 사용상 지장이 없을 것으로 판단된다.

Fig. 10과 같이 자연노화와 가속노화 시료의 180° 박리강도 시험 결과를 비교한 결과 상관계수(R^2)가 매우 낮아 저장 기간에 따른 점착력 저하는 발생하지 않는다는 것을 알 수 있었으며, 일정한 환경조건에서 포장 상태가 양호한 저장기간 10년 이내의 제품들의 점착력 저하는 초기 값 대비 거의 일어나지 않는다고 판단된다.

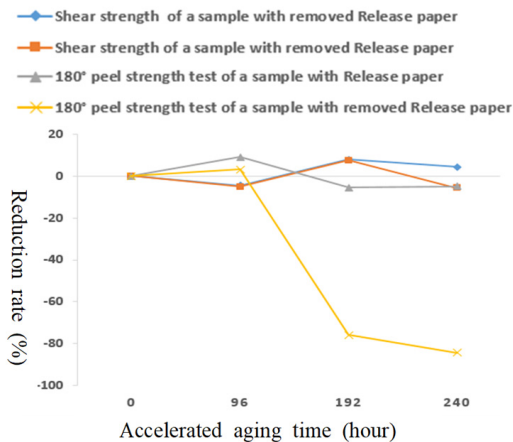


Fig. 9. Average reduction rate of adhesive performance of peeling test and shear test according to aging time

Table 7. Comparison test results according to aging time

| Test method | R-Square | Std. |
|--|----------|----------|
| Shear strength of a sample with Release paper | 0.583284 | 11.07243 |
| Shear strength of a sample with removed Release paper | 0.164595 | 15.16885 |
| 180° peel strength test of a sample with Release paper | 0.120142 | 1.303135 |
| 180° peel strength test of a sample with removed Release paper | 0.820675 | 3.40215 |

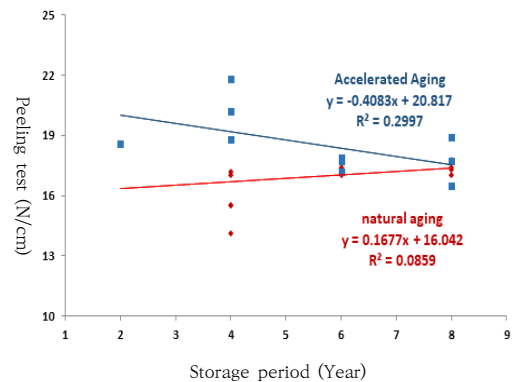


Fig. 10. Comparison 180° peel strength test result of natural and Accelerated Aging

3. 결론

본 연구에서는 화학 탐지지의 장기 저장에 따른 점착력 저하의 주요원인을 규명하기 위해 가속노화 처리한 시료와 자연노화된 시료의 180° 박리강도 시험, 전단강도 등의 시험과 재질 및 화학구조 분석을 수행하였다. 가속노화 시험 결과 박리지 제거상태에서는 시간의 변화에 따라 점착 성능이 저하되고 있으나, 박리지 부착 상태에서는 성능 저하가 관찰되지 않았다. FT-IR 분석결과 샘플 1~8의 시료의 점착제는 TPS-SIS계로 판단되며, 샘플 7, 8 시료의 경우 기타 시료들과의 이소프렌 함량 차이로 인해 물성 차이를 보였으며, 이는 점착성과 연관되어 있었다.

따라서 실제 군에서 밀폐 포장 상태 및 일정한 환경조건(온도 20.9 °C, 상대습도 67 %)에서 장기 저장된 화학 탐지지는 저장기간에 따른 점착력 저하보다 점착제의 주요 성분인 스티렌 및 이소프렌 함량 차이가 박리강도 등 점착력 성능 저하에 영향을 주는 것으로 확인되었다. 본

연구를 기반으로 하여 고온, 다습 등의 가혹한 환경에서 장기 저장 중인 화학 탐지지를 분석하여 접착력 저하의 원인을 추가 연구할 예정이다.

References

- [1] D.I. Park, H.G. Shim, "A Study on Shelf-life Management Program of Long-term Storage One-shot System", Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol.21, No.1, pp.628-633, 2020. DOI: <http://doi.org/10.5762/KAIS.2020.21.1.628>
- [2] J. Yoon, M. J. Shim, and S. W. Kim. "Compatibility and Properties of SIS Pressure Sensitive Adhesives", Journal of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol.5, No.5, 851-856, 1994
- [3] J. J. Heo, M. G. Lee, S. Y. Kim, C. S. Ju, "Synthesis of SIS Triblock Copolymer by Living Anionic Polymerization and Its Oil Gelling Capacity", Journal of Environmental Sciences, Vol.15, No.6, pp.593-600, 2006. DOI: <https://doi.org/10.5322/JES.2006.15.6.593>
- [4] Andrea Gorassini, Gianpiero Adamib., Paolo Calvinic., Alessandro Giacomello, "ATR-FTIR characterization of old pressure sensitive adhesive tapes in historic papers" Journal of Cultural Heritage 21. 775-785 April. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.03.005>
- [5] ASTM D3611, Accelerated Aging of Pressure- Sensitive Tapes
- [6] KS C IEC 60454-2, Pressure-sensitive adhesive tapes for electrical purposes - Part 2: Methods of test
- [7] ASTM E 1252, Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis

권 미 현(Mi Hyun Kwon)

[정회원]



- 2009년 2월 : 광운대학교 화학과 (이학사)
- 2011년 2월 : 광운대학교 화학과 (이학석사)
- 2014년 4월 ~ 현재 : 국방기술품 질원 선임연구원

<관심분야>

신뢰성, 화생방물자

윤 효 진(Hyo Jin Yoon)

[정회원]



- 2006년 8월 : 성균관대학교 기계공학부 (공학사)
- 2009년 2월 : KAIST 기계공학과 (공학석사)
- 2014년 8월 ~ 현재 : 국방기술품 질원 선임연구원

<관심분야>

국방품질경영, 신뢰성

배 만 재(Man Jae Bae)

[정회원]



- 1995년 2월 : 성균관대학교 화학과 (이학사)
- 2004년 2월 : 부산대학교 고분자공학과 (공학석사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 국방기술품 질원 책임연구원

<관심분야>

정보경영, 품질경영