

## 에어컨 전선 마감 Tape 변색 및 냄새에 관한 고장분석 사례

서성미, 최동준, 박상득

(주)삼성전자, 경기도 수원시 영통구 매탄3동 416, CS경영센터 전문기술그룹

E-mail: epiphany.seo@samsung.com

## Failure Analysis of the Masking Tape for Airconditioner

Sung Mi Seo, Dong Jun Choi, Sang Dunk Park

CS Management Center

Samsung Electronics Suwon 431 Korea

### Abstract

In this paper, we verified the failure mechanism of the discolored masking tape wrapped around the wire and studied an improved case study as well. Masking tapes are poly(Vinylchloride-co-Methyl methacrylate)(PVC) and the wire connecting with indoor/outdoor components of the air conditioner is chloroprene(CR). The masking tape under the ultraviolet ray was accelerated to discolor fivefold. The results determined reveal the discoloration of masking tapes as an elution of the additives, dephenyl Amine series antioxidants, in the connecting wire. When changed dephenyl Amine series to phenol series, we found that the degree of discoloration was dramatically decreased. Due to stink of Thiourea and Thiuram monosulfide, as accelerators in CR wire, we controlled the vulcanization temperature and time without using these accelerators and could get the wire not to smell bad with the equal mechanical properties.

## 1. 서론

옥외에 노출되어 사용되는 제품은 태양광선과 열, 수분, 산성비 등의 영향으로 노화현상이 일어나서 구성 재료의 내구성이 저하되게 된다. 또한 국립환경 연구원에서 발표한 자료에 따르면 우리나라 31개 도시의 2004년 산성비의 pH는 평균 4.8로서 2002년의 5.0~5.1, 2003년도의 4.9보다 산성화 되고 있다고 한다. 이러한 이유로 옥외에서 사용되는 재료는 시간이 지남에 따라 변색 및 변형이 쉽게 발생할 수 있는데 이는 소비자의 불만족 요소가 될 수 있고 향후에 Claim으로 연결될 수 있는 사항이므로 업계에서는 대응책을 마련해야 한다.

에어컨은 실내기와 실외기로 구성되고 일반적으로 실내·외기를 연결하는 전선을 옥외에 설치하는데 이 전선의 설치 마감 Tape가 변색된 사례가 있다. 연결 전선은 Chloroprene(CR) 고무로 측쇄의 할로젠 그룹에 의한 주쇄의 보호 효과로 인해서 내후성(1), 내오존성, 내열성, 내유성, 내약품성이 우수하다는 장점을 가져 옥외소재로 사용이 적합하다. 또한 분자구조가 비교적 규칙적인 결정성 폴리머이기 때문에 보강제를 배합하지 않은 순수 고무라고 해도 물리적 물성이 양호하고 응집력이 커서 접착력이 강한 특징을 가진다. 마감 Tape는 옥외에서 사용시 외부 환경에 노출되는 재질을 장시간 보존하기 위한 것으로 외부 충격으로부터 연결 배선을 보호해주고 외관을 미려하게 해주므로 사용된다. 합성수지계 마감재료로 내후성, 내약품성이 우수한 염화비닐수지계(PVC)가 범용적으로 사용되고 있으나 빛과 열에 의해 분해되는 단점을 가지고 있다(2). 이에 본 연구에서는 연결 전선 마감 Tape의 변색 유발 물질 및 변색 유발 요인을 분석하고 CR 전선에서의 냄새 유발 물질을 규명하여 개선한 사례를 소개하고자 한다.

## 2. 실험

### Materials

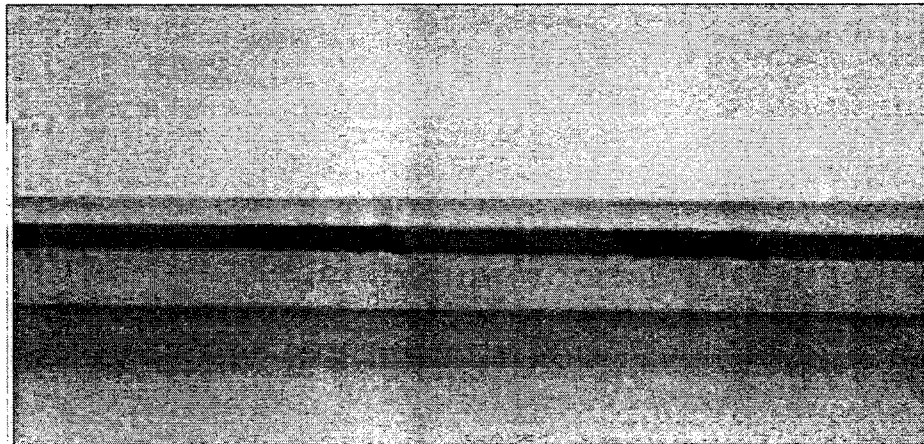
실제 시장에서 사용되는 전선을 시험하기 위해 피복 재질이 CR고무인 K사 제품과 변색 정도를 비교하기 위해서 동일 재질의 Y사 제품을 구매하여 사용하였다. 분석 결과의 재연성검증을 위해 노화방지제 변경 및 가황 촉진제를 사용하지 않은 개선 제품을 주문 구매하여 사용하였다. PVC 마감 Tape는 현재 시장에서 사용되고 있는 C사 제품을 구매하여 사용하였다.

## Experimental

변색도 시험은 제조사가 다른 두 전선에 동일한 분량의 마감 Tape를 감은 후 산성조건 ( $\text{HNO}_3$  5wt%)과 고온고습 ( $60^\circ\text{C}$ , 90%)환경, 산성조건 ( $\text{HNO}_3$  5wt%)과 자외선 (SANKYO DENKI-20W) 환경에 125시간 노출한 시편을 Spectrophotometer (SP88, USA)로 측정하였고 자외선에 의한 Tape의 재질 변화는 FT-IR (Nicolet, USA)을 이용하여  $600\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$  범위에서 측정하였다. 변색을 가속시킨 물질은 변색된 마감 Tape을 Acetone으로 용출하여 GC-MS (Agilent 6890N/MSD5973, USA)로 규명하였다. 또한 연결 전선의 휘발 분 가열 시험은 ASTM D3030을 참조하여 (전선피복을  $150^\circ\text{C}$ , 2hr 방치 후 감소된 중량 측정) 시행하였다. 연결 전선의 냄새 유발 물질 시험은 Purge & Trap Device (JHS-100A, Japan Analytical Industry)를 이용하여  $150^\circ\text{C}$ , 10min동안 VOC (Volatile Organic Compounds) 성분을 Purge & Trap한 후 GC-MS로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

건물 외벽에 노출된 에어컨 실내·외기 연결전선(K사)의 마감 Tape가 부분적으로 황색 및 짙은 갈색으로 변색되는 현상이 그림 1과 같이 시장에서 발생하였다.



[그림 1] 연결 배선의 마감 Tape 변색

이에 변색을 재현하여 원인을 규명하고자 온도, 습도, 산성도, 자외선을 변색 유발 인자로 선택하고 연결 전선에 마감 Tape를 감은 후 표1과 같은 조건에서 각각 125hr 동안 노출시켜 변색에 영향을 주는 인자를 규명하였다. 시험 결과 산성과 자외선에 복합적으로 노출될 경우에 변색도가 월등히 높았으며 변색 재현 시험 시 자외선, 산성 조건에서 실시하였다.

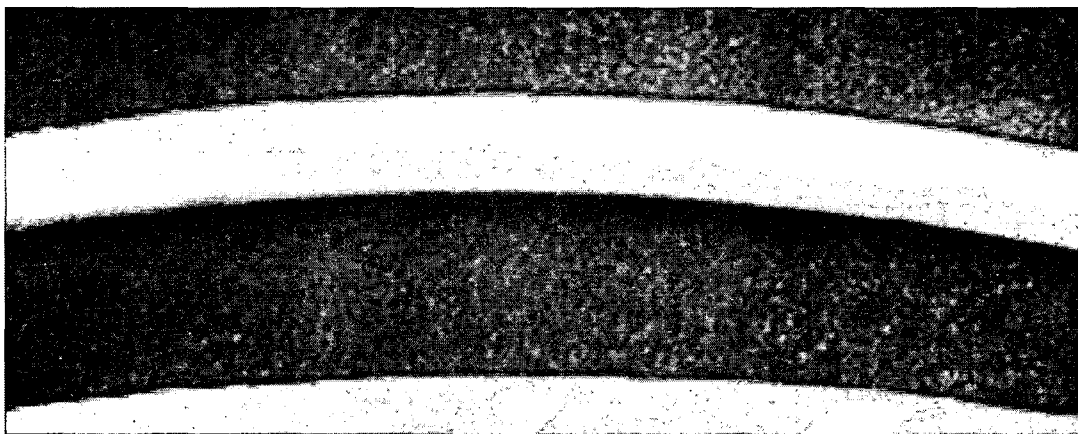
[표1] 변색 유발 인자에 따른 변색도

조건	온도*	온도*, 습도*	온도*, 습도*, 산성**	자외선	자외선, 산성
변색도( $\Delta E$ )	3.8	4.0	10.2	14.5	27.9

\*온도 : 60℃, 습도 90%

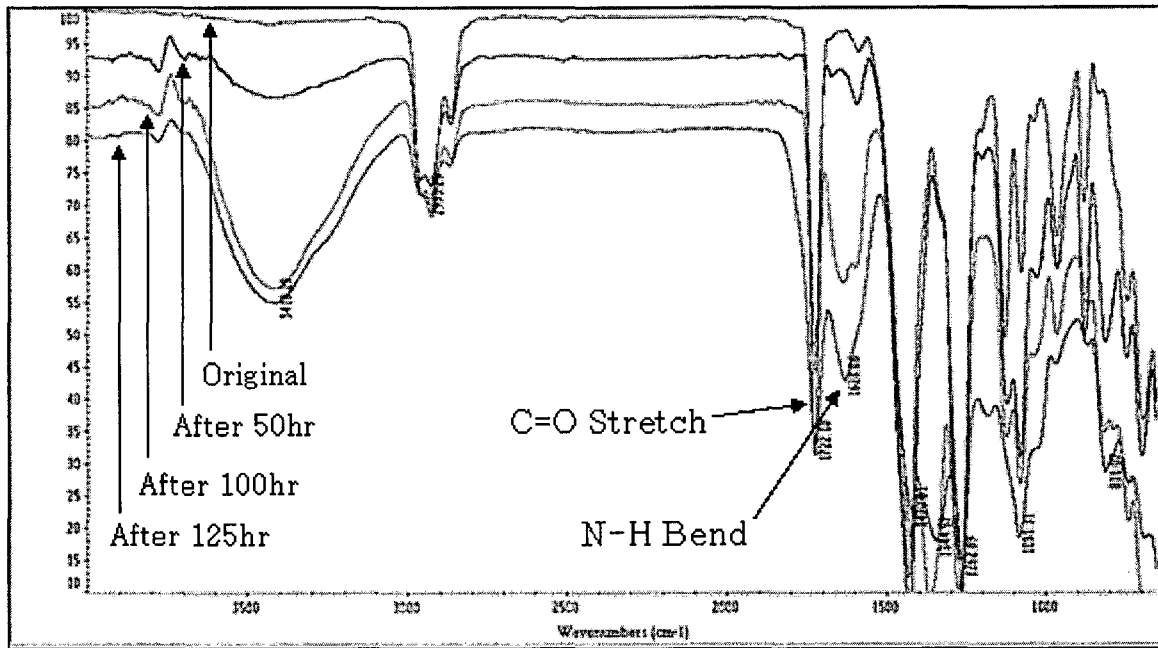
\*\*산성도 : HNO<sub>3</sub> 5wt%

그림 2는 제조사가 다른 연결 배선에 마감 Tape를 감은 후 산성과 자외선 복합 조건에 노출한 사진으로 Y사(위쪽 위치) 변색도 $\Delta E$ 가 5.3인데 반해 K사(아래쪽 위치) 변색도 $\Delta E$ 가 27.9로 K사의 변색도가 5배 이상 큰 것을 확인 할 수 있었다.

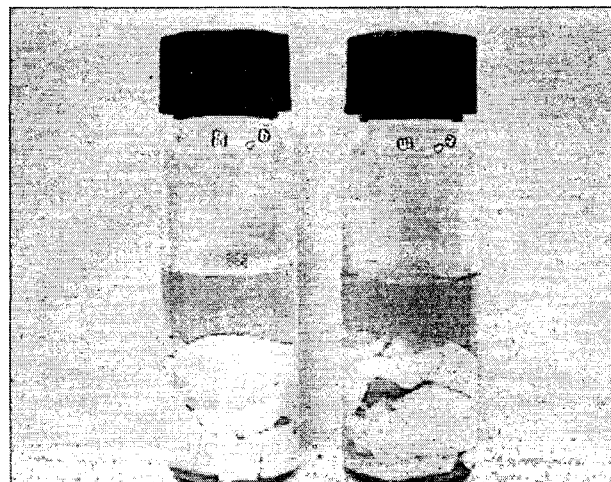


[그림 2] 산성 + 자외선 조건에서 125hr 폭로

위와 같이 전선 제조 회사에 따라 마감 tape의 변색 정도가 다른 원인을 확인하기 위해 K사 제품에 적용된 마감 Tape의 성분 변화를 그림 3과 같이 측정하였다. FT-IR 결과에서 확인할 수 있듯이 1720cm<sup>-1</sup>에서 C=O peak가 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 자외선에 의해 PVC 고분자 사슬중의 탈염소화 반응으로 새로운 C=O 생성물을 형성하기 때문으로 알려져 있다(3). 또한 3400cm<sup>-1</sup>, 1630cm<sup>-1</sup>에서 시험 전에는 확인되지 않았던 Amine peak가 시험 시간이 경과 될수록 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이에 변색 촉진 물질을 확인하기 위해 변색 시험 후의 K사와 Y사에 적용하였던 PVC 마감 Tape을 Acetone으로 추출한 결과 K사 제품에서는 Y사와 달리 그림 4와 같은 갈색의 물질이 용출되는 것을 확인 할 수 있었다. 갈색 물질을 규명하기 위해 마감 Tape 변색 전후의 용출 물질을 GC-MS로 분석하였다.

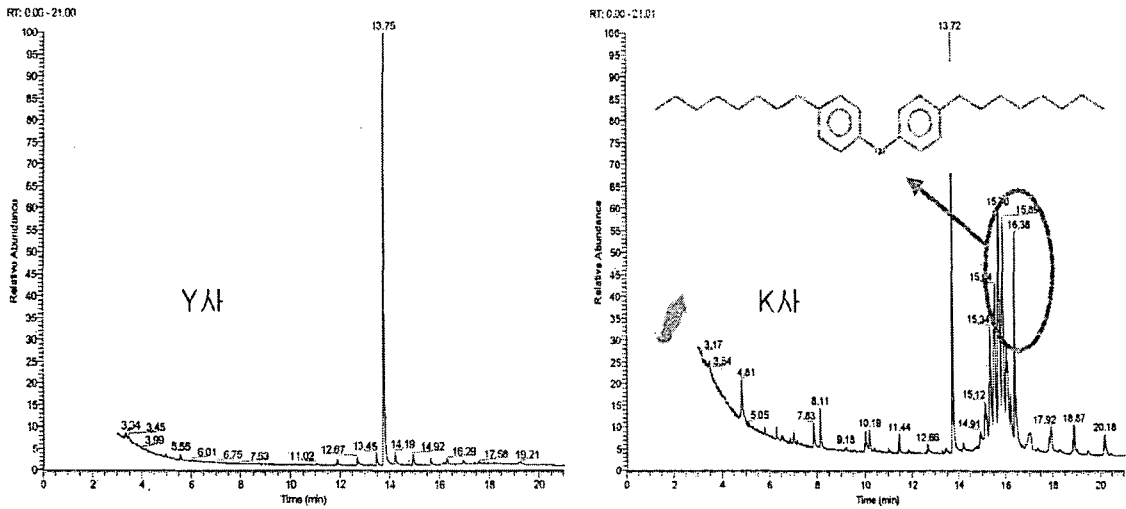


[그림 3] FT-IR Spectrum (마감 Tape 성분 변화)



[그림 4] 변색 마감 Tape의 Acetone 용출

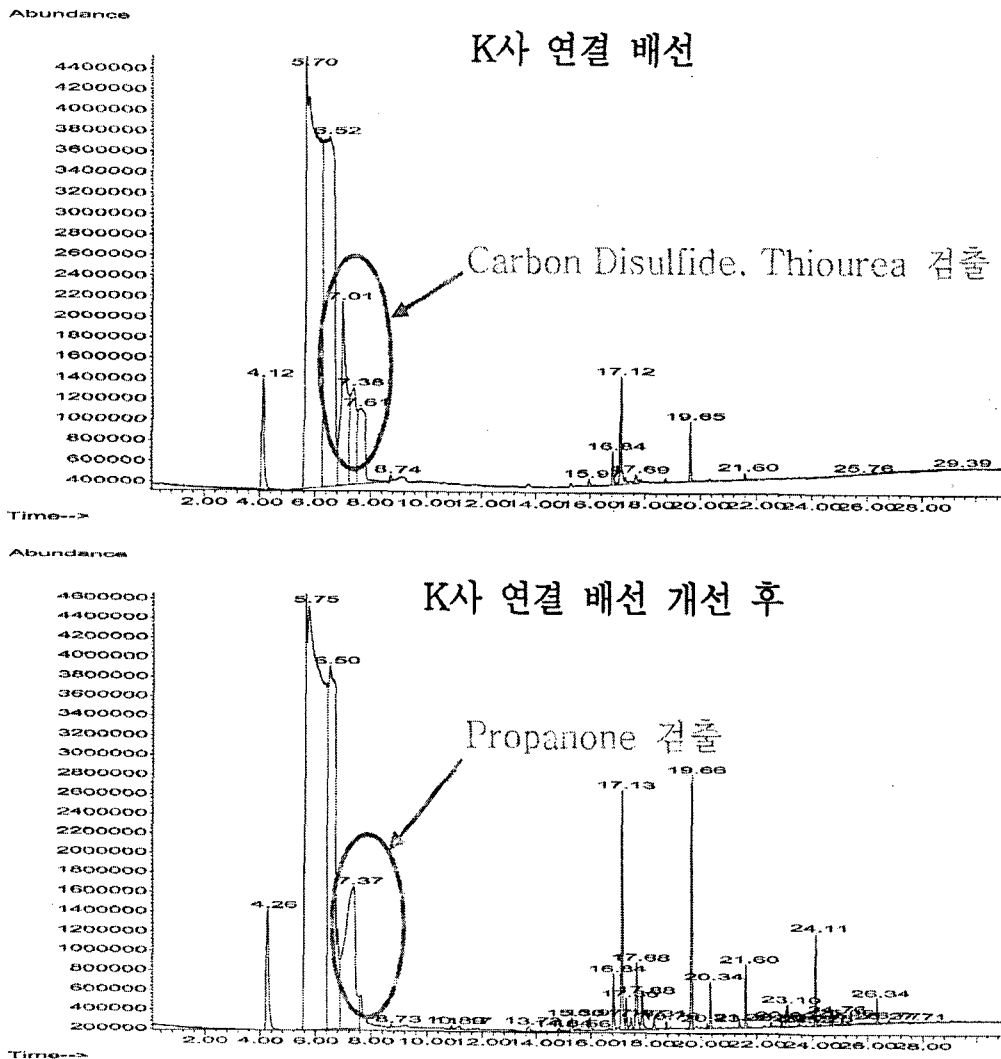
Y사, K사 연결 전선에 적용하였던 마감 Tape를 GC-MS 분석 결과 K사 용출물에서만 16 분대에서 Diphenyl Amine계 화합물이 검출되었다<그림5 참조>. Diphenyl Amine의 출처를 확인하기 위해 사용 전 마감 Tape과 K사와 Y사 연결 배선의 Acetone 용출물을 분석한 결과 마감 Tape 자체에는 Diphenyl Amine계 물질이 없는 것으로 확인되었으며, 변색된 K사 연결 배선에서만 Diphenyl Amine계 물질이 검출되는 것으로 확인되었다.



[그림 5] 변색 마감 Tape의 Acetone 용출물 GC/MS 분석

K사 연결 배선의 첨가제인 Diphenyl Amine계 물질은 주로 고무의 노화방지제로 첨가되는 것으로 짙은 색상을 띄우므로 마감 Tape의 변색을 촉진시킨 원인 물질로 확인되었다. 이는 마감 Tape의 PVC 재질이 산성 및 자외선 흡수에 의해 분해되면서 탈염화된 주사슬의  $-CH=CH-$  이중 결합이 수분 및 Acid와 반응하여 주사슬 내의  $C=O$ 기를 증가시키고 PVC 표면에 존재하는 이중 결합 및  $C=O$ 기는 전선에서 용출된 극성이 큰 Diphenyl Amine계 물질을 PVC 마감 Tape으로 쉽게 전이 되도록 만들어 변색을 촉진시킨 것으로 판단된다. 이와 같은 PVC의 광 및 산에 의한 분해로 생성된 이중결합 및  $C=O$  생성물의 아민계 물질과의 반응은 널리 알려진 사실이다(4,5,6). 이러한 변색 현상을 개선하기 위해 연결 전선에 노화 방지제로 사용하는 Diphenyl Amine계 물질을 Phenol계로 변경하여 적용한 결과, 변색도 $\Delta E$ 가 5.0으로 5배 이상 변색 감소 효과가 있는 것으로 확인되었다.

발생된 VOC(Volatile Organic Compound) 성분을 분석하기 위해 Purge & Trap 전처리 후 GC-MS 분석한 결과, 그림 6과 같이 K사 제품에서 악취 유발 물질로 알려진 Sulfide와 Thiourea 성분이 전체 VOC중 17.9%를 차지하는 반면 Y사 제품에서는 Sulfide와 Thiourea 성분이 검출되지 않았다. Thiourea 성분은 고무 가황시 가황 촉진제로 사용되는 황 화합물이며 악취 유발 물질로 알려져 있다. 고무 내의 Sulfide와 Thiourea 성분을 제거하기 위해 고무 제조시 가황 촉진제를 사용하지 않은 채 금형 온도는 20℃ 높이고 공정 시간을 증가시킨 전선 피복을 제조하도록 개선 조치하였다. 전선에서 발생하는 냄새 물질의 양을 간접적으로 분석하고자 K사의 개선 전·후 고무 10g씩을 가열하여 시험 전후의 무게 감량을 측정하는 휘발분 가열 시험을 진행하였다. 그 결과 개선 전 6.3wt%, 개선 후 3.2wt%의 무게가 감량된 것으로 나타났다. 개선품은 기존 고무에 비해 휘발분이 50% 감소 되었고 GC-MS 결과 VOC 성분 중 Sulfide와 Thiourea 성분은 검출되지 않음을 확인하였다.



[그림 6] 연결 배선 고무의 VOC 성분 GC-MS 분석

#### 4. 결론

에어컨 마감 Tape의 변색은 고온고습, 산성조건, 자외선 등의 복합적인 환경에서 발생될 수 있는데 특히 산성도와 자외선에 함께 노출될 때 가속화되는 것을 변색 재현 시험으로 확인할 수 있었다. 특히 연결 전선 용출 시험 결과 노화 방지제로 사용된 흑갈색의 Diphenyl Amine 계 성분이 전선 표면으로 용출되어 마감 Tape의 변색을 가속화하는 것으로 확인되었으며 Phenol계로 대체 적용한 후에는 마감 Tape 변색이 기존보다 5배 이상 개선된 것으로 나타났다. 또한 배선 고무의 악취 문제를 개선하기 위해 Thiourea계의 가황 촉진제를 사용하는 대신 금형 온도와 가황 공정 시간을 조정하여 동일 물성을 지닌 개선품을 확인하였다.

## 참고문헌

- [1] S. S. Choi, "Improvement of Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds using Polychloroprene" , J. Appl. Polym. Sci., Vol. 83, pp. 2609-2616, 2002.
- [2] Graffar A. G., Scott G., "Initiation process in the photodegradation of high impact polystyrene- II, III: effect of prior exposure to sensitizing environments." , Eur Polymer J., Vol. 13, pp. 83-93, 1977.
- [3] Hakina Kaczmarek, "Modification of polystyrene and poly(vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment" , Polymer Degradation and Stability, Vol. 83, pp 35-45, 2004.
- [4] A. Jayakrishnan, M. C. Sunny, "Phase transfer catalysed surface modification of plasticized poly(vinyl chloride) in aqueous media to retard plasticizer migration" , Polymer J., Vol. 37, pp. 5213-5218, 1996.
- [5] Y. Kann, N. C. Billingham, "Chemiluminescence is shedding light on the degradation and stabilization of plasticized poly(vinyl chloride)" , Polymer Degradation and Stability, Vol. 85, pp 957-966, 2004.
- [6] Yvonne R. Shashoua, "Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly(vinyl chloride)" , Polymer Degradation and Stability, Vol. 81, pp. 29-36, 2003.