



자동차용 TPE 부품의 백화 처리

최 성 신[†]·정 혜 승·주 용 태*·민 병 권*·이 성 훈*

세종대학교 화학과, *현대·기아차연구소

접수일(2010년 3월 30일), 수정일(2010년 4월 29일), 게재확정일(2010년 5월 6일)

Treatment of Whitening of a Car TPE Component

Sung-Seen Choi[†], Hye-Seung Chung, Yong-Tae Joo*,
Byung-Kwon Min*, and Seong-Hoon Lee*

Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

*Research & Development Division, Hyundai · Kia Motors,

772-1 Jangduk-dong, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-706, Korea

(Received March 30, 2010, Revised April 29, 2010, Accepted May 6, 2010)

요약 : 자동차용 내외장재로 사용하는 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer, TPE)로 제조한 시험편 표면에 340 nm의 자외선을 총 2500 kJ/m² 조사하였다. 자외선 조사 후 검정 시험편 표면은 뿌옇게 변했다. 노화 전후 시험편 표면에 있는 물질을 채취하여 GC/MS로 분석하였으나 특이한 점이 발견되지 않았다. 노화된 시험편의 표면에서 잔크랙이 다수 발견되었다. 노화된 시험편의 백화 현상은 노화된 표면을 솔질하거나 불로 지지면 사라졌다. 솔질이나 불로 지진 후에는 표면에 있던 잔크랙이 사라졌다. 노화 전후의 시험편과 노화된 시험편 표면을 솔질 혹은 불로 지진 후의 시험편을 영상 분석기, SEM, EDX, ATR 등으로 분석하여 비교한 결과, 솔질이나 불로 처리한 후 제거된 백화 현상은 솔질이나 불에 의한 가열로 TPE의 구성 성분 중 하나인 폴리프로필렌이 잔크랙을 메웠기 때문으로 설명할 수 있다.

ABSTRACT : 340 nm UV radiation of 2500 kJ/m² irradiated a thermoplastic elastomer (TPE) specimen used for interior and exterior materials of a car. After the UV irradiation, the black sample surface was changed to gray. Materials on the aged sample were collected and analyzed using GC/MS, but significant materials were not found. Lots of small cracks were found on the aged specimen surface. Whitening phenomenon of the aged sample disappeared by brushing or searing with a fire on the aged surface. After brushing or searing with a fire, small cracks on the surface vanished. Samples before and after the aging, and the treated samples with brush or fire were analyzed using image analyzer, SEM, EDX, and ATR and the results were compared. The vanished whitening phenomenon by brushing or searing was explained with filling the small cracks by polypropylene of TPE.

Keywords : whitening; TPE; aging; UV; brush; sear

I. 서 론

열가소성 엘라스토머 (thermoplastic elastomer, TPE)는 열가소성(thermoplasticity)과 탄성(elasticity)이 조합된 고분자로 상온에서는 고무의 탄성을 보이며 고온에서는 소성 변형이 가능한 소재이다. TPE는 플라스틱의 효율적이고 경제적인 특성과 열경화성 고무의 물성과 성능을 잘 연결 시켜주는 소재로 열경화성 고무에 비하여 낮은 비중, 짧은 성형시간, 적은 에너지의 사용 및 재활용이 쉽다는 장점을 가지고 있으며 자동차의 내장용 및 외장용 소재로 널리 사용되고 있다.^{1,2}

고무 가황물 혹은 배합물이나 TPE와 같은 고분자 복합체

내에 있는 저분자량 유기물은 표면으로 이동하여 쌓인다. 일반적으로 이를 백화 현상이라고 부르는데, 표면에 적층된 물질은 외관을 나쁘게 하며 주위를 오염시킨다. 이러한 백화 현상은 외관 불량으로 이어져 완제품의 상품 가치를 하락시킬 뿐만 아니라 품질 저하 및 불량률의 원인이 되므로 원인 규명이 매우 중요하다. 이러한 백화 현상의 일반적인 원인은 과포화된 유기물의 표면으로의 이동 및 적층에 의한 것이지만 다른 원인에 의해서도 발생할 수 있다. 내부 물질이 표면으로 이동하여 적층되는 일반적인 백화 현상의 특징은 다음과 같다. (1) 가교된 물질과 고분자 물질을 제외한 모든 물질이 표면으로 이동할 수 있다. (2) 고분자와 충전제 등의 매트릭스에 대한 용해도가 낮은 물질일수록 표면으로 이동이 잘 된다. (3) 고분자와 충전제 등의 매트릭스와 화학적 친화력이 낮은 성분일수

[†] 대표저자 E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

록 표면으로 이동이 잘 된다. (4) 유사한 성분인 경우, 분자량이 작을수록 표면으로 이동이 잘 된다. 왁스, 오일, 지방산 등이 여기에 속한다. (5) 온도가 높을수록 용해도는 증가한다. 고무 복합체의 경우, 가교반응 후 혹은 배합 후 가황물이나 배합물의 온도가 실온으로 낮아지면서 백화 현상이 두드러지게 나타나는 경우가 있다.

백화 원인을 규명하기 위해 가장 먼저 해야 할 일은 표면 적층물(백화 물질)의 채취 및 분석이다. 하지만 고무 시료를 손상시키지 않고 백화 물질을 성공적으로 채취하는 것은 쉽지 않다. 백화 물질의 채집 방법으로는 다듬어진 유리칼로 긁거나 셀룰로우스나 탈지면 혹은 멜라민 발포체를 용매에 적서 사용하는 방법 등이 있다.³ 채취한 유기물은 용매에 녹여 가스 크로마토그래프/질량분석기(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)로 분석하는 것이 일반적이다.

고무 가황물에서 노화방지제, 왁스, 지방산, 오일, 첨가제 등의 이동 특성에 대한 연구,⁴⁸ 가황물의 고무 조성이 유기물 이동에 미치는 영향에 대한 연구,^{9,12} 가황물의 충전제가 유기물 이동에 미치는 영향에 대한 연구,¹³⁻¹⁵ 왁스막 등 다른 물질이 유기물의 표면 이동에 미치는 영향에 대한 연구,¹⁶⁻²² 가교 시스템 혹은 가교 밀도가 유기물의 표면 이동에 미치는 영향에 대한 연구²³⁻²⁵가 보고되었다.

일반 고무 부품과는 달리 TPE 는 노화방지제를 많이 사용하지 않는다. 대신 자외선 흡수제와 자외선 안정제를 첨가하여 사용한다. 본 연구에서는 완제품 TPE 소재에 자외선을 일정 기간 조사시켜 백화가 일어나게 한 후 백화를 해소하기 위해 백화 표면을 솔질하거나 알코올 램프 불로 지져 처리하였다. 백화가 사라진 원인을 규명하기 위해 백화 표면의 물질을 채취하여 그 성분을 분석하거나 내부 유기물을 추출하여 그 성분을 분석하거나 노화된 시험편과 처리된 시험편의 표면을 다양한 분석 방법으로 분석하였다.

II. 실험

자동차용 외장재로 사용하는 TPE 부품을 시험편으로 사용하였다. 시험편 표면에 340 nm의 자외선을 약 80일간 총 2500 kJ/m²의 에너지를 조사하였다. 자외선 조사에 의해 표면이 뿌옇게 변한(백화된) 시험편 표면을 일반 칫솔로 문지르거나 알코올 램프 불로 지졌다. 그 결과 백화 표면의 뿌옇던 것이 사라졌다. 시험편의 표면 형상을 영상 분석기(image analyzer, EG Tech video microscope IT Plus 4.0)로 확대하여 관찰하였다. 백화 물질을 확인하기 위해 뿌옇게 변한 백화 표면을 tetrahydrofuran (THF)를 묻힌 면봉으로 닦아 내었고 이것을 다시 THF에 녹여 Nylon 66 syringe filter를 사용하여 먼지 등의 미세 입자와 불용성 물질을 거른 후, GC/MS로 분석하였다. 백화된 시험편 표면에서 채취한 물질과 시험편 내부에 잔류하는 유기물의 종류와 양을 비교하기 위해 시험편 일부(약 0.1 g)을 잘게

잘라 THF에 넣고 70 °C에서 5시간 동안 추출하여 같은 방법으로 분석하였다. 사용한 GC/MS는 Agilent Technologies사의 6890 GC/MSD 5893i이고, 컬럼은 길이 30 m, 내경 0.25 mm, 정지상 코팅 두께 25 μm의 DB5-MS를 사용하였다. 이동상 가스는 순도 99.999%의 헬륨(He)을 사용하였다. GC 오븐 온도는 70 °C에서 3분간 머무른 뒤, 분당 10 °C씩 300 °C까지 승온시켜 10분간 머무르게 하였다. 시험편 표면의 전자현미경 분석과 원소 분석은 표면을 Pt와 Pd로 코팅하여 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi 사의 S-4700)을 이용하여 수행하였다. 시험편 표면의 작용기 분석은 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Perkin Elmer 사의 Spectrum 100)을 이용하여 수행하였으며, 650 - 4000 cm⁻¹의 파장 범위를 전반사(attenuated total reflectance, ATR) 방식으로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

자동차용 외장재로 사용하는 TPE 부품을 시험편으로 사용하였다. 본 연구에서 사용한 시험편은 현용 TPE 소재로 열가소성 플라스틱으로는 폴리프로필렌(polypropylene, PP)를 사용하였고 엘라스토펠러는 EPDM (ethylene propylene diene rubber)를 사용한 것이다. 시험편으로 사용한 TPE 소재의 특성을 파악하기 위해 유기물 추출 분석과 총 회분 함량 등을 측정하였다. 시험편에 잔류하는 유기물을 GC/MS로 분석한 결과, 시험편에는 자외선 안정제가 포함되어 있지 않았다. 단지, 오일 피크가 관찰되었다. 총 무기물 함량을 측정하기 위해 시험편 약 0.5 g을 완전 소결하였다. 그 결과, 시험편에는 약 48 wt%의 무기물이 충전되어 있었음을 알 수 있었다. 시험편 표면에 340 nm의 자외선을 총 2500 kJ/m²의 에너지를 조사한 결과, 시험편 표면이 뿌옇게 변했다. 즉, 백화가 발생하였다.

자외선 노화 전후 시험편 표면을 영상 분석기로 확대 관찰하였다. Figure 1은 100배 확대 촬영한 결과이고, Figure 2는 300배 확대 촬영한 결과이다. 100배 확대 사진을 보면, 자외선 노화에 의해 표면이 뿌옇게 변했음을 알 수 있다. 더 확대하여 300배로 분석하면, 백화된 시험편 표면에 잔크랙이 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 잔크랙은 노화 전 시험편에서는 관찰되지 않았다. 잔크랙에 의해 가시광선이 산란되어 표면이 뿌옇게 보일 수 있다. 백화 현상은 일반적으로 내부 물질이 표면으로 이동하여 적층함으로써 발생하는 경우가 많으므로, 표면에 적층되어 있을 물질을 THF로 채취하여 분석하였다. 만일 일반 백화 현상과 같이 내부 물질이 이동하여 적층된 것이라면 시험편 내에 잔류하는 물질과 백화 물질과는 관련성이 있을 것이다. 이를 확인하기 위해 시험편을 잘게 잘라 THF로 70 °C에서 5시간 동안 추출한 유기물을 GC/MS로 분석하였다. 분석 결과, 표면 채취 유기물과 잔류 유기물에서 오일에 대한 피크는 넓게 관찰되었으나 별도의 다른 유기물은 관찰되지

않았다. 백화 시험편 표면이나 내부에 잔존하는 오일은 처음부터 원재료 EPDM에 함유된 것과 공정 오일일 것으로 예상할 수 있다. 이러한 오일은 비노화 시험편 표면에서도 관찰되었으므로 오일이 백화 원인은 아니다. 따라서, 노화 후 TPE 표면

이 뿌옇게 보이는 백화 원인은 위에서 언급하였듯이 잔크랙에 의한 가시광선의 난반사이다. 그러므로 일반적인 백화원인인 시험편 내부 물질이 외부로 기어 나와(blooming) 표면에 쌓이는 것이 아니므로 표면이 하얗게 보인다는 백화(whitening)로

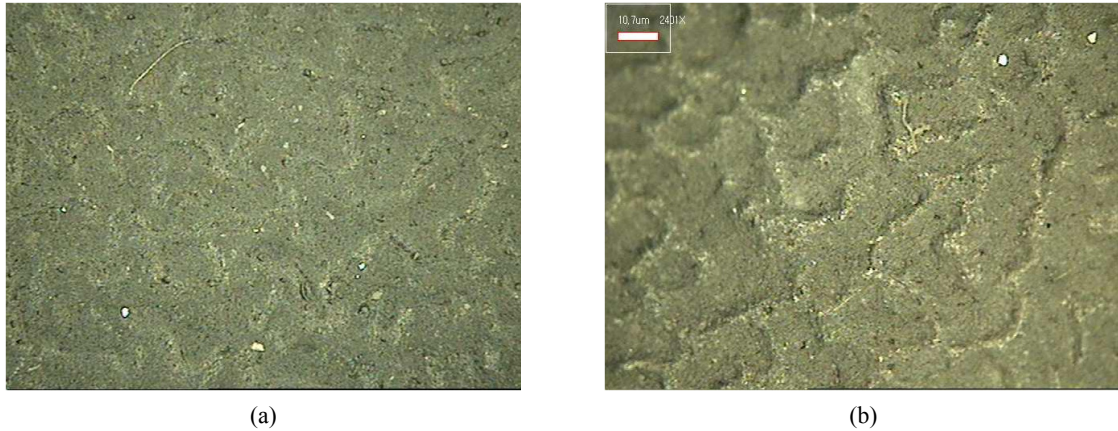


Figure 1. Magnified images ($\times 100$) of the sample surfaces before (a) and after (b) aging.

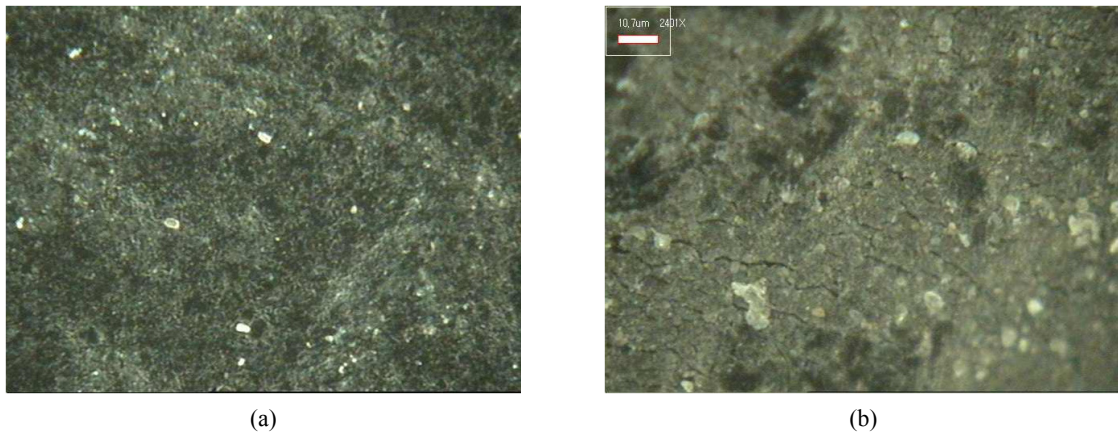


Figure 2. Magnified images ($\times 300$) of the sample surfaces before (a) and after (b) aging.

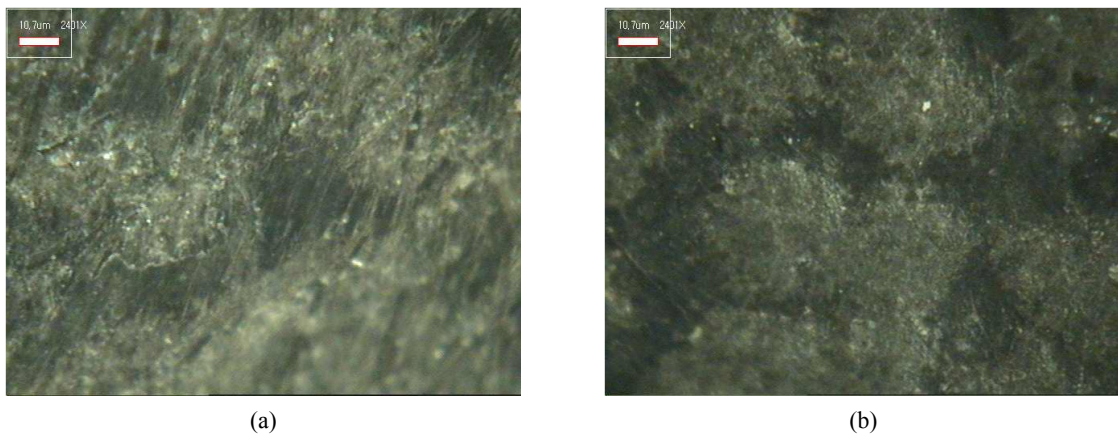
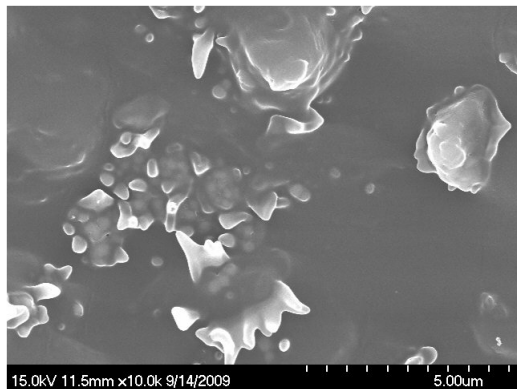


Figure 3. Magnified images ($\times 300$) of the aged sample surfaces after brushing (a) and searing with a gas fire (b).

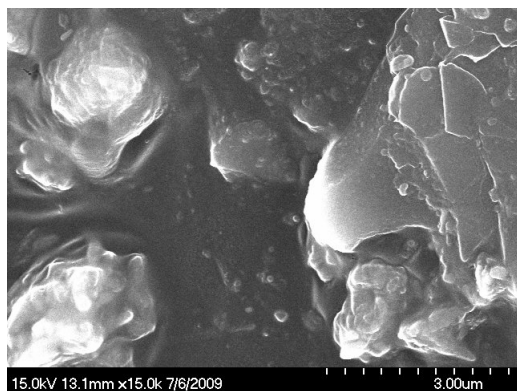
표현하였다.

백화가 발생하여 표면이 뿌옇게 된 시험편 표면을 솔질하거나 알코올 램프로 지지면 뿌연 것이 사라져 다시 원래의 검정색으로 돌아온다. Figure 3은 백화 표면을 솔질하거나 알코올 램프로 지진 후 백화 현상이 제거된 시험편을 영상 분석기로 300 배 촬영한 사진이다. 솔질한 표면은 솔질 방향이 나타나 있다. 두 가지 방법으로 처리한 시험편 표면은 모두 뿌연 것이 사라진 상태이다. 뿌연 백화 현상이 사라진 것 이외에, 솔질하거나 불로 지진 시험편 표면의 특징 중 중요한 사실 한 가지는 백화된 표면에서 관찰된 잔크랙(Figure 2)이 사라진 것이다. 솔질하거나 불로 지진 시험편 표면에서도 오일이 검출되었다. 백화가 발생한 시험편과 솔질이나 불로 처리하여 백화를 제거한 시험편의 차이를 상세히 조사하기 위해 SEM, EDX (energy dispersive X-ray microanalysis), ATR 분석을 실시하였다.

Figure 4는 노화 전과 후의 시험편 표면을 SEM으로 분석한 영상이다. 표면에 있는 충전제의 형상이 보인다. 노화 시험편 표면에서는 판상 구조를 갖는 물질이 관찰되었다. SEM 영상으로는 노화 전과 후의 차이를 뚜렷이 확인하기 곤란하였다. 오히려 SEM 영상보다는 이보다 확대 배율이 낮은 영상 분석



(a)



(b)

Figure 4. SEM images of the sample surfaces before (a) and after (b) aging.

기를 이용한 300배 확대 사진에서 백화가 발생한 시험편 표면의 잔크랙을 관찰할 수 있었다. 따라서 TPE의 표면 잔크랙을 관찰하는 데는 SEM을 이용한 분석보다는 영상 분석기를 사용하는 것이 더 바람직하다고 할 수 있다.

Figure 5는 노화된 시험편을 잘라 그 단면을 SEM으로 촬영한 것이다. 시험편 단면에 잔물결 모양이 형성되어 있음을 알 수 있다. 솔질이나 불로 처리한 표면에서 백화가 사라진 것을 원소 분석으로 규명하기 위해 EDX로 단면을 분석하였다. 표면 부분과 내부의 차이를 보기 위해 Figure 5에 표시한 바와 같이 단면의 표면 부분과 내부 부분을 EDX로 원소 분석하였다. 자외선 조사에 의해 노화시킨 시험편 표면에는 O (atomic %로 73.0%), Mg (11.6%), Si (14.6%), Ca(0.8%) 등이 측정되었다. Mg와 Si는 시험편의 충전제로 사용한 탈크로 인해 검출된 것이다. 칼슘(Ca)는 대기 중 수분에 있는 칼슘 이온이 표면에 흡착되어 나타난 것으로 보인다. 노화된 시험편 내부에서는 O (55.9%), Mg (15.8%), Si (28.3%)가 측정되었다. 표면 부분에서 관찰된 칼슘은 검출되지 않았다. 솔질로 처리하여 백화를 제거한 시험편의 경우, 표면과 내부에서 모두 O, Mg, Si가 주로 측정되었다. 상세한 원소별 원자 비율은, 표면 부분에서는 O (80.4%), Mg (8.8%), Si (10.8%)이고 내부에서는 O (69.3%), Mg (14.6%), Si (16.1%)이다. 표면과 내부의 구성 성분에서 큰 차이가 없다고 할 수 있다. 불로 처리하여 백화를 제거한 시험편의 경우에도 표면과 내부에서 모두 동일한 원소가 검출되었다. 상세한 원소별 원자 비율은, 표면 부분에서는 O (76.7%), Mg (10.5%), Si (12.8%)이고 내부에서는 O (54.9%), Mg (15.8%), Si (29.3%)이다. 불로 처리한 경우에도 표면과 내부의 구성 성분에서 차이가 없다. EDX 분석 결과로부터 솔질이나 불로 처리하여 백화를 제거한 것은 특정 물질을 제거하여 이루어진 것이 아님을 알 수 있다.

ATR을 이용하여 시험편 표면을 분석하여 특정한 작용기가

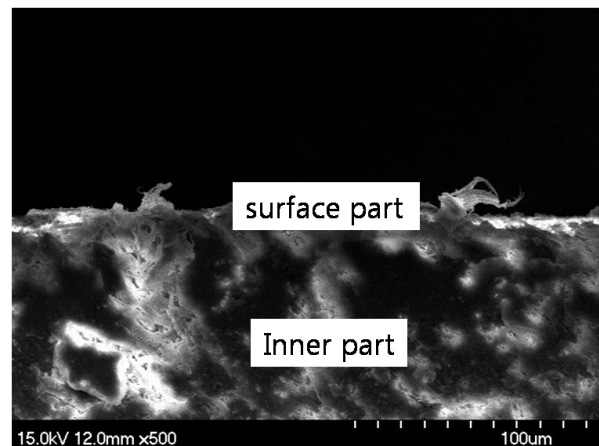


Figure 5. SEM image of the cross section of the aged sample.

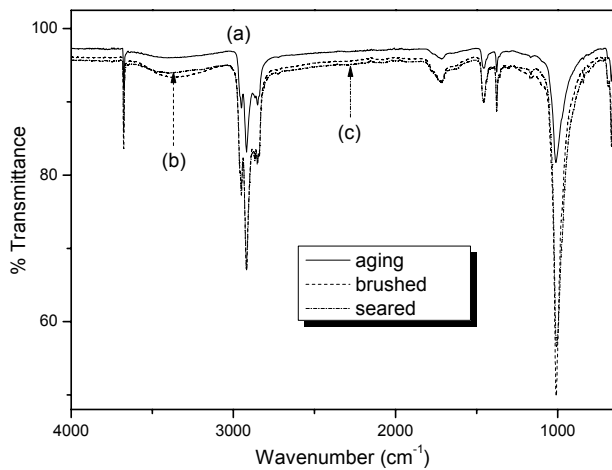


Figure 6. ATR spectra of the aged TPE sample (a) and the treated samples with brush (b) and gas fire (c).

제거되었거나 혹은 생성되었는지 여부를 확인하였다. Figure 6은 백화가 발생한 시험편 표면과 솔질이나 불로 처리하여 백화를 제거한 시험편 표면에 대한 ATR 분석 결과이다. 전반적으로 거의 유사한 스펙트럼을 보이고 있다. 특이한 점은 1710 cm^{-1} 부근의 피크인데 이는 카보닐기($\sim\text{C}=\text{O}$)에 해당한다. 이 카보닐기는 고분자의 산화에 의해 형성될 수 있다. 본 연구에서 사용한 시험편에는 자외선 안정제와 자외선 흡수제가 포함되어 있지 않았으므로 장기간 자외선 노출에 의해 고분자 사슬이 끊어졌을 것이다. 이러한 고분자 사슬의 분해 및 산화로 인해 카보닐기가 형성되고 표면에 잔크랙이 형성되었다고 할 수 있다. 고분자 사슬의 산화에 의해 생성된 카보닐기는 솔질이나 불로 지지는 것으로 제거될 수 없다. 오히려 불로 지지는 경우에는 추가로 고분자 사슬이 분해/산화되어 카보닐기가 더 형성될 수 있다. Figure 6을 보면, 노화된 시험편에서의 카보닐기 피크의 세기보다 불로 지진 시험편의 카보닐기 피크의 세기가 좀 더 큰 것을 알 수 있다.

솔질이나 불로 처리하면 표면의 잔크랙이 제거되고 백화 현상이 사라진 것은 솔질이나 불에 의한 가열로 TPE 중 열가소성인 PP가 잔크랙 틈을 메웠기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

IV. 결 론

자외선 안정제와 자외선 흡수제가 포함되어 있지 않은 TPE 소재에 자외선을 조사하여 백화를 발생시켰다. 뿌옇게 백화가 발생한 시험편을 솔질이나 불로 지져 백화를 제거하였다. 백화가 발생한 시험편 표면에서는 잔크랙을 발견하였으나, 솔질이나 불로 처리한 후에는 잔크랙이 제거되었고 백화 현상도 사라졌다. 백화 현상의 제거는 표면 적층물의 제거에 의해 이루어진 것이 아니라 솔질이나 불에 의한 가열로 열가소성인

PP가 잔크랙을 메워 이루어진 것이다.

감사의 글

이 연구는 현대·기아차와 엔지비의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 이성훈, “전환기의 자동차용 TPE 소재에의 응용”, *고무학회지*, **31**, 292 (1996).
2. 김진국, 박종윤, 이국기, 배창효, 김석진, “Thermoplastic elastomer (TPE)의 특성 및 종류”, *고무기술*, **1**, 87 (2000).
3. S.-S. Choi and S.-H. Ha, “Collection and identification of organic materials accumulated on a rubber composite”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1260 (2007).
4. S. H. Nah and A. G. Thomas, “Migration and blooming of waxes to the surface of rubber vulcanizates”, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 255 (1981).
5. A. L. Volynskii, T. Y. Grokhovskaya, A. Sanchez, G. M. Lukovkin, and N. F. Bakeyev, “Mechanism of the migration of a low molecular weight component in the system natural rubber vulcanizate-low molecular weight hydrocarbon”, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **30**, 2220 (1988).
6. D. Bielinski, P. Glab, L. Slusarski, G. Boiteux, and J.-P. Chapel, “Surface migration of carboxylic acid in styrene-butadiene rubber and its tribological consequences”, *J. Polym. Sci.*, **86**, 3368 (2002).
7. M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, “Migration and emission of plasticizer and its degradation products during thermal aging of nitrile rubber”, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **8**, 279 (2003).
8. F. Ignatz-Hoover, B. H. To, R. N. Datta, A. G. De Hoog, N. M. Huntink, and A. G. Talma, “Chemical additive migration in rubber”, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 747 (2003).
9. S.-S. Choi, “Migration of antidegradants to the surface in NR and SBR vulcanizates”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 117 (1997).
10. S.-S. Choi, “Migration behaviors of antiozonants in binary rubber-based vulcanizates of NR, SBR, and BR”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3130 (1999).
11. S.-S. Choi, “Migration behaviors of antiozonants in triblend vulcanizates of NR, SBR, and BR”, *Elastomer*, **35**, 38 (2000).
12. S.-S. Choi, “Influence of rubber composition on migration behaviors of antiozonants in carbon black-filled rubber vulcanizates composed of NR, SBR, and BR”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 237 (2001).
13. S.-S. Choi, “Migration of antidegradants to the surface in NR vulcanizates: Influence of content of carbon black”, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **19**, 170 (1998).
14. S.-S. Choi, “Influence of silica content on migration of antidegradants to the surface in NR vulcanizates”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1821 (1998).

15. S.-S. Choi, "Migration of antidegradants to the surface in NR vulcanizates containing both silica and carbon black", *Kor. Polym. J.*, **6**, 256 (1998).
16. S.-S. Choi, "Influence of wax on migration of antiozonants in NR vulcanizates", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **19**, 1121 (1998).
17. S.-S. Choi, "Migration behaviors of antiozonants to the surface in NR vulcanizates depending on season: The effect of wax", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1987 (1999).
18. S.-S. Choi, "Migration behaviors of wax to the surface in rubber vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2587 (1999).
19. S.-S. Choi, "Wax barrier effect on migration behaviors of antiozonants in NR vulcanizates", *Elastomer*, **34**, 147 (1999).
20. M. Giurginca and G. Ivan, "Antigradants migration from the rubber compositions in the presence of protective waxes", *Mater. Plast.*, **33**, 806 (1996).
21. M. Sugiura, M. Horii, H. Hayashi, and M. Sasayama, "Application of sepiolite to prevent bleeding and blooming for EPDM rubber composition", *Appl. Clay Sci.*, **11**, 89 (1996).
22. P. K. Freqkley and M. J. Bhala, "The effect of a coating materials on antiozonant blooming in natural rubber compounds", *Kausch. Gummi Kunst.*, **53**, 224 (2000).
23. O. A. Serenko, T. E. Grokhovskaya, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev, "The effect of vulcanizing agent on migration of low-molecular-mass component out of the system vulcanized rubber-low-molecular-mass hydrocarbon", *Polym. Sci.*, **38**, 806 (1996).
24. O. A. Serenko, T. E. Grokhovskaya, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev, "The effect of fluctuation network in cross-linked rubber on the migration of low-molecular-mass component from the system comprising a rubber vulcanizates and a low-molecular-mass hydrocarbon", *Polym. Sci.*, **38**, 899 (1996).
25. S.-S. Choi, "Influence of crosslink density on migration of antiozonants in NR vulcanizates", *Kor. Polym. J.*, **7**, 317 (1999).