

VOCs impact factor analysis of unit components in Part assembly by ISO 12219-5 method

Shinjong Lee¹, Heyjin Jang¹, Donghwan Gwak¹ and Man-Goo Kim²★

¹Material Technology & Analysis Team, Hyundai Motor Group R&D Division, 150 Hyundai Yeonguso-ro, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-706, Korea

²Department of Environmental Science, Kangwon University, 192-1 Hyoja2-dong, Chuncheon-si, Kangwon-do 200-701, Korea

(Received July 15, 2014; Revised November 17, 2014; Accepted November 17, 2014)

ISO 12219-5 (Static chamber법)를 이용한 모듈내 구성부품별 VOCs 영향도 분석

이신종¹ · 장혜진¹ · 곽동환¹ · 김만구² ★

¹현대자동차 재료분석팀, ²강원대학교 환경학과

(2014. 7. 15. 접수, 2014. 11. 17. 수정, 2014. 11. 17. 승인)

Abstract: The handling process of car indoor air quality is composed of 2 steps of testing. First, assembly part is tested to find a source of car indoor VOCs. Second, cut sample of unit component is tested to find a source material of VOCs emission. If the source material of VOCs emission is found, it can reduce car and assembly part of VOCs by improving material. As cut sample testing has problem of emission from cut surface to find the source of VOCs, it needs to apply unit components testing method. The aim of study is to evaluate VOCs impact factor of unit components in assembly parts. ISO 12219-5 test method reflects not only material effect but also surface area effect by testing unit component without cutting. The unit components of doortrim and console, were tested by ISO12219-5. And it could figure what unit component is main source of VOCs in assembly. And quantity conversion Factor which gets by testing assembly and unit components can be used to make guideline of ISO 12219-5.

요 약: 차량 실내 공기질 대응 프로세스는 두 단계의 시험 방법으로 이루어져 있다. 먼저 모듈 부품평가를 통해 차량 실내 VOCs의 주요 원인을 찾고, 절단 시험편을 이용하여 VOCs가 주로 방출되는 소재를 찾는다. 만약 VOCs가 주로 방출되는 소재를 확인 시, 소재 개선을 통해 차량과 모듈 부품에서 방출되는 VOCs를 줄일 수 있다. 하지만 기존의 절단 시험편을 이용한 시험법은 VOCs 원인을 찾는 데는 절단면에서의 방출 문제가 있기 때문에, 구성 부품 단위의 평가방법 적용이 필요하다. ISO 12219-5 시험 방법은 부품 절단없이 평가를 하기 때문에 소재 및 표면적의 영향이 함께 고려되어, 모듈 부품에서 구성 부품의 VOCs 영향도 확인이 가능하였다. 트림과 콘솔의 구성부품 평가를 통해 모듈내의 주요 원인 부품을 확인할 수 있었다. 또한 ISO 12219-5 모듈 부품 시험법과 구성 부품 시험법간의 정량적 상관관계 규명을 통해 품질관리를 위한 관리값을 설정할 수 있었다.

Key words: Unit component, assembly, ISO 12219-5, ISO 12219-4

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)33-250-8576 Fax : +82-(0)33-259-5670

E-mail : mgkim@kangwon.ac.kr

1. 서 론

현재 국토교통부에서는 신차 실내 공기질 관리를 위한 지침을 마련하고 ‘10년부터 매년 당해년도 신차 평가 결과를 언론에 발표하고 있다. ‘13년에는 신차 실내공기질 항목이 자동차관리법에 포함이 되면서, 관리 성분에 대한 기준값 강화 및 관리 성분을 추가하면서 점차 관리를 강화하고 있다.’

중국에서는 ‘07년부터 신차 실내 공기질에 대한 관리방안을 마련해 놓았으며, 수년내로 국가에서 차량 실내공기질을 관리하겠다는 계획을 세워 놓고 있다. 당사에서는 이러한 국내·외 신차 실내 공기질의 규제 강화 움직임에 대응하기 위해, 신차 실내 공기질 개선을 위한 관리 프로세스를 마련해 놓고 있다. 먼저 당사 차량 및 모듈 부품을 평가해서 자체 관리 기준값을 초과할 경우 소재 및 공정 개선을 통해, 차량 실내 공기질내 VOCs 성분들이 저감되도록 노력하고 있다. 부품 평가프로세스는 먼저 ISO 12219-4의 1 m³ 챔버를 이용하여, 모듈 부품에서 방출되는 VOCs를 측정 한 후 기준값 불만족 부품에 대해서 ISO 12219-2의 프라스틱백을 활용하여, 문제의 원인이 되는 소재를 확인하고 개선을 하는 것으로 진행을 하고 있다.

하지만 원인 분석을 위해 절취된 시험편으로 평가할 경우 절단면에서 다른 VOCs 성분들이 발생하여 정확한 원인 분석이 어렵거나, 시편 단위 평가 결과를 가지고 모듈내 구성 부품별 영향도를 산출할 수 없다는 문제점들은 가지고 있다.

기존의 시편절단법이 가지고 있는 문제점들을 보완하기 위해, ISO 12219-5 시험방법은 구성 부품별로 VOCs 방출량을 평가할 수 있는 챔버 평가방법을 제안하고 있다. 구성부품 자체의 VOCs 방출량 평가를 통해, 모듈 부품에서의 구성 부품별 영향도를 산출할 수 있고, 시료를 절단하지 않기 때문에, 기존 절단면에서 다른 VOCs 성분들이 발생할 수 있는 가능성을 차단하여 모듈부품에서 방출되는 VOCs 성분에 대한

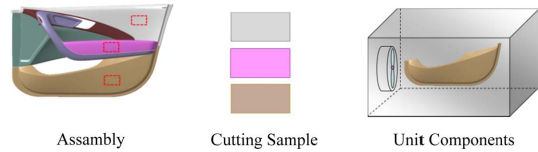


Fig. 2. VOCs analysis unit for car indoor air quality.

정확한 원인 분석이 가능하다는 장점이 있다.

기존 모듈 챔버법(챔버 체적:1 m³)에서 권장하고 있는 시료 부하율(챔버 체적 대비 시료의 부피) 0~50% 수준을 맞추기 위해서 구성 부품 평가 챔버의 체적을 125 L로 한 것도 고려할 만한 사항이다.

본 논문은 모듈부품에서 초과되는 VOCs성분을 확인하고, 초과 성분에 대한 원인분석을 하는 프로세스에 ISO 12219-5 시험법을 적용하였을 때, 기대효과를 확인하기 위한 연구를 진행하였다.

2. 본 론

2.1. 대상 부품 선정

모듈 부품과 구성 부품간의 상관관계를 살펴 보기 위해, 자동차 내장 부품중에서 재질별로 구성 부품의 구분이 가능한 도어트림, 콘솔을 대상 부품으로 선정하였다. 먼저 도어트림을 재질 및 표면처리 방법에 따라 5개 구성 부품으로 분리하였다.

도어트림 모듈은 Fig. 3과 같이 5 개 구성부품에 대해서 각각의 시험 방법을 이용하여 VOCs 방출량을 확인하였다.

콘솔도 재질 및 표면처리 방식에 따라 Fig. 4와 같이 5 개 구성 부품으로 구분하였고, 모듈 및 구성 부품에 대해서도 Fig. 1, 2와 같은 방법으로 평가를 진행하였다.

2.2. 부품 방출 시험

부품 VOCs 방출량 평가를 위해 두가지 ISO 시험



Fig. 1. Handling process for car indoor air quality.

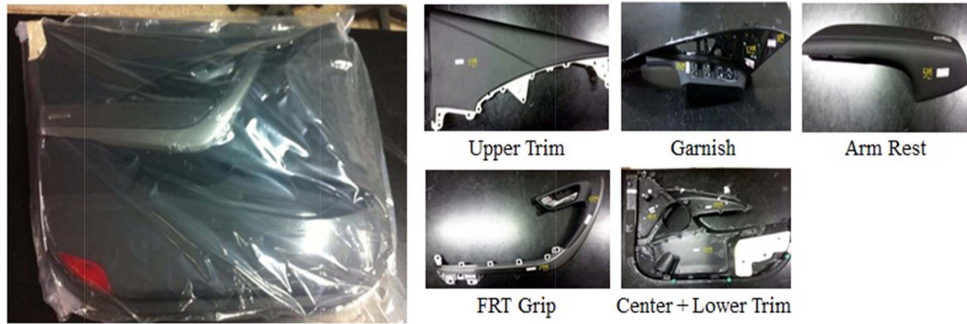


Fig. 3. Doortrim assembly and unit components.



Fig. 4. Console assembly and unit components.

Table 1. ISO test method condition (Assembly vs. unit component)

	Assembly	Unit component
Test method	ISO 12219-4 (Small Chamber)	ISO 12219-5 (Static Chamber)
Chamber volume	1 m ³	125 L
Heating temperature	65 °C	65 °C
Heating time	2 hours	2 hours
Air exchange rate	0.4 times/hour (Dynamic)	None (Static)

방법을 이용하였다. 먼저 모듈 부품에서의 VOCs 방출량을 확인하기 위해 ISO 12219-4 (Small chamber method)를 사용 하였다. 그리고 구성부품별 VOCs 방출량을 확인하기 위해서 ISO 12219-5 (Static chamber)법을 사용하였다. 두 시험 방법의 차이를 Table 1에 정리하였다.^{2,3}

모듈 및 구성부품의 VOCs 방출량 시험의 순서는 Fig. 5와 같다.

먼저 챔버내에 잔존할 수 있는 오염물을 제거하기 위해 230 °C에서 열세척을 실시하였다. 열세척후 부품 시험온도인 65 °C가 되도록 챔버를 냉각시킨 후, 챔버 실내공기 온도가 65 °C로 유지된 상태에서 배경

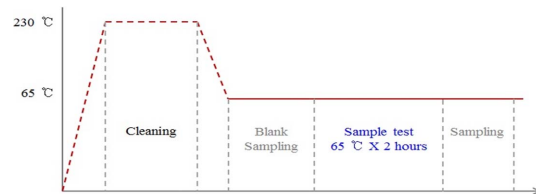


Fig. 5. Test condition for VOCs emission analysis.

농도를 측정하기 위한 공기를 채취하였다. 배경농도 측정을 위한 공기 채취가 끝나면, 샘플을 챔버에 넣고 동일 온도에서 시료로부터 VOCs 성분들이 방출되도록 하였다. 샘플 투입후 2 시간이 지나면 배경농도와

마찬가지로 챔버 공기를 채취하였다. 채취된 샘플은 2.3의 기기분석 조건으로 챔버 배경농도 및 샘플에서의 VOCs 방출 성분 분석을 진행하였다.

2.3. 기기 분석 조건

부품에서 방출되는 VOCs 성분들을 분석하기 위해서 Tble 2와 같은 조건으로 열탈착시스템(Thermal

Table 2. Thermal desorption conditions

Thermal Desorption	Unity2 (Markes, UK)
Column head pressure	19.3 psi
Dry purge	1 min
Tube desorption	300 °C for 8 min (40 mL/min) 1 st 2 nd split
Trap temp.	-10 °C
Trap desorption	310 °C for 15 min, split 100 mL/min

Table 3. GC-MS conditions

Gas Chromatograph	QP2010, (Shimadzu, Japan)
Column Temp	Temp. 1 : 40 °C
	Temp. rate 1 : 7 °C/min
	Temp. 2 : 250 °C
	Temp. rate 2 : 10 °C/min
Column	Temp. rate 3 : 300 °C for 10 min
	ZB-1ms (60 m × 0.32id × 0.25 film thickness)
	Mass spectrometer QP2010, (Shimadzu, Japan)
Ion source temp	250 °C
Interface temp	200 °C
Scan range	35~350 m/z
Detector voltage	1.0 kV

Table 4. Exceeds ratio of the VOCs reference value for doortrim assmbly

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Styrene
RT (Time)	12.3	16.3	19.5	19.8	20.4
Emissions (%)	33	348	135	216	51

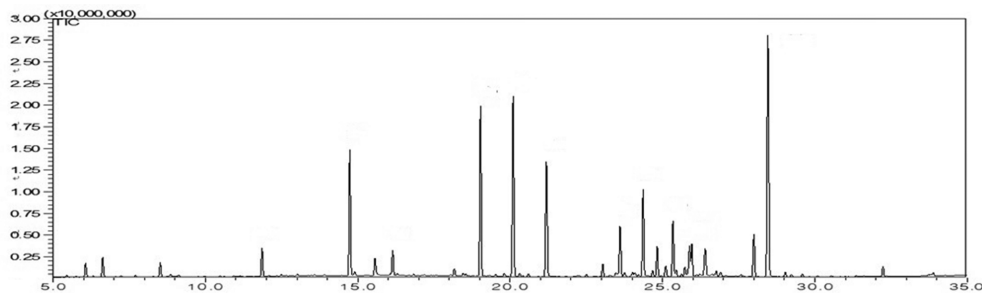


Fig. 7. Chromatogram of doortrim assmbly by GC/MS.

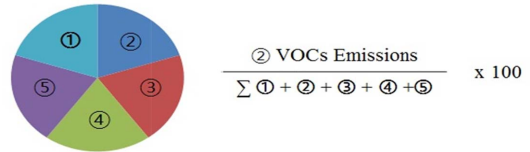


Fig. 6. Calculation for VOCs impact factor of unit.

desorption), Tble 3과 같은 조건으로 가스크로마토그 래프 질량분석기(GC-MSD)를 사용하여 분석하였다.^{4,6}

모듈 부품에서 방출되는 성분 확인 및 모듈내 구성 부품별 VOCs 영향도를 확인하기 위해, 분석 결과는 Table 4의 국토교통부 ‘신규제작자동차 신차실내공기 질 관리기준’에서 규제하고 있는 5 개 성분(벤젠, 톨루 엔, 에틸벤젠, 자일렌, 스티렌)으로 결과를 정리하고, 비교분석을 진행하였다.¹

2.4. 구성 부품 VOCs 영향도 산출

구성부품별 VOCs 영향도 확인을 위해 VOCs 성분 들에 대해서 Fig. 6과 같은 수식으로 영향도를 산출하 였다. 모듈부품이 5 개의 구성 부품으로 구성되어 있 을 때 ②구성부품의 VOCs 영향도는 ②구성 부품의 VOCs 방출량을 ①~⑤까지 VOCs 방출량의 총합으로 나누고 백분율로 환산하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도어트림 VOCs 영향도

도어트림의 VOCs 영향도 평가를 위해 먼저 도어 트림 모듈을 ISO 12219-4 방법으로 시험을 진행하였

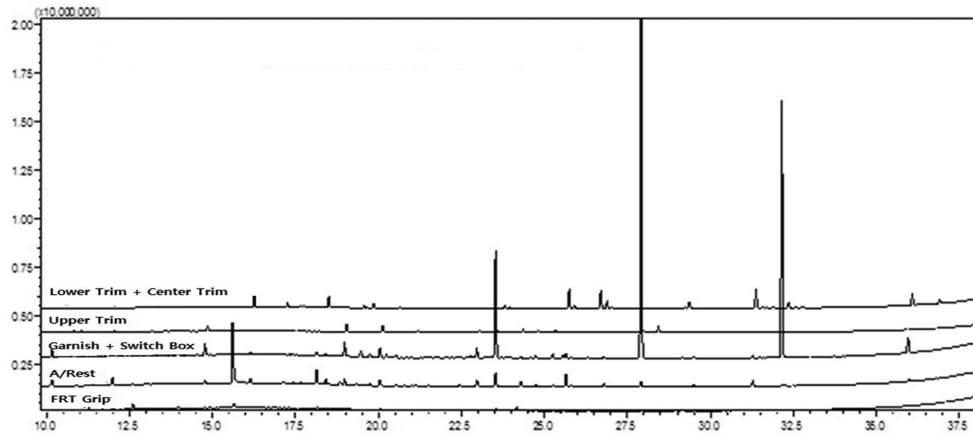


Fig. 8. Chromatogram of unit components by GC/MS.

Table 5. VOCs contribution ratio of unit components for doortrim assembly

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Styrene
RT(time)	12.3	16.3	19.5	19.8	20.4
Lower + Center trim	98	62	89	94	0
Upper trim	0	20	1	2	43
Garnish + Switch Box	1	5	9	4	40
A/Rest	0	11	0	0	5
FRT grip	1	1	0	0	12

다. 각 VOCs 개별성분의 농도를 도어트림 성분별 관리기준값(국토교통부 관리기준값)으로 나누어, 기준값들의 만족여부를 판단하였다.

각 개별 성분들의 방출량을 확인한 결과 Table 4와 같이 톨루엔은 기준값 대비 3.5 배, 자일렌은 2.2 배 초과됨을 확인할 수 있었다. 톨루엔 및 자일렌에 대한 원인분석을 위해 ISO 12219-5 시험 방법으로 각 구성 부품에서 방출되는 VOCs 성분들의 방출량을 Fig. 8 과 같이 확인하였다.

먼저 구성부품별로 5 개 VOCs 성분의 방출 농도를 구하였다. 분석결과를 전 구성부품에서 방출되는 총 양으로 나누어 Table 5와 같이 백분율(%)로 정리하였다.

도어모듈 평가 결과 관리기준치를 초과하여 방출되었던 톨루엔, 자일렌 성분의 구성부품별 발생 비율을 그래프로 정리해 보면 Fig. 9와 같다.

기준에 모듈 부품에서의 VOCs 발생원을 확인하기 위해, 각 구성 부품을 동일 면적의 시편으로 절취하여 분석할 경우, soft skin을 붙이기 위해 접착제를 사용하는 arm rest가 톨루엔의 주요 발생원으로 분석되는 경우가 많았다. 하지만 각 구성 부품을 시편 절단없이 평

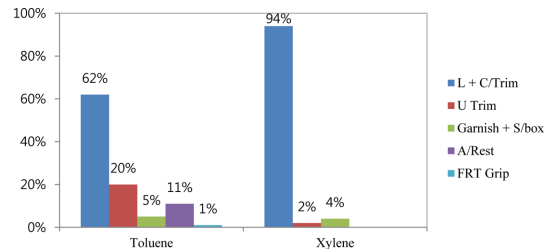


Fig. 9. Toluene and xylene contribution ratio from unit components.

가한 결과 톨루엔 및 자일렌의 주요 발생원이 제품 표면적이 가장 넓은 Lower Trim + center trim임을 확인할 수 있었다. 정확한 원인 분석을 위해 해당 부품의 제조 공정을 확인한 결과, 플라스틱 사출물 위에 표면 미관을 위해 뿌려지는 도장 공정의 유성타입 스프레이가 원인임을 알 수 있었다.

3.2. 콘솔 VOCs 영향도

콘솔에서 방출되는 VOCs 성분들에 대한 구성부품별 영향도를 확인하기 위해 도어트림과 동일한 방법

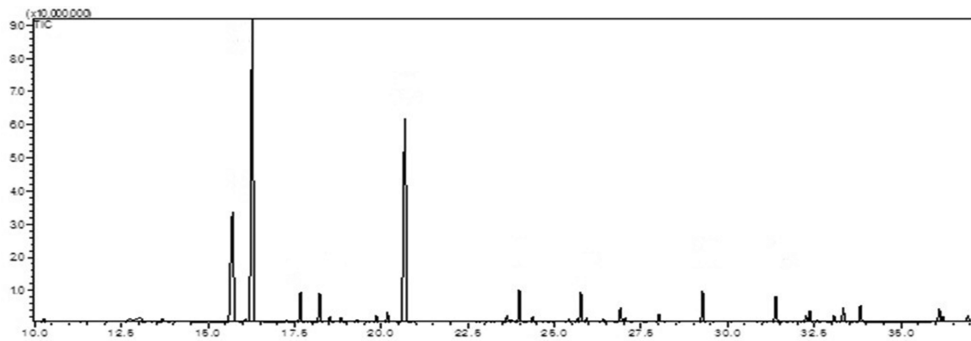


Fig. 10. Chromatogram of console sample by GC/MS.

Table 6. Exceeds ratio of the VOCs reference value for console assembly

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Styrene
RT (Time)	12.3	16.3	19.5	19.8	20.4
Emissions (%)	33	146	7	25	56

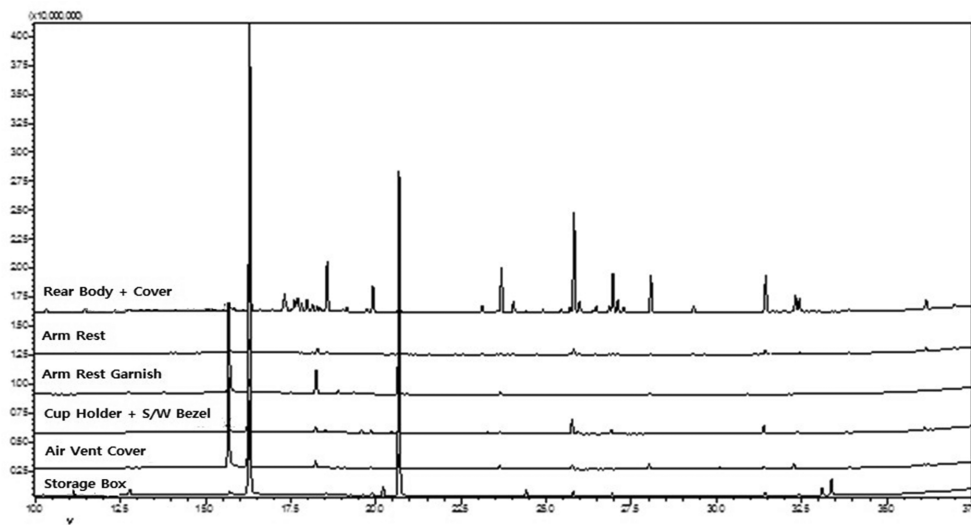


Fig. 11. Chromatogram of unit components by GC/MS.

Table 7. VOCs contribution Ratio of unit components for console assembly.

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	Styrene
Rear Body + cover	18	14	4	3	6
Arm rest	0	17	39	36	21
Garnish	8	6	7	4	5
Cup holder	0	5	29	8	60
Air vent cover	11	3	3	2	5
Storage box	62	56	19	47	3

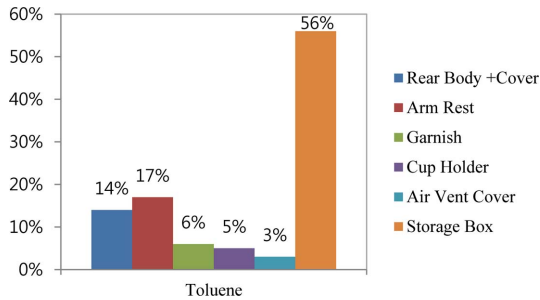


Fig. 12. Toluene emission ratio of unit components.

으로 ISO 12219-4 방법으로 콘솔 모듈의 VOCs 개별 성분의 방출량을 Fig. 10과 같이 확인하고 국토교통부 관리기준치 대비 초과 여부를 Table 6에 백분율(%)로 표시하였다.

5 가지 VOCs 성분중에서 톨루엔이 관리기준치 대비 1.5 배 초과함을 알 수 있었고, 초과성분에 대한 원인을 찾기 위해 콘솔의 구성부품들을 ISO 12219-5 방법으로 평가하여 Fig. 7과 같이 각각의 VOCs 방출량을 확인하였다.

먼저 구성 부품별로 5 개 VOCs 성분의 방출 농도를 각각 구하였다. 분석 결과를 각 VOCs 성분들이 전 구성부품에서 방출되는 총 양으로 나누어 Table 7에 백분율(%)로 정리하였다.

5 가지 VOCs 성분들 중에서 관리 기준값을 초과하는 톨루엔에 대해서 구성 부품별 방출되는 양을 Fig. 12에 그래프로 정리하였다.

분석 결과 storage box에서 톨루엔이 가장 많이 방출됨을 확인할 수 있었다.

기존 시편 절단법으로 평가 시 접착제 및 인조가죽이 사용되는 arm rest가 톨루엔의 주요 발생원으로 꼽히던 것과는 다른 결과를 보였다. 상세 원인 분석을 위해 storage box의 제조공정을 확인해 보았고, 제품 안쪽면에 soft 질감을 주기 위해 적용되는 flocking 공정에서의 유성접착제가 원인임을 알 수 있었다.

3.3. ISO 12219-5 시험법의 기준값 설정에 관한 고찰

ISO 12219-5 시험법을 VOCs 개선 프로세스에 적용해 본 결과, 모듈 부품에서 초과 발생하는 VOCs 성분들에 대한 정확한 원인 규명이 가능하였다. 또한 모듈부품 VOCs에 가장 영향이 큰 구성 부품을 확인할 수 있었다. 이는 기존 원인 규명을 위해 절단 시험편을 평가하였던 시험법과 비교할 때 장점이라고 할 수

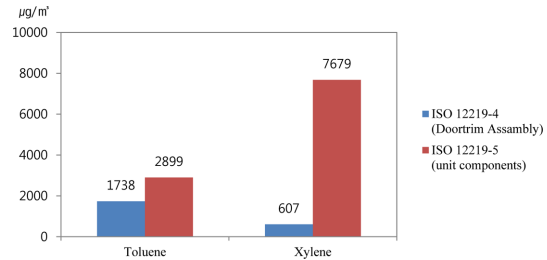


Fig. 13. Comparison of VOCs emission concentration by ISO methods.

있다. 하지만 새로운 시험 방법을 VOCs 개선 프로세스에 적용하기 위해 추가로 필요한 것은 시험 방법에 맞는 관리 기준값을 설정하는 것이다.

3.1의 도어트림 평가 결과에서 모듈 및 구성 부품의 VOCs 방출량을 비교해 보면, Fig. 13에 나타난 것과 같이 모듈 부품 대비 구성 부품에서 톨루엔은 1.6 배, 자일렌은 12 배나 높게 측정되었다.

이와 같은 결과는 ISO 12219-4의 모듈 시험 방법과 ISO 12219-5의 구성 부품 시험방법의 시험 조건의 차이로부터 기인한 것으로 판단된다.

ISO 12219-5 시험 방법은 공기의 입·출입이 없는 static 모드로 진행되기 때문에 시료에서 방출된 VOCs 성분들이 경과 시간에 따라 챔버안에 계속 축적되게 된다. 정적 모드는 경과 시간에 따라 각 VOCs 성분들 간의 변화량이 적기 때문에 VOCs 원인규명을 한다는 측면에선 장점으로 작용할 수 있다. 하지만 개별 VOCs 성분들의 방출 농도가 높아 정확한 정량 분석이 어렵고, 분석 장비의 오염이 발생할 가능성이 있다는 점은 단점으로 작용할 수 있다. 무엇보다, 두 시험 방법으로부터 얻은 정량 결과를 그냥 비교하기는 어렵기 때문에, ISO 12219-4 모듈 시험법의 결과를 ISO12219-5 구성 부품 시험법의 결과로 설명하기 위해서는 추가 factor의 고려가 필요하다.

$$\begin{aligned} \text{모듈 시험방법 정량결과} &= \\ & \text{구성부품 시험방법 정량결과} \times 1/f \end{aligned} \quad (1)$$

위 관계를 알아보기 위해서 ISO 12219-4 (모듈부품 시험법)과 ISO 12219-5(구성부품 시험법)의 시험인자들이 반영된 $f_{\text{이론값}}$ 와 실제 분석 결과로부터 얻어진 $f_{\text{실측값}}$ 사이의 상관성을 확인해 보았다.

먼저 $f_{\text{이론값}}$ 를 구하기 위해서 두 시험 방법의 챔버 체적과 공기순환율을 비교해 보았다. ISO 12219-4 시험방법의 체적은 1 m³ 즉 1000L 이고, 공기환기율은

0.4회/h이다. 2 시간의 시험조건을 감안하였을 때 공기의 총 순환율은 1800 L이다.

$$1000 \text{ L} \times (1+0.4 \text{ 회/h} \times 2\text{h}) = 1800 \text{ L} \quad (2)$$

반면 ISO 12219-5 시험 방법은 공기 환기율이 없기 때문에 2 시간 동안 공기의 총 순환율은 125 L이다. 두 시험법간의 공기 총 순환율을 가지고 $f_{\text{이론값}}$ 을 산출하면 다음과 같다.

$$f_{\text{이론값}} = \text{ISO 12219-4 총 공기순환율} / \text{ISO 12219-5 총 공기순환율} = 1800/125 = 14.4 \quad (3)$$

$f_{\text{실측값}}$ 을 산출하기 위해서 도어 모듈의 구성 부품 VOCs 방출농도의 합과 모듈부품의 방출농도를 비교해 보았다.

$$f_{\text{실측값}} = (\text{ISO 12219-4 구성부품 농도값 총합} / \text{ISO 12219-5 농도값}) = [(2899+953+237+537+63) / 1738] = 2.7 \quad (4)$$

$f_{\text{이론값}}$ 과 $f_{\text{실측값}}$ 이 크게 차이가 남을 알 수 있다. 이는 두 시험방법의 정량 관계를 규정함에 있어서, 시험챔버의 체적 및 공기환기율 이외에도 부품의 경과일수, 평가전 보관 방법(온도, 습도, 부품 포장)에 대한 고려가 필요하였다. 추가 인자들의 영향에 따른 VOCs 방출량 변화를 20%로 가정하였을때, $f_{\text{보정값}}$ 은 3.24로 도출되었으며, 이는 ISO 12219-5의 품질관리를 위한 부품별 관리기준값 설정에 활용할 수 있다.

4. 결 론

본 연구를 통해 ISO 12219-5 시험 방법을 차량 실내 공기질 대응프로세스에 적용하였을 때 기존 절단 시편 평가 방법이 가지고 있었던, 문제점들을 보완할 수

있었다. 부품의 재료적 특성 뿐만 아니라 표면적에 대한 영향을 함께 고려하여, 모듈부품에서 발생하는 VOCs 성분에 대한 구성부품별 영향도를 평가할 수 있었다. 또한 모듈 부품에서 초과 발생하는 VOCs 성분에 대한 정확한 원인 규명이 가능하여, VOCs 개선 시 명확한 방향 설정이 가능하게 되었다. 향후 ISO 12219-5 시험법과 ISO 12219-4 방법간의 정량적인 상관관계 규명을 통하여, 차량 실내 공기질 대응 프로세스에 효과적인 tool로 활용이 가능하리라 판단된다.

References

1. Ministry of land, Infrastructure and Transport Automobile Management Act No. 33-3, Republic of Korea.
2. ISO TC146 SC6 Air Quality, http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=54867, Assessed 10 October 2013.
3. ISO TC146 SC6 Air Quality, http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=54876, Assessed 19 May 2014.
4. ISO 16000-3, Indoor Air- Part 3 : Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air – Active samplin method.
5. ISO 16000-6, Indoor air – Part 6 : Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA® sorbant, thermal desorption and gas-chromatography using MS or MS-FID5.
6. ISO 16017-1, Indoor, ambient and workplace air – Sampling and anlysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography – Part 1:Pumped sampling.