



Characterization of Chlorinated NR using Pyrolytic Technique

Eunji Chae and Sung-Seen Choi[†]

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05006, Republic of Korea

(Received August 20, 2020, Revised August 31, 2020, Accepted September 7, 2020)

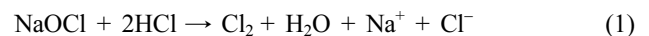
Abstract: Vehicle wiper blades are typically treated with chlorine to lower their friction coefficient with the windshield surface. In this study, a chlorinated, *natural rubber* (NR) vehicle wiper blade was characterized using a pyrolytic technique. Unchlorinated and chlorinated wiper blades were pyrolyzed and the pyrolysis products were analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Besides isoprene and dipentene, the other principal pyrolysis products such as 1,5,8-*p*-menthatriene (MTT) and *p*, α -dimethylstyrene (DMS) were observed. The MTT and DMS ratios did not vary for the chlorinated nor unchlorinated samples when the entire rubber lip of the wiper blade was pyrolyzed. However, when only the lip surface of the wiper blade rubber was pyrolyzed (via scratching with a knife) the relative ratios of the chlorinated sample were much greater than those of the unchlorinated sample. As MTT is produced from the conjugated backbone of chlorinated NR that forms through HCl elimination during initial pyrolysis, and DMS is generated by the dehydrogenation of MTT, these two products could be used as markers for detecting chlorinated NR.

Keywords: wiper blade, Chlorinated NR, Py-GC/MS, 1,5,8-*p*-menthatriene, *p*, α -dimethylstyrene

Introduction

자동차 와이퍼 블레이드는 비 오는 날 중요한 자동차의 안전 부품 중 하나로, 그 역할은 자동차 유리창 표면에 부착된 빗물, 오수, 눈, 먼지 등 시야를 방해하는 이물질들을 제거하여 운전자의 안전을 확보하는데 있다.^{1,2} 열, 햇빛, 오존의 영향을 받는 가혹한 조건에서도 자동차 와이퍼 블레이드의 형태가 유지되고 사용 가능해야 한다. 와이퍼 블레이드의 가장 중요한 요구 특성인 닳임성은 고무 표면의 마모 저항에 의해서 큰 영향을 받으며 마모나 오존 등에 의해서 저하될 수 있다.

와이퍼 블레이드 고무의 재료로 천연고무(NR)가 주로 사용되고 있다.¹ NR은 합성고무에 비해 햇빛, 오존, 산소, 오일 등에 의해 쉽게 손상될 수 있다.³ NR의 내오존성과 내마모성을 보완하기 위해 클로로프렌 고무(chloroprene rubber, CR)나 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR)를 혼용해서 사용하기도 한다.¹ 와이퍼 블레이드 고무의 표면 처리에 가장 널리 이용하는 염소화(chlorination)는 고무의 마찰계수를 감소시킬 수 있는 간단하고 효율적인 방법이다.^{1,3} 상온에서 수 분 동안 염소 용액에 담그는 것으로 표면을 염소화시킬 수 있다. 염소 용액은 차아염소산소듐(NaOCl)과 염산(HCl)을 위주로 제조한다.²⁻⁵ 식 (1)과 같은 NaOCl과 HCl의 반응에 의해 염소 가스(Cl₂)가 생성된다.



염소화 과정은 치환, 첨가, 순환 공정을 수반하는 복잡한 메커니즘으로 이루어지며, 불포화 탄화수소의 경우는 치환 반응과 첨가 반응이 모두 일어날 수 있다.⁶ 불포화 탄화수소의 염소화 과정은 주로 알릴 수소(allylic hydrogen)와의 치환 반응을 통해 일어난다.³

염소 처리 전과 후의 고무 표면의 화학적 변화를 조사하기 위해 적외선분광법(IR)이나 접촉각 측정을 이용한다.^{1,2,4,5} 비충전 NR 필름을 IR 분석할 경우 염소화 후에 C-Cl과 관련된 3개의 특징적 봉우리(650 cm⁻¹, 730 cm⁻¹, 910 cm⁻¹)가 나타난다.⁵ 하지만, 카본블랙으로 보강된 일반 고무 배합물의 경우, 카본블랙에 의해 조사한 IR 파장이 대부분 흡수되어 IR로 C-Cl 결합 여부를 제대로 분석하기 곤란하다.⁴ 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 이용하여 염소 처리된 고무 표면의 접촉각을 측정하면 처리 전과 비교하여 접촉각이 감소되는 것을 볼 수 있다.⁴ 하지만, 접촉각 측정으로는 직접적으로 염소 처리가 되었는지를 확인할 수는 없다.

IR과 접촉각 이외에 X-선 광전자 분광법(XPS)과 전자탐침 미량분석(EPMA)과 같은 표면 분석 방법을 이용하여 염소화 처리 여부를 평가하고 있다.^{2,7} NR 라텍스 필름을 염소화 처리 후 XPS (Mg K α (1253.6 eV) 사용)를 이용하여 분석할 경우, 염소화 처리하지 않았을 때는 보이지 않던 Cl K α 봉우리가 206 eV에서 나타난다.⁷ EPMA를 이용하여 와이퍼 블레이드의 단면을 분석하면 염소의 침투 정도를 분석할 수 있다.²

[†]Corresponding author E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

열분해 분석방법인 열분해-기체 크로마토그래피/질량분석법(Py-GC/MS)는 시료 전처리 과정이 필요하지 않기 때문에 분석 시간을 단축시킬 수 있으며 완제품 고무 소재의 분석에 유용하다. 열분해 생성물은 고분자의 분자 구조에 대한 정보를 제공해 준다. SBR과 NBR 같은 공중합체(copolymer) 고무의 경우, 주요 열분해 생성물의 상대비를 이용하여 단량체의 비율을 결정할 수 있다.^{8,9} Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)의 열분해 분석은 2단계의 열분해 과정을 갖는다.¹⁰ 1차 열분해에서는 아세트산이 제거되면서 주쇄에 탄소-탄소 이중결합($\sim C=C\sim$)이 생성되고, 2차 열분해에서 탄소-탄소 이중결합이 포함된 주쇄의 분해가 일어나며 이 때 생성된 주요 열분해 생성물의 상대비를 이용하여 EVA의 미세구조를 결정할 수 있다.

본 연구에서는 Py-GC/MS를 이용하여 NR을 주로 사용하는 와이퍼 블레이드의 염소 처리 전과 후를 비교하여 염소화된 NR의 특징적인 열분해 생성물을 분석하였다. 염소화된 NR은 열분해 과정 중 HCl이 제거되어 고무 사슬에 이중결합을 형성할 것이며 기존 NR과는 다른 열분해 생성물이 나타날 것으로 예상할 수 있다. 자동차 와이퍼 블레이드의 립(lip) 부분을 분석 대상으로 하였다. 립 부분 전체를 분석한 것은 물론이고, 표면 처리된 부분만을 주로 분석하기 위해 립 표면을 칼로 긁어 모아 분석을 진행하였다.

Experimental

NR을 기본으로 한 자동차 와이퍼 블레이드를 제조하여 시험편으로 사용하였다. 염소 처리하지 않은 것과 염소 처리한 것을 분석하여 비교하였다. 와이퍼 블레이드의 립 부분 전체를 분석 대상으로 한 경우에는 립 부분을 약 0.2 mg 정도 잘라서 열분해 분석하였다. 와이퍼 블레이드의 립 표면을 분석 대상으로 한 경우에는 칼을 이용하여 립 표면을 긁어 모아 열분해 분석을 진행하였다.

CDS Pyroprobe 1500 (CDS Analytical Inc.) 열분해 장치를 GC/MS에 연결하여 사용하였다. 열분해는 250°C에서 15 초간 예열 후 400°C에서 10 초간 진행하였다. Agilent 사의 6890 GC에 Agilent 사의 5973 MS를 장착하여 사용하였다. 컬럼은 DB-5MS (길이 30 m, 내경 0.25 mm, 필름 두께 0.25 mm, Agilent Technology Inc.)를 사용하였다. 시료 주입구 온도는 250°C, 기체상 시료 분할비는 1 : 15이며, 이동상 기체는 헬륨(1.8 mL/min)을 사용하였다. 컬럼 오븐의 온도 프로그래밍은 30°C에서 3.0 분간 유지 후 분당 8°C의 속도로 160°C까지 올려 1.0 분간 유지하였고 분당 10°C 속도로 250°C까지 올려 3.0 분간 유지하였다. 분석물의 이온화에는 전자 이온화(electron ionization)를 이용하였고 MS source 온도는 230°C로 설정하였다.

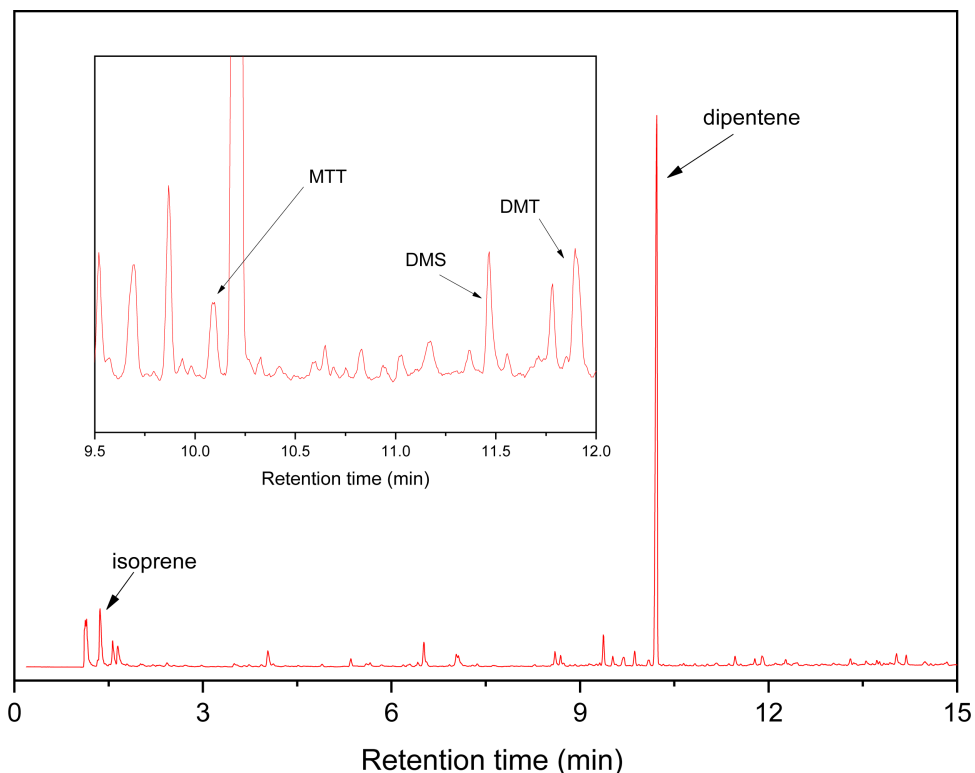


Figure 1. Py-GC/MS chromatogram of the whole lip part of unchlorinated wiper blade rubber.

Results and Discussion

염소 처리하지 않은 시험편과 염소 처리한 시험편의 와이퍼 블레이드 립 부분을 잘라 열분해 분석하여 얻은 GC/MS 크로마토그램을 각각 Figure 1과 2에 실었다. 주요 열분해 생성물로는 머무름 시간 1.36 분에 isoprene과 10.21 분에 1-methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohexene (dipentene, isoprene dimer)이 검출되었다. Isoprene과 dipentene은 NR의 열분해에 의해 생성되는 것으로 그 생성 메커니즘을 Scheme 1에 제시하였다.¹¹ Isoprene과 dipentene은 NR을 구성하는 단량체(monomer)와 이량체(dimer)이다. Isoprene과 dipentene 이외

에 주목할만한 열분해 생성물로는 10.09 분의 1,5,8-*p*-menthatriene (MTT), 11.47분의 *p*, α -dimethylstyrene (DMS), 그리고 11.89 분의 2,6-dimethyl-1,3,5,7-tetraene (DMT)가 있다. 이들 3가지의 열분해 생성물은 컨쥬게이션(conjugation)된 NR의 주쇄(backbone)가 열분해 되었을 때 나타날 수 있는 이량체 생성물이다.

MTT와 DMS의 열분해 메커니즘을 Scheme 2에 제시하였다. NR 주쇄가 탄소-탄소 이중 결합이 이어진 컨쥬게이션($\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\sim$) 구조를 갖기 위해서는 치환된 염소(CI)가 이웃한 수소와 결합하여 HCl이 제거되는 HCl 제거 반응이 먼저 일어나야 한다. HCl 제거 반응 후, 컨쥬게이

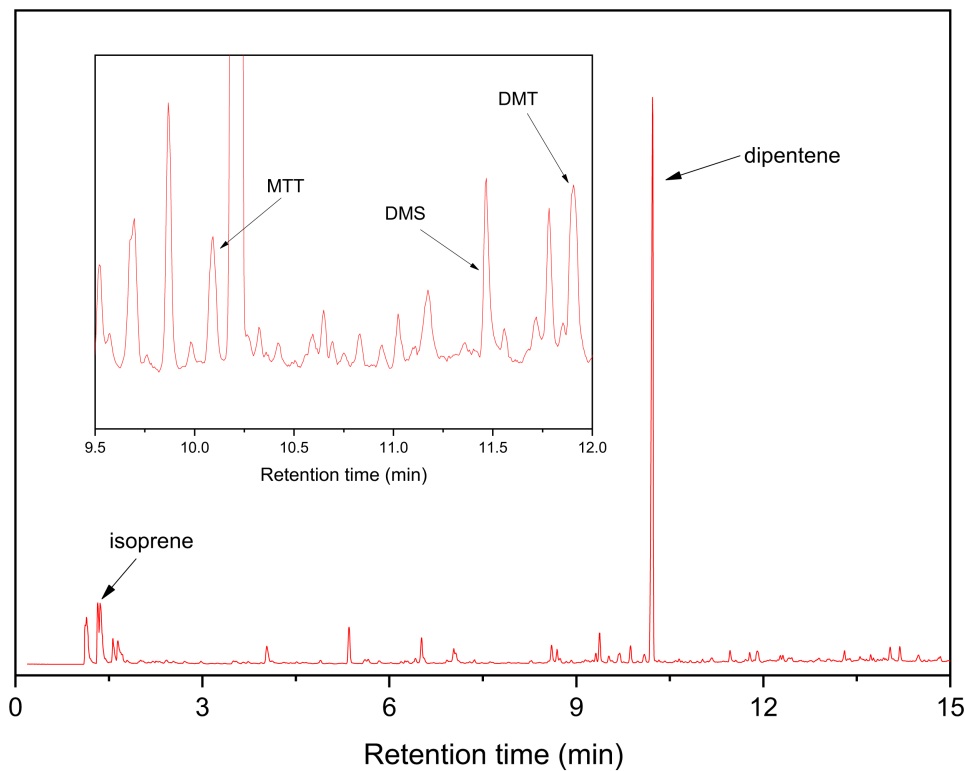
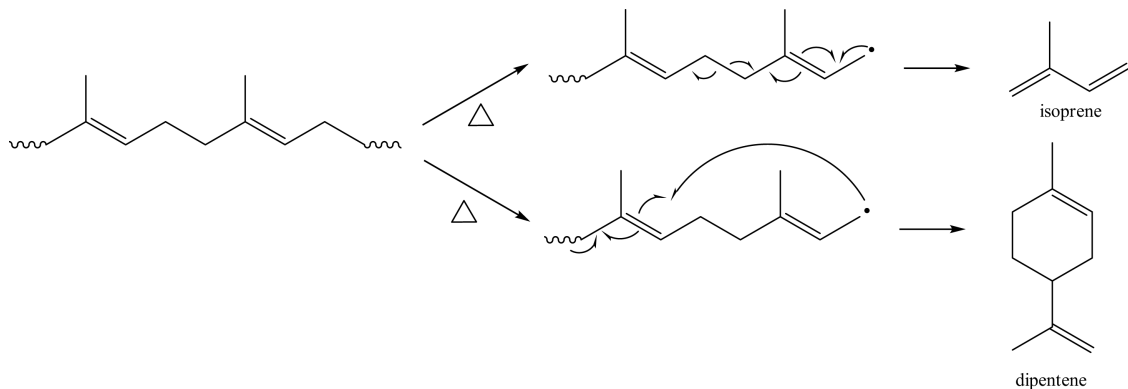
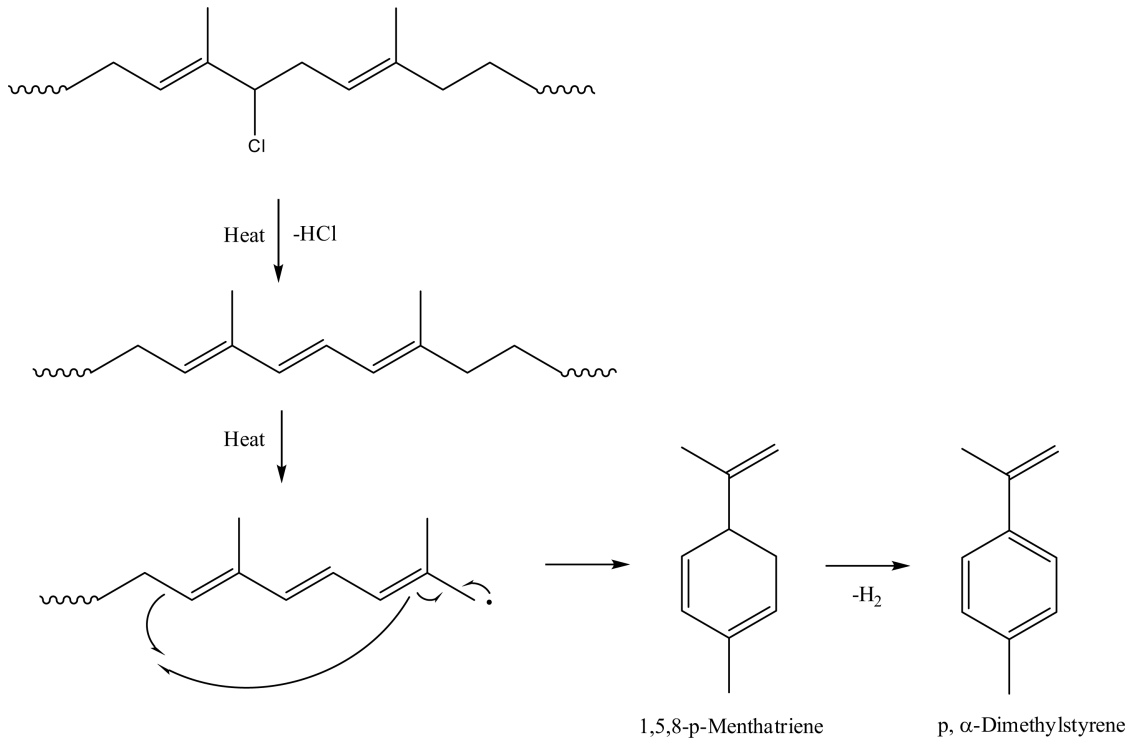


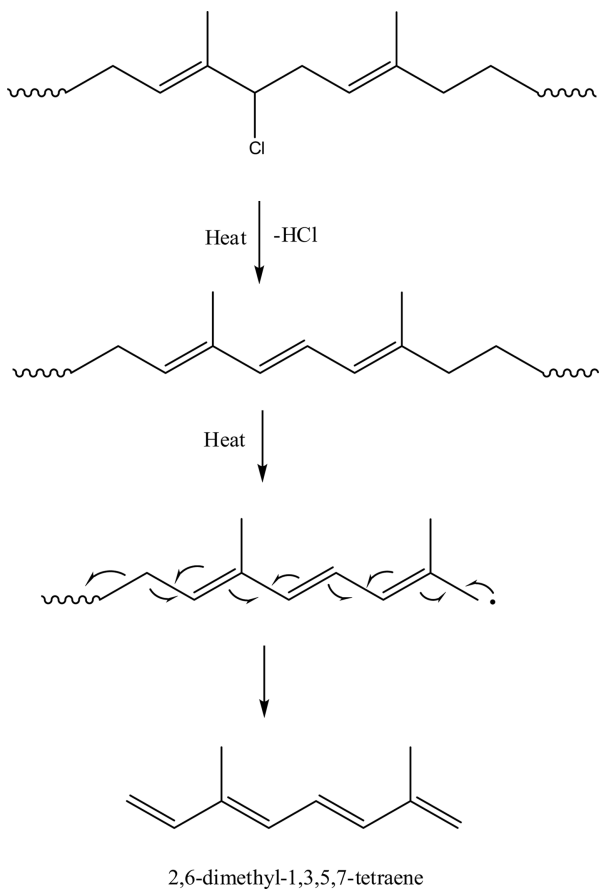
Figure 2. Py-GC/MS chromatogram of the whole lip part of chlorinated wiper blade rubber.



Scheme 1. Pyrolysis mechanism for formation of major pyrolysis products from NR.



Scheme 2. Pyrolysis mechanism for formation of principal pyrolysis products from chlorinated NR.



Scheme 3. Pyrolysis mechanism for formation of a possible linear pyrolysis product from chlorinated NR.

선 구조 옆의 탄소-탄소 단일 결합이 열에 의해 끊어지고 재배열이 일어나면 MTT가 형성된다. 생성된 MTT가 여분의 에너지를 가지면 보다 안정한 벤젠 링을 갖는 컨쥬게이션 구조인 DMS가 탈수소화(dehydrogenation) 반응에 의해 생성된다. MTT와 DMS와 같은 고리 화합물 이외에 DMT와 같은 선형 화합물이 NR의 컨쥬게이션 구조의 열분해에 의해 생성될 수 있다(Scheme 3).

Figure 1과 2에 제시한 Py-GC/MS 크로마토그램은 립 부분 전체를 잘라 분석한 결과이다. 립 부분 전체를 열분해 생성물을 분석한 결과, 염소 처리에 의한 차이점을 발견하지 못하였다. 즉, 고리 화합물인 MTT와 DMS의 상대비는 큰 차이가 없었다. 오히려 선형 화합물인 DMT는 염소 처리하지 않은 시험편에서 더 크게 나오는 경향을 보였다. 이러한 분석 결과는 염소 처리된 표면 층이 전체 립 부분의 두께에 비해 매우 얇기 때문이다. 와이퍼 블레이드 립의 두께는 500 μm 정도이며, 보통 염소처리 중 염소의 침투 깊이는 대략 2 μm 로 매우 얇은 것으로 알려져 있다.² 와이퍼 블레이드 립의 두께와 염소의 양면 침투 깊이를 고려하면, 립 부분 전체를 잘라 사용한 경우 열분해 시료 중 염소 처리된 것이 1% 정도이므로 염소 처리한 시험편과 그렇지 않은 시험편의 열분해 생성물에 큰 차이가 나타날 수가 없었다.

염소 처리 효과를 극대화하기 위해 칼로 와이퍼 블레이드 립의 표면을 긁어 시료를 채취하였다. 염소 처리하지 않은 시험편과 염소 처리한 시험편의 립 표면을 긁어 채취한 시료를

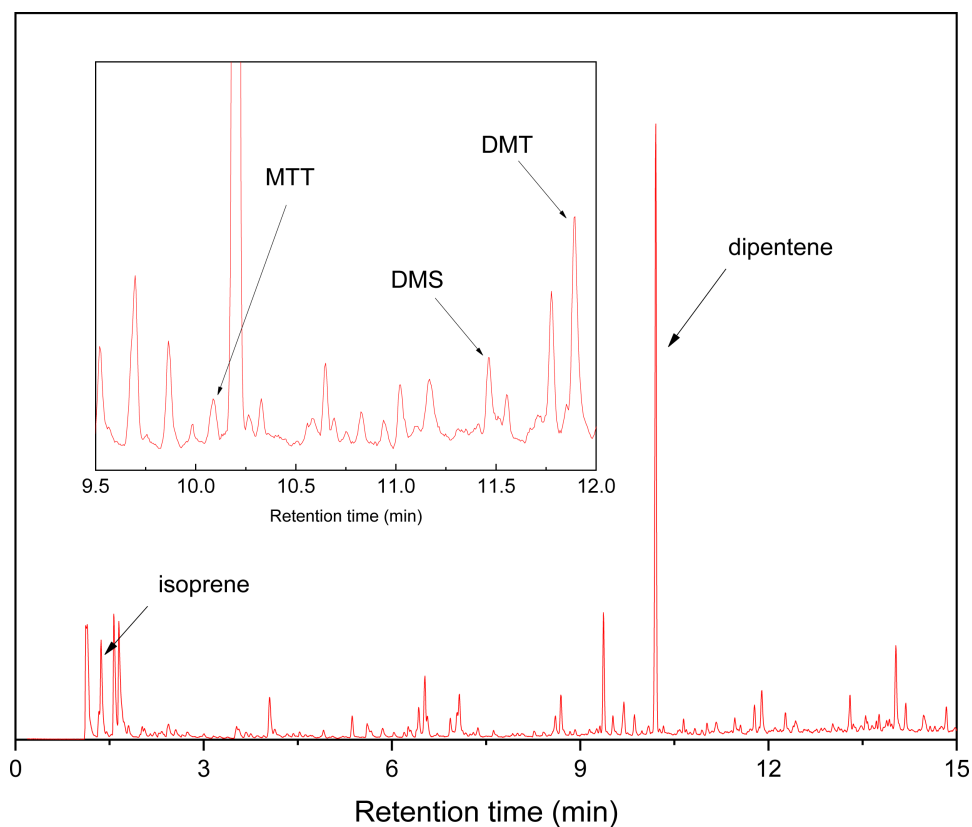


Figure 3. Py-GC/MS chromatogram of the lip surface part of unchlorinated wiper blade rubber.

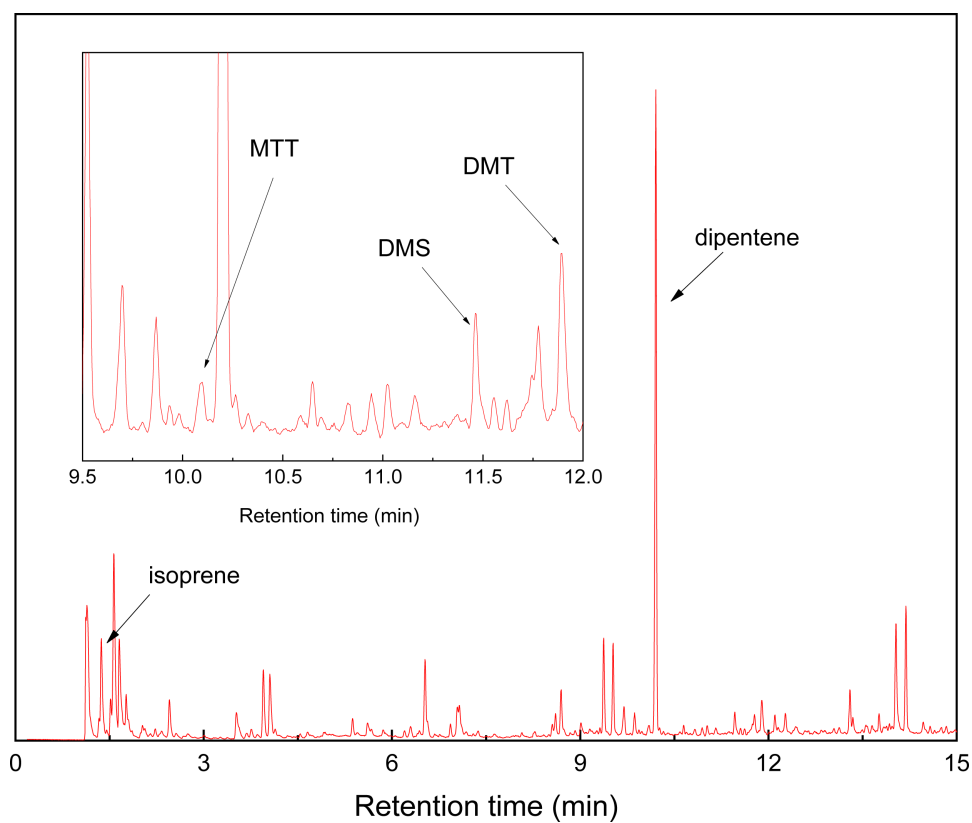


Figure 4. Py-GC/MS chromatogram of the lip surface part of chlorinated wiper blade rubber.

Table 1. Peak Area Ratios of the Principal Pyrolysis Products of the Lip Surface Obtained by Scratching the Sample Surface with a Knife

	Before chlorination	After chlorination
MTT/dipentene	0.0175	0.0215
DMS/dipentene	0.0189	0.0359
DMT/dipentene	0.0759	0.0475

분석한 결과를 각각 Figure 3과 4에 실었다. 분석 결과를 명확히 비교하기 위해, 염소 처리된 증거인 C-Cl 결합이 참여한 예상 열분해 생성물 3가지(MTT, DMS, DMT)의 상대비를 Table 1에 정리하였다. MTT, DMS, DMT 모두 이량체이므로, NR의 이량체 열분해 생성물인 dipentene을 기준 생성물로 설정하여 정리하였다. MTT와 DMS는 염소 처리한 시험편에서 월등히 높게 나타난 것을 알 수 있다. 따라서, MTT와 DMS는 NR의 염소 처리 여부를 확인할 수 있는 지표로 사용할 수 있다.

하지만 DMT는 오히려 염소 처리하지 않은 시험편에서 더 크게 나타났다. 따라서 DMT는 NR의 염소 처리 여부를 확인할 수 있는 지표로 적합하지 않다. DMT의 생성이 염소 처리하지 않은 시험편에서 더 크게 나타난 것은 예상하지 못한 결과로, 황 가교의 분해 등에 의해 DMT의 생성이 촉진되었거나 열분해 1단계인 HCl 제거 반응에서 생성된 HCl에 의해 DMT의 생성이 방해된 것으로 추측한다.

분석 결과를 종합하면, 열분해 분석법으로 NR의 염소 처리 여부를 확인할 수 있으며 지표 열분해 생성물은 MTT와 DMS이다. 단, 염소 처리된 깊이가 매우 얇으므로 시험편 전체를 절단하여 분석해서는 좋은 분석 결과를 얻을 수 없으며, 표면만 가능한 얇게 긁어서 분석해야 염소 처리 여부를 확인할 수 있는 분석 결과를 얻을 수 있다. 또한, MTT와 DMS는 순수한 NR에서도 생성되므로 염소 처리하지 않은 시험편과 비교해야 하며, MTT와 DMS의 함량은 동일한 이량체이며 가장 많은 열분해 생성물인 dipentene을 기준으로 하여 상대비를 비교함으로써 염소 처리 여부를 판단할 수 있다.

Conclusions

와이퍼 블레이드 고무의 염소 처리 여부를 평가하기 위해 염소 처리한 시험편과 그렇지 않은 시험편의 열분해 생성물을 비교하였다. 분석 대상은 와이퍼 블레이드의 립 부분이었으며, 염소 침투 깊이가 매우 얇아 립 부분 전체를 분석하는 것이 아니라 립 표면을 칼로 긁어 가능한 염소 처리된 부분만을 채취해서 분석해야 한다. 염소 처리 여부를 판정하기 위한 지표 생성물은 MTT와 DMS이다. MTT와 DMS는 HCl 제거 반응에 의해 형성된 NR 주쇄의 컨쥬게이션 구조 옆의 탄

소-탄소 단일 결합이 열에 의해 끊어지고 재배열에 의해 생성된다. MTT와 DMS는 순수한 NR의 열분해에 의해서도 생성되므로 염소 처리하지 않은 시험편과 비교해야 하며, dipentene을 기준으로 하여 상대비를 비교함으로써 염소 처리 여부를 판단할 수 있다.

Acknowledgments

본 연구에서 사용한 와이퍼 블레이드 시험편을 제공한 SM 인더스트리에 감사드립니다.

References

1. S. B. Rho, M. A. Lim, J. K. Park, and J. I. Son, "The characteristics of wiper blade rubber with surface treatments", *Elastomer*, **33**, 27 (1998).
2. S.-B. Rho, "The surface characteristics of chlorinated wiper blade rubber using EPMA", *J. Kor. Acad. Ind. Coop. Soc.*, **15**, 3292 (2014).
3. W. Klysubun, S. Thanawan, P. Thamasirianunt, S. Radabutra, and P. Sombunchoo, "Determination of chlorine content in chlorinated, vulcanized natural rubber by XANES", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **582**, 242 (2007).
4. C. W. Extrand and A. N. Gent, "Contact angle and spectroscopic studies of chlorinated and unchlorinated natural rubber surfaces", *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 668 (1988).
5. C. C. Ho and M. C. Khew, "Surface characterization of chlorinated unvulcanised natural rubber latex films", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 387 (1999).
6. J. Mcgavack, "Substitution and addition of chlorine to the rubber molecule", *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 961 (1923).
7. D. Lenko, S. Schlogl, R. Kramer, W. Kern, R. Schaller, and A. Holzner, "Contributions to the characterization of chlorinated polyisoprene surfaces", *Macromol. Symp.*, **311**, 9 (2012).
8. S.-S. Choi and H.-M. Kwon, "Characterization of pyrolysis products formed from styrene-1,2-unit heterosequence of styrene-butadiene copolymer", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **99**, 1 (2013).
9. S.-S. Choi and D.-H. Han, "Pyrolysis behaviors of poly(acrylonitrile-co-butadiene) with differing microstructures", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **80**, 53 (2007).
10. S.-S. Choi and E. Kim, "Analysis of pyrolysis products of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) using pre-deacetylation", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **217**, 1 (2017).
11. S.-S. Choi, "Correlation of crosslink density with pyrolysis pattern of natural rubber vulcanizates with efficient vulcanizing cure system", *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **52**, 105 (1999).