

EPMA를 이용한 염소 처리된 와이퍼 블레이드 고무의 표면 특성 연구

노승백^{1*}

¹계명대학교 화학공학과

The Surface Characteristics of Chlorinated Wiper Blade Rubber using EPMA

Seung-Baik Rho^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요약 자동차의 와이퍼 블레이드(Wiper Blade, W/B)의 마찰계수를 낮추기 위하여 고무 표면을 염소 처리하였다. 염소처리 방법으로는 물 20.0 ℓ에 35.0% 염산(HCl)과 5.25% 차아염소산소다(NaOCl)를 각각 300mℓ, 400mℓ를 첨가한 염소처리용액을 만든 후, 2분에서 20분 동안 처리하였다. 처리 후의 표면 특성은 IR스펙트럼, 마찰계수 측정기, EPMA를 이용하였다. IR스펙트럼으로 부터 W/B 고무 표면의 염소화 정도를 확인하였다. 마찰계수는 염소처리에 의해 크게 감소하였다. 특히, 염소화 초기에 보다 민감한 영향을 나타내었다. 고무표면 특성을 고무 파단면의 길이 방향에 대하여 EPMA 선분석한 결과를 얻었다. EPMA에 의한 염소침투깊이는 위의 염소농도에서, 염소처리를 5분 실시한 후에 1.2 μm 임을 알 수 있었다.

Abstract The vehicle wiper blade(W/B) to lower the friction coefficient of the rubber surface after the surface treatment with chlorine were investigated. IR spectrum from W/B was used to determine the extent of chlorination of the rubber surface. Coefficient of friction is significantly reduced by the treatment with chlorine. In particular, the more sensitive influence on the initial chlorination. Rubber surface properties with respect to the longitudinal direction of the cutting plane were obtained by EPMA line analysis results. Penetration depth by EPMA chlorine concentration(20.0 ℓ of water for 35.0% hydrochloric acid(HCl) 300 mℓ with 5.25% sodium hypochlorite(NaOCl) 400 mℓ), the chlorine treatment for 5 minutes was conducted to find that after 1.2 μm .

Key Words : EPMA analysis; rubber friction coefficient; wiper blade rubber chlorine treatment

1. 서론

자동차 안전 부품의 하나인 와이퍼 블레이드(Wiper Blade, W/B)는 유리창 표면에 부착된 빗물, 오수, 눈, 진눈깨비, 먼지 등을 제거하여 운전자의 안전을 확보해준다. 이와 같은 W/B고무는 가능하면 낮은 마찰계수가 요구된다. 낮은 마찰계수를 얻기 위한 방법의 하나로, 고무 표면을 염소처리기술은 1950년대부터 연구되어 왔다 [1,2]. 고무의 염소처리는 상온에서 염소용액에 고무를 담가둠으로써 쉽게 할 수 있지만, 고무의 염소화 반응 메니

즘은 치환, 부가 및 고리화(cyclization)반응 등으로 대단히 복잡한 양상을 보이는 것으로 보고된 바 있다[3-5]. 염소 처리에 따른 고무의 마찰계수의 변화는 고무표면의 여러 가지 물리화학적 특성이 달라지기 때문이다.

Extrand 와 Gent는 고무에 대해 염소처리 후 접촉각을 조사하였는데, 염소처리에 의해 접촉각이 상당한 수준으로 감소하는 결과를 얻었다. 또한 염소처리 후, 대기 중에 방치할 경우 산화에 의해 접촉각이 증가하는 결과를 확인함으로써 고무 표면의 화학적 변화를 가장 손쉽게 확인할 수 있는 방법으로 보고하였다[6]. Noakes는

*Corresponding Author : Seung-Baik Rho(Keimyung Univ.)

Tel: +82-53-580-5237 email: rhosb@kmu.ac.kr

Received March 6, 2014

Revised April 10, 2014

Accepted May 8, 2014

W/B 고무 표면을 염소처리한 후 특수 제작된 마찰시험기를 이용하여 마찰특성을 조사하였다. 약 10분 이내의 염소 처리시간에서 마찰계수가 급격히 하락하였다. 이러한 하락의 원인을 염소화에 따른 표면 거칠기, 경도, 표면의 염소함량 등의 변화로 설명하였다. 염소처리 초기의 급격한 마찰계수 하락은 단순히 고무표면의 염소농도의 증가에 의한 마찰면에서의 하락만으로는 설명할 수 없다고 보고하였다[7]. 또한 Rho 등은 W/B 고무를 여러 가지 농도의 염소화 용액으로 처리하여 접촉각을 측정하였고, 왕복형 마찰시험기를 이용하여 마찰특성을 조사하였는데, 약 10분 이내의 염소 처리시간에서 급격한 접촉각의 감소 경향을 보인 반면, 마찰계수의 경우 2분 이내의 염소 처리시간에서 대부분의 마찰계수 감소를 보이는 결과를 얻었다[8]. C. C. Park과 H. J. Kim은 Styrene Butadiene Rubber(SBR)의 염소화 반응 조건에 따라 표면 마찰 특성에 대한 연구를 하였다. 염소화 된 SBR 표면의 SEM 사진과 FTIR 스펙트럼에서 염소화에 의한 불균일 에칭을 보여주었다. EDX 스펙트럼을 통하여 SBR의 염소의 상대적인 함량은 차아염소산 나트륨의 양이 증가함에 따라 증가하고, 또한 산성 용액의 pH 조건에 영향을 받는 것을 보여 주었다[9]. 또한, Nah 등은 천연고무의 마찰 특성을 새로운 형태의 마찰시험기를 이용하여 조사하고, 염소화에 따른 고무 표면의 분자구조 표면 모폴로지 및 경도의 변화를 조사하였다[10]. 따라서 고무표면에 염소화에 의한 마찰계수 하락을 설명하기 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 W/B 고무를 염산과 차아염소산 소다의 처리 농도, 염소처리 시간에 따라 처리하였다. 고무 표면의 화학적 특성은 IR스펙트럼으로, 고무 표면의 기계적 특성은 마찰 계수측정으로, 고무표면의 염소 특성은 전자현미경을 이용한 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 측정으로 살펴보았다. EPMA의 선분석을 통한 고무 표면에서부터 깊이 방향의 염소 침투량을 통한 전체 염소량에 대한 연구를 수행하였다. 전자현미경을 이용한 EPMA측정은 고무표면의 염소성분의 특성을 알 수 있는 방법이다. EPMA는 와이퍼 블레이드(W/B)의 표면으로부터 깊이 방향으로의 고무와 반응한 염소원소의 유무를 알 수 있을 뿐만 아니라, 표면에서 약 10 μm 까지 염소에 대한 정량분석이 가능하다.

2. 실험

2.1 W/B 고무시편과 염소화 처리

본 연구에 사용된 W/B 고무는 KCW(주)로부터 구입하였다. W/B 고무는 염소처리 전에 70°C의 물에 5분간 담가두어 고무 표면에 붙은 오염물을 제거하였다. 염소처리 교반조에 물 20.0 l에 대해 35.0% 염산(HCl)과 5.25% 차아염소산소다(NaOCl)를 각각 300ml, 400ml(A)와 400ml, 500ml(B)와 500ml, 600ml(C)를 각각 첨가하는 3가지 염소처리 용액을 만들었다. 염소처리는 2분, 5분, 10분, 15분, 20분을 각각 A, B, C 용액에 대해 수행하였다. 이 때, 차아염소산 소다는 물에 용해하는데 시간이 많이 소요되고 단시간 내에 염소처리 효율을 증가시키기 때문에, 본 실험에서도 염산과 차아염소산 소다를 혼합하여 염소 용액을 만들었다. Table 1에 W/B 고무의 염소 처리에 사용된 염산과 차아염소산 소다의 첨가조건을 각각 나타내었다.

속도 조절장치가 장착된 stainless 교반기 내에 W/B 고무 샘플을 넣고, 염소화 처리 용액이 담겨진 교반조에서 40 rpm의 일정한 속도를 유지하면서 W/B 고무의 염소처리하였다. 염소처리 시간에 따른 교반조 내의 pH와 Cl^- 이온의 변화는 pH 센서와 Cl^- 이온 센서를 사용하여 측정하였다. 염소처리 후, W/B 고무는 70°C 물에 3분간 담가 둔 후, 열풍건조기를 사용하여 10분간 건조시켰다.

[Table 1] The treatment conditions for chlorination of W/B rubber

Solution	Concentration		
	H ₂ O	35.0% HCl	5.25% NaOCl
A	20.0 l	300ml	400ml
B	20.0 l	400ml	500ml
C	20.0 l	500ml	600ml

2.2 마찰특성과 표면분석

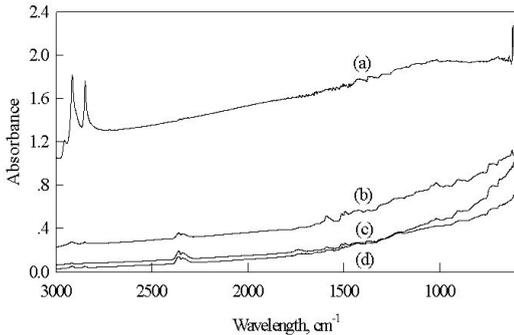
염소처리한 W/B 고무 표면의 마찰계수는 왕복형 미끄럼 마찰시험기를 사용하여 측정하였다. W/B 고무 표면의 염소화 정도를 확인하기 위하여 FT-IR분광계(ATI Mattson Co.)를 이용하여 Attenuated Total Reflection(ATR)법으로 측정하였다. 파장 범위 4000~400 cm^{-1} 범위 내에서 scan수를 480으로 하고 4 cm^{-1} 의 분해능으로 IR스펙트럼을 측정하였다.

고무표면의 EPMA 측정을 하기 위하여 다음과 같은 방법으로 시편을 제작하였다. 염소처리한 W/B 고무를 액체질소 하에서 3분간 담가두었다가 꺼내어 절단하여 만들었다. 이렇게 절단된 면은 전자현미경과 EPMA 측정에 적절하였다. 절단한 파단면으로 염소의 선분석 (penetration depth)과 면분석은 주사전자현미경(SEM FE-EPMA, JEOL)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면염소화 분석

염소처리된 W/B 고무 표면의 염소화 정도를 분석하기 위하여 FTIR 분광계를 이용하여 처리 농도와 반응시간에 따른 IR 흡수 피크(peak)를 조사하였다. 염소처리되지 않은 W/B 고무와 염소 처리 용액 A, B와 C로 5분간 염소처리한 고무의 IR 결과를 Fig. 1에 나타내었다.



[Fig. 1] ATR-IR spectra of (a) unchlorinated, (b) chlorinated in A, (c) chlorinated in B, (d) chlorinated in C chlorine solution at 5 min for the W/B rubber.

결과로부터 2930~2850 cm^{-1} 와 2360 cm^{-1} 범위에서의 흡수 peak는 C-H band, 1700~1500 cm^{-1} 범위에서의 흡수 peak는 C=C band임을 알 수 있다. Fig. 1 (a)의 염소처리되지 않은 W/B 고무는 C-H band의 세기가 큰 값을 보였으며, 이는 W/B 고무는 대부분의 C-H 그룹으로 이루어진 표면을 가지기 때문이다. Fig. 1 (b)~(d)는 염소 처리 용액의 농도 증가에 따라 5분 처리된 W/B 고무의 IR결과이다. 그림으로부터 C-H band와 C=C band의 세기는 무처리된 W/B 고무에 비해 대략 60.0%와 40.0% 정도 감소하였으며, 염소처리 용액의 농도가 증가할수록

감소하였음을 알 수 있다. 또한, 염소처리된 W/B 고무에서 대략 960 cm^{-1} 와 1200 cm^{-1} 범위에서 염소의 흡수 peak를 확인할 수 있다. IR스펙트럼으로 W/B 고무 표면의 염소화로 C-H와 C=C band의 세기가 감소한 반면, C-Cl band의 세기가 증가하여 접촉각이 감소하였으며, 이로 인해 W/B 고무 표면의 적실성이 향상됨을 알 수 있다. 그러나, Fig. 1의 IR스펙트럼 결과로부터 염소처리된 W/B 고무 표면의 C-Cl 흡수 peak와 고무 표면에 흡수된 정량적인 염소화 정도는 염소 반응의 복잡성 때문에 쉽게 확인할 수 없었다.

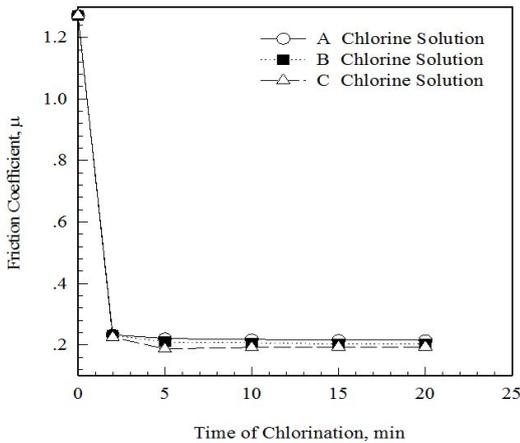
3.2 마찰특성

W/B가 부드럽게 작동하여 깨끗이 유리창이 닦여지기 위해서는 적당한 마찰저항이 표면에 요구된다. 일반적으로 가황 후 염소 처리를 하지 않은 W/B고무의 마찰계수 (μ)는 1.0~3.0이고, 이는 와이퍼 시스템 모터에 부담이 되어 진동이 발생하는 문제가 생긴다. 이를 방지하기 위해서 W/B 고무 표면을 염소처리하면 마찰계수가 1.0 이하의 값을 갖는다.

실험 2.1의 방법에 따라 염소처리 용액의 농도와 시간을 증가시키면서 염소처리한 W/B 고무의 마찰계수를 왕복형 미끄럼 마찰시험기를 사용하여 측정하였다[8]. 그 결과를 염소화 처리 시간에 따라 Fig. 2에 나타내었다. 염소화 처리 전의 W/B 고무 표면의 마찰계수는 1.27이며, 2분간 염소화 처리한 고무의 마찰계수는 0.23였으며, 염소 처리 용액의 농도가 증가할수록 각각 0.231, 0.225로 감소하였다. 이와 같이, W/B 고무 표면의 염소화로 인해 처리 시간에 따라 마찰계수가 감소하며 마찰계수는 0.20~0.23 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 표면 마찰계수의 감소로 인해 염소처리전의 W/B 고무 표면과 비교하면 처리 시간을 길게 할수록 내마모성도 좋아짐을 알 수 있다. 또한, 염소처리 시간이 짧은 약 10분 까지 급격히 감소한 다음 감소폭이 둔화되는 결과를 나타내고 있어 다른 연구결과들과 유사한 경향을 보였다. 따라서 10분 이상의 염소처리조건에서는 염소화의 영향이 매우 작은 것을 알 수 있다.

염소화에 의한 마찰계수의 감소를 설명하기 위해서 고무의 마찰 특성을 살펴보았다. 즉, 고무의 마찰 특성은 크게 접촉 마찰(adhesive friction)과 히스테리시스 마찰(hysteresis friction)로 구분할 수 있다. 접촉마찰은 마찰계면에서 물리화학적 상호작용과 마찰표면의 화학적 성

질에 의존한다. 반면, 히스테리시스 마찰은 마찰이 진행되는 동안 고무의 변형과 복원에 따른 에너지 손실에서 기인한다. 고무표면을 염소화시킬 경우 접촉각의 하락 및 경도와 거칠기 증가는 접착 및 히스테리시스 마찰과 밀접한 관련이 있다. 따라서 본 연구에서 관찰된 염소화에 따른 마찰계수의 하락은 접촉마찰과 히스테리시스 마찰이 동시에 영향을 미친 것으로 생각할 수 있다. 이러한 영향을 보다 구체적으로 설명하기 위해 마찰에 영향을 큰 염소화 침투깊이에 대해 다음에서 살펴보았다.

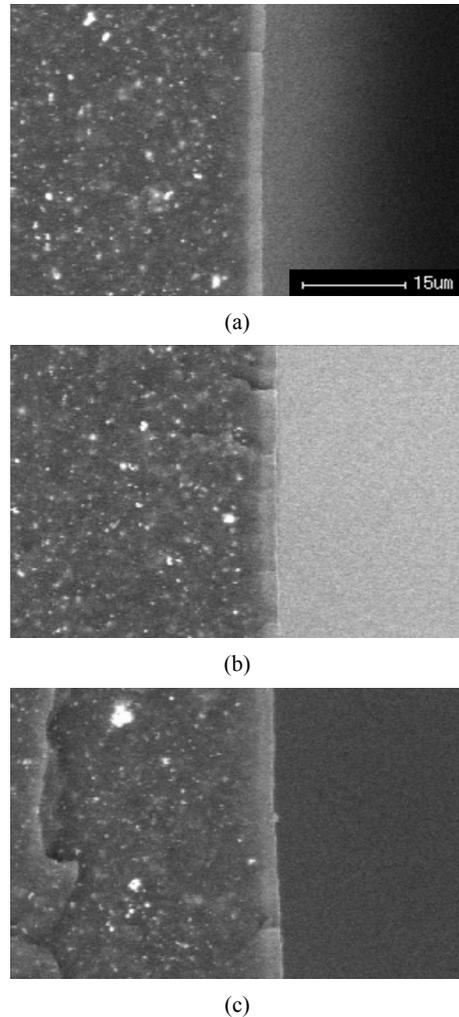


[Fig. 2] Friction coefficients vs time of chlorination for the W/B rubber.

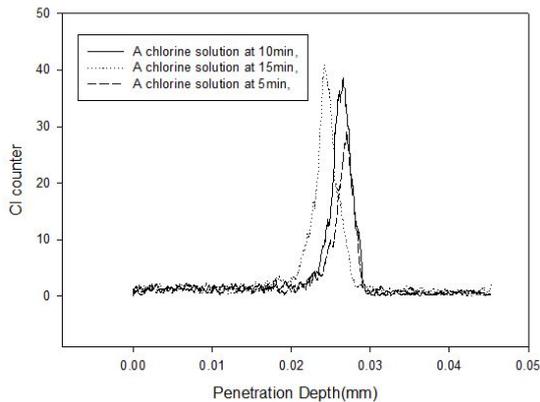
3.3 염소화 침투깊이

고무표면 특성은 염소처리 시간과 농도에 따른 침투깊이(penetration depth)에 큰 영향을 받는다. 염소의 침투깊이를 조사하기 위해 염소처리된 고무시편을 액체질소에 넣은 후 절단하여 그 절단면을 SEM으로 관찰하였다. 염소처리 시간에 따른 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 염소처리 부분과 미처리 부분이 현저한 차이를 보이고 있다. 다른 것에 비해서 희게 나타나는 부분이 염소화된 부분이다. 염소화된 부분은 대략적으로 2 μm 정도로 W/B 고무의 마찰계수를 0.2 정도로 낮추는 중요한 역할을 하는 부분이다. 왼쪽의 진한 부분은 염소화 되지 않은 순수한 고무 부분이다. 염소화 침투깊이는 염소화 시간에 따른 특정한 경향을 나타내고 있지 않다. 즉, 염소화 반응 초기에는 급격한 침투깊이의 증가를 보인 후, 그 이상의 염소화 시간에는 증가속도가 둔화되었다. 염소화시간에 따른 침투깊이의 변화 경향은 마찰계수의 변화경향과 매우 유사하였다.

Fig. 3에 나타난 절단면의 길이 방향에 대하여 EPMA Cl-Ka에 대하여 염소의 상대 농도를 선분석하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 고무 표면에서부터 깊이 방향으로 염소의 침투량을 상대 비교하여 얻을 수 있었다. EPMA에 의한 염소침투깊이는 염소처리시간에 따라 1.1, 1.2, 1.3 μm 임을 알 수 있었다. 염소의 침투 깊이는 시간에 염소처리 시간이 증가함에 따라 염소의 최대 농도도 증가하고, 침투 깊이도 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 고무표면의 염소농도와 침투깊이는 접착마찰과 히스테리시스 마찰을 감소시켜 와이퍼 블레이드의 성능을 향상시키는 것으로 해석할 수 있다.



[Fig. 3] EPMA results for the chlorinated rubber of (a) A chlorine solution at 5min, (b) A chlorine solution at 10min, (c) A chlorine solution at 15min.



[Fig. 4] EPMA Cl-Ka Cl counter results for the chlorinated rubber of (a) A chlorine solution at 5min, (b) A chlorine solution at 10min, (c) A chlorine solution at 15min.

4. 결론

W/B 고무 표면을 염소처리한 후 표면 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. IR스펙트럼으로 부터 W/B 고무 표면의 염소화 정도를 확인하였다. 염소화로 인해 무처리 고무에 비해 C-H band와 C=C band가 각각 60.0%와 40.0% 정도 감소하였다. 그러나, IR스펙트럼으로는 염소 반응의 복잡성 때문에 염소화 처리된 W/B 고무 표면의 C-Cl 흡수 peak와 고무 표면에 흡수된 염소의 정량적 분석은 정확하게 할 수 없었다. 마찰계수는 염소 처리에 의해 크게 감소하였다. 특히, 염소화 초기에 보다 민감한 영향을 나타내었다. 염소화 처리되지 않은 W/B 고무의 마찰계수는 1.27이며, 5분간 처리된 W/B 고무인 경우, 마찰계수가 0.23으로 감소하였으며, 표면 마찰계수의 감소로 인해 염소화 처리된 고무의 내마모성이 좋아짐을 알 수 있었다. 고무표면 특성은 염소처리 시간과 농도에 따른 침투깊이(penetration depth)에 큰 영향을 받는다. 고무 파단면의 길이 방향에 대하여 EPMA Cl-Ka에 대하여 염소의 상대 농도를 선분석한 결과를 얻을 수 있었다. 염소침투깊이는 염소처리시간에 따라 대략 1.2 μm 임을 알 수 있었다. 염소 처리 방법 연구와 고무 표면의 특성 연구를 통하여 비가 올 때의 자동차 와이퍼의 작동 소음, 시계 불명확을 제거하고 운전자의 안전 확보에 도움을 줄 수 있었다. 앞으로의 연구에서는 자동차 와이퍼 블레이드의 고무 특성 개선과 블레이드 고무의 모

양 개선 연구를 통하여 비올 때 운전자의 안전을 확보할 것으로 기대된다.

References

- [1] G. J. van Amerongen, C. Koningsberger, and G. Salmon, "Chlorination of natural rubber. I. Preparation and properties of chlorinated rubber.", *J. Polym. Sci.*, 6(6), 639(1951). DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1950.120050601>
- [2] G. J. van Amerongen, C. Koningsberger, and G. Salmon, "Chlorination of natural rubber. I. Preparation and properties of rubber dichloride.", *J. Polym. Sci.*, 6(6), 653(1951). DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1950.120050602>
- [3] M. Troussier, "Chlorination of rubber and some products of its partial chlorination", *Rubber Chem. Technol.*, 29, 302(1956). DOI: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3542521>
- [4] G. Kraus and W. B. Reynolds, "Chlorination of natural rubber and synthetic polyisoprene", *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5621(1950). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01168a073>
- [5] E. Schoenberg, H. A. Marsh, S. J. Walters, and W. M. Saltman, "Polyisoprene", *Rubber Chem. Technol.*, 52, 526(1979). DOI: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3535230>
- [6] C. W. Extrand and A. N. Gent, "Contact angle and spectroscopic studies of chlorinated and unchlorinated natural rubber surfaces", *Rubber Chem. Technol.*, 61, 688(1988). DOI: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3536213>
- [7] T. C. Q. Noakes, "Surface treatment of natural rubber for reduced friction", *Proc. of Inter. Rubber Technol. Conf.(IRTC)*, Penang Malaysia, 288(1988)
- [8] S. B. Rho, M. A. Lim, J. K. Park, and J. I. Son, "The characteristics of wiper blade rubber with surface treatment", *Elastomer*, 33(1), 27(1988)
- [9] C. C. Park, H. J. Kim, "The Effects of Chlorination on the Friction Properties of SBR", *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, 10(1), 101(2008)
- [10] C. W. Nah, D. H. Kim, D. J. Kim, W. D. Kim, and Y. W. Chang, "Effect of chlorination on friction property of natural rubber", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(4), 321(2002)

노 승 백(Seung-Baik Rho)

[정회원]



- 1980년 2월 : 서강대학교 화학공학과 (공학사)
- 1982년 2월 : KAIST 화학공학과 (공학석사)
- 1990년 2월 : KAIST 화학공학과 (공학박사)
- 1989년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

수처리모델링, 유탄유 수명예측, 이온교환수지