



Influence of Chlorine Treatment on Measurement of Crosslink Density of Wiper Blade

Chae Eun Son 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 4, 2020)

Abstract: Automobile wiper blades are generally treated with chlorine to lower their friction coefficient with the windshield surface. This treatment could affect the crosslink density measurement of rubber vulcanizates, a material used in windshield wipers, which would consequently alter its chemical and physical properties. Therefore, this study evaluated the influence of chlorination on crosslink density measurements of natural rubber (NR) vulcanizates using a vehicle wiper blade. A method for determining the degree of chlorination was developed where the interaction parameter between the rubber and the swelling solvent was corrected. A decrease in the rubber sample swelling ratio was observed upon chlorination, and the chlorination penetrated less than 1% of the sample thickness. The chlorinated NR was assumed to be chloroprene rubber (CR), which was used to correct the interaction parameter. The results showed the CR contributed approximately 7% to the parameter.

Keywords: wiper blade, chlorination, crosslink density, interaction parameter

Introduction

자동차의 와이퍼 시스템은 자동차의 전면과 후면 유리창의 빗물은 물론 눈과 먼지와 같은 이물질을 닦아낼 때 이용하는 부품으로써 운전자의 시야 확보와 직결된다. 자동차에 적용되는 전면 유리창의 면은 곡선을 띠기 때문에 와이퍼 또한 이에 맞는 유연성이 요구되고, 와이퍼 블레이드의 단면이 구부러지면서 빗물을 닦아내야 하기 때문에 좋은 비틀림 강성이 요구된다.¹ 또한 와이퍼 블레이드의 닦임 성능에 가장 크게 기여하는 요소는 전면 유리창과의 마찰력이다.^{2,3} 와이퍼 블레이드의 구동력은 블레이드와 유리면의 마찰력과 거의 일치하기 때문에 블레이드의 적절한 압력과 낮은 마찰계수는 중요한 요소이다.^{2,3}

와이퍼 블레이드의 마찰계수를 낮추기 위해 가장 널리 사용하는 방법은 고무 표면을 염소화시키는 것으로 고무사슬 중 수소를 염소로 치환하는 반응을 통해서 고무 표면의 물리화학적 특성이 변하는 것을 이용한다.^{3,4} 널리 사용되는 염소화 방법은 가교된 고무를 염산(HCl)으로 pH를 낮춘 차아염소산소듐(NaOCl) 용액으로 처리하는 것이다. 이 용액에서 발생된 염소 가스(Cl_2)는 주로 천연고무(NR)의 알릴 수소(allylic hydrogen)와 치환 반응하여 염소화 과정이 진행되며, 그 결과 여러 가지 형태의 염소로 치환된 구조가 나타난다(Scheme

1).³⁻⁶ 염소 처리 시간과 용액의 농도를 조정하여 염소화 정도를 조절할 수 있다.^{3,7}

고무 소재의 가교밀도는 고무 제품의 물리적·화학적 특성을 좌우하는 요소로, 와이퍼 블레이드용 고무에 요구되는 유연성, 비틀림 강성에도 큰 영향을 미친다. 가교된 고무는 유연성과 비틀림 강성과 같은 특성이 향상되지만, 가교밀도가 과도하게 높으면 경도가 높아지고 인장강도와 인열강도가 낮아져 오히려 유연성과 비틀림 강성이 감소한다.⁸⁻¹⁰ 고무 소재의 가교밀도를 측정하기 위해 널리 사용하는 방법인 팽윤법 (swelling method)은 가교 고무 시험편을 대상 고무와 친화도가 우수한 좋은 용매(good solvent)에 담가 용매 분자가 고무 사슬 내로 침투하는 정도를 측정하는 것을 기본으로 한다. 가교밀도가 높을수록 고무 사슬 사이의 공간이 줄어들기 때문에 용매 분자가 덜 침투하게 되고, 이러한 현상을 침투한 용매의 무게로서 팽윤비로 구하고 팽윤비의 역수는 겉보기 가교밀도(apparent crosslink density)로서 사용한다.¹¹⁻¹⁴

가교밀도를 고무와 팽윤 용매를 고려한 정량적인 식으로 나타내기 위해 Flory-Rehner 식을 이용한다.¹⁵⁻¹⁷ Flory-Rehner 식에서는 고무와 팽윤 용매간의 상호작용을 고려한 보정값인 상호작용상수(interaction parameter, χ)가 중요한 역할을 한다. 고무와 팽윤 용매의 종류에 따라 상호작용상수가 달라지기 때문에 적절한 값을 설정하는 것이 중요하다. 염소화된 고무는 그 화학 구조가 달라지기 때문에 염소 처리 전 고무에 대한 상호작용상수를 그대로 적용하면 실제 가교밀도와 다르게 나

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

타난다. 와이퍼 블레이드와 같이 표면만 염소 처리한 경우에도 표면은 매트릭스 고무와 화학 구조가 다르기 때문에 가교 밀도를 계산할 때 매트릭스 고무의 상호작용상수만을 적용하면 실제 가교밀도와 다르게 나타날 수 있다.

본 연구에서는 염소 처리된 와이퍼 블레이드와 그렇지 않은 와이퍼 블레이드의 팽윤 거동을 비교하였다. NR을 기본으로 한 와이퍼 블레이드를 사용하여 와이퍼 블레이드의 염소화에 의한 팽윤비 변화와 이에 따른 계산된 가교밀도의 변화를 조사하였으며, 상호작용상수를 조정하여 가교밀도를 보정하여 기여도를 평가하였다. 또한, 전자주사현미경-에너지분산형분석기(SEM-EDS)를 이용한 와이퍼 블레이드 단면(cross section)의 원소분석을 통해 염소의 침투 깊이를 측정하였다.

Experimental

NR을 기본으로 한 자동차 와이퍼 블레이드를 제조하여 시험편으로 사용하였다. 염소 처리하지 않은 것과 염소 처리한 것을 분석하여 비교하였다. 염소 처리하지 않은 와이퍼 블레이드(시험편 코드: CI-0), 2회 염소 처리한 와이퍼 블레이드(시험편 코드: CI-2), 4회 염소 처리한 와이퍼 블레이드(시험편 코드: CI-4)를 제조하여 사용하였다. 와이퍼 블레이드의 립 부분을 잘라 실험에 사용하였다. 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF, purity 99.5%), 노말헥산(normal hexane, purity 95.0%), 톨루엔(toluene, purity 99.5%)은 삼전화학(주)의 것을 구입하여 사용하였다.

잘라낸 와이퍼 블레이드 립을 THF에 3일, 노말헥산에 2일 동안 담가 잔류 유기물을 제거한 후, 2일 동안 상온에서 건조시켜 시험편의 건조 무게를 측정하였다. 유기물이 추출된 시험편을 톨루엔에 담가 2일간 팽윤하여 팽윤 무게를 측정하였다. 팽윤비(Q)는 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$Q = \frac{W_s - W_u}{W_u} = \frac{W_{sol}}{W_u} \quad (1)$$

여기서 W_u 는 잔류 유기물을 제거한 시험편의 무게, W_s 는 팽윤된 시험편의 무게, W_{sol} 은 팽윤된 시험편 중 팽윤 용매의 무게이다.

가교밀도는 식 (2)의 Flory-Rehner 식을 이용하여 구하였다.

$$X_c = \frac{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2}{v_1 \left(v_2 - \frac{1}{3} \right)} \quad (2)$$

여기서 v_2 는 고분자의 부피 분율, χ 는 고분자-용매간 상호작용상수, V_1 은 용매의 몰부피(cm^3/mol)이다. 고분자의 부피 분율은 팽윤비를 이용하여 식 (3)으로부터 구하였다.

$$v_2 = \frac{\frac{W_{sol}}{\rho_{sol}}}{\frac{W_r}{\rho_r} + \frac{W_{sol}}{\rho_{sol}}} \quad (3)$$

여기서 W_r 은 팽윤되지 않은 시험편 중 고무의 무게, W_{sol} 은 팽윤 용매의 무게, ρ_r 은 고무의 밀도, ρ_{sol} 은 팽윤 용매의 밀도이다. 고분자-용매의 상호작용상수는 팽윤 용매가 다를 때 상호작용의 차이에 의한 팽윤 정도의 차이를 보정하기 위해 필요한 값이다. 고분자-용매의 상호작용 정도에 따라 고무의 팽윤 정도가 달라지기 때문에 올바른 상호작용 상수를 이용하는 것이 매우 중요하다. Flory-Rehner 가교밀도에 적용한 천연고무의 상호작용상수(χ_{NR})는 0.393을 사용하였다.¹⁸

적외선 분광기로 와이퍼 블레이드 립의 표면을 감쇠전반사법(attenuated total reflection mode, ATR mode) 방식으로 분석하였다. 이용한 적외선 분광기는 Perkin Elmer사의 Spectrum 100이다. 측정된 파수의 범위는 $4500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ 이며, 표면을 16번씩 스캔하였다. 와이퍼 블레이드 립의 염소 처리 깊이를 분석하기 위해 립의 단면을 SEM-EDS (Hitach SU-8010)로 분석하였다. 가속전압은 15 kV으로 설정하였고, 분해능은 1.0 nm이다. 전자총은 cold cathode field emission electron source를 기반으로 한 장치이다. 와이퍼 블레이드 립 부분을 잘라 1분 30초간 백금코팅 후 분석하였다. 립 단면의 가장자리부터 10 μm 까지 스캔하였다.

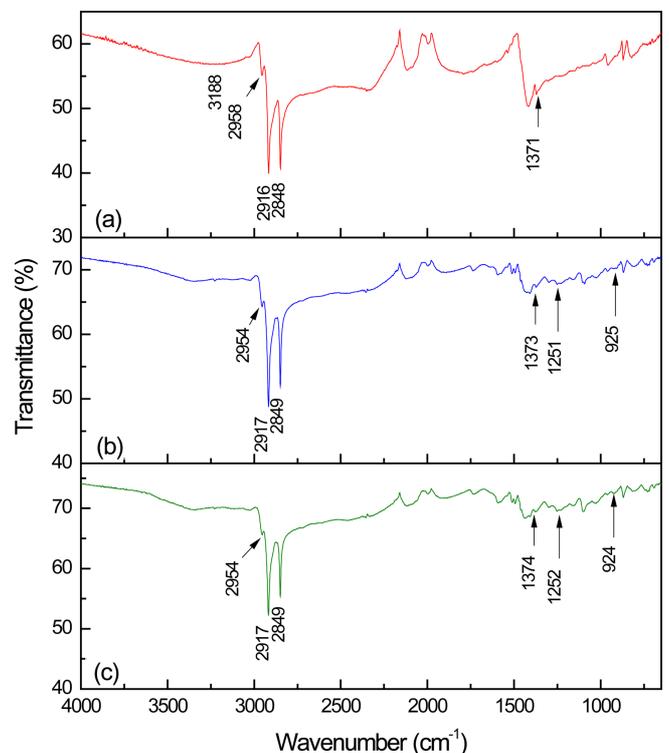


Figure 1. ATR-FTIR spectra of the CI-0 (a), CI-2 (b), and CI-4 (c) samples.

Results and Discussion

각 시험편의 립 표면을 ATR-FTIR로 분석하여 얻은 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 주요 피크의 해석 결과는 Table 1에 정리하였다. 시험편 CI-0은 염소처리를 하지 않은 것으로, NR의 특징적 피크들이 나타났다. 주요 피크는 2955, 2916, 2848, 1371 cm^{-1} 이다.¹⁸ 2955 cm^{-1} 는 NR의 구조 중 메틸(CH_3)의 비대칭 신축 운동(asymmetric stretching), 2916 cm^{-1} 은 메틸의 대칭 신축 운동(symmetric stretching)에 해당된다. 2848 cm^{-1} 은 메틸렌($-\text{CH}_2-$) 혹은 메틸의 신축 운동에 해당되고, 1371 cm^{-1} 은 메틸의 변형 운동에 의해 해당된다. 염소화 과정을 거친 시험편인 CI-2와 CI-4는 CI-0에서 나타나는 피크 이외에 1251 cm^{-1} 와 925 cm^{-1} 가 추가로 검출되었다. 1251 cm^{-1} 은 알릴 수소($=\text{C}-\text{C}-\text{H}$)가 치환된 염소의 영향을 받아 나타나는 피크이다. Figure 2에 염소화에 따른 1251 cm^{-1} 의 피크 생성을 비교하였다. 시험편 CI-0에서는 염소처리를 하지 않았기 때문에 해당피크가 나타나지 않았고, 시험편 CI-2와 CI-4에서는 해당 피크가 약하지만 나타났다. 염소화 횟수에 따른 뚜렷한 차이는 나타나지 않았다. 925 cm^{-1} 는 탄소-탄소 이중결합

Table 1. Assignment of the ATR-FTIR Spectra

Wavenumber (cm^{-1})		Vibration mode
CI-0	CI-2, CI-4	
3188	-	-OH stretching
2955	2954	- CH_3 stretching
2916	2917	- CH_3 stretching
2848	2849	- CH_2- , - CH_3 stretching
1371	1373, 1374	- CH_3 deformation
-	1251, 1252	Cl-influenced, $=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ bending
-	925, 924	$=\text{C}-\text{C}$ stretching

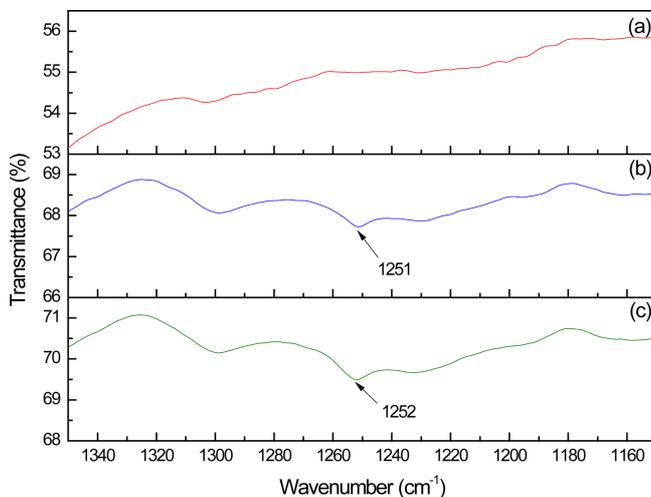


Figure 2. Expanded ATR-FTIR spectra of the CI-0 (a), CI-2 (b), and CI-4 (c) samples (Wavenumber range: 1350-1150 cm^{-1}).

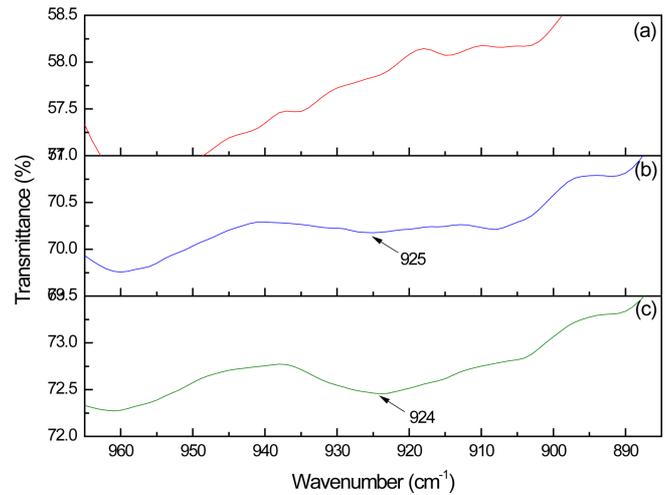


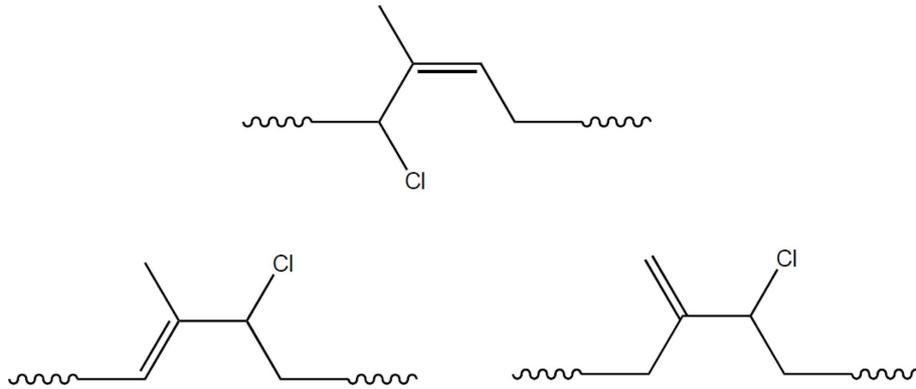
Figure 3. Expanded ATR-FTIR spectra of the CI-0 (a), CI-2 (b), and CI-4 (c) samples (wavenumber range: 970-880 cm^{-1}).

에 결합된 염소의 신축 운동에 해당하는 피크이다. Figure 3에 염소화에 따른 925 cm^{-1} 의 피크 생성을 비교하였다. 시험편 CI-0에서는 해당 피크를 확인할 수 없었지만, CI-2와 CI-4에서는 해당 피크가 나타났다. 또한 시험편 CI-4의 피크가 시험편 CI-2의 피크보다 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 결과로 보아 염소화 과정이 진행될수록 염소원자의 침투가 계속해서 진행되는 것으로 판단할 수 있다. 충전제가 포함되지 않은 필름 형태의 고무 시험편을 염소 처리하여 IR 분석을 진행하면 1410, 1260, 915, 900, 835, 800-750, 670-650 cm^{-1} 에서 특징적인 피크가 나타난다.¹⁸⁻²⁰ 하지만 본 분석 결과에서는 이동된 1251 cm^{-1} 와 925 cm^{-1} 의 2개 피크만을 관찰할 수 있었다. 이는 본 연구에서 사용한 시험편은 카본블랙으로 보강된 것이어서 카본블랙이 조사한 적외선 파장 대부분을 흡수하였기 때문으로 판단된다.

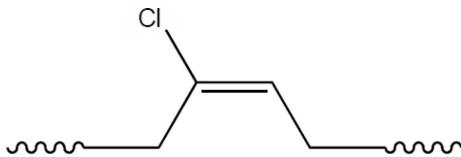
팽윤비와 NR의 상호작용상수(0.393)를 사용하여 구한 가교 밀도를 Table 2에 정리하였다. 시험편 CI-0는 시험편 CI-2와 CI-4보다 팽윤비가 2.0% 정도 높게 나타났고, 가교밀도가 3.7% 정도 낮게 나타났다. 염소처리 과정 중 새로운 가교 결합의 형성을 무시할 수 있다면, 염소처리된 시험편의 팽윤비가 낮게 나온 것은 와이퍼 블레이드 립의 표면에 형성된 Scheme 1과 같은 염소화된 isoprene의 변형된 구조에 의해 팽

Table 2. Swelling Ratios and Crosslink Densities of the Wiper Blade Lips. The Crosslink Densities were Calculated Using the Interaction Parameter of NR

Sample	Swelling ratio	Crosslink density (10^{-5} mol/cm^3)
CI-0	1.598 ± 0.021	25.32 ± 0.60
CI-2	1.566 ± 0.016	26.26 ± 0.50
CI-4	1.567 ± 0.012	26.23 ± 0.37



Scheme 1. Possible chemical structures of chlorinated NR produced by the chlorination.



Scheme 2. Chemical structure of CR.

Table 3. Adjusted Interaction Parameters and NR/CR Ratios for Correction of the Crosslink Densities

Sample	χ_{NR+CR}	NR : CR
Cl-0	0.393	100 : 0
Cl-2	0.400	92.9 : 7.1
Cl-4	0.400	93.1 : 6.9

운 용매를 덜 흡수하였기 때문에 해석할 수 있다. 염소화된 isoprene의 변형된 구조는 NR에 비해 극성이 높아져 팽윤 용매인 톨루엔의 흡수가 적어지게 된다. 따라서 염소처리된 시험편의 가교밀도를 구할 때 염소처리하지 않은 시험편과 동

일한 상호작용상수를 적용하게 되면 계산된 가교밀도 값에 오차가 발생하게 된다. 이를 보정하기 위해서는 Scheme 1과 같은 구조를 갖는 고분자에 대한 상호작용상수를 적용하여야 하나, Scheme 1과 같은 구조를 갖는 순수한 고분자는 존재하지

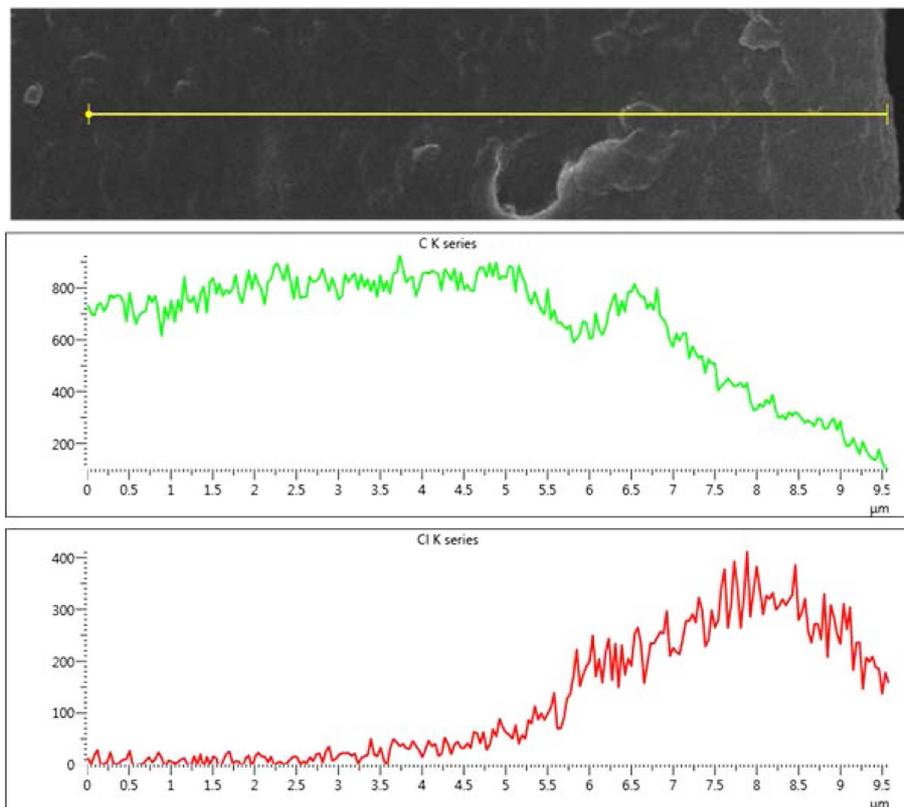


Figure 4. Line scanning results of the cross section of Cl-4 sample.

않으며 그 비율도 정확하게 알 수 없다. 기존의 고분자 물질 중 Scheme 1과 유사한 구조를 갖는 것은 클로로프렌 고무 (CR)이어서, CR을 염소화된 isoprene의 변형된 구조로 대체 하여 보정하였다. CR의 화학구조는 Scheme 2에 제시하였다. CR-톨루엔의 상호작용상수는 0.428로 사용하였다.¹⁸ 2가지 이상의 고무가 혼합된 블렌드 고무 배합물의 경우, 다음과 같은 식으로 상호작용상수를 계산할 수 있다.

$$\chi = \sum_i^n (\alpha_i \chi_{i1} + \alpha_2 \chi_{i2} + \chi_{i3} \dots + \alpha_n \chi_{in}) \quad (4)$$

여기서 α_n 은 시험편을 구성하는 다수의 고무 종류 중 ‘고무 n’의 비율이고 χ_n 는 혼합된 고무 중 각 고무의 상호작용상수이다. 염소화된 고무는 CR로 가정하고, NR-톨루엔의 상호작용상수와 CR-톨루엔의 상호작용상수의 비율을 조정하여 가교밀도를 동일하게 맞추었다. 시험편 CI-0는 염소처리하지 않은 것으로 이것을 기준으로 NR-톨루엔의 상호작용상수와 CR-톨루엔의 상호작용상수의 비율을 조정하였다. 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 시험편 CI-2와 CI-4의 가교밀도를 각각 CR-톨루엔의 상호작용상수 7.1%와 6.9%로 조정함으로써 시험편 CI-0의 가교밀도와 동일하게 맞추었다. 염소처리를 2회한 시험편과 4회한 시험편의 보정 값은 거의 유사하게 CR-톨루엔의 상호작용상수의 비율이 7%로 나타났다.

염소 침투 깊이를 측정하기 위해 와이퍼 블레이드 립의 단면(cross section)을 선주사(line scan)하여 시험편의 표면부터 안쪽 방향으로 원소 분석을 실시하였다(Figure 4). 그 결과 염소 원소는 표면에서 약 4 mm 정도까지 검출되었으므로, 염소의 침투 깊이는 4 mm 정도라 할 수 있다. 사용한 와이퍼 블레이드 립의 두께가 550 mm이고 립의 양면을 염소처리하였으므로 전체 립의 두께 중 약 1.5%가 염소가 침투한 층이라 할 수 있다. 상호작용상수 보정에서 CR-톨루엔의 상호작용상수 적용 비율이 약 7%로 염소 침투 깊이에 비해 더 크게 나타났다. 이는 염소처리된 립 표면은 CR보다 더 극성을 갖는다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

Conclusions

염소 처리에 의해 와이퍼 블레이드 립의 팽윤비는 약 2.0% 정도 감소한 것으로 나타났다. 이는 NR의 단위체인 isoprene의 화학 구조가 변화되어 팽윤 용매를 덜 흡수하였기 때문에 나타난 현상이다. 동일한 상호작용상수(NR-톨루엔)를 적용하면, 염소처리에 의해 가교밀도가 3.7% 정도 증가한 것으로 나타난다. 염소 처리 과정에 의해 새로운 가교가 형성되지 않았고 염소화된 NR을 CR로 가정하여 가교밀도를 동일하게 맞추기 위해 NR-톨루엔의 상호작용상수와 CR-톨루엔의 상호작용상수를 혼합하여 조정하였다. 염소 처리 과정에 의해 새로운 가교가 형성된 것을 무시하면, 염소 처리에 의한 가교밀도 변화 기여도는 7%인 것으로 평가되었다. SEM-EDS로 측

정한 염소 침투 깊이를 고려하면, 염소 처리된 NR 부분이 CR보다 극성이 더 높다고 할 수 있다.

Acknowledgments

이 논문은 2019년도 한국고무학회 강신장학금 지원에 의하여 작성되었으며, 블레이드 시험편을 제공한 SM인더스트리에 감사드립니다.

References

1. S. P. Jung, T. W. Park, and W. S. Cheong, “Flexible multibody dynamic analysis of the wiper system for automotives”, *대한 기계학회논문집*, **2**, 175 (2010).
2. W. Chung, H. Song, T. Park, S. Jung, and W. Kim, “An analysis about the behavior of the wiper blade including incompressibility”, *Transac. KSAE*, **18**, 83 (2010).
3. S. B. Rho, M. A. Lim, J. K. Park, and J. I. Son, “The characteristics of wiper blade rubber with surface treatment”, *Elastomer*, **33**, 27 (1988).
4. C. C. Ho and M. C. Khew, “Surface characterization of chlorinated unvulcanised natural rubber latex films”, *Int. J. Adhes. Adhesiv.*, **19**, 387 (1999).
5. 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 (1999).
6. S. Radabutra, S. Thanawan, and T. Amornsakchai, “Chlorination and characterization of natural rubber and its adhesion to nitrile rubber”, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2017 (2009).
7. S. B. Rho, “The surface characteristics of chlorinated wiper blade rubber using EPMA”, *J. Kor. Acad. Industr. Coop. Soc.*, **15**, 3292 (2014).
8. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, and S. Kohjiya, “Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation” *Macromolecules*, **37**, 3299 (2004).
9. J. Lal, “Effect of crosslink structure on properties of natural rubber”, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 664 (1970).
10. R. Fan, Y. Zhang, C. Huang, Y. Zhang, Y. Fan, and K. Sun, “Effect of crosslink structures on dynamic mechanical properties of natural rubber vulcanizates under different aging conditions”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **710**, 81 (2001).
11. H. Inomata, N. Wada, Y. Yagi, S. Goto, and S. Saito, “Swelling behaviours of N-alkylacrylamide gels in water: effects of copolymerization and crosslinking density”, *Polymer*, **36**, 875 (1995).
12. K. Y. Lee, J. A. Rowley, P. Eiselt, E. M. Moy, K. H. Bouhadir, and D. J. Mooney, “Controlling mechanical and swelling

- properties of alginate hydrogels independently by cross-linker type and cross-linking density”, *Macromolecules*, **33**, 429100.
13. G. M. Eichnbaum, P. F. Kiser, A. V. Dobrynin, S. A. Simon, and D. Needham, “Investigation of the swelling response and loading of ionic microgels with drugs and proteins: the dependence on cross-link density”, *Macromolecules*, **32**, 4867 (1999).
 14. N. A. Peppas and E. W. Merrill, “Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1763 (1977).
 15. M. Amin, G. M. Nasr, G. Attia, and A. S. Gomaa, “Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration”, *Mater. Lett.*, **28**, 207 (1996).
 16. B. Guo, F. Chen, Y. Lei, X. Liu, J. Wang, and D. Jia, “Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid”, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7329 (2009).
 17. 정유연 “에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 상호작용 상수와 용해도 상수에 대한 고찰”, 세종대학교 대학원 석사학위논문, 2018.
 18. H. Nabil, H. Ismail, and A. A. Azura, “Effects of virgin ethylene-propylene-diene-monomer and its preheating time on the properties of natural rubber/recycledethylene-propylene-diene-monomer blends”, *Mater. Design*, **50**, 27 (2013).
 19. S. Sen, C. Mabuni, and D. Walsh, “Development of a methodology for characterizing commercial chlorinated latex gloves”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 672 (2001).
 20. D. Lenkom S. Schögl, R. Kramer, W. Kern, R. Schaller, and A. Holzner, “Contribution to the characterization of chlorinated polyisoprene surfaces”, *Macromol. Symp.*, **311**, 9 (2012).