Polymer(Korea), Vol. 42, No. 6, pp. 1030-1034 (2018)
https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.6.1030

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

자동차 외장 램프용 고분자의 흡습 거동 및 치수 변화에 관한 연구

김보람 · 정선경 · 고윤기 · 하진욱 · 김야원* · 이승연* · 김종수* · 이정환* · 이평찬†

자동차부품연구원 경량화소재연구센터, *(주)현대모비스 샤시/의장분석팀

(2018년 6월 1일 접수, 2018년 6월 11일 수정, 2018년 6월 11일 채택)

Study of Dimensional Changes depending on Moisture Sorption of Change in Polymeric Materials for Automotive Exterior Lamp

Bo-Ram Kim, Sun Kyoung Jeoung, Youn Ki Ko, Jin Uk Ha, Ya Won Kim*, Seung Yeon Lee*, Jongsu Kim*, Jung Hwan Lee*, and Pyoung-Chan Lee†

Lightweight Material R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea
**Chassis&Trim Analysis Eng. Team, Hyundai Mobis Co. Ltd., Yongin-si, Gyeonggi-do 16891, Korea*

(Received June 1, 2018; Revised June 11, 2018; Accepted June 11, 2018)

초록: 본 연구에서는 자동차 외장 램프에 사용되는 고분자 소재(ASA, ABS, PMMA, PC, PP, PPS)의 수분 흡습거동과 이에 따른 치수 변화에 대해 연구하였다. 수분 흡습의 초기 거동은 확산 지배 방정식인 Fick의 제 2법칙을 따르는 거동을 보였다. 수분 흡습에 따른 치수 변화를 분석하기 위해 각 샘플의 길이 수분 흡습 후 길이 변화를 측정하였으며, 그 결과 수분 흡습에 따라 치수가 증가하는 변화를 보였다. 또한, 최대 흡습량이 증가한 소재일수록 치수 변화도 증가하는 것을 확인하였다. 수분을 흡습한 고분자의 열팽창계수는 건조된 고분자 대비 최대 33%(본 연구에서는 PMMA의 경우) 감소된 값을 보였다. 이는 수분 흡습에 의해 1차적으로 팽창하여, 열에 의한 팽창이 상대적으로 감소한 것으로 판단된다.

Abstract: Moisture sorption behavior and dimension change of polymeric materials (ASA, ABS, PMMA, PC, PP, PPS) for automotive exterior lamp has been investigated. The variations of the moisture sorption have been represented following the theoretical model of the Fick's 2nd law of diffusion. In order to understand the dimensional change during the moisture sorption process, the change in length of each sample was studied. The length of polymeric materials increased as equilibrium water content increased. The moisture absorbed polymer materials provided a 33% decrement of the coefficient of thermal expansion, seemingly by swelling the polymer materials under atmosphere condition.

Keywords: moisture sorption, dimensional change, coefficient of thermal expansion, automotive exterior lamp, Fick's second law.

서 론

자동차 전조등은 야간 또는 전방 시야 확보가 어려운 상황에서 자동차의 진로를 비추는 가장 중요한 조명이며, 후미등은 차폭을 지시하기 위해 차 뒷부분 양쪽 끝에 설치된 램프로 후방에 대한 신호 및 표지용 램프이다.[1] 기존에는 단순 조명 역할을 했으나, 최근에는 차량 외관의 디자인 중요도가 높아지고, 안전 편의에 대한 요구가 증가됨에 따라 전조등 및 후미등의 기능이 다양해지고 있다. 최근 자동차 외장용 램프는 다양한 광원을 사용하고 있으며 그와 더불어 램프 내부의 형상도 복잡해지고 있다.[2-6] 이로 인해 디자인 자유도가 높은 고분자를 적용한 전조등 부속품 채용이 늘어가고 있는 추세이다.[2] 하지만, 자동차 외장 램프의 경우, 밀폐된 공간에서 램프의 점등 및 소등으로 인해 내부 온도가 상승 및 하락하게 되고 이로 인해 플라스틱 부속품 내 함유된 수분을 방출하게 되어 램프 내부에 김서림이 발생하게 된다. 이렇게 발생된 렌즈 내부 표면의 습기가 전조등 성능 저하 및 미관을 저해하게 된다.[2-5]

고분자 및 플라스틱은 일반적으로 사출성형을 통해 성형성이 우수하고 복잡한 형상 구현이 가능하다는 장점이 있다. 또한 금속 대비 가볍기 때문에 부품 경량화 측면에서 유리하다. 최근 자동차 연비 규제 강화로 인해 신소재 적용을 통한

†To whom correspondence should be addressed.
pclee@katech.re.kr, ORCID 0000-0002-3725-0412
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

차량 경량화 기술이 주목받고 있으며, 실제 다양한 부품에 플라스틱 채용이 증가하고 있는 추세이다.[7] 하지만, 금속 재료 대비 외부 환경에 매우 열악한 특성을 보이는 경우가 있어 적용에 제한이 되고 있다. 자동차의 경우 열악한 온도 및 수분의 조건하에서 장기간 사용되는 경우가 많은데, 고분자는 이러한 조건에서 일반적으로 물성저하가 일어난다고 알려져 있다. 또한 대부분의 고분자는 수분을 흡수하는 성질을 가지고 있으며, 이에 따른 치수 변화가 발생한다.[8,9] 특히 대기 환경에 노출된 상태에서 사용되어지는 제품의 경우 대기 중의 수분에 의한 흡습 특성 연구가 요구된다.

고분자 물질 또는 복합재료에 흡수된 물은 고분자 고유의 자유부피 그리고 수분의 흡습/발습 과정에서 비가역적으로 생성되는 미세기공 등에 침투하면서 다양한 변화를 유발한다. 이 때 온도 변화로 인한 수분의 흡습에 의해 가역적인 변화 또는 비가역적인 변화가 관찰되기도 하며, 소재의 물성 변화를 가져온다.[9]

본 연구에서는 자동차 전조등 및 후미등을 구성하는 부속품용 고분자 및 복합소재인 아크릴로나이트릴-스타이렌-아크릴레이트(ASA), 아크릴로나이트릴-부타다이엔-스타이렌(ABS), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 폴리페닐렌 설파이드(PPS)의 흡습 거동을 분석하였다. 또한 흡습에 따른 소재의 치수 변화를 분석하였다.

실 험

재료. 자동차 후미등 및 전조등을 구성하는 부속품을 제조하는데 적용되고 있는 고분자 및 복합소재를 선정하였으며, ㈜현대모비스를 통해 각 소재사로부터 제공받아 본 연구에 활용하였다. 소재 정보는 Table 1과 같다.

흡습 특성. 흡습율 측정은 ASTM D570의 시험 방법을 참조하였다. 각 소재의 용융 온도를 고려하여 소재별 시편 사출을 진행하였으며, 일정 크기로 절단하여 사용하였다. 준비된 시편은 흡습 실험 전에 80 ºC의 오븐에서 약 48시간 건조를 진행하였다. 그리고 수분 흡수 실험은 25 ºC, 50%RH 조건하에서 일정시간 방치하였으며, 특정 시간에 시편의 흡습 중량(W_{Wet})을 측정하였다. 건조 중량(W_{dry}) 및 흡수 중량을 이용하여 흡습률(M_t)을 식 (1)과 같이 계산하였다.[10-12]

$$M_t = \frac{W_{Wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

치수변화 분석. 각 소재의 수분 흡습에 따른 치수 변화율(DC)은 수분 흡수율의 측정과 동일한 조건에서 시료별 다수의 시편에 대한 치수(L_{Wet})를 측정하고 초기 시편의 치수(L_{dry})를 측정하여 식 (2)로 계산하였다.

$$DC_t = \frac{L_{Wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

또한 각 소재의 수분 흡수에 따른 열팽창계수 측정은 TMA (thermal mechanical analyzer, Sinco)를 통해 승온 속도 10 ºC/분, 질소 분위기 하에서 분석하였다. 선팽창계수를 측정한 온도 구간은 흡수된 수분이 건조되는 것을 고려하여 10~60 ºC 구간의 결과를 분석하였다.

결과 및 토론

고분자 소재의 흡습 특성. 고분자 소재의 흡습 특성을 알아보고자 시간에 따른 샘플의 무게 증가를 측정하였다. Figure 1은 샘플의 무게를 시간의 제곱근으로 나타낸 결과이다. Figure 1에서 보는 바와 같이, 모든 고분자 소재가 초기 수분을 흡수하면서 무게를 증가시키다가 일정량을 흡수한 후 평형 상태에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 각 고분자 소재마다 다른 흡습률을 보이고 있는데, 소수성 및 결정성 고분자인 PP와 PPS는 매우 낮은 흡습률을 보이고 있는 반면, 친수성 관능기를 가진 다른 고분자는 상대적으로 높은 흡습률을 보이고 있다. PP와 PPS는 내부에 고분자 사슬의 결정상(crystalline phase)이 내부 수분 확산에 대한 장애물로 작용함에 따른 현상으로 설명할 수 있다.[13]

Figure 1에서 수분 흡수의 초기 거동을 살펴보면 수분 흡수량(M_t)이 최대값의 60% 이하에서 시간의 제곱근에 비례하는 것을 알 수 있다. Fick의 법칙은 물질이 임의의 분자 운동의 결과로 시스템의 한 부분에서 다른 부분으로 운반되는 확산 과정을 수학적으로 표현한다. 이 이론은 단면의 단위 면

Table 1. Material Information

Sample	Maker	Density (g cm^{-3})	Remark	Application
ASA	LG Chem.	1.09	Heat resistance	Rear lamp housing
ABS	LG Chem.	1.05	Heat resistance	Rear lamp housing
PMMA	LG MMA	1.18	Transparency	Rear lamp outer lens
PC	Covestro	1.19	Optic	Headlamp inner lens
PP	Hyundai EP	0.91	High stiffness	Headlamp housing
PPS	Toray	1.34	Heat resistance	Headlamp base plate

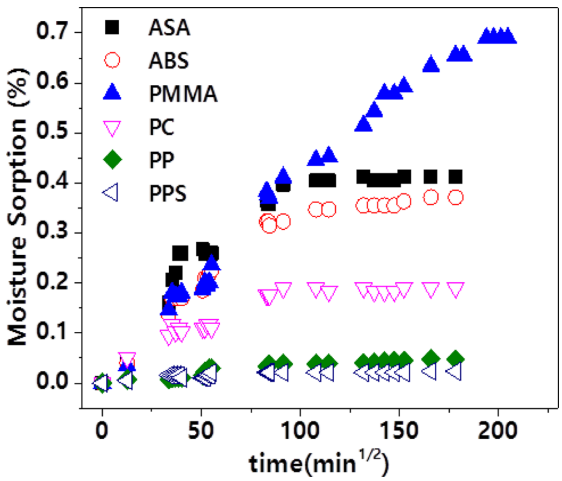

Figure 1. Moisture sorption (M_t) at various polymer materials plotted as a function of $t^{1/2}$.

적을 통한 확산 물질의 이동률이 단면의 수직으로 측정된 농도 기울기에 비례한다는 가설에 근거한다.[10] Crank와 Park[11]은 비정상 상태에서 일정한 초기 표면 농도를 갖는 샘플의 양면을 통해 확산이 발생하는 평면 시트에 대한 장기 흡수율을 예측하기 위한 식 (3)을 제안했다.

$$\frac{M_t}{M_{Max}} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(\frac{-D\pi^2(2n+1)^2}{l^2}t\right) \quad (3)$$

여기서, M_t는 시간 t(min)에서의 흡수량(%), M_{Max}는 최대 흡수량(%), D는 확산계수($m^2 \cdot min^{-1}$), l은 샘플의 두께(m)를 나타낸다.

이 모델을 기반으로 흡수율은 확산 계수, 샘플 두께 및 포화 상태의 흡수율에 따라 달라진다. 식 (3)은 $M_t/M_{Max} \cong 0.5$ 수준의 초기 단계에서는 식 (4)와 같이 단순화될 수 있으며, 이때 무게 변화와 시간의 제곱근간에 선형적 관계를 보인다.[10-12]

$$\frac{M_t}{M_{Max}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{D\times t}{l^2}\right)^{1/2} \quad (4)$$

이 관계에서 얻어지는 기울기로부터 확산계수를 얻을 수 있다.

식 (3)을 사용하여 curve fitting(근사) 방법을 통해 확산계수를 결정하였는데, 본 근사 방법을 도시화해서 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이, 각 고분자마다 확산지배방정식을 따르는 흡습 거동을 보여주고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 초기 60% 범위 하에서 식 (4)를 사용하여 curve fitting 방법을 통해 얻어진 기울기(adj. R^2은 0.88~0.99 수준)로부터 확산계수를 결정하였는데, 이는 Figure 2에서 근사 방법을 통해 도출된 확산계수와 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 이를 Table 2에 정리하였다.

수분 흡습에서의 치수 변화. Figure 3은 수분 흡습에 따른 각 고분자 소재의 치수 변화율을 나타낸다. 치수 변화율은 초기 샘플의 치수와 수분을 최대로 흡습한 상태에서의 샘플의

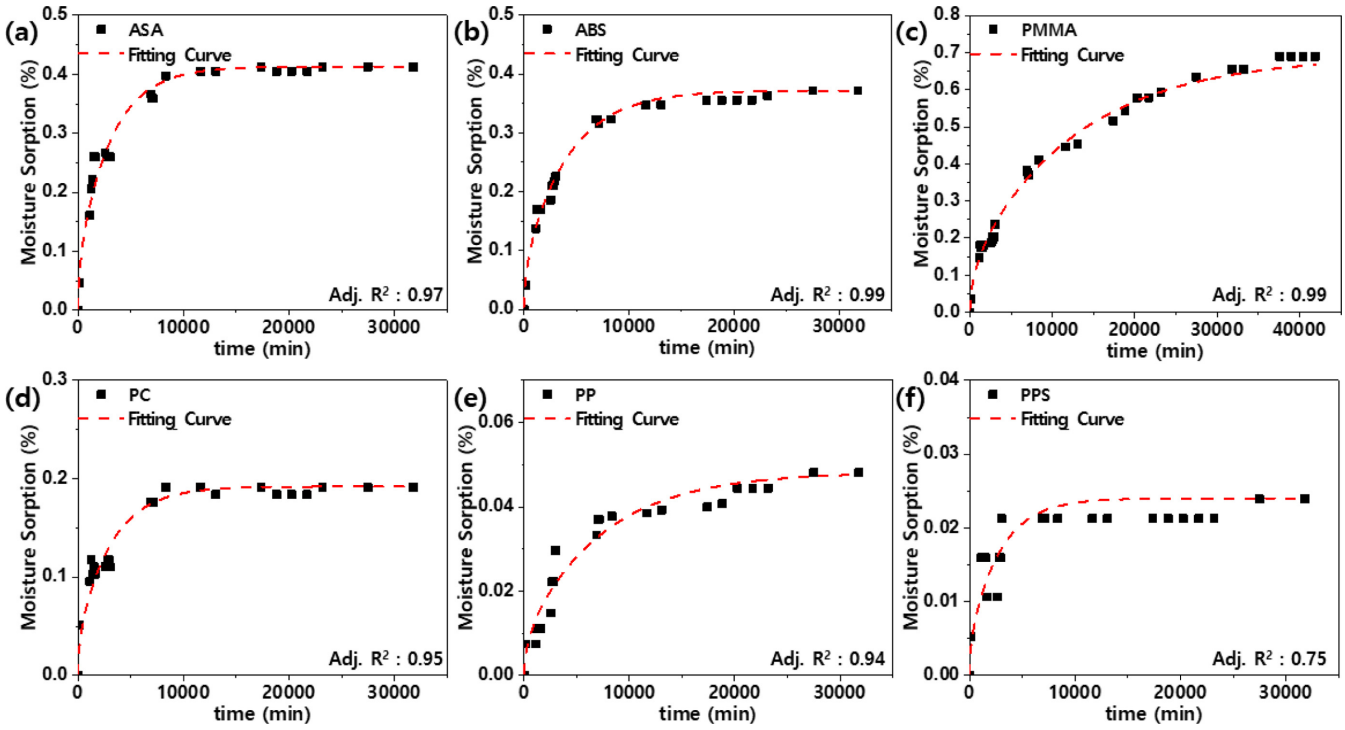

Figure 2. Moisture sorption (M_t) at various polymer materials plotted as a function of t.

Table 2. Comparison of the Diffusion Coefficients of Different Materials according to Equation (3) and (4)

Sample	D ($m^2 \cdot min^{-1}$)	
	Eq.(3)	Eq.(4)
ASA	2.94×10^{-10}	2.92×10^{-10}
ABS	2.18×10^{-10}	2.17×10^{-10}
PMMA	6.99×10^{-11}	6.99×10^{-11}
PC	2.91×10^{-10}	2.92×10^{-10}
PP	1.22×10^{-10}	1.13×10^{-10}
PPS	3.19×10^{-10}	3.05×10^{-10}

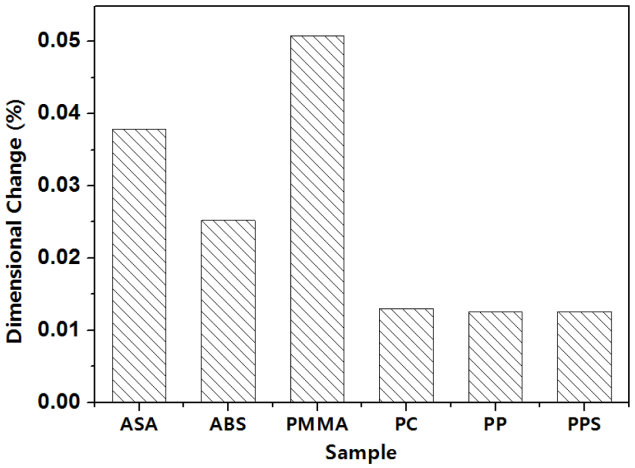

Figure 3. Dimensional change of different materials after moisture sorption.

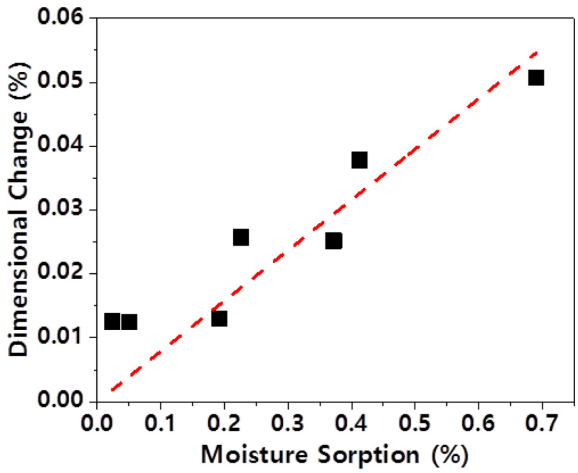

Figure 4. Dependence of dimensional change on moisture sorption.

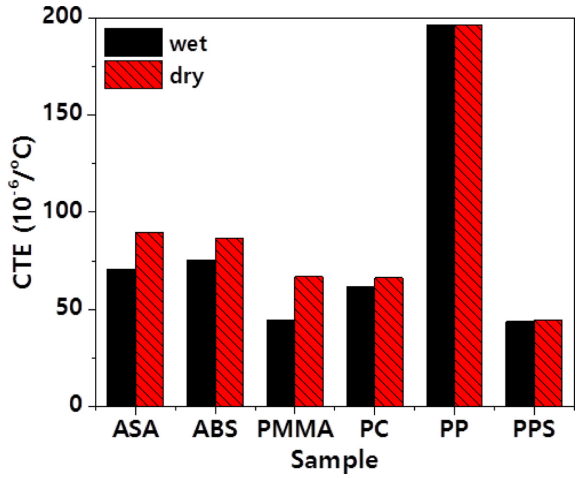

Figure 5. Coefficient of thermal expansion (CTE) of different materials under dry and wet conditions.

치수를 측정하여 계산하였다. 수분 흡습 거동을 분석하기 위해 무게 측정을 진행함과 동시에 샘플의 치수 변화율을 측정하였으나, 치수 변화가 미세하기 때문에 측정 오차의 범위 안에서 변화하였다. 이로 인해 흡습 시간별 치수 변화를 측정하는 것은 데이터의 신뢰성을 확보하기 어려워 본 연구 결과에는 논의하지 않았다. Figure 3에서 보는 바와 같이 각 소재별 치수 변화율이 다르게 나타났으며, 매우 낮은 변화율을 보인 것을 확인하였다.

각 소재의 수분 흡습량과 상관관계를 알아보기 위해 Figure 4와 같이 수분 흡습량 대비 치수 변화율을 도식화하였다. 고분자가 수분을 흡수하는 경우 여러 가지 복잡한 물리적 변화를 동반하는 것으로 알려져 있다. 즉, 고분자 사슬과 물 분자의 미세한 물리적 상호 작용에 의하여 거시적으로 관찰되는 팽윤 현상과 이완 현상 등이 대표적인 것이다. 또한 수분 흡습은 고분자 소재의 치수 변화에 직접적인 영향을 미치는 요소 중 하나인 것으로 보고된 바 있다.[9] Figure 4에서 보는 바와 같이 수분 흡습률과 치수 변화율이 선형적으로 비례관계에 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 소재의 수분 흡습률이 감소함으로써 소재의 치수 안정성을 향상시킬 수 있는 것으로 판단할 수 있다.

Figure 5는 수분 흡습에 따른 고분자 소재의 열팽창계수의 변화를 보여준다. Figure 5에서 보는 바와 같이, 일반적으로 수분 흡습된 상태의 열팽창계수가 건조된 상태의 열팽창계수 값보다 낮은 것으로 나타났다. 이는 수분 흡습으로 인해 고분자 소재가 초기부터 팽창된 상태를 유지하고 있기 때문에 온도 상승으로 인한 팽창이 건조된 상태의 소재 팽창 대비 낮은 것으로 판단된다. 이로 인해 흡습률이 낮은 PP와 PPS의 경우, 흡습 유무에 따른 선팽창 계수가 거의 유사한 수준을 보이고 있는 반면, 흡습률이 가장 높은 PMMA의 경우, 흡습 유무에 따른 열팽창계수가 큰 차이(1.5배 수준)를 보이고 있다.

앞서 설명한 바와 같이 자동차용 외장 램프와 같이 밀폐된 부품에 적용되는 고분자 소재의 흡습은 부품의 김서림 문제

나 치수 변화 등 다양한 문제를 야기한다. 고분자 소재의 사출공정을 통해 부품 성형 후 부품 조립까지 일정 시간을 대기 중에 방치하게 된다. 이때 공기 중의 수분을 흡수하게 되면서 치수 변화가 발생하고, 조립 공정 시 단위 부품간 조립 불량으로 이어질 수 있다. 또한 부품 설계상 열팽창계수의 반영치가 흡습으로 인해 차이를 보여 필드 불량으로 이어질 수도 있다. 따라서 적용 소재의 흡습 특성을 충분히 이해하고 부품 설계에 반영할 필요가 있으며, 본 연구 결과는 향후 자동차 외장 램프 부품 설계의 기초 데이터로 활용 가능할 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 자동차 외장 램프를 구성하는 단위 부품에 적용되는 고분자 소재의 흡습 특성 및 치수 변화를 살펴보았다.

수분 흡습률은 각 소재의 친수성 및 결정성에 따라 다양한 거동을 보였으며, 본 연구에서는 소수성의 결정성 고분자(PP 및 PPS)가 매우 낮은 흡습률을 보였다. 시간에 따른 초기 수분 흡습 경향은 시간의 제곱근에 대해 선형적으로 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 확산 지배 방정식에 따라 흡습 거동을 보인 것을 확인하였다. 또한 수분 흡습에 따른 치수 변화를 측정한 결과 수분 흡습량이 증가할수록 치수 변화가 큰 것을 확인할 수 있었다. 수분 흡습으로 소재의 팽창은 온도 상승에 따른 열팽창계수에도 영향을 미쳐 건조 조건에서의 열팽창계수는 흡습 조건에서의 선팽창계수보다 1.5배 높은 경향을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 산업부에서 지원하는 2014년도 소재부품기술개발사업 내 전략적핵심소재기술개발 사업(과제번호: 10050481)의 연구 수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. *Dictionary Automotive Engineering*, The Korea Society of Automotive Engineers, Seoul, 2005.
2. C. W. Lee, B. K. Choi, O. Kim, and Y. W. Kim, *KSAE Spring Conference Proceedings*, 1002-1005 (2014).
3. E. Drapala, *SAE International*, 2010-01-1326 (2010).
4. R. Singh, R. Kuzhikkali, N. Shet, S. Natarajan, G. Kizhedath, and M. Arumugam, *SAE International*, 2016-01-0216 (2016).
5. J. W. Bielecki, M. Chang, and T. Poorman, *SAE International*, 2004-01-0663 (2004).
6. P.-C. Lee, J. U. Ha, B.-R. Kim, Y. K. Ko, H. U. Lee, S. K. Jeoung, Y.-S. Hwang, J. U. Jung, and Y. Y. Kim, *Trans. KSAE*, **26**, 113, (2018).
7. W. Kang, S. E. Yoo, and S. K. Jeoung, *Auto J.*, **31**, 14 (2009).
8. M. Stamm and B. Carlowitz, “Plastics, Properties and Testing”, in *Ullmann's Polymers and Plastics*, B. Elvers, Editor, Wiley-VCH, Germany, 2016.
9. D.-W. Suh, M.-K. Ku, J.-D. Nam, H. Choi, K.-M. Chung, and K. Ahn, *Polym. Korea*, **21**, 1029 (1997).
10. S. Tamraker and R. A. Lopez-Anido, *Const. Build. Mat.*, **25**, 3977 (2011).
11. J. Crank and G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press Inc., London, 1968.
12. H. Mrad, S. Alix, S. Migneault, A. Koubaa, and P. Perré, *Measurement*, **115**, 197 (2018).
13. D. P. N. Vlasveld, J. Groenewold, H. E. N. Bersee, and S. J. Picken, *Polymer*, **46**, 12567 (2005).