

論文

카본블랙을 충전한 EPDM 고무호스의 가교밀도 측정과 열가속 및 산소 노화거동

곽승범*, 최낙삼^{***}, 김진국^{***}

Cross-Link Density Measurement and Thermal Oxidative Degradation Analysis of a Carbon Black Compounded EPDM Rubber Hose

Seung-Bum Kwak^{*}, Nak-Sam Choi^{***}, Jin-Kuk Kim^{***}

ABSTRACT

In this study, for a radiator hose made of carbon black filled EPDM(ethylene-propylene diene monomer) rubber, a measuring method of crosslink density was established to analyze the aging behaviors under thermo-oxidative stresses. At 125℃, the crosslink density of the rubber specimens decreased slightly in the initial stage, but increased with increasing the aging time. Such variation in crosslink density was similar to that of tensile strength. This might be due to the formation of sulphoxide crosslinks as well as to additional crosslinks made by the reaction of unvalcunized sulfurs. A high temperature aging of rubber specimens at 180℃ caused a slight increase in crosslink density while it did a large decrease in tensile strength and elongation. With aging at high temperature, the formation of carbonyl groups in EPDM molecule chain and formation of sulphoxide crosslink, rather than the crosslink density variation itself, had a large influence on such changes in mechanical property.

초 록

본 연구에서는 카본블랙이 충전된 ethylene-propylene diene monomer(EPDM) 고무에 대한 가교밀도 측정법을 확립하고 EPDM 고무호스에 대해 열가속 및 산소스트레스를 가하여 가교밀도 변화를 측정하였다. 노화 초반에는 산화황가교의 형성으로 고무의 가교밀도측정값이 약간 저하하였다가 노화시간이 지남에 따라 일부 미반응 황 분자들의 가황반응으로 추가적인 가교 결합을 형성하면서 가교밀도측정값은 점차 증가하였다. 이들 가교밀도 변화거동은 인장강도의 거동과 유사하였다. 180℃의 고온노화에서는 노화시간이 길어짐에 따라 노화에 따른 가교밀도의 증가폭은 그다지 크지 않았으나, 인장강도와 신장률은 크게 저하하였다. 즉, 온도가 높을 수록 EPDM 고무의 가교밀도의 변동보다는 EPDM 고분자사슬에서의 산화물(carbonyl groups) 형성과, 가교점의 산화황 생성으로 기계적 물성의 열화가 일어난 것이다.

Key Words : 가교밀도 측정 (cross-link density measurement), 열가속 산소노화 (thermal oxidative aging), 고무호스 (rubber hose), EPDM(ethylene-propylene diene monomer), 기계적 물성(Mechanical property)

1. 서 론

자동차용 냉각기 고무호스는 엔진과 라디에이터를 연결하

여 엔진 및 엔진오일을 냉각시켜 주는 냉각수의 이송경로로 사용되고 있다. 자동차용 냉각기 고무호스는 일정한 압력이 유지되며, 높은 열을 받기 때문에 내층과 외층 모두 내오존성

* 한양대학교 기계공학과

*** 한양대학교 기계정보경영공학부(E-mail:mschoi@hanyang.ac.kr)

*** 국립경상대학교 고분자공학과

과 내열성, 내후성이 우수한 EPDM(ethylene-propylene diene monomer)고무재질을 사용하고 있다. EPDM은 무정형의 고분자로 이루어져 있으며 불포화도가 낮아 화학적 안정성이 좋으며 산화나 오존에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정한 절연특성을 나타내며 비극성구조로서 낮은 유전 손실값을 갖는다. 고분자 조성 내에 결정성을 보이는 에틸렌함량이 많을수록 높은 그린강도(green strength)를 보이며 더 많은 카본블랙 충전물과 가소제를 부가할 수 있으므로 사출성이 우수해지는 장점을 갖지만 경도의 증가, 압축영구변형의 저하, 탄성회복율의 저하 및 저온특성이 떨어진다는 단점을 갖게 된다 [1-6].

본 저자는 자동차용 냉각기 고무호스 재질에 대해 시험편 수준에서 열화거동과 관련한 연구로서 내구성이 강화된 고무 재료와 그렇지 않은 기존 고무재료에 대한 정밀 노화분석을 실시하고 고무호스에 작용하는 각종 스트레스에 따른 물성변화를 연구하여 열가속노화, 산소노화, 냉각수(cooling water)노화, 전기화학적 노화 (electro-chemical degradation, ECD)의 특성을 평가하였다[7]. 또한 이러한 스트레스들 중에서 고장에 영향을 컸던 열가속 및 산소노화 스트레스와 전기화학적 스트레스에 대해 표피층의 열화거동을 마이크로경도분석, IRHD(International Rubber Hardness Degrees)경도분석, 화학구조 분석을 통해 미시적으로 비파괴 평가하고, 이들 결과를 거시적인 인장강도 및 신장률 데이터와 비교하여 냉각기 고무호스의 내구성평가를 위한 고장분석기술을 제시하였다[8,9].

본 연구에서는 카본블랙이 충전된 EPDM 고무호스에 대해 가교밀도 측정법을 확립하고 선행연구[7-9]에서 시행한 열가속 및 산소노화 스트레스를 고무호스 부품자체에 가한 후 노화온도 및 시간에 따른 가교밀도를 측정하여 가교밀도가 고무호스의 물성적 열화거동에 미치는 효과를 구하고자 한다.

2. 가교밀도 측정법

고무의 가교구조는 화학적 구조와 물리적 구조로 나누어진 다. 물리적인 구조는 가교점의 화학적 구조를 제외한 구조로서 가교의 관능기수, 네트워크 사슬의 분자량, 분자사슬의 얽힘 등을 말한다. 화학적인 구조는 분자간의 가교결합인 polysulfide 가교결합, disulfide 가교결합, monosulfide 가교결합이다[10].

가교구조의 물리적인 분석 방법[11,12]은 인장, 압축시험에 의해 응력-변형과 관계된 데이터를 얻고 이들을 이론식에 적용하여 네트워크사슬의 농도나 가교밀도를 구하는 것이다. 여기서 응력-변형 관계는 응력-신장관계인 Mooney-Rivlin 식 [13]을 이용하거나 평형압축탄성율을 이용하는 것이다.

가교구조의 화학적인 분석방법에는 특정한 시약을 사용하여 가황고무를 처리하면 특정한 가교결합만을 선택적으로 절단할 수 있는 반응을 이용한 것이다. 고무의 가교도는 재료의

팽윤(swelling) 정도를 측정하여 결정한다. 가교된 고무는 때로는 겔화점(gelation point) 위에서 용매를 흡수하여 팽윤되지 않는다. 팽윤 현상은 팽윤하려는 힘과 수축하려는 힘이 평형이 될 때까지 일어난다. 카본블랙이 미충전된 고무의 경우 가교도 계산 시 Flory-Rehner 식 (1)[13-15]이 사용된다.

$$N_c = -\frac{1}{2} \frac{\ln(1 - V_R) + V_R + x V_R^2}{V_s(V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (1)$$

여기서,

N_c : 고무시험편의 단위체적당 가교밀도(crosslink수/cm³)

$x = 0.5$ (고분자-용매 상호작용계수로서 무차원임)

$$V_s = \frac{MW_{solvent}}{\rho_s \times N_A} \quad (2)$$

: 용매 1mole의 부피(m³/mole)

MW_{solvent} : solvent의 몰당 분자량 (=92.14(g/mole))

ρ_s : Toluene 용매 밀도 (=0.872g/cm³)

N_A : 아보가드로 수 (=6.023×10²³ molecules/mole)

$$V_R = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (3)$$

: 팽윤시료층의 고무성분의 부피분율

V_p : 건조후 시험편의 부피

= $\frac{\text{건조후 시험편의 질량}}{\text{시험편의 밀도}}$

V_s : 용매의 부피

= $\frac{\text{건조 전 시험편의 무게} - \text{건조 후 시험편의 무게}}{\text{용매의 밀도}}$

한편, 카본블랙 같은 충전제를 포함한 가황고무에서는 Flory-Rehner식에서 사용되는 V_R 은 Kraus식 (4)에 의하여 보정된다.

$$\frac{V_R}{V_{r,f}} = 1 - \{3C [1 - V_R^{1/3}] + V_R - 1\} \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (4)$$

여기서 $V_{r,f}$ 는 팽윤 후 충전제를 제외한 고무의 부피분율, ϕ 는 팽윤전의 충전고무에서 충전제의 부피분율, C 는 충전제와 고무간의 상호계수(filler-rubber interaction parameter, ≈0.5)[16] 이다.

이때 ϕ 와 $V_{r,f}$ 는 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$\phi = \frac{V_c}{V'} \quad (5)$$

$$V_{r,f} = \frac{V' - V_c}{V'} \quad (6)$$

여기서

V_c : 카본블랙의 부피

V : 팽윤전 고무시험편의 부피

V' : 팽윤후 건조시킨 고무시험편의 부피

화학적 분석방법으로 고무의 가교밀도를 구할 때 용매에 특정한 시약을 혼합하면 특정한 가교결합 즉 polysulfide 가교결합, disulfide 가교결합, monosulfide 가교결합 등을 선택적으로 절단할 수 있다. EPDM고무의 경우 Toluene 용매에 $LiAlH_4$ 시약을 혼합하면 monosulfide 가교밀도를 측정할 수 있다. 본 연구에서는 Toluene 용매만을 사용하여 EPDM고무의 전체가교밀도를 측정하였다.

3. 실험 방법

3.1 시험편의 선정 및 제작

평화산업(주)이 제작한 Fig. 1(a)와 같은 자동차용 냉각기 고무호스 부품(외경 31mm, 내경 23mm, 두께 4mm)을 연구대상으로 선정하였다. 카본블랙의 충전량은 120phr (part per one hundred rubber)로 고무호스 부품의 약 41wt%에 해당했다. 호스 부품으로부터 가로 100mm, 세로 10mm의 시험편을 Fig. 1(b)와 같이 절취하였다. 고무호스 내부에는 강화용 섬유 패브릭이 함유되어 있는데 이것을 기준으로 내층고무부와 외층고무부로 구분된다. 고무부의 기계적 성질인 탄성계수 (Young's-modulus), 인장강도 및 신장률을 측정하기 위해서 호스부품을 내층고무부와 외층고무부로 절단하여 분리하고, 내층고무부로부터 dog-bone형 시험편(Fig. 1(c))을 제작하였다.

3.2 열가속 및 산소노화시험

열가속 및 산소노화 시험은 호스 부품을 오븐내에서 시험편의 전체 체적이 오븐의 10%를 넘지 않도록 하여 3~10회/시간의 공기치환율, 0.5m/sec의 공기순환속도로 순환시키면서 일정한 시험온도(125℃, 180℃)에서 48hr(2일), 96hr(4일), 168hr(7일)동안 유지시켰다. 시험온도 125℃는 냉각기 고무호스 신뢰성평가기준인 RS M 0004[3]의 기준에 따라 선정하였으며, 180℃는 EPDM 고무의 사용 허용온도인 140℃[17] 이상의 온도에서 발생하는 급속한 열분해 노화에 따른 결과를 알아보기 위해 선정하였다.

3.3 가교밀도 측정실험

노화전과 노화후의 시험편에 대하여 2장에서 서술한 팽윤실험을 통한 화학적 방법으로 가교밀도를 측정 하였다. 시험편은 내층고무의 표피층을 가로-세로 5mm, 두께 0.2~0.5mm로 절취(Fig. 2)하여 acetone을 이용하여 표면의 이물질을 제거한 후 60℃ 진공오븐에서 3시간동안 건조시켜 용매를 완전히 제거한 시험편의 무게와

밀도를 우선 측정했다. 그 후 이 시험편을 toluene이 들어있는 바이엘병에 넣고 10분간 질소가스로 정화(purge) (Fig. 3(a)) 시킨 후 상온에서 24시간 동안 팽윤(swelling, Fig. 3(b)) 시켜 팽윤된 시험편의 무게를 측정했다. 이 시험편을 60℃ 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켜 용매를 완전히 제거한 후에 무게와 밀도를 다시 측정했다. 본 연구에 사용된 시험편은 충전제로 카본블랙이 포함되어 있기 때문에 카본블랙 충전량을 보정한 Kraus 식(4)에서 V_R 을 구하고 Flory-Rehner 식(1)에 대입하여 가교밀도를 구했다.

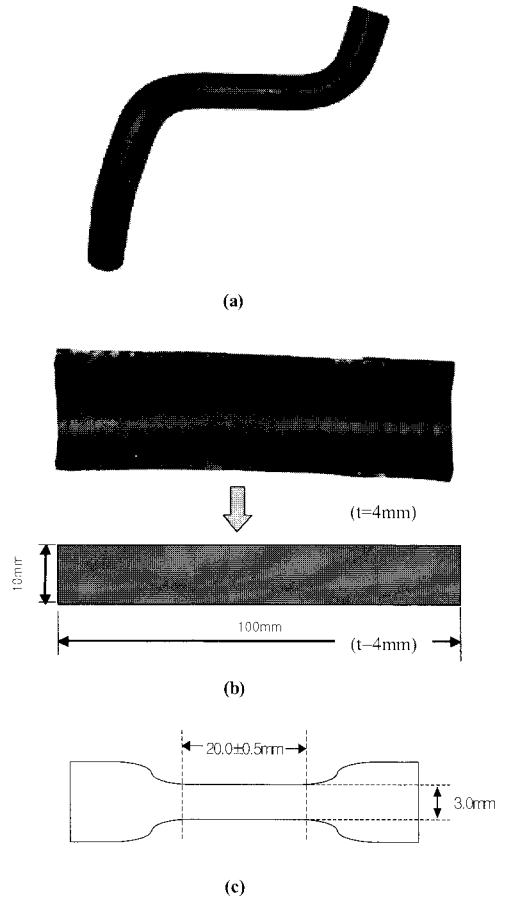


Fig. 1 Photographs of (a) an automotive coolant rubber hose and (b) its sectioned piece and (c) dog-bone specimen.

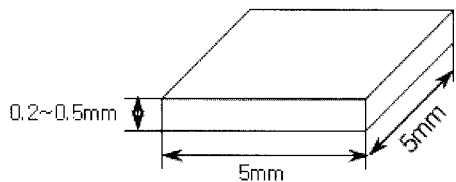


Fig. 2 Specimen for cross-link density measurement.

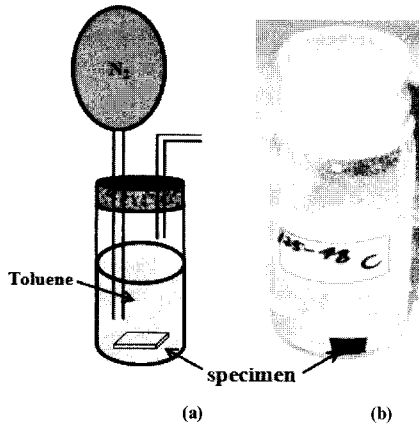


Fig. 3 (a) N₂ purging, (b) specimen swelling in toluene

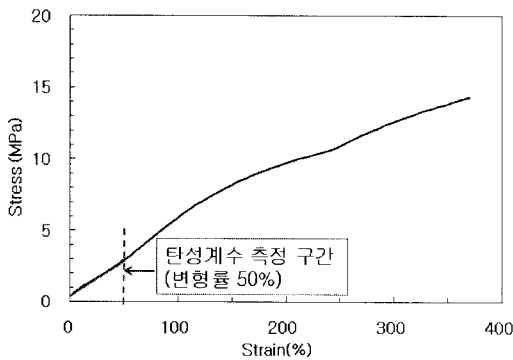


Fig. 4 Stress-Strain curve of coolant rubber hose before thermal oxidative aging.

Flory-Rehner 식(1)에 적용되는 파라미터는 식(2)와 (3)에 의해서 계산되며, x 는 고분자-용매 상호작용계수로 핸드북을 통해 구한 값을 사용한다. 식 (3)의 V_R 은 실험에 의해 구한 값을 적용하여 계산하는데 시편의 밀도, 팽윤직후의 무게, 건조 후 시편의 무게를 측정하여 계산하였다. Kraus 식(4)에 적용된 파라미터 ϕ , V_{fR} 는 식(5)와 (6)을 이용해 계산된다. 이때 시편의 부피는 측정된 무게와 밀도를 이용하여 계산하였으며, 카본블랙의 무게는 시편에서 직접 측정할 수 없기 때문에 고무호스 부품에 첨가된 카본블랙의 함량을 기준으로 계산하였다. 식 (5)와 (6)을 통해 구한 ϕ , V_{fR} 를 식 (4)에 대입하여 V_R 을 구하게 되는데 간단하게 계산할 수 없기 때문에 엑셀에서 수식기능을 사용하여 계산하였다.

3.4 고무의 물성 측정

고무호스 시편에 대해 RS M0004[3]에서 규정하는 물성을 검토하기 위해 탄성계수, 인장강도, 신장률, 무게, IRHD (International Rubber Hardness Degrees) 경도를 측정했다. 인장시험에서는 고무호스에서 분리된 내층고무를 사용하여 RS M 0004[3]의 인장강

도 및 신장률 측정 방법에 따라 두께 2.0±0.2mm, 게이지 길이 20.0mm의 dog-bone형 시편(Fig. 1(c))을 만들어, 만능인장시험기 (Instron 5567)를 이용하여 500mm/min의 변위속도로 응력-변형률곡선을 측정하였으며, 시편은 시험조건 당 5개를 사용하였다. 탄성계수, 인장강도와 신장률은 각각 변형률 50%에서의 응력기울기, 최대응력값과 파단시의 변형률로 측정하였다(Fig. 4 참조).

또한, 고무호스의 표피노화층을 두께방향으로 관찰하기 위해 작두식 절단기를 이용하여 소형시편을 절취하고 마이크로경도를 측정하였다. 마이크로경도분석계(MD-1, capa)는 측정부의 선단에 직경160 μ m의 미소 인텐터 붐을 장착하고 시편 표면에서 미소한 부위의 경도를 일정위치만큼 이동하면서 측정할 수 있다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 가교밀도 변화

가교밀도를 구하는 Flory-Rehner식(1)에는 첨가제나 카본블랙 같은 이물질이 고무에 충전되어 있을 경우 팽윤시의 고무 부피분율 V_R 에 미치는 항목이 없어, 용매에 의해 팽윤되지 않는 충전물이 들어있을 경우 V_R 의 과소평가가 생길 것이다. Kraus식 (4)에서는 충전제로 사용된 카본블랙의 부피분율을 고려하고 있으며 이렇게 구한 고무부피분율 V_R 을 Flory-Rehner 식에 대입하여 고무영역만의 가교밀도를 구하게 된다.

Fig. 5 (a)와 (b)는 카본블랙 부피분율의 영향을 고려한 Kraus식을 이용해 구한 팽윤시료중의 고무성분 부피분율(V_R)과, 카본블랙 부피분율을 반영하지 않은 식 (3)을 이용해 구한 V_R 을 각각 나타낸 것이다. Fig. 5(a)의 경우 전체적으로 노화 전과 유사한 수준의 값을 나타내고 있지만 열가속 및 산소노화에 의해 시간경과에 따라 V_R 이 감소했다가 다시 증가하는 거동을 보였다. 반면에 카본블랙을 고려하지 않은 경우(Fig. 5(b))에는 노화에 따라 V_R 값이 전체적으로 크게 과소 측정되었고 노화시간에 따른 변동폭이 매우 커졌음을 알 수 있다.

Fig. 6은 카본블랙의 부피분율을 반영한 Kraus식으로 열가속 및 산소노화에 따른 가교밀도 변화를 구한 것이다. 노화 초기에 가교밀도가 낮아졌다가 다시 증가하여 168hr노화에서는 125 $^{\circ}$ C의 경우 노화전과 거의 같은 값을 보이고있으며 180 $^{\circ}$ C의 경우 노화전에 비해 가교밀도 값이 오히려 증가하였다. 이는 전체적으로 Fig. 5(a)의 V_R 거동과 흡사했다. 노화 초기의 48hr 경과시에 가교밀도 값이 낮아진 것은일부의 황가교점에서 산화황 반응이 일어나 안정한 화학구조로 바뀌는 부분에서 틀루엔 팽윤용매 성분으로 인한 가교점 절단이 일부 안되어 가교밀도가 외견상 낮아진 것으로 추정되며, 노화 시간이 증가하면서 가교밀도 값이 서서히 증가하는 것은 지속적인 가열에 의해 가황 고무중의 일부 미반응 황 분자들이 가황반응을 일으켜 추가적인 가교 결합을 형성하였기 때문으로 추측된다.

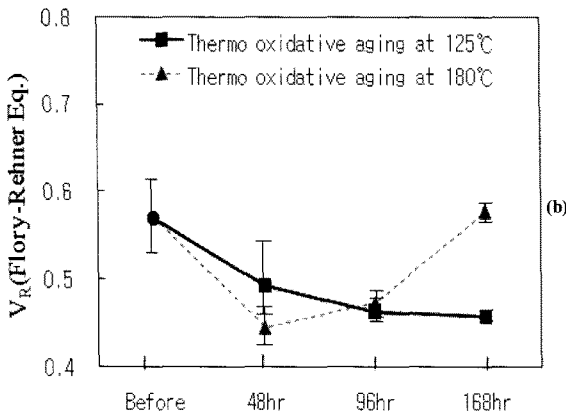
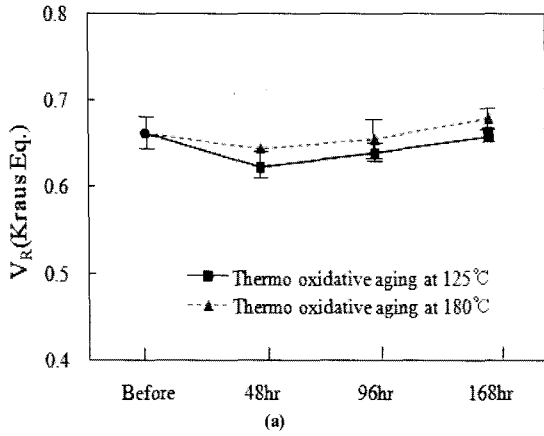


Fig. 5 VR measured from Kraus (a) and Flory-Rehner (b) equation.

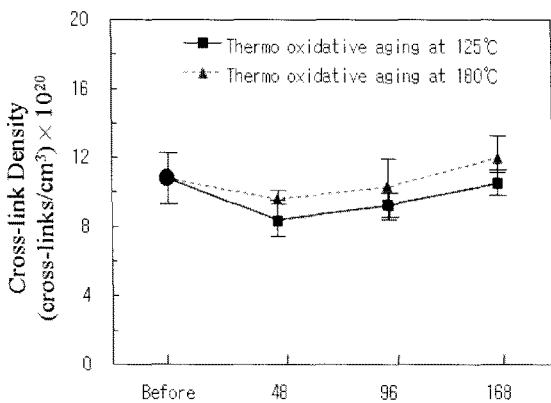


Fig. 6 Cross-link density of coolant rubber hose measured by Kraus Equation before and after thermal oxidative aging.

Fig. 7은 카본블랙의 부피분율을 고려하지 않은 Flory-Rehner 식으로 가교밀도를 구한 것이다. 가교밀도 값이 카본블랙의 영향을 고려했을 때에 비해 약 36% 수준으로 낮게 측정되었

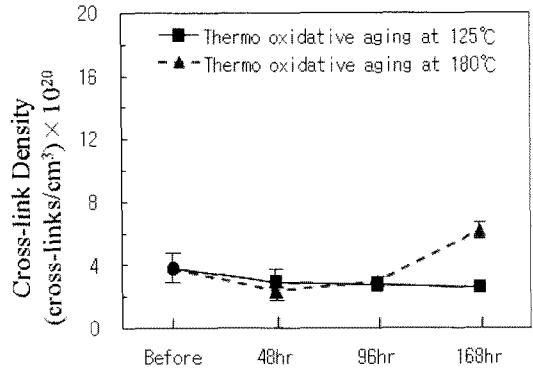


Fig. 7 Cross-link density of coolant rubber hose measured by Flory-Rehner Equation before and after thermal oxidative aging.

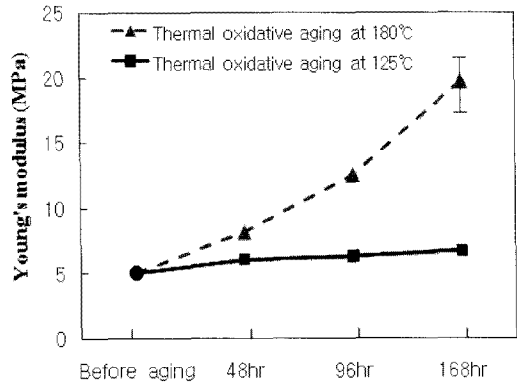


Fig. 8 Young's-modulus of coolant rubber hose before and after thermal oxidative aging.

으며 125°C의 경우 노화 시간에 따라 가교밀도값이 점점 낮아지는데 반해 180°C의 경우 노화시간에 따라 오히려 크게 증가하는 결과를 보이고 있다. 이들 데이터의 특징적 거동은 Fig. 6과 상당히 달라서, 카본블랙과 같은 충전물이 고무에 함유될 경우 반드시 식(4), (5), (6)의 Kraus 식을 사용해서 가교밀도를 측정해야 함을 가리켜 준다.

4.2 탄성계수, 인장강도 및 신장률 변화

Fig. 8은 열가속 및 산소노화 시험에 따른 탄성계수의 변화를 나타낸 것이다. 탄성계수의 측정은 변형률 50%에서의 응력기울기로 측정하였으며, 180°C의 경우 168hr의 노화에서는 파괴신장률이 17%정도로 급격히 저하되었기 때문에 파괴신장률 근처에서의 응력기울기로 측정된 값을 50%에서의 탄성계수로 나타내었다. 5개의 시편에서 구한 탄성계수 측정데이터의 편차는 그림에서 데이터 표시점의 크기 이내에 있었다. 그러나 180°C에서 168hr동안 노화시킨 시편의 경우 편차가 Fig. 8과 같이 크게 나타났다.

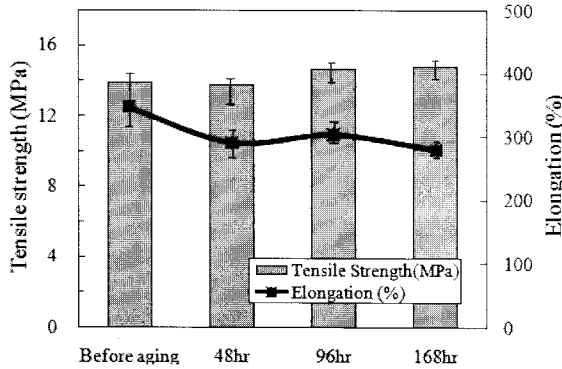


Fig. 9 Tensile strength and elongation of coolant rubber hose before and after thermal oxidative aging at 125°C.

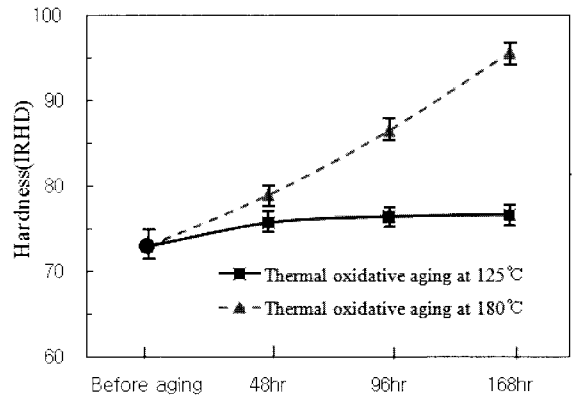


Fig. 11 IRHD hardness of coolant rubber hose before and after thermal oxidative aging.

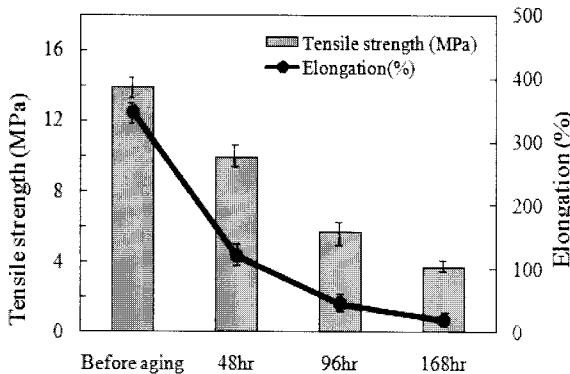


Fig. 10 Tensile strength and elongation of coolant rubber hose before and after thermal oxidative aging at 180°C.

125°C에서의 탄성계수의 변화거동을 살펴보면 노화시간에 따라 서서히 증가하여 168hr 노화시험 후에는 약 32.5%까지 증가하였다. 180°C 노화시험에서 탄성계수는 노화시간에 따라 지수함수적으로 급격히 증가하여 168hr 노화시험 후에는 약 289%까지 증가하였다. 이와 같이 탄성계수의 급격한 증가는 Fig. 6의 가교밀도 변동 거동과 직접적인 상관성을 보이지 않았다.

Fig. 9는 125°C에서 열가속 및 산소노화 시험에 따른 시편의 인장강도 및 신장률 측정결과이다. 인장강도는 약간의 증가 거동을 보였으며 이는 가교밀도의 변화거동에 흡사했다. 반면에 신장률은 168hr 노화에서 -19.2% 만큼 낮아져 가교밀도변화와 거의 무관했다. Fig. 10은 180°C에서의 가속노화시험 결과로 인장강도와 신장률이 급격하게 낮아졌다. 인장강도의 경우 168hr 노화에서 -73.4%, 신장률은 48hr 노화에서 -65.3%, 168hr 노화에서 -95%까지 급격한 저하를 보여 고온 산소노화를 받은 EPDM 고무의 취약성을 잘 보여주고 있다. 이와 같이 180°C에서 인장강도와 신장률이 급격히 낮아진 이유는 EPDM고무의 최고사용 허용온도(140°C)이상의 고온 산소

노화로 인해 급속한 열분해를 받아 고무재질이 경화됨과 동시에 탄성력이 크게 없어졌기 때문으로 사료된다.

즉 노화시간에 따른 인장강도와 신장율의 변동과 가교밀도의 변동거동은 125°C 노화에서의 인장강도 변화거동을 제외하고 별로 유사하지 않았다. 열가속 및 산소 노화는 Fig. 5처럼 가교밀도를 변화시키지만 기계적 성질의 변화를 유발하는 다른 내부구조적 노화 인자가 있음을 시사한다.

4.3 경도 변화

Fig. 11은 열가속 및 산소노화 시험 전-후의 IRHD 표면경도를 나타낸 것이다. 125°C의 경우 표면경도는 노화초기에 약 3.7%정도 증가하였으며 노화시간에 따라 약간씩 증가하고 있다. 168hr동안 노화시켰을 경우 경도값이 76.6 IRHD로 노화 후 75 IRHD [2,3] 이내일 것을 요구하는 신뢰성 허용치를 약간 벗어났다. 180°C의 경우 노화초기부터 급격한 증가를 보이며 168hr에서 약 31%만큼 증가하였다.

탄성계수(Fig. 8)와 표면경도(Fig. 11)의 변화거동을 비교해보면 매우 유사한 거동으로 나타났다. 이러한 유사성을 이용하여 표면경도로부터 탄성계수의 변화거동을 예상할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 12와 13은 열가속 및 산소노화 전 후의 고무호스 시편 표면으로부터 내부에 이르기까지 깊이에 따른 마이크로경도 분포 변화를 나타낸 것이다. 마이크로경도는 두께 약 4mm의 고무호스의 단면을 정밀하게 절단하여 내층고무의 표면에서 외층고무의 표면까지 측정된 것이다. 그림의 좌측에서 약 2.8mm까지는 내층고무 영역에 해당하고 그 오른쪽 부분이 외층고무 영역에 해당한다. 125°C의 경우(Fig. 12) 168hr 노화후의 내층고무 경도값이 전체 깊이에 걸쳐 증가하였으며 표피근처가 고무호스 두께의 가운데보다 증가폭이 크게 나타났다. 따라서 열가속 및 산소노화에 의한 노화가 표피근처에서 시작되어 내부까지 깊숙이 진행했음을 알 수 있다.

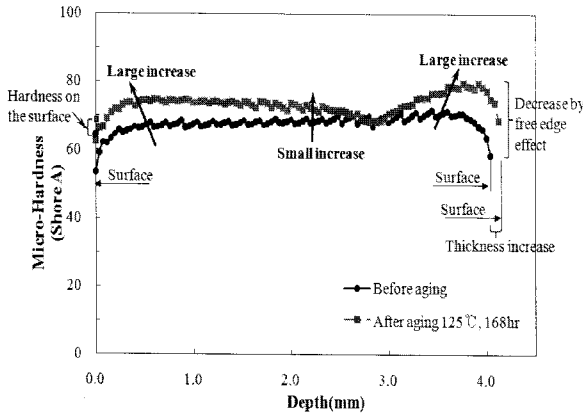


Fig. 12 Micro-hardness distribution along the depth after the thermal oxidative aging at 125°C.

한편, 180°C의 경우 노화표면으로부터 약 1mm이내에서 경도 값이 크게 증가하였으며 중간부근에서의 증가가 비교적 적은 것으로 보아 열가속에 의한 노화가 표피부근에서 매우 크게 집중되었으며, 내부 깊숙이는 표피부근에 비해 별로 진행하지 못했음을 알 수 있다. 표피층과 내부의 경도값이 현저한 차이를 보이고 있기 때문에 노화층의 두께가 표면으로부터 약 1.4mm정도의 표피층임을 확인할 수 있었다. Fig. 12와 Fig. 13에서 좌우 끝단의 미크로 경도값이 낮게 나타난것은 시편의 측부 표면이 자유응력단 이므로 인텐터 봉의 하중에 대한 저항력이 작아져 큰 변형이 용이하였기 때문이다. 이 문제를 보완하기 위해 내층고무 시편의 노화표면에서 수직하게 측정할 경도값을 그래프의 좌측에 나타내었으며, 역시 노화 후에 미크로 경도가 크게 증가했음을 알 수 있다.

5. 고무호스의 열산화 노화메커니즘

Fig. 14는 자동차용 냉각기 고무호스의 열가속 산소노화 전후의 인장강도와 신장률, 가교밀도 변화 결과를 종합하여 냉각기 고무호스의 노화메커니즘을 도식적으로 나타낸 것이다. Fig. 14(a)는 노화전 냉각기 고무호스의 내부구조를 간략하게 나타낸 것으로 가황하기 전의 순수 EPDM고무의 구조식과, 가황처리를 통해 형성된 황에 의한 가교 결합, 카본블랙등의 첨가제를 도식적으로 나타내었다. Palmas 등[18]과 Zhao 등[19]에 의하면 열산화시에 EPDM 고무는 미반응 황분자들이 가교반응으로 전환됨과 함께 산화황(-SO, -SO₂) 가교점(sulphoxide crosslink)이나 황산물질(sulphenic acids)이 생기어 가교밀도의 변화를 가져온다고 하였다. 또한 EPDM 고분자사슬에서는 carbonyl, hydroxyl, ester groups과 같은 산화물이 생성되어 전체적으로 산화층의 강도와 경도를 높인다. 즉, 열가속 및 산소스트레스를 받게 되면 고무 표면부의 분자구조에서 sulphoxide crosslink와 carbonyl groups (C=O, C(O)-O, C-O)이 증가하면서 산화층화층이 형성되고 점차

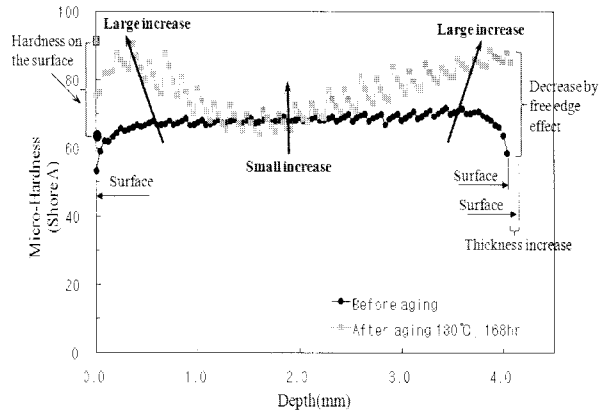
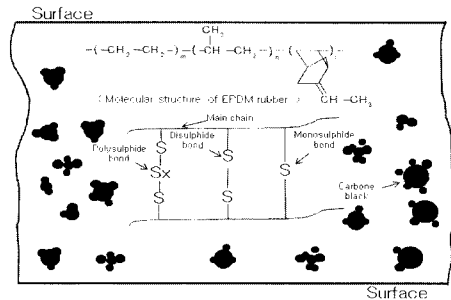
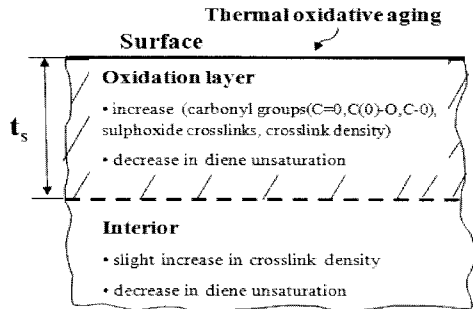


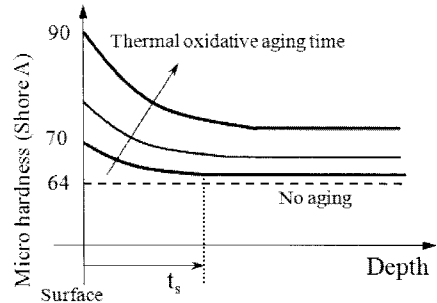
Fig. 13 Micro-hardness distribution along the depth after the thermal oxidative aging at 180°C.



(a) structure of coolant rubber hose



(b) degradation mechanism



(c) hardness change

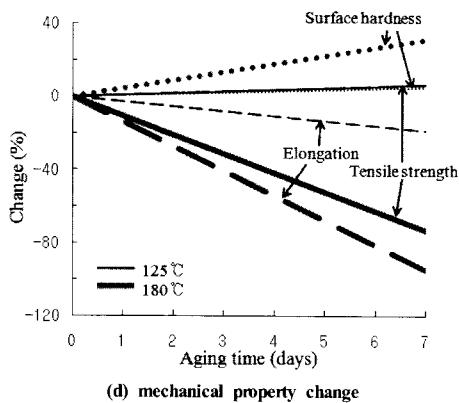


Fig. 14 Schematic degradation mechanism of coolant rubber hose.

내부로 진행된다(Fig. 14(b)). 이러한 산화층의 두께는 노화시간과 온도의 증가에 따라 점차 두꺼워 지면서 표면경도와 인장강도는 증가하는 반면에 파괴신장률은 크게 감소하게 된다. 또한 노화온도의 증가로 산화가 활발히 일어나는 표면부에서 경도는 급격히 증가하는 반면, 산화는 일어나지 않고 미반응 황분자가 추가로 가교점을 형성하는 내부에서 경도는 느린속도로 증가 하게 된다(Fig. 14(c)). 즉, 고무호스가 열가속 및 산소스트레스를 받게 되면 인장강도와 표면경도, 파괴신장률 변화거동은 노화온도와 시간에 따라 Fig. 14(d)와 같이 그 변화형태가 크게 달라졌다.

6. 결론

본 연구에서는 가교밀도 측정법을 이용하여 자동차용 냉각기 고무호스 부품의 노화거동을 해석하였다. 열가속 및 산소노화 시험 후 가교밀도를 측정한 결과 노화 시간 초기에는 가교밀도 측정값이 낮아졌다가 이후에 서서히 증가하여 168hr에서는 노화전과 비슷한 수준으로 나타났다. 노화초기에 가교밀도 측정값이 저하한 것은 산화황 가교점이 톨루엔 팽윤제에 의해 절단되지 않아 외견상의 가교밀도가 적게 나타난 것일 것이다. 노화가 진행되면서 고무중의 일부 미반응 황 분자들이 가황반응을 일으켜 추가적인 가교 결합을 형성하면서 가교밀도가 증가했다. 또한 카본블랙 충전제를 고려한 경우와 그렇지 않은 경우에는 가교밀도 값의 특성적 저동에 차이가 크므로, EPDM 고무부품의 가교밀도 측정시에는 카본블랙의 충전율을 고려해야 함을 알 수 있다.

열가속 및 산소노화를 받았을 때 온도 125°C에서 미반응 황분자들의 가교반응으로 가교밀도와 인장강도는 노화시간에 따라 거의 유사한 변동을 보였지만, 신장률은 감소하는 거동을 보여 가교밀도거동과의 유사성은 거의 찾을 수 없었다. EPDM고무의 사용허용온도보다 큰 180°C의 노화에서는 가교

밀도값은 크게 측정되었고 그 변화거동은 125°C의 경우와 매우 유사하였으나 EPDM고분자 자체의 열분해로 인해 sulphoxide crosslink와 carbonyl groups이 많이 생성되고 노화시간에 따라 인장강도와 신장률의 현저한 저하가 있었으며 특히 표피부에서 급격한 열화를 일으켰다. 이것은 노화에 의한 가교밀도변화, 기계적 성질의 변화를 유발하는 내부구조적 인자가 노화온도영역에 따라 상당히 다르다는 것을 의미한다. 따라서 자동차용 냉각기 고무호스 부품의 산화에 대한 내구성을 향상시키기 위해서는 EPDM 고분자사슬자체의 구조 개선과 함께 고온노화에 따른 신장률의 급격한 저하를 방지할 필요가 있다.

후기

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2008-521-D00003).

참고문헌

- 1) Darie, R.N., Brebu, M., Vasile, C., Kozlowski, M., "On the Compatibility of the IPP/PA6/EPDM Blends with and without Functionalized IPP I. Thermo-oxidative Behaviour," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, 2003, pp. 551-566.
- 2) 자동차용 냉각기호스 해설서 RS M0004, 산업자원부 기술표준원, 2001.
- 3) 자동차용 냉각기호스 신뢰성평가기준 RS M0004, 산업자원부 기술표준원, 2001.
- 4) 이건주, 배현재, 노시태, 김원택, "Silane 가교 EPDM의 역학적 특성에 관한 연구," 한국고분자학회지, 제11권, 제6호, 1987, pp. 547-556.
- 5) Gal, Y.S., "EPDM Rubber and Its Applications," *Polymer Science and Technology*, Vol. 109, No. 3, 1999, pp. 325-333.
- 6) 김진국, 이형규, "실리콘/EPDM 고무 블렌드의 제조와 특성에 관한 연구," 한국고분자학회지, 제25권, 제3호, 2001, pp. 406-413.
- 7) 곽승범, 최낙삼, 강봉성, 신세문, "자동차 냉각기 고무호스용 재질에 대한 신뢰성 평가 및 고장메커니즘규명," 자동차공학회논문집, 제13권, 제5호, 2005, pp. 152-162.
- 8) 곽승범, 최낙삼, 최윤정, 신세문, "자동차 냉각기 호스용 EPDM고무의 노화에 대한 비파괴 특성평가," 한국비파괴검사학회지, 제25권, 제5호, 2005, pp. 368-376.
- 9) 곽승범, 최낙삼, 신세문, 신외기, "자동차용 냉각기 고무호스의 노화거동과 미소경도분석," 대한기계학회논문집 A권,

- 제31권, 제9호, 2007, pp. 915-923
- 10) Porter, R.S., Macknight W.J., Johnson, J.F., "Viscous and Elastic Behavior Attributed to Polymer Entanglements," *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 41, 1968, pp. 1.
 - 11) Cunneen J.I., Russell, R.M., "Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates During Service," *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 43, 1970, pp. 1215.
 - 12) Cunneen, J.I., "Oxidative Aging of Natural Rubber," *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 41, 1968, pp. 182.
 - 13) Gent, A.N., "Engineering with Rubber," *Hanser*, 2001, pp. 13-34.
 - 14) Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry," *Cornell University Press, Ithaca, New York*, 1969, pp. 576-589.
 - 15) Flory, P.J., Rehner, J., "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks," *Chemical Physics*, Vol. 11, No. 11, 1943, pp. 512-520
 - 16) Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke Eric, A., Abe, A., Bloch, D.R., "Polymer Handbook," 4th ed. *Wiley, New York*, 1999.
 - 17) 조현철, "EPDM 재질 기반의 머플러 행거 및 그 제조 방법," 대한민국특허청, 10-2006-0043191, 2006
 - 18) Palmas, P., Campion, L.L., Bourgeoisat, C., Martel, L., "Curing and Thermal of Elastomers as Studied by H Broadband and C High-resolution Solid-state NMR," *Polymer*, 42, 2001, pp. 7675-7683.
 - 19) Zhao, Q., Li, X., Gao, J., "Surface Degradation of Ethylene-propylene-diene monomer(EPDM) Containing 5-ethylidene-2-norborene(ENB) as Diene in Artificial eathering Environment," *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2008, pp. 692-699.