

X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 분석법을 이용한 FKM 오링의 노화 메카니즘 분석 연구

이진혁*** · 배종우* · 윤유미* · 최명찬* · 조남주**†

Study on the Degradation Mechanism of FKM O-ring by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Jin Hyok Lee*** · Jong Woo Bae* · Yu Mi Yoon* · Myung Chan Choi* · Nam-ju Jo**†

ABSTRACT

In this study, we observed degradation mechanism of FKM O-ring by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) at atmosphere condition. FKM O-ring had 3.53mm of cross-sectional diameter and 91.67mm of inner diameter. After thermal degradation, oxygen atom concentration of FKM O-ring was increased to 20.39%, and fluorine atom concentration was decreased to 8.29%. We observed that degradation reaction occurred by oxidation reaction. By C1s and F1s peak analysis, we confirmed that oxidation reaction usually occurred at C-F bonding of FKM main chain. Also, carboxyl group(C-OH, C=O, O=C-O) produced by oxidation reaction from O1s peak analysis.

초 록

X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석법을 이용하여 FKM O-ring의 대기중에서의 노화 메카니즘을 관찰하였다. FKM O-ring은 선경 3.53mm, 내경 91.67mm인 오링을 시편으로 사용하였다. 노화 후 FKM O-ring의 oxygen 원소의 농도가 20.39%로 증가하였으며, fluorine 원소는 각각 8.29%로 감소하는 경향을 나타내었다. 이를 통하여 산소에 의한 산화 반응이 FKM O-ring의 주요 노화 반응으로 나타났다. C1s와 F1s 피크 분석 결과, FKM O-ring의 주쇄중 C-F 결합에서 산화 반응이 주로 진행되는 것으로 나타났다. 또한 O1s 피크 분석 결과, 산화 반응을 통하여 C-OH, C=O, 그리고 O=C-O 구조를 형성하며, 주로 카르복실기가 생성되는 것으로 나타났다.

Key Words: FVM O-ring(불소 오링), Degradation mechanism(노화 메카니즘), XPS(X선 광전자 분광법), Oxidation(산화)

1. 서 론

고무 O-ring은 추진기관의 작동 환경에서 가스의 누설을 방지하며, 추진력의 전달을 원활히 유지시키는 역할을 하는 부품 소재이다. 고무 O-ring은 화약, 금속재료 등과는 다르게 제조 시점부터 노화가 진행되어지며, 고무 O-ring의 노

* 한국신발피혁연구원 혁신소재연구단

** 부산대학교 고분자공학과

† 교신저자, E-mail: namjujo@pusan.ac.kr

화가 진행되어짐에 따라 기밀력(sealing force), 영구압축줄음을(compression set), 탄성 등의 특성이 저하된다. 고무 O-ring의 기밀력이 요구 수준 이하로 저하될 경우에는 추진기관 작동 시 가스 누출로 인하여 추진력 전달이 원활히 이루어지지 않는 문제를 야기할 수 있다. 이에 고무 O-ring의 성능 평가, 수명 예측 및 노화 거동 분석에 대한 연구가 필요하다.

고무 O-ring의 노화는 고분자의 종류와 배합, 광조사, 화학물질, 오존, 열, 습기 등 다양한 요인에 의하여 진행되지만, 가장 중요한 노화의 원인으로는 산소에 의한 산화반응인 것으로 보고되고 있다. 산소는 고무의 노화 반응을 일으키며, 이는 고무 O-ring의 물리적 특성과 화학적 특성의 변형 및 저하 현상으로 나타난다 [1]. Celina와 그 동료들은 모듈러스 프로파일(modulus profiling), 산소 투과도, NMR, TGA 그리고 DTA 등 다양한 고무 노화 거동 분석 기법을 보고한바 있다 [2-4]. Rjeb는 XPS 분석법을 이용하여 PP의 자연 노화 거동을 분석한 바 있다 [5].

본 연구에서는 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 이용하여 FKM O-ring의 노화 메카니즘을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. FKM O-ring

삼정산업사에서 생산·판매되고 있는 선경과 내경이 각각 3.53mm, 91.67mm인 FKM O-ring을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 FKM O-ring의 조성을 다음의 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Recipe of FKM O-ring.

	FKM O-ring
FKM	100.0
Magnesium oxide	3.0
Calcium dioxide	6.0
Wax	1.5
Carbon black	20.0
Plasticizer	0.2
Curing agent	0.3

2.2. 열 가속 노화 시험

A-Sung Tester(South Korea)의 AS-F0-05 모델의 convection oven을 가속 노화 시험에 사용하였다. FKM O-ring을 170°C에서 24일간 열 가속 노화하여 분석하였다. Convection oven의 실제 온도와 gauge 온도를 비교한 결과, 온도 오차는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

2.3. X-ray photoelectron spectroscopy 분석

XPS는 Thermo Fisher Scientific사의 K-Alpha+를 사용하였다. 광원으로는 Al-Ka monochromated X-ray를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

FKM O-ring 표준 시편과 170°C에서 24일간 열 처리한 시편의 XPS 측정 결과를 다음의 Fig. 1에 나타내었다. 대기중에서 열 가속 노화에 의한 FKM O-ring의 화학 구조 변화에 따른 원소 함량(atomic concentrations) 변화를 분석할 수 있었으며, 이를 다음의 Table 1에 나타내었다.

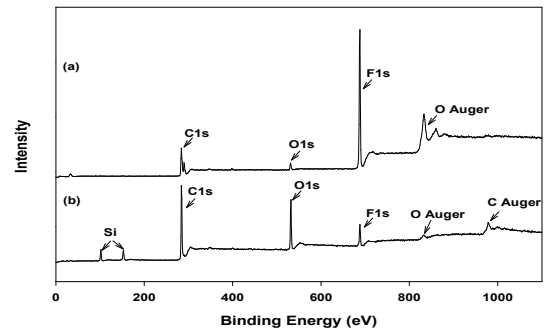


Fig. 1. XPS spectra of FKM O-ring : (a) non treated, (b) thermal aging treated(170°C ×24days).

탄소(C1s, 285 eV)와 불소(F1s, 688 eV) 피크는 FKM O-ring을 구성하는 주 피크이다. 열 가속 노화에 따라 탄소와 불소 피크는 감소하는 경향을 나타내었으며, 상대적으로 산소(O1s, 531 eV) 피크가 증가하였다. 산소 피크는 초기 3.16%에서 열 가속 노화 후 20.39%로 크게 증가하였다. 또한 불소 피크는 열 가속 노화에 따라 초기

51.23%에서 8.29%로 급격하게 감소하였다. FKM O-ring의 노화는 산소에 의한 산화 반응이 주 요하며, 탄소 보다는 불소와의 반응이 상대적으로 높은 것으로 사료된다.

Table 1. Atomic concentration (%) of the different elements constituting the FKM O-ring according to thermal aging at atmosphere.

Samples	C1s	O1s	F1s
(a) non treated	45.61	3.16	51.23
(b) thermal aging treated	71.32	20.39	8.29

FKM O-ring의 노화 메카니즘 분석을 위하여 C1s, O1s 그리고 F1s 피크를 분석하였다. 각각의 피크 분석은 PIXAS 소프트웨어를 활용하였다.

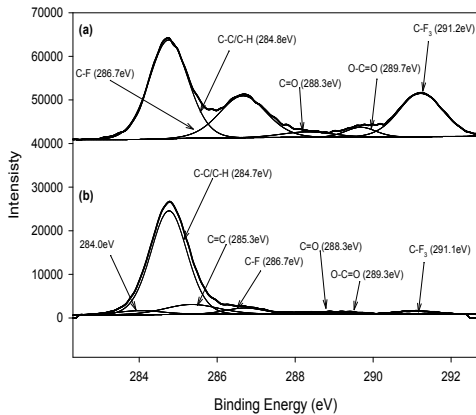


Fig. 2. XPS spectra, C1s level of FKM O-rings ; (a) non treated, (b) thermal aging treated(17 0°C×24days).

표준 시편과 170°C에서 24일간 열 처리한 노화 시편의 C1s 피크 분석 결과를 다음의 Fig. 2에 나타내었다. 표준 시편의 C1s 피크는 5개의 특성 피크로 분석하였으며, C-C/C-H(284.8 eV), C-F(286.7 eV), C=O(288.3), O-C=O(289.7) 그리고 C-F3(291.2 eV)로 나타났다. FKM를 구성하는 C-C/C-H, C-F, 그리고 C-F3 결합 특성 피크가 전체 피크의 93.3%로 나타났다. 또한 C-C/C-H 피크와 C-F, C-F3 피크간의 비율은 각각 0.51과 0.50으로 나타났다. 노화 후 시편의 C1s 피크는 6개의 특성 피크로 분석하였으며,

C-C/C-H(284.8 eV), C=C(285.3 eV), C-F(286.7 eV), C=O(288.4), O-C=O(289.3) 그리고 C-F3(291.2 eV)로 나타났다. FKM O-ring을 구성하는 주요 결합인 C-F와 C-F3 결합이 산화 반응을 통하여 크게 감소하는 경향을 나타내었다. FKM를 구성하는 C-C/C-H, C-F, 그리고 C-F3 결합 특성 피크가 전체 피크의 82.8%로 노화 반응에 의하여 10.5% 감소하였다. C-C/C-H 피크와 C-F, C-F3 피크간의 비율은 각각 0.06과 0.03으로 크게 감소하였다. FKM O-ring의 노화는 주로 C-F, C-F3 결합에 대한 산화 반응이 C-C/C-F 결합에 대한 반응보다 압도적인 것으로 나타났다. 일부 C-C 결합의 산화 반응으로 인한 C=C(285.3 eV) 결합피크가 생성됨을 확인하였다.

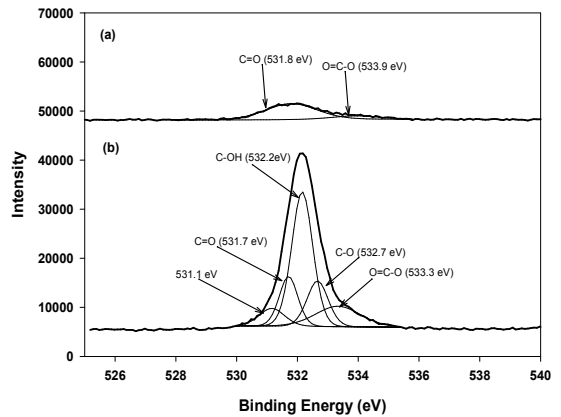


Fig. 3. XPS spectra, O1s level of FKM O-rings ; (a) non treated, (b) thermal aging treated(17 0°C×24days).

각 시편의 O1s 피크 분석 결과를 다음의 Fig. 3에 나타내었다. 표준 시편의 O1s 피크는 2개의 특성 피크로 분석하였으며, C=O(531.8 eV)와 O=C-O(533.9 eV)로 나타났다. 이는 FKM O-ring의 제조 및 보관 공정에서 발생되어지는 산화에 기인한 것으로 사료된다. 노화 후 시편의 O1s 피크는 4개의 특성 피크로 분석하였으며, C-OH(532.2 eV), C-O(532.7 eV), O=C-O(533.3 eV), 그리고 C=O(531.7 eV)로 나타났다. 노화 후 시편의 산화 반응으로 인하여 O1s 피크의 강도

가 크게 증가하였다. O1s 구성 피크의 강도는 C-OH > C=O > C-O > O=C-O로 나타났다. 이를 통하여 FKM O-ring의 산화 반응은 주로 C-F 혹은 C-F3 결합에 대한 산화 반응이 주로 나타나며, 이를 통하여 카르복실기(-COOH)의 생성이 주로 나타남을 알 수 있다.

각 시편의 F1s 피크 분석 결과를 다음의 Fig. 4에 나타내었다. F1s 피크는 3개의 특성 피크로 분석하였으며, C-F, C-F2, 그리고 C-F3 결합 구조를 확인하였다. 표준 시편은 C-F 결합 구조가 주 결합 구조인 것으로 나타났다. 노화 후 시편의 F1s 피크 강도가 크게 감소하였다. 이는 앞서 C1s와 O1s 피크 분석에서 언급한 바와 같이, FKM O-ring의 노화 반응은 산소에 의한 산화 반응으로 진행되어지며, 이러한 산화 반응은 주로 C-F 결합 구조에 집중되어짐을 알 수 있다.

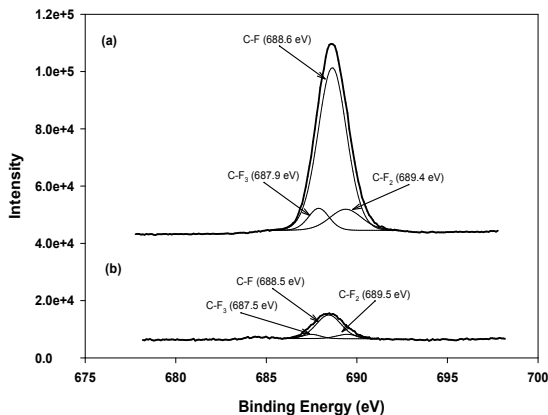


Fig. 4. XPS spectra, F1s level of FKM O-rings ; (a) non treated, (b) thermal aging treated(170°C×24days).

4. 결 론

본 연구에서는 FKM 오링의 대기중에서의 노화 메카니즘을 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석으로 관찰하였다. FKM O-ring은 선경 1.63 mm, 내경 7.65 mm인 오링을 시편으로 사용하였다. 170°C에서 24일간 열처리하여 FKM O-ring을 가속 노화시켰다. 노화

후 FKM O-ring의 oxygen 원소의 농도가 20.39%로 노화 전 대비 17.23% 증가하였으며, 이를 통하여 산소에 의한 산화 반응이 FKM O-ring의 주요 노화 반응으로 나타났다. C1s와 F1s 피크 분석 결과, FKM O-ring의 주쇄중 C-F 결합에서 산화 반응이 주로 진행되는 것으로 나타났다. 또한 O1s 피크 분석 결과, 산화 반응을 통하여 C-OH, C=O, 그리고 O=C-O 구조를 형성하며, 주로 카르복실기가 생성되는 것으로 나타났다.

후기

본 연구는 국과연에서 주도하는 사업인 ‘실장착 오링 잔여노화수명평가’ 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Van der Vegt A. K., "From polymers to plastics", Delft University Press, Netherlands (2002).
2. M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing process", *Polym. Degrad. Stabil.*, 90, 395 (2005).
3. K. T. Gillen, R. Bernstein, and M. H. Wilson, "Prediction and confirming the lifetime of o-rings", *Polym. Degrad. Stabil.*, 90, (2005).
4. J. Wise, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "An Ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers ", *Polym. Degrad. Stabil.*, 49, 403 (1995).
5. M. Rjeb, A. Labzour, A. Rjeb, S. Sayouri, "Contribution to the study by x-ray photoelectron spectroscopy of the natural aging of the polypropylene", *M. J. Condensed Matter*, 5, 168 (2004).