



## Study on the Thermal Degradation Behavior of FKM O-rings

Jin Hyok Lee<sup>\*,\*\*</sup>, Jong Woo Bae<sup>\*\*</sup>, Myoung Chan Choi<sup>\*\*</sup>, Yoo-Mi Yoon<sup>\*\*</sup>, Sung Han Park<sup>\*\*\*</sup>, and Nam-Ju Jo<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Department of Polymer Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

<sup>\*\*</sup>Rubber Research Team, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Republic of Korea

<sup>\*\*\*</sup>Agency for Defense Development, Yuseong, Daejeon 34186, Republic of Korea

(Received November 13, 2018, Revised November 20, 2018, Accepted November 23, 2018)

**Abstract:** The degradation mechanism and physical properties of an FKM O-ring were observed with thermal aging in this experiment. From X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, we could observe carbon (285 eV), fluoro (688 eV), and oxygen (531 eV) peaks. Before thermal aging, the concentration of fluoro atoms was 51.23%, which decreased to 8.29% after thermal aging. The concentration of oxygen atoms increased from 3.16% to 20.39%. Under thermal aging, the FKM O-ring exhibited debonding of the fluoro-bond by oxidation. Analysis of the C1s, O1s, and F1s peaks revealed that the degradation reaction usually occurred at the C-F, C-F2, and C-F3 bonds, and generated a carboxyl group (-COOH) by oxidation. Due to the debonding reaction and decreasing mobility, the glass transition temperature of the FKM O-ring increased from  $-15.91^{\circ}\text{C}$  to  $-13.79^{\circ}\text{C}$ . From the intermittent CSR test, the initial sealing force was 2,149.6 N, which decreased to 1,156.2 N after thermal aging. Thus, under thermal aging, the sealing force decreased to 46.2%, compared with its initial state. This phenomenon was caused by the debonding reaction and decreasing mobility of the FKM O-ring. The S-S curve exhibited a 50% increase in modulus, with break at a low strain and stress state. This was also attributed to the decreasing mobility due to thermal aging degradation.

**Keywords:** FKM O-ring, X-ray photoelectron spectroscopy, intermittent CSR method, sealing force, S-S curve, degradation

### Introduction

고무 O-ring은 작동 환경에서 가스 혹은 유체의 누설을 방지하는 역할을 하는 기밀용 부품 소재이다. 고무 부품은 원소재의 제조 시점부터 노화가 진행되며, 금속, 세라믹, 섬유와 비교하여 노화 속도가 매우 빠른 특징을 갖는다. 고무 부품의 노화가 진행됨에 따라 성능이 저하되는 특성을 나타내며, 고무 O-ring의 경우에는 기밀력(sealing force), 영구압축줄임율(compression set), 탄성 등의 특성이 저하된다. 노화에 의하여 고무 O-ring의 기밀력이 요구 수준 이하로 저하될 경우에는 유체가 누출되며, O-ring의 기능을 상실하게 된다. 이러한 고무 O-ring은 일반적인 파이프, 이송관 등에 범용적으로 사용되기도 하지만, 플랜트, 추진기관, 발전소, 군수물품 등 고가의 대형 장비에도 부품 소재로 사용되어지고 있다. 이에 고무 O-ring의 성능 평가, 수명 예측 및 노화 거동 분석에 대한 연구가 필요하다.

지난 수십 년간 고무의 수명 예측에 관한 연구는 고무 산업에 있어서 가장 중요하고 흥미로운 과제 중 하나였다. 고무의 수명 예측 방법으로는 대표적으로 Arrhenius relationship을

이용한 방법이 있다. Arrhenius relationship은 노화 반응( $k(T)$ )이  $\exp(-E_a/RT)$ 에 비례한다는 가정에 전제된 관계식으로 다음의 식(1)과 같다. 식 (1)에 알 수 있듯이 반응 속도( $k(T)$ )와 온도( $1/T$ )의 ln-plot은 기울기  $E_a/R$ 의 선형 관계를 나타내며, 특정 온도(ambient temperature)로의 외삽을 통하여 수명을 예측할 수 있다.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k(T) = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (1)$$

where,  $k(T)$  is the reaction rate for the process

$E_a$  is the activation energy

$R$  is the gas constant (8.314 J/mol K)

$T$  is the absolute temperature

$A$  is the pre-exponential factor (constant)

그러나 실험적으로 고무의 노화 반응( $k(T)$ )을 측정하는 것은 매우 어렵기 때문에 일반적으로 노화 반응을 대신하여 고무의 물리적 특성이 고장 조건(failure condition)에 도달하기 까지 걸리는 시간을 측정하여 사용한다.

Arrhenius relationship을 이용한 고무의 수명 예측법은 국제

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [namjujo@pusan.ac.kr](mailto:namjujo@pusan.ac.kr)

규격 ISO 11346에 표준 규격화 되어 있으며,<sup>1</sup> 이를 이용한 많은 수명 예측 연구가 이루어져 왔다. 하지만, Arrhenius relationship에 의한 수명 예측과 실제 고무의 수명 사이에 차이가 있음이 꾸준히 보고 되어 왔으며, Arrhenius relationship에 의한 수명 예측에 관한 한계성이 지적되어 왔다. Arrhenius relationship은 사용 온도에서의 노화 반응과 열 가속 노화 실험 온도에서의 노화 반응이 동일하며, 활성화 에너지가 온도에 영향을 받지 않는다는 가정을 전제로 한다. 그러나 저온과 고온에서의 활성화 에너지는 다른 값을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.<sup>2,3</sup> 따라서 많은 과학자들이 다양한 기법을 이용하여 보다 정확한 고무의 노화 거동과 수명 예측 기법에 관하여 연구하였다. Celina와 그의 동료들의 리뷰에 의하면 보다 정확한 수명 예측을 위하여 modulus profiling, oxygen permeability, NMR, TGA, DTA 등의 다양한 기법을 이용하여 고무의 노화 거동 연구가 진행되어져 왔음을 알 수 있다.<sup>4</sup> 대표적인 사례로 K. T. Gillen과 그의 동료들은 modulus profiling, oxygen permeability와 oxygen consumption rate 분석 등을 통하여 온도에 따른 활성화 에너지의 변화와 고무의 비선형 노화 거동을 분석하고 보다 정확한 수명을 예측한 연구를 보고한 바 있다.<sup>3-7</sup> 고무의 노화 거동 분석에 관한 연구를 통하여, 고무는 저온에서 활성화 에너지가 감소하고 비선형 노화 거동을 나타내기 때문에 Arrhenius relationship을 이용하여 예측한 수명보다 적은 수명을 갖는 것으로 보고 되고 있다. 당 연구팀은 intermittent CSR 측정법을 이용하여 O-ring의 노화 거동을 분석하고 Arrhenius model과 WLF model을 이용하여 수명을 예측하고, 이를 통하여 고무의 비선형 노화 거동과 저온에서의 활성화에너지 감소를 보고한바 있다.<sup>8,9</sup>

Compression stress relaxation (CSR) 측정법은 오링의 기밀력(sealing force) 측정과 수명 예측 연구에 사용되어지는 대표적인 측정 방법이다. CSR 측정법은 1979년에 국제 규격 ISO 3384에 표준 규격화 되었다.<sup>10</sup> R. P. Brown과 F. N. B. Bennett은 CSR 측정 방법과 실험 jig 종류에 따른 CSR 측정법의 기본 특성 변화에 대하여 보고한바 있다.<sup>11</sup> CSR 측정법은 크게 continuous CSR과 intermittent CSR로 나누어진다. Continuous CSR은 일반적으로 사용되는 방법으로써, 측정이 간단하고 실시간으로 오링의 실링력 및 노화 거동을 관찰할 수 있는 장점이 있다. 그러나 구성 요소가 고가이며, jig의 형태 및 크기에 제약이 있는 단점이 있다. Intermittent CSR은 discontinuous CSR이라고도 하며, 일정 주기마다 측정을 해야 하기 때문에 측정이 번거로운 단점이 있다. 하지만, intermittent CSR은 jig와 시험편의 형태와 크기에 제한이 없기 때문에 오링의 사용환경을 모사하기에 적합한 측정법이다. 또한, intermittent CSR 측정법은 jig, oven, 그리고 기밀력 측정을 위한 universal test machine (UTM)과 같은 일반적이고 저가인 설비로 구성된다. Tuckner는 intermittent CSR의 장점과 jig 종류에 따른 특성, 그리고 intermittent CSR 측정 조건에 따

른 특성에 대하여 보고한바 있다.<sup>12,13</sup> S. Ronan과 그의 동료들은 continuous CSR과 intermittent CSR 측정법을 이용하여 천연고무의 수명을 예측한 바 있다.<sup>14</sup>

XPS 분석은 X-ray를 에너지원으로 시료 표면에 주사, 시료의 표면에서 방출되는 전자를 분석함으로써 표면의 물리화학적 정보를 분석하는 방법으로써, 구성 원소, 조성비 및 화학적 결합상태 분석이 가능하다. Rjeb는 XPS 분석법을 이용하여 PP의 자연 노화 거동을 분석한 바 있다.<sup>15</sup>

본 연구에서는 FKM O-ring의 열 가속 노화에 따른 기밀력 변화와 구조 변화를 intermittent CSR method와 XPS 분석을 이용하여 관찰하였다.

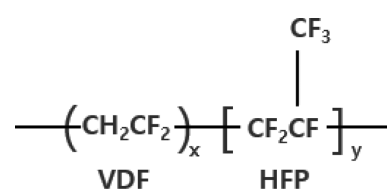
## Experimental

**FKM O-ring** 삼정산업사에서 생산 판매되고 있는 선경과 내경이 각각 3.53 mm, 91.67 mm인 FKM O-ring을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 FKM O-ring의 조성을 다음의 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서는 이성분계 FKM 고무를 사용하였으며, 화학 구조를 다음의 Scheme 1에 나타내었다.

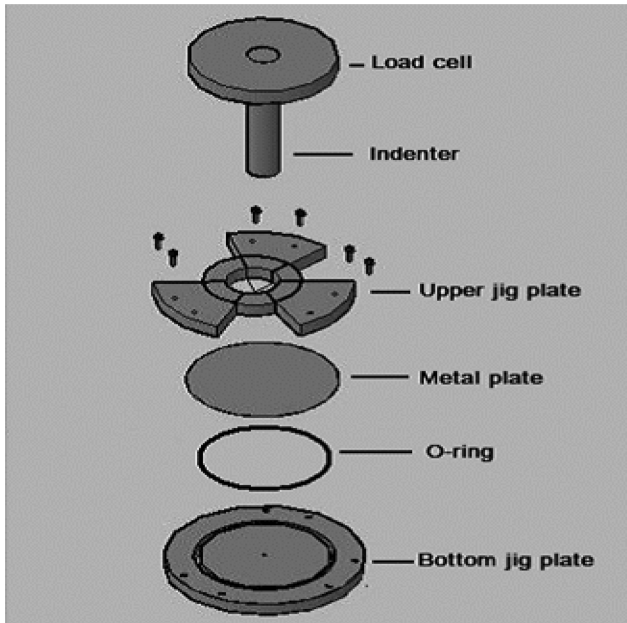
**Intermittent CSR jig** 열 가속 노화에 따른 기밀력(sealing force)과 화학적 구조 변화 분석을 위하여 FKM O-ring의 실제 사용 환경을 모사하여 intermittent CSR jig를 설계 제작하였으며, 이를 다음의 Scheme 2에 나타내었다. Intermittent CSR jig의 groove는 KS B 2289를 기준으로 설계하였으며, 압축율은 20%로 설계하였다. Groove의 평활도는 dial gauge 기준  $\pm 0.001$  mm 미만으로 나타났다. 열 가속 노화 실험에서의 열적 평형 상태를 위하여 상판과 하판의 두께를 20 mm로 설계하였으며, intermittent CSR 측정법을 통한 FKM O-ring의 기밀력 측정시 metal plate의 휘어짐을 방지하기 위하여 metal

**Table 1.** The Formulation of FKM O-ring

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



**Scheme 1.** Chemical structure of FKM rubber



Scheme 2. Intermittent CSR jig

plate의 두께를 4 mm로 설계하였다.

### 1. 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 처리하여 노화 거동을 분석하였다. Convection oven의 실제 온도와 gauge 온도를 비교한 결과, 온도 오차는  $\pm 1^\circ\text{C}$  미만으로 나타났다.

### 2. 특성분석

**기밀력 측정** FKM O-ring의 기밀력은 FKM O-ring을 설계 제작한 intermittent CSR jig에 장착한 후 Instron (USA)사의 UTM (3345(Q3776) model)을 이용하여 측정하였다. FKM O-ring의 기밀력 측정은 다음과 같이 진행하였다. 1) FKM O-ring을 intermittent CSR jig의 bottom plate 상의 groove에 장착한 후 체결한다. 이때 FKM O-ring의 장착 상태는 사용 환경의 groove와 압축율과 동일하다. Intermittent CSR jig의 체결을 2회 반복함으로써 FKM O-ring 압축시 Mullin's effect에 의한 stress decay를 방지한다(ref. Macromolecular). 2) UTM을 이용하여 compressive mode로 FKM O-ring의 초기 기밀력을 측정한다. 이때 UTM의 Indenter는 cylinder 형태이며, 크기는 2.5 mm  $\times$  18.0 mm (직경  $\times$  높이)이다. 측정 속도는 1.0 mm/min이다. FKM O-ring의 기밀력은 3회 반복 측정하며, Mullin's effect를 고려하여 2~3회 측정 결과의 평균치를 FKM O-ring의 기밀력으로 사용한다. 3) 열 가속 노화 후, 동일한 방

법으로 FKM O-ring의 노화 후 기밀력을 측정한다.

**기계적 강도** 만능인장시험기(3345 (Q3776) Instron, U.S.A.)를 이용하여 FKM O-ring의 기계적 강도를 측정하였다. 이때 기계적 강도 측정은 KS (Korea Standard) M 6518와 KS M 6517 규격에 준하여 측정하였다. 측정 속도는 500 mm/min으로 측정하였다.

**XPS 분석** FKM O-ring의 열 노화 전후의 화학 구조 변화에 따른 원소 농도(atomic concentration) 변화를 X-ray photoelectron spectroscopy로 분석하였다. XPS는 Thermo Fisher Scientific사의 K-Alpha+를 사용하였으며, 광원으로는 Al-K monochromated X-ray를 사용하였다.

**Differential Scanning Calorimeter (DSC) 분석** FKM O-ring의 열 가속 노화에 따른 유리전이온도 변화를 DSC 분석을 통하여 관찰하였다. DSC 분석은 Mettler Toledo사의 DSC30을 사용하여 질소 분위기하에서 10/min의 속도로 측정하였다.

## Result and Discussion

### 1. XPS

열 가속 노화(170°C  $\times$  24일) 전·후 FKM O-ring의 XPS 분석 결과를 다음의 Figure 1에 나타내었다. 대기중에서 열 가속 노화에 의한 FKM O-ring의 화학 구조 변화에 따른 원소 농도 변화를 분석할 수 있었으며, 이를 다음의 Table 2에 나타내었다. 열 가속 노화 전 FKM O-ring의 분석 결과, bonding energy 285 eV에서 탄소 특성 피크, 688 eV에서 불소 특성 피크, 그리고 531 eV에서 산소 특성 피크가 나타났다. 탄소와 불소는 FKM O-ring을 구성하는 주 원소들이며, 각각 45.61%와 51.23%의 농도를 나타내었다. 산소는 FKM O-ring을 구성하

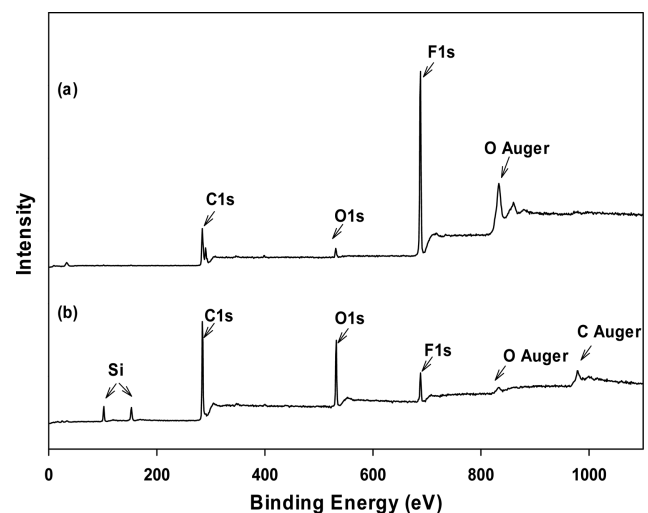


Figure 1. XPS spectra of FKM O-ring; (a) non-treated, (b) thermal aging treated (170°C, 24 days).

**Table 2.** Atomic Concentration (%) of the Different Elements Consisting the FKM O-ring According to Thermal Aging at Atmosphere

	C1s	F1s	O1s
Non treated	45.61	51.23	3.16
Thermal aging treated	71.32	8.29	20.39

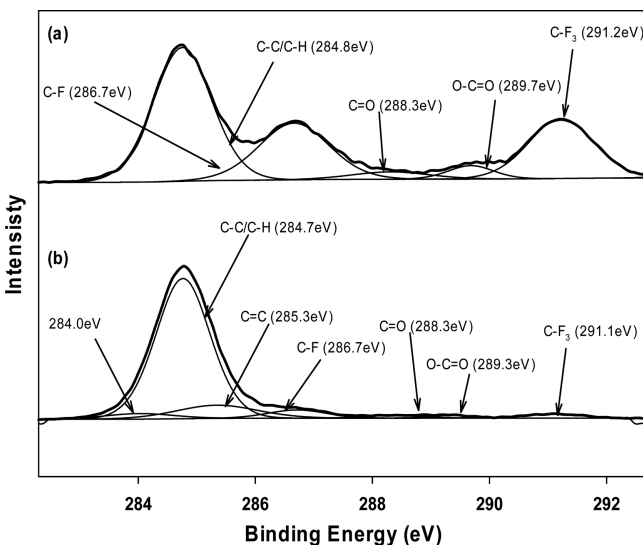
는 원소가 아님에도 불구하고 3.16% 농도를 나타내었다. 이는 FKM O-ring의 제조 시점부터 본 연구에서 사용전까지 상온에서의 노화로 인하여 산소 결합 구조가 생성된 것으로 사료된다. 열 가속 노화 후 FKM O-ring의 분석 결과, 탄소는 71.32%, 불소는 8.29%, 그리고 산소는 20.39%를 나타내었다. 열 가속 노화에 의한 FKM O-ring의 화학 구조 변화는 불소 농도 감소와 산소 농도 증가 현상이 뚜렷하게 나타났다. 탄소 농도는 45.61%에서 71.32%로 증가하였으나, 이는 불소 농도 감소에 따른 상대적 증가로 판단된다. 불소 농도는 51.23%에서 8.29%로 크게 감소하였으며, 산소 농도는 3.16%에서 20.39%로 크게 증가하였다. 이는 FKM O-ring의 열 가속 노화 반응은 산화에 의한 노화 반응이 주를 이루며, 산화 반응은 불소 원소 결합 구조를 중심으로 발생하는 것으로 사료된다.

FKM O-ring의 열 가속 노화 메커니즘 분석을 위하여 C1s, O1s 그리고 F1s 피크를 분석하였다. 각각의 피크 분석은 PIXAS 소프트웨어를 활용하였다. 열 가속 노화(170°C × 24일) 전·후 FKM O-ring의 C1s 피크 분석 결과를 다음의 Figure 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-F<sub>3</sub> (291.2 eV)로 나타났다. FKM O-ring을 구성하는 C-C/C-H, C-F, 그리고 C-F<sub>3</sub> 결합 특

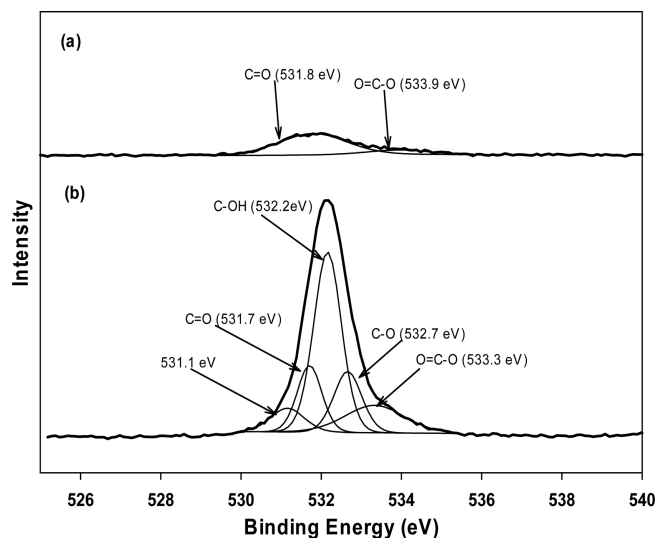
성 피크가 전체 피크의 93.3%로 나타났다. 또한 C-C/C-H 피크와 C-F, C-F<sub>3</sub> 피크간의 비율은 각각 0.51과 0.50으로 나타났다. 노화 후 시편의 C1s 피크는 6개의 특성 피크로 분석하였으며, C-C/C-H (284.8 eV), C=C (285.3 eV), C-F (286.7 eV), C=O (288.4), O-C=O (289.3) 그리고 C-F<sub>3</sub> (291.2 eV)로 나타났다. FKM O-ring을 구성하는 주요 결합인 C-F와 C-F<sub>3</sub> 결합이 크게 감소하였다. FKM O-ring을 구성하는 C-C/C-H, C-F, 그리고 C-F<sub>3</sub> 결합 특성 피크가 전체 피크의 82.8%로 열 가속 노화 반응에 의하여 10.5% 감소하였다. C-C/C-H 피크와 C-F, C-F<sub>3</sub> 피크간의 비율은 각각 0.06과 0.03으로 크게 감소하였다. FKM 오링의 노화는 주로 C-F, C-F<sub>3</sub> 결합에 대한 노화 반응이 C-C/C-H 결합에 대한 반응보다 압도적으로 많게 나타났다. 일부 C-C 결합의 노화 반응으로 인한 C=C (285.3 eV) 결합피크가 생성됨을 확인하였다.

열 가속 노화(170°C × 24일) 전·후 FKM O-ring의 O1s 피크 분석 결과를 다음의 Figure 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-ring 제조 이후 보관 과정에서 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. FKM O-ring의 열 가속 노화는 산화 반응이 주를 이루며, 이로 인하여 O1s 피크의 강도가 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-F<sub>3</sub> 결합 해리와 산화 반응에 의하여 카르복실기(-COOH)가 생성됨을 확인하였다.

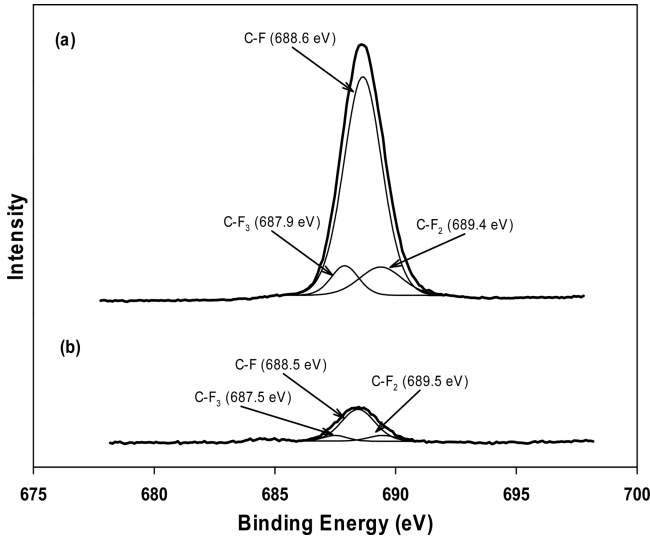
열 가속 노화(170°C × 24일) 전·후 FKM O-ring의 F1s 피크 분석 결과를 다음의 Figure 4에 나타내었다. F1s 피크는 C-F,



**Figure 2.** XPS spectra, C1s level of FKM O-ring; (a) non-treated, (b) thermal aging treated (170°C, 24 days).



**Figure 3.** XPS spectra, O1s level of FKM O-ring; (a) non-treated, (b) thermal aging treated (170°C, 24 days).

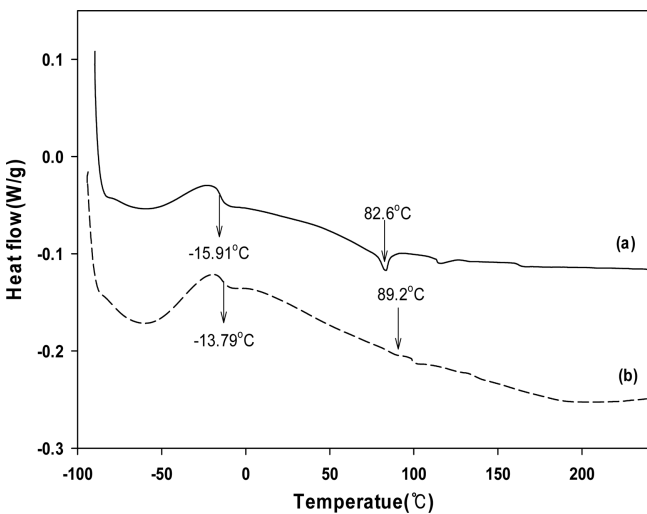


**Figure 4.** XPS spectra, F1s level of FKM O-ring; (a) non-treated, (b) thermal aging treated (170°C, 24 days).

C-F2, 그리고 C-F3 결합의 3개의 특성 피크로 나타났으며, 이 중 C-F 결합 구조가 주 결합 구조인 것으로 나타났다. 열 가속 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 반응이 주를 이루며, C-F 결합 구조에 집중되는 것으로 나타났다. FKM O-ring의 화학 구조상 C-F 결합 비율이 높으며, 이로 인하여 열 가속 노화에 따른 산화 반응 역시 C-F 결합에서 주로 발생함을 확인하였다.

2. DSC

열 가속 노화 전·후 FKM O-ring의 DSC 분석 결과를 다음의 Figure 5에 나타내었다. 열 가속 노화전 FKM 오링의 Tg

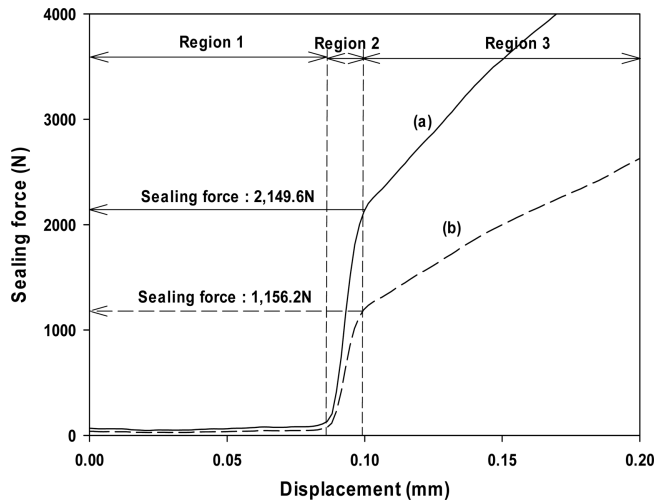


**Figure 5.** DSC analysis result of FKM O-rings; (a) non-treated, (b) thermal aging treated (170°C, 24 days).

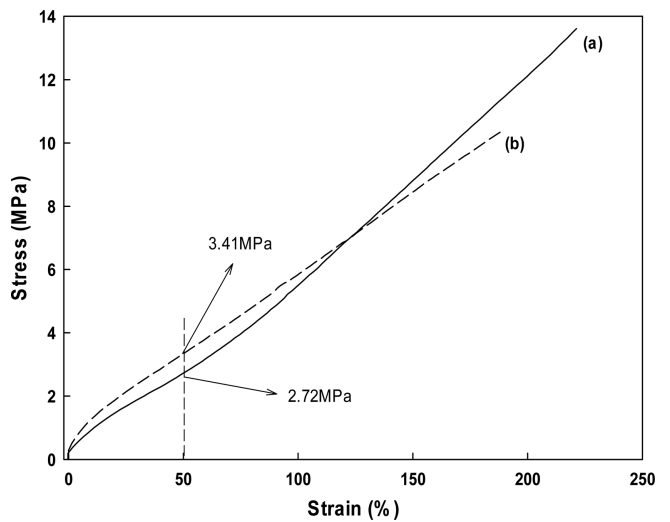
는 -15.91°C로 나타났으며, 82.6°C에서 phase transition 현상이 관찰되었다. 열 가속 노화 후 FKM O-ring의 Tg는 -13.79°C로 2.21°C 증가하였으며, phase transition 현상이 89.2°C에서 약하게 나타났다. 이러한 현상은 열 가속 노화에 의한 C-F, C-F2, 그리고 C-F3 결합 해리와 이로 인한 FKM의 mobility가 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

3. 기밀력

Intermittent CSR 측정을 통한 FKM O-ring의 열 노화 전·후의 기밀력 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 7의 Region 1은 indenter가 jig의 metal plate와 접촉하지 않은 무측정 영역이다. UTM의 crosshead가 아래로 이동하면서,



**Figure 6.** Load vs. displacement of FKM O-ring by intermittent CSR test method; (a) non-treated, (b) thermal aging treated (170°C, 24 days).



**Figure 7.** Strain/stress curve of FKM O-ring; (a) non-treated, (b) thermal aging treated (170°C, 24 days).

indenter가 jig의 중앙 홀을 통하여 metal plate와 접촉하게 된다. Indenter가 metal plate와 접촉한 후, metal plate의 stiffness가 Region 2에 측정된다. 이후, metal plate는 upper jig plate로부터 분리되며, O-ring은 metal plate에 의하여 추가적으로 압축된다. 이때, O-ring의 stiffness가 Region 3에 측정된다. Metal plate와 O-ring의 stiffness는 서로 다른 기울기를 나타내는 것을 알 수 있으며, 이 두 선의 교점은 O-ring의 기밀력을 나타낸다. Figure 7로부터 열 가속 노화 전 FKM O-ring의 기밀력은 2,149.6N (Figure 7 (a)), 열 가속 노화 후 FKM O-ring의 기밀력은 1,156.2N (Figure 7 (b))로 나타났다. 열 가속 노화 실험에서 산소에 의한 C-F, C-F2, 그리고 C-F3 결합 해리에 의한 mobility 감소와 이로 인한 압축 변형 상태에서의 탄성 감소에 의하여 기밀력이 감소한 것으로 사료된다. 200°C, 24일 동안의 열 가속 노화에 의하여 FKM O-ring은 초기 기밀력 대비 46.2% 저하된 기밀력을 나타내었다.

#### 4. S-S curve

열 가속 노화 전·후의 FKM O-ring의 S-S curve를 분석하여, 다음의 Figure 7에 나타내었다. 열 가속 노화 후의 FKM O-ring은 낮은 변형률 영역에서 노화 전의 FKM O-ring과 비교하여 높은 응력 값을 나타냈다. 열 가속 노화 전 후의 50% 모듈러스는 각각 2.72 MPa, 3.41 MPa로 나타났다. 열 가속 노화 후 FKM O-ring은 50% 모듈러스는 25.4% 증가하였다. 열 가속 노화 전의 FKM O-ring은 변형률이 증가함에 따라 self-reinforcing effect를 나타내며, 응력이 크게 증가하였다. 파단 상태에서의 변형률과 응력은 각각 221%, 13.61 MPa로 나타났다. 반면, 열 가속 노화 후의 FKM O-ring은 파단 상태에서 118%의 변형률과, 10.36 MPa의 응력을 나타냈다. 이는 노화가 진행됨에 따라 산화 반응에 의하여 C-F, C-F3 결합이 해리됨으로써 FKM O-ring의 rigidity가 증가하며, 이러한 결합으로 FKM과 카본블랙 사이의 계면 결합력이 낮아지기 때문에 초기 높은 응력과 낮은 변형률에서의 파단이 발생하는 것으로 사료된다.

## Conclusion

본 연구에서는 열 가속 노화에 따른 FKM O-ring의 구조 변화와 특성 변화를 관찰하였다. XPS 분석 결과, 285 eV, 688 eV, 531 eV에서 각각 탄소, 불소, 그리고 산소 특성 피크를 확인하였다. 탄소와 불소는 FKM O-ring을 구성하는 주 원소들이며, 각각 45.61%와 51.23%의 농도를 나타내었다. 산소는 FKM O-ring을 구성하는 원소가 아님에도 불구하고 3.16%의 농도를 나타내었다. 이는 FKM O-ring의 제조 시점부터 본 연구에서 사용 전까지 상온에서의 노화로 인하여 산소 결합 구조가 생성된 것으로 사료된다. 노화 전 불소 원소의 농도는

51.23%에서 열 가속 노화 후 8.29%로 감소하였으며, 산소 원소의 농도는 3.16%에서 20.39%로 증가하였다. FKM O-ring의 열 가속 노화는 산화에 의한 불소 결합 해리가 주를 이루는 것으로 나타났다. C1s, O1s, 그리고 F1s 피크 분석 결과, FKM O-ring의 노화 반응은 C-F, C-F2, C-F3 결합에서 주로 나타나며, 산화에 의한 카르복실기가 생성됨을 확인하였다. 열 가속 노화에 의한 결합 해리와 mobility 감소로 인하여 FKM O-ring의 유리전이온도는  $-15.91^{\circ}\text{C}$ 에서  $-13.79^{\circ}\text{C}$ 로  $2.21^{\circ}\text{C}$  증가하였다. Intermittent CSR 측정법을 이용한 FKM O-ring의 기밀력 분석 결과, 초기 기밀력은 2,149.6N으로 나타났다. 열 가속 노화 후 기밀력은 1,156.2N으로 초기 기밀력 대비 46.2% 저하된 기밀력을 나타내었다. 이러한 기밀력 감소는 노화 반응에 의한 결합 해리와 이로 인한 mobility 감소로 인한 것으로 사료된다. S-S curve 분석 결과, 열 가속 노화 전후의 50% 모듈러스는 각각 2.72 MPa, 3.41 MPa로 노화 후 25.4% 증가하였다. 열 가속 노화에 의하여 FKM O-ring의 mobility가 감소하고 rigidity가 증가하기 때문에 50% 모듈러스가 증가하며, 낮은 변형률에서의 파단이 관찰되었다.

## Acknowledgments

본 연구는 국과연에서 주도하는 사업인 ‘실장착오링 잔여 노화수명평가’ 과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. ISO 11346, “Rubber, vulcanized or thermoplastic – Estimation of life-time and maximum temperature of use” (2004).
2. K. T. Gillen, Robert Bernstein, and M. Celina, “Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials”, *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 335 (2005).
3. K. T. Gillen, M. Celina, and R. Bernstein, “Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress-relaxation”, *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 25 (2003).
4. M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, “Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes”, *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 395 (2005).
5. J. Wise, K. T. Gillen, and R. L. Clough, “An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers”, *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 403 (1995).
6. K. T. Gillen and M. Celina, “The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials”, *Polymer Degradation and Stability*, **71**, 15 (2001).

7. R. Bernstein and K. T. Gillen, "Predicting the lifetime of fluoro-silicone O-rings", *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 2107 (2009).
8. J. H. Lee and J. W. Bae, "Life-time prediction of a Chloroprene Rubber O-ring Using Intermittent CSR and Time-temperature Superposition Principle", *Macromolecular Research*, **19**, 6 (2011).
9. J. H. Lee and J. W. Bae, "Life-time prediction of a FKM O-ring Using Intermittent Compression Stress Relaxation (CSR) and Time-temperature Superposition (TTS) Principle", *Elast. Compos.*, **45**, 4 (2010).
10. ISO 3384, "Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of stress relaxation in compression at ambient and elevated temperatures" (2005).
11. R. P. Brown and F. N. B. Bennett, "Compression Stress Relaxation", *Polymer Testing*, **2**, 125 (1981).
12. P. Tuckner, "Compression, Compression stress relaxation test comparisons and development", SAE Technical report 2000-01-0752 (2001).
13. P. Tuckner, "Compression stress relaxation testing – comparisons, methods, and correlations", SAE Technical report 2001-01-0742 (2001).
14. S. Ronan, T. Alshuth, S. Jerrams, and N. Murphy, "Long-term stress relaxation prediction for elastomers using the time-temperature superposition method", *Materials and Design*, **28**, 1513 (2007).
15. M. Rjeb, A. Labzour, A. Rjeb, and S. Sayourl, "Contribution to the Study by X-ray Photoelectron Spectroscopy of the Natural Aging of the Polypropylene", *M. J. Condensed Matter*, **5**, 168 (2004).