



## TMA 열분석을 이용한 ACM 고무의 압축크립거동 연구

안원솔<sup>†</sup> · 이형석<sup>\*</sup>

계명대학교 화학공학과, \*한국셀텍(주) 기술연구소  
접수일(2013년 3월 13일), 수정일(2013년 4월 1일), 게재확정일(2013년 4월 3일)

### A Study on Compressive Creep Behavior of ACM Rubber using TMA Thermal Analysis

WonSool Ahn<sup>†</sup> and Hyung Seok Lee<sup>\*</sup>

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
<sup>\*</sup>R&D Center, HanKook Sealtech, Inc., Daegu 704-833, Korea

(Received March 13, 2013, Revised April 1, 2013, Accepted April 3, 2013)

**요약** : 자동차 엔진 개스킷용으로 사용되는 아크릴 고무(ACM)의 압축크립 거동을 TMA 열분석기를 이용하여 연구하였다. 160, 180, 200, 및 220°C의 서로 다른 온도에서 1N의 일정한 힘을 가하고 등온시험을 행한 결과, 시간에 따른 압축크립거동을 얻었고, 이로부터 시간-온도 중첩원리를 이용하여 기준온도 160°C에서의 이동인자  $a_T$ 를 실험적으로 결정하고, 고온 데이터의 기준온도로의 평행 이동에 의하여 마스터 곡선을 얻을 수 있었다. 또한 WLF (Williams-Landel-Ferry) plot을 통하여 계산된  $C_1$ 과  $C_2$ 는 각각 -1.107 및 11.571로 계산되었으며, WLF식을 이용하는 120°C에서의 ACM 고무재료의 수명은 약 24,000시간으로 예측되었다.

**ABSTRACT** : A study on compressive creep behavior of ACM rubber for automotive engine gasket was performed using TMA thermal analysis. From the results of isothermal measurements with constant load of 1 N at several different temperatures of 160, 180, 200, and 220°C, compressive creep data at the given temperatures were obtained, and therefrom, shift factor ( $a_T$ ) and master curve at reference temperature of 160°C were obtained using time-temperature superposition principle (TTSP).  $C_1$  and  $C_2$  of WLF (Williams-Landel-Ferry) equation were calculated through the WLF plot as -1.107 and 11.571, respectively. From this, life time of ACM rubber at 120°C was predicted as about 24,000 hrs.

**Keywords** : ACM Rubber, TMA, Compressive Creep, WLF, TTSP

## I. 서론

자동차 산업의 현대적 기술발전에 따라 엔진기술은 고효율화, 배출가스 개선 및 다운사이징과 같은 엔진 효율 향상에 주력하고 있다. 이에 따라 엔진 룸은 점점 복잡해지고 또한 엔진룸 내부 온도는 고온화 되어가는 추세이다. 따라서 이러한 요구조건에 부응할 수 있는 엔진룸 내의 고무 재료에 대한 내열성과 내구성의 향상이 크게 요구 되고 있다. 이와 같이 엔진 룸 내부가 고온, 저온, 및 고압 등의 열악한 사용 환경으로 변함에 따라 엔진에 장착되는 개스킷과 같은 고무 부품들의 내구성이 및 기밀성의 요구수준이 지속적으로 높아지고 있으며, 자동차 업계에서는 엔진 부품의 중요성을 강조하여 보증기간을 10년 10만 마일, 특정업체에서는 10년 15만 마일을 요구 하고 있다.<sup>1</sup>

최근에는 자동차 엔진용 개스킷의 사용 한계온도가 150°C 까지 높아지면서 요구조건을 만족하기 위하여 내열성과 내구성 및 압축영구줄임율(Compression Set, CS)이 우수한 아크릴 고무(Acrylic rubber, ACM)를 많이 사용하고 있다. ACM 고무는 가교 반응 사이트에 따라 물성변화가 다양하며 이의 가교 시스템에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>2</sup>

한편, 열에 의한 고분자재료의 노화는 필연적으로 물성의 저하를 가져오게 되며 이는 제품의 수명에 직접적인 영향을 미치게 된다. 일반적인 고분자제품의 경우, 사용온도에 따른 요구물성 간에는 가역적인 관계가 성립되지만 노화가 일어나는 경우에는 이러한 가역 관계는 성립되지 않는다. 노화반응은 0차 반응을 제외하고는 비선형적으로 변화하게 되므로 사용온도에서의 노화에 따른 제품수명을 예측하고자 할 때에는 제품의 수명을 대표하는 인장강도, 신율 등의 물리적인 성질이 사용온도와 시간에 따른 노화진행정도(전환율)의 복잡한 함수이며 비선형적이라는 사실을 인지하고 있어야 한다.

그럼에도 불구하고 고온노화축진시험법은 비교적 빠른 시

<sup>†</sup>Corresponding Author. E-mail: [wahn@kmu.ac.kr](mailto:wahn@kmu.ac.kr)

간에 재료의 수명 예측이 가능하다는 점과 고무제품의 요구품질을 간단히 판단할 수 있기 때문에 현재에도 일반적으로 많이 사용되고 있으며, 이를 이용하여 고무재료의 수명을 예측하고자 하는 많은 연구가 진행되었다.<sup>37</sup> 한편 이러한 고무재료의 수명예측은 앞에서 기술한 바와 같이 기계적인 물성이 주어진 온도에서 시간에 따라 취약해짐으로서 수명 한계점에 이르게 되며, 이를 각 온도에서 시험한 데이터를 얻기 위해서는 많은 시간적인 노력이 필요하게 되며, 현재까지도 TMA와 같은 기기분석적인 방법을 이용하는 노화수명 예측 기법은 크게 연구되어있지 않은 실정이다. Patel 등은 상온경화형 실리콘고무에 대하여 등온 TMA를 이용하여 고온노화시험을 행하고 이로부터 시간-온도 중첩원리(Time-Temperature-Superposition-Principle, TTSP)에 의하여 실험적으로 결정된 이동인자에 따라 마스터곡선을 얻을 수 있으며 그로부터 기준온도에서의 수명을 예측할 수 있음을 보고하였다.<sup>89</sup> 또한 Wise 등은 NBR과 CR에 대하여 노화에 따른 연신율의 변화시험을 통하여 아레니우스 관계식을 이용하는 마스터 곡선을 작성하는 방법을 보고하였다.<sup>5</sup> 최근에 Briody 등은 연질 폴리우레탄 폼에 대하여 고온압축크립시험을 통하여 WLF식을 이용한 수명예측이 가능함을 발표하였다.<sup>10</sup>

본 연구에서는 최근 들어서 압축영구줄음율과 내열성이 우수하여 자동차용의 개스킷 재료로서 주목받고 있는 ACM고무에 대하여 TMA를 이용한 고온에서의 축진노화 압축크립시험을 통하여 샘플의 물리적인 변화를 살펴보고 이로부터 TTSP를 이용하여 도출되는 마스터 곡선을 작성하고 WLF식을 이용하여 샘플의 장기 노화특성을 예측하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 실험재료

실험에 사용된 ACM고무의 원료는 Tohpe사의 XF5160를 베이스 수지로 사용하였으며 충전제와 가소제, 및 산화방지제 등의 formulation은 본 연구자들에 의해 발표된 논문에서의 배합과 동일하게 하였다.<sup>6</sup> 샘플 재료의 FMB (final master batch) 샘플은 한국셀텍(주)에서 공급받은 그대로 사용하였다. TMA 열분석 실험을 위하여 샘플을 직경 4.5mm, 높이 5mm의 원기둥형 시료로 제작하였다.

### 2. TMA 실험방법

고온 축진 실험을 위하여 160, 180, 200, 및 220°C의 각각의 온도에 대하여 Shimadzu TMA-50 열분석기를 사용하여 시험하였다. 먼저 상온에서 시료를 장착한 후에 1N의 일정하중을 인가함과 동시에 미리 정해진 온도로 최대한 빨리(300 °C/min) 승온시키고 그 온도의 등온에서 시간에 따른 압축변형을

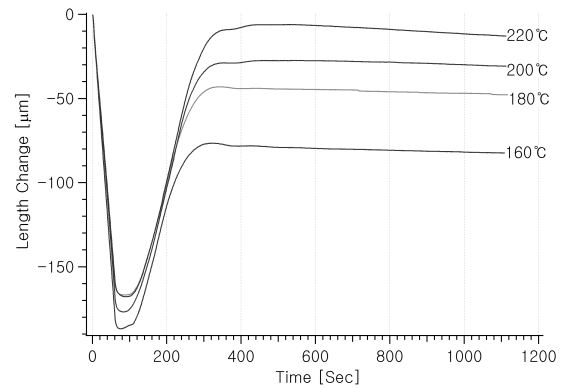


Figure 1. Initial TMA length change of ACM rubber sample with 1 N of constant load at several different temperatures.

측정하도록 하였다. 초기 응력 및 온도상승에 의해 샘플은 일정한 시간 이후부터 안정적인 압축크립을 보이게 되며 실질적인 치수 변화의 데이터는 이 안정화 시간 이후의 것을 normalize하여 사용하였다.

## III. 결과 및 검토

Figure 1에는 실험 초기에 1 N의 일정하중을 인가함과 동시에 승온시킴으로 인하여 나타나는 압축과 온도에 의한 회복에 대한 현상을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 초기에 1N의 힘에 의하여 압축된 샘플은 온도가 올라감에 따라 고무의 본래적인 특성인 엔트로피 증가에 따른 탄성회복에 의하여 본래 길이로의 회복 경향을 보인다. 이러한 경향은 Figure 2에서 보듯이 온도 증가에 따라 거의 직선적인 모습을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 정해진 온도에 상관없이 거의 420초 정도의 시간이 경과한 이후에는 안정화된 등온 압축크립이 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 실제로 해석에 사용되는 압축크립은 이 시간 이후의 데이터를 사용해야 한다. 또한 각 온도에서의 압축크립이 안정적으로 시작되는 초기 변형의 시작점이 온도에 따라 모두 상이하므로 다음과 같이 420초가 지난 후의 회복길이를 표준화 (normalized creep strain,  $\epsilon_n(t)$ ) 된 압축크립 데이터를 해석에 사용하였다.

$$\epsilon_n(t) = \epsilon(t)/\epsilon_{420} \quad (1)$$

여기서  $\epsilon_{420}$ 은 실험 시작 후 420초 지났을 때의 strain을 나타낸다.

한편 일반적인 고무재료의 사용온도에서의 압축영구줄음율 (Compression Set, CS)는 KS M6518에 따라 다음과 같이 (초기두께-노화후의 두께)/(초기압축량) $\times 100$  [%]으로 정의되므로 위와 같이 정의된 압축크립은 CS와 직접적인 연관이 있음을 알 수 있다.

$$CS = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100 \quad (2)$$

CS: 압축영구줄임율(%)

$t_0$  : 시험편의 원두께(mm)

$t_1$  : 압축장치에서 꺼낸 30분 후의 두께(mm)

$t_2$  : 스페이서의 두께(mm)

Figure 3에서는 각 실험 온도에서의 시간에 따른 압축크립 결과를 보여주고 있다. 크립시험의 경우에는 시간경과에 따른 변형이 매우 느린 속도로 일어나게 되므로 시간 축을 log scale로 표시하였다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 샘플의 크립은 160과 180°C의 온도에서는 시간에 따른 변화폭이 적으나 200°C에서는 상당히 급격하게 변화하기 시작하며 220°C에서는 매우 급격하게 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상으로 보아 180°C 이상의 온도에서는 고온으로 인한 샘플의 화학적인 노화에 의한 크립이 지배적인 것으로 유추된다. 이러한 결과는 촉진노화실험을 이용하여 시간-온도 중첩원리(Time-Temperature-Superposition-Principle, TTSP)에 의하여 재

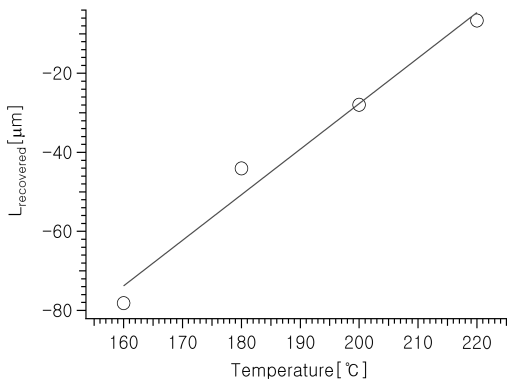


Figure 2. Recovered length after time pass of 420 sec at several different temperatures.

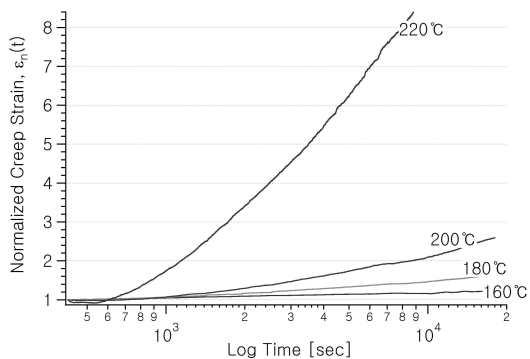


Figure 3. Compressive creep behavior of ACM rubber sample at several different temperatures.

Table 1. Shift factors at reference temperature of 160°C

Temperature (°C)	160	180	200	220
$a_T$	1	5.012	6.310	8.128
$\log a_T$	0	0.701	0.801	0.910

료의 수명을 예측하고자 할 때에 심각한 오차를 유발할 수 있음을 나타내고 있다.

일반적으로 고온 촉진노화실험을 이용하여 샘플의 수명을 예측하고자 할 때에는 Arrhenius 식이나 WLF(Williams-Landel-Ferry) 식을 이용하게 된다. Arrhenius식은 재료의 화학적인 반응에 의한 노화속도에 근거하고 있으므로, 재료의 노화가 화학적인 변화에 의하여 야기되었을 때에 유효하다. 한편 WLF식은 화학적인 열화가 아닌 재료의 순수한 점탄성적인 특성의 변화에 기인한 노화일 때에 주로 사용될 수 있다.

고무재료의 탄성회복율에 관한 일반적인 시험법인 CS측정은 사용온도에서의 CS값이 정해진 일정한 값에 이르는 시간으로 재료의 수명을 정하게 되는데, 고무재료의 경우 상황에 따라 다르지만 대개 CS 40%값에 이르는 시간을 수명기준으로 하고 있다. 한편 본 연구에서 사용된 TMA실험의 경우에는 샘플에 가할 수 최대한의 힘이 1N 밖에 되지 않으므로 일반적인 고무재료의 시험법인 CS측정은 불가능하다. 따라서 여기에서는 측정된 압축크립 데이터에 대하여 시간-온도 중첩원리에 의하여 기준온도 160°C에 대한 이동인자를 구하여 마스터곡선을 구하고, WLF식을 이용하여 재료의 수명을 예측해 보고자 하였다.

Table 1에서는 기준온도 160°C에서의 master curve를 작성하기 위한 이동인자(shift factor,  $a_T$ )값을 나타내었다. 이동인자는 기준온도에서의 물성변화 시간에 대한 사용온도에서의 변화에 대한 시간비( $a_T = t_T/t_r$ )로 나타내며  $a_T$ 는 실험적으로 구하게 된다. 여기서는 Figure 3의 압축크립 곡선으로부터 180, 200, 및 220°C에서의 각 온도 곡선을 수평으로 평행이동하면서 160°C의 곡선에 겹치게 될 때의 값을 찾아  $a_T$ 값을 정하였다. 또한  $\log t_T = \log a_T + \log t_{160}$ 이므로  $t_T = a_T * t_{160}$ 에 의하여 기준온도로의 시간으로 변환된 시간을 이용하여 각 온도에서의 압축크립 데이터를 다시 플롯하면 master curve를 얻을 수 있다. Figure 4에서는 기준온도 160°C에서의 master curve를 나타낸다.

한편 WLF식을 사용하는 시간-온도의 상관관계식은 이동인자와의 관계식으로 다음과 같이 표현된다.

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (3)$$

여기서  $C_1$ 과  $C_2$ 는 재료에 관련된 상수이며  $T_r$ 은 기준온도를

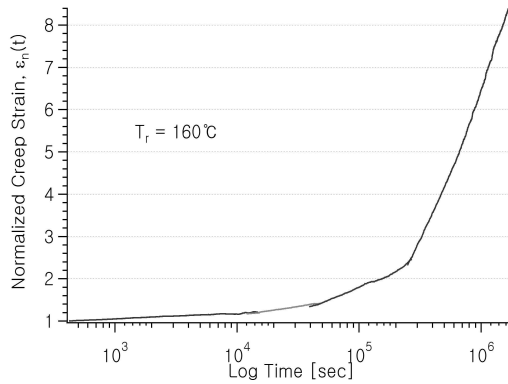


Figure 4. Master curve of ACM rubber at reference temperature of 160°C.

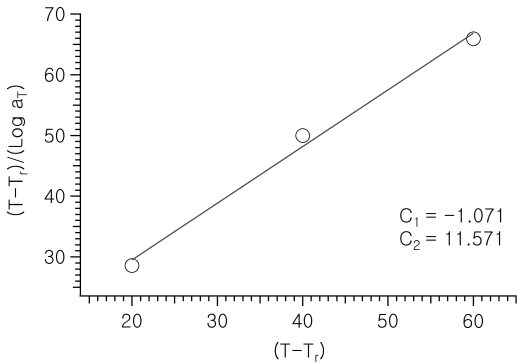


Figure 5. WLF plot at reference temperature of 160°C.

나타낸다.

식 (3)을 다음과 같이 변형하여 하여 실험적으로 구한 이동인자와 같이 WLF plot을 하면 기울기와 절편으로부터 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>를 구할 수 있다.

$$\frac{(T - T_r)}{\log a_T} = -\frac{C_2}{C_1} - \frac{1}{C_1}(T - T_r) \quad (4)$$

Figure 5에는 Table 1의 이동인자와 기준온도를 160°C로 정하였을 때, 식 (4)를 이용한 WLF plot을 나타낸다. 이로부터 최소자승법에 의하여 계산된 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>는 각각 -1.107과 11.571로 계산되었다.

한편, 사용온도에서의 자동차 엔진룸 내부온도를 고려한 개스킷 고무로서의 일반적으로 요구되는 내열 내구성은 주어진 사용온도에서의 물성치가 정해진 값 이하로 떨어지는 시간으로 정하게 된다. 만약 사용온도를 120°C의 온도로 정하였을 때, 고무의 내구수명은 위에서 결정된 WLF식을 이용하여 계산할 수 있다. 같은 ACM 고무재질에 대하여 CS값이 40%에 이르는 시간을 수명계라고 하면 기준온도인 160°C에서의

수명시간은 655시간으로 실험적인 값이 제시되어 있다.<sup>6</sup> 따라서 이 시간을 본 실험에서의 t<sub>r</sub>로 설정하면 120°C에서의 수명시간은 식 (3)으로부터 다음과 같이 계산된다.

$$\log \frac{t_{120}}{655} = \frac{-(-1.107)(120 - 160)}{11.571 + (120 - 160)} = 1.558$$

따라서,

$$t_{120} = 655 * 10^{1.558} = 23672.346 [hr]$$

이 값은 하루 3시간 정도의 사용온도 조건에 노출되는 것을 기준으로 했을 때 약 22년의 내구 수명을 보이는 것이다.

한편 위의 값은 같은 ACM 고무 재료에 대하여 Arrhenius 식을 사용하여 수명을 예측한 본 연구자들에 의한 결과 값인 16,000 시간에 비하여 상대적으로 약 1.5배 정도의 큰 값을 보이고 있다.<sup>6</sup> 이것은 WLF 식을 이용하는 경우에는 앞에서 기술한 바와 같이 180°C 이상부터 나타나는 급격한 화학적 노화를 포함하여 고온 노화시험에서 나타나는 화학적 노화 현상을 고려하지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 고온 촉진노화시험의 경우에는 물리적인 점탄성 변화에 의한 노화와 더불어 chain scission을 포함하는 화학적 노화가 같이 수반되기 때문에 두 가지 노화 메커니즘에 의한 재료의 특성 변화를 매우 신중하게 고려해야 할 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

자동차 엔진 개스킷용으로 사용되는 고무의 압축크립 거동을 TMA 열분석기를 이용하여 연구하였다. 160, 180, 200, 및 220°C의 서로 다른 온도에서 1 N의 일정한 힘을 가하여 등온 압축크립 시험을 행하고, 이로부터 시간-온도 중첩원리를 이용하여 이동인자 a<sub>r</sub> 및 기준온도 160°C에서의 마스터 곡선을 얻었다. 또한 WLF plot으로부터 WLF식의 상수 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>를 구하고 사용온도에서의 120°C에서의 고무수명을 예측하고자 하였다. 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 실험 초기에 1 N의 힘에 의하여 압축된 샘플은 온도가 실온에서 정해진 온도로 상승함에 따라 탄성회복에 의한 본래 길이로의 직선적인 회복 경향을 보여 주었으며, 약 420초 이후부터는 안정화된 등온 압축크립 현상이 진행됨을 나타내었다.
- 2) 각 실험 온도에서의 시간에 따른 압축크립 결과는 160과 180°C의 온도에서는 시간에 따른 변화폭이 적으나 180°C 이상의 온도에서는 지배적인 화학적인 노화에 의한 매우 급격한 크립 변화를 보여 주었다.
- 3) 시간-온도 중첩원리에 의하여 160°C의 기준온도로의 이동

인자  $a_T$  값을 구하고 WLF plot 에 의한  $C_1$ 과  $C_2$ 는 각각 -1.107과 11.571로 계산되었다.

- 4) WLF식을 이용한 ACM고무의 120°C에서의 내구수명은 약 24,000시간으로 예측되었으며 Arrhenius식을 이용하는 경우보다 약 1.5배 정도의 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 고온노화시험의 경우에는 물리적 및 화학적 노화기구를 고려하는 시험온도의 범위를 매우 신중하게 결정해야 함을 알 수 있었다. 실제적인 적용 측면에서는 촉진노화시험에서 화학적인 노화도 같이 일어나게 되므로 수명 값은 두 방법의 사이 값에 있을 것으로 생각된다.

### Reference

1. I. S. Huh, "Engine Gasket Materials and Property Evaluation", *Rubber Technology(Korea)*, **1**, 78 (2000).
2. TOA Acron, AR-501, 501L, AR540, AR540L Heat and Oil Resistance Polyacrylate Elastomer Bulletin.
3. D. J. Toop, "Theory of Life Testing and Use of Thermogravimetric Analysis to Predict the Thermal Life of Wire Enamels", *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **E1-6**, 2 (1971).
4. W. D. Kim, W. S. Kim, C. S. Woo, and S. J. Cho, "Prediction of Useful Life by Heat Ageing of Motor Fan Isolating Rubber", *Elastomer(Korea)*, **37**, 107 (2002).
5. J. Wise, K. T. Gillen and R. L. Clough, "An ultra sensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 403 (1995).
6. H. S. Lee, J. H. Do, W. Ahn, and C. Kim. "A Study on Physical Properties and Life Time Prediction of ACM rubber for Automotive Engine Gasket", *Elast. Compos.*, **47**(3), 254 (2012).
7. W. S. Ahn and K. H. Park. "A Study on Thermal Life-Time Expectation of NR Rubber Material using Isothermal TGA and TMA", *Elast. Compos.*, **44**(3), 269 (2009).
8. M. Patel, P. R. Morrell, and J. J. Murphy, "Continuous and intermittent stress relaxation studies on foamed polysiloxane rubber", *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 201 (2005).
9. M. Patel, M. Soames, A. R. Skinner, and T. S. Stephens, "Stress relaxation and thermogravimetric studies on room temperature vulcanized polysiloxane rubbers", *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 111 (2004).
10. C. Briody, B. Duignan, S. Jerrams, and S. Ronan, "Prediction of compressive creep behaviour in flexible polyurethane foam over long time scales and at elevated temperatures", *Polymer Testing*, **31**, 1019 (2012).