

## 자동차 냉각기 호스용 EPDM고무의 노화에 대한 비파괴 특성평가

### Nondestructive Characterization of Degradation of EPDM Rubber for Automotive Radiator Hoses

곽승범\*, 최낙삼\*\*†, 최윤정\*\*\* 신세문\*\*\*

Seung-Bum Kwak\*, Nak-Sam Choi\*\*†, Youn-Joung Choi\*\*\* and Sei-Moon Shin\*\*\*

**초 록** 자동차용 냉각기 호스는 열과 기계적 하중 하에서 공기와 부동액의 접촉 스트레스로 인해 노화와 고장이 일어날 수 있다. 본 연구에서는 냉각기 호스재료인 EPDM(ethylene-propylene diene monomer)고무에 대해 열가속 및 산소 스트레스, 전기화학적 스트레스에 의한 표면층의 노화거동을 비파괴 평가하였다. 열가속 및 산소노화 시험 결과 신장률의 저하와 함께 IRHD(International Rubber Hardness Degrees)경도가 증가하였다. 전기화학적 노화(electro-chemical degradation: ECD) 시험에서는 에틸렌글리콜 수용액의 침투로 인해 무게가 증가하였으며 신장률과 경도는 크게 저하되었다. 또한 에틸렌글리콜 수용액이 표면층뿐만 아니라 내부에까지 침투하여 고무내부구조와 마이크로경도분포가 깊이에 따라 변화되었다. 즉, 열가속 및 산소노화와 ECD 노화는 마이크로 경도와 화학구조 분석에 의해 비파괴적 특성 평가가 가능함을 보였다.

**주요용어:** EPDM고무, 열 및 산소 노화, 전기화학적 노화, 마이크로경도, 화학구조 분석, 신장률

**Abstract** Coolant rubber hoses for automobile radiators can be degraded and thus failed due to the influence of contacting stresses of air and coolant liquid under thermal and mechanical loadings. In this study, for EPDM(ethylene-propylene diene monomer) rubber conventionally used as a radiator hose material the aging behaviors of the skin part due to thermo-oxidative and electro-chemical stresses were nondestructively evaluated. Through the thermo-oxidative aging test, it was shown that the surface hardness IRHD(International Rubber Hardness Degrees) of the rubber increased with a considerable reduction of failure strain. On account of the penetration of coolant liquid into the skin part the weight of rubber specimens degraded by electro-chemical degradation(ECD) test increased, whereas their failure strain and IRHD hardness decreased largely. The penetration of coolant liquid seemed to induce some changes in inner structure and micro hardness distribution of the rubbers. Consequently, EPDM rubbers degraded by thermo-oxidative aging and ECD could be characterized nondestructively by micro-hardness and chemical structure analysis methods.

**Keywords:** epdm rubber, thermal oxidative aging, electro-chemical degradation, micro-hardness, chemical structure analysis, failure strain

1. 서 론

자동차용 냉각기의 고무호스는 라디에이터와 엔진을 접속하여 엔진 및 엔진오일을 냉각시키는데 사용되는 호스로서 일정한 압력이 유지되며, 보강층을 첨가한 고무를 사용한다. 고무재질은 내오존성과 내열성, 내후성이 우수한 EPDM (ethylene-propylene diene monomer)고무를 사용하는데, 이는 Fig. 1과 같이 에틸렌과 프로필렌 및 디엔으로 이루어진 3원공중합체로 이루어져 있어 화학적으로 안정하며, 가황한 것은 물리적 성질이 NR(natural rubber)과 SBR(styrene-butadiene rubber)의 중간적 성질을 보인다. EPDM은 불포화도가 낮아 산화나 오존에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정한 절연특성을 나타내며 비극성구조로서 낮은 유전 손실값을 갖는다. EPDM은 단량체들이 무질서하게 분포되어 있는 무정형의 고분자로 이루어져 있다. 고분자 조성 내에 결정성을 보이는 에틸렌함량이 많을수록 높은 그린강도(green strength)를 보이며 더 많은 충전물과 가소제를 부가할 수 있으므로 사출성이 우수하게 된다. 반면에 에틸렌함량이 높은 경우 경도의 증가, 영구율음률의 저하, 탄성회복율의 저하 및 저온특성이 떨어진다는 단점을 가진다[1-4].

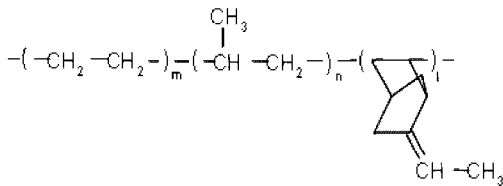


Fig. 1 Molecular structure of EPDM rubber

한편, 냉각기용 고무호스 고장에 영향을 주는 노화종류에는 사용매체인 오일, 연료, 물, 증기, 냉매 등에 의한 매체접촉 스트레스[4-9]와, 열, 공기(산소, 오존), 기후(자외선, 습기), 가압조건 등의 사용 환경에 의한 환경 스트레스[9-16]로 나눌 수 있다. 또한 매체접촉 스트레스와 환경스트레스가 상승작용을 일으켜 발생하는 고장도 있다[17-19]. 이에 대한 고장모드로는 균열, 파열, 부분팽창 등이 있다. 기본적인 시험방법은 국제자동차규격(SAE, ISO)등의 호스시험 통칙과 호스의 종류에 따른 적용항목, 시험조건과 추가 시험항목이 호스규격으로 규정되어 있다[6-10]. 또한, 전기화학적 스트레스에 의한 노화

(electro-chemical degradation: ECD)로는 호스, 냉각수 (에틸렌글리콜 수용액), 그리고 엔진fitting부와 라디에타 fitting부가 갈바니 셀 또는 “배터리”를 형성하기 때문에 발생한다[4,5]. 이 화학반응은 호스관 내면에 마이크로 크랙을 발생시키고, 냉각수가 호스관 내피에 침투하여 호스를 약화시키며, 높은 열과 굽힘에 의하여 가속화된 호스 노화는 정상 압력 하에서 냉각수의 누출 또는 호스 파열을 일으킬 수 있다.

고무부품의 신뢰성제고와 관련한 국내의 기술동향을 보면, 2001년에 자동차용 각 고무부품에 대한 신뢰성평가기준[5]을 제정하고 관련부품의 신뢰성확립과 제고를 적극적으로 유도하고 있다. 즉, 스트레스를 받는 고무부품 전체의 열화거동을 시험하여 이들 데이터에 의해서 부품성능을 파악하고 있으며, 또한, 고무의 신제품을 평가할 때에도 역시 거시적인 성능특성만으로 평가하여 자동차부품에 적용하고 있다. 예를 들어, 자동차용 냉각기 고무호스의 경우, 신뢰성인증 기준 RS M0004[5]에 규정되어 있는 고무재료의 기본 신뢰성요구특성을 충족해야 하며, ECD시험의 평가기준은 기본요구특성을 만족하는 제품에 대해 SAE J1684[20]에서 규정하는 시험법에 따라 DC12V로 100℃에서 168시간 동안의 노화 후 (-)극 시험편 무게 변화가 5% 미만일 것을 만족하도록 요구하고 있다.

본 저자는 자동차용 냉각기 호스용 EPDM 고무재료의 열화거동과 관련한 연구로서 내ECD성이 강화된 고무재료와 그렇지 않은 기존 고무재료에 대한 정밀 노화분석을 실시하고 고무호스에 작용하는 각종 스트레스에 따른 물성변화를 연구하여 열가속 노화, 산소노화, 쿨런트 노화, ECD노화의 특성을 해명하였다[21]. 두 고무재료 모두 정적 오존노화시험, 영구 압축변형시험, 쿨런트 노화시험에서는 신뢰성 인증기준에 적정선으로 설계가 되어 있었다. 그러나 기존 고무재료는 열가속 및 산소노화에서 상당수의 시험이 신뢰성 허용치를 벗어났으며, ECD의 경우 신뢰성인증 기준을 크게 벗어나 모든 시험편들이 불합격품에 해당하였다. 반면에 내ECD성이 개선된 EPDM고무는 열가속 및 산소노화 시험과 ECD시험에서 신뢰성 인증기준을 만족하고 있으며 특히 ECD시험에서 기존 EPDM고무에 비해 무게 변화율이 크게 향상되었다.

본 논문에서는 자동차용 냉각기 호스용 재료인 EPDM고무에 대해 선행연구[21]에서 가장 고장에

영향이 컸던 것으로 밝혀진 열가속 산소 스트레스와 전기화학적 스트레스를 가하여 표피층의 열화거동을 마이크로경도, IRHD(International Rubber Hardness Degrees)경도, 화학구조 분석을 통해 미시적으로 비파괴 평가하고, 이들 결과를 거시적인 인장강도 및 신장률 데이터와 비교하여 냉각기 고무호스의 신뢰성평가를 위한 원천 고장분석기술을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 고무 시험편 제작

자동차용 냉각기 호스에 많이 사용되는 EPDM계 고무를 평화산업(주)를 통해 입수하였다. 시험편은 두께 2 mm, 가로 75 mm, 세로 75 mm의 판상고무 형태로 압축 성형하였으며, 신뢰성 심층 분석시의 데이터 편차를 최소화할 수 있도록 판상고무의 배합비 및 가류조건 등의 관리를 엄격하게 적용하였다. 또한, 성형된 각 고무판내의 위치별 물성의 분산성이 시험데이터에 주는 영향을 식별하고 데이터값의 편차를 최소화하기 위해 판상고무 내에서 각 종류의 시험편의 타발 위치를 미리 결정하여 시험편 고유번호를 붙이고 타발에 의해 각종 시험편을 만들었다.

### 2.2. 노화시험

#### 2.2.1. 열가속 및 산소노화시험

열가속 및 산소노화 시험은 타발에 의해 만들어진 인장시험편을 사용하여 오븐 내에서 5회/시간의 공기치환율, 0.5 m/sec의 공기순환속도로 일정시험 온도(100 °C, 125 °C)에서 168 hr(7일)동안 노화 시험하였다.

#### 2.2.2. 전기화학적 노화(ECD)시험

자동차용 냉각기호스 신뢰성평가 인증기준인 RS M0004[5]와 SAE J1684[20]에서 규정하는 Fig. 2와 같은 방법에 따라 클린트액이 채워져 있는 U자형 시험편에 시험편의 75%가 잠기게 하여 DC12V에서 ECD시험을 실시하였다. ECD시험은 시험온도100°C, 시험시간 168 hr(7일)동안 수행하였다.

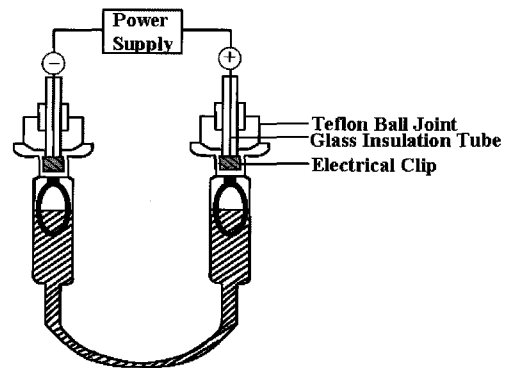


Fig. 2 U-tube type tester for electro-chemical degradation(ECD)

### 2.3. 고무의 노화물성 측정 및 분석

#### 2.3.1. 기본 물성 측정

EPDM계 고무 시험편에 대해 자동차용 냉각기호스 신뢰성평가 인증기준인 RS M0004에서 규정하는 스트레스 부하시험 및 물성시험(①경도, ②인장강도, ③신장률, ④두께)을 하여 관련 물성값을 측정했다. 경도는 Hildebrand Micro IRHD System을 이용하여 표면굴곡이 없는 부위에서 측정하였으며, 인장강도 및 신장률은 두께 2.0±0.2 mm, 게이지길이 20.0 mm의 아령형 시험편을 이용하여 500 mm/min의 인장속도로 용력-변형률곡선을 계측하여, 최대응력값(인장강도)과 파단시의 변형률(신장률)을 측정하였다.

#### 2.3.2. 고무시험편의 미세절취

고무부품을 절단표면의 손상을 최소화하면서 절취하기 위해서 면도날을 이용한 절단기를 제작하였다. 이 미세절취용 절단기는 고무부품 절취시에 매번 새로운 날 부위를 사용하며, 횡축방향 미세위치 조절이 가능하여 원하는 부위를 미소량 만큼 이동하여 수직 평면으로 단일방향 절단을 할 수 있다. 이 절단기를 통해 시험편의 표면 노화층을 두께방향으로 미소경도 분석하기 위한 미소시험편을 절취하였다.

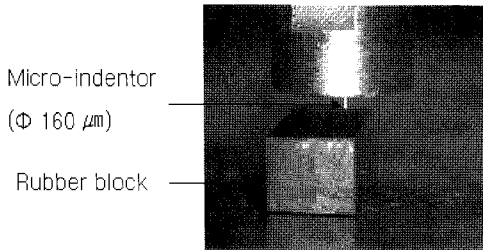
#### 2.3.3. IRHD 경도 측정

IRHD경도는 Hildebrand Micro IRHD System을

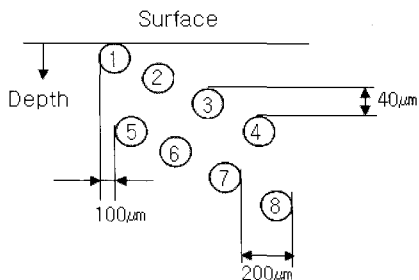
이용하여, ISO 48의 M법에 따라 표면굴곡이 없는 고무에 대하여 두께 1~4 mm, IRHD경도 30~95 범위의 시험편을 이용하여 모서리부분에서 적어도 2 mm 이상 떨어진 지점을 3회 이상 측정하여 중앙값을 취하였다[22].

2.3.4. 마이크로 경도 측정

기존의 경도계와는 달리, 마이크로경도분석계(MD-1, capa)는 측정부의 선단에 직경 160  $\mu\text{m}$ 의 미소 인텐터 봉을 장착하고(Fig. 3(a)) 시험편 표면에서 미소한 부위의 경도를 일정위치만큼 이동시키면서(Fig. 3(b)) 측정할 수 있다. 이 마이크로경도계는 연성플라스틱이나 고무에 사용되는 것으로 불균질 열화한 표면근방의 Shore A 마이크로경도를 두께방향으로 측정한다. 또한, 표피층 내부의 미소경도를 40  $\mu\text{m}$ 씩 촘촘하게 측정하기 위해서 절취된 고무표면에서 일정간격으로 4 스텝 지그재그 패턴으로 광학현미경 관찰을 하면서 인텐터의 위치를 미소이동시켜(Fig. 3(b)) 시험편 표피-내부-표피의 전체두께에 걸친 마이크로경도 시험을 하였다.



(a) A photograph of micro-hardness measurement



(b) Test positions for the micro-hardness measurement

Fig. 3 Measurement of microhardness based on the cross-section of rubber

2.3.5. 적외선 화학구조 분석(ATR-IR)

적외선 분광분석기(attenuated total reflection-infrared spectrometer, ATR-IR)를 이용하여 EPDM고무의 노화 전과 후의 화학구조 변화를 관찰하였다. 적외선 분광분석기를 통해서 특정한 화학구조가 나타내는 적외선 스펙트럼의 피크값을 관찰하여 화학구조 및 기능기에 대한 정보를 얻을 수 있다. 적외선 분광분석기는 Nicolet사의 Magna-IR 560 Spectrometer를 사용하였다.

3. 실험해석 및 결과

3.1. 열가속 및 산소노화거동

3.1.1. IRHD경도 변화

Fig. 4는 열가속 및 산소 노화실험으로 얻은 시험편의 IRHD경도 변화를 나타낸 것이다. 모든 시험편에 대해서, 노화 전에 비해 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 +2.3% 상승, 125 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 +7.3%로 크게 상승하여 노화 후의 경도값이 신뢰성허용치 75 IRHD를 벗어나 이 고무재료가 냉각기용 호스재료로서의 신뢰성기준에 미흡함을 나타냈다.

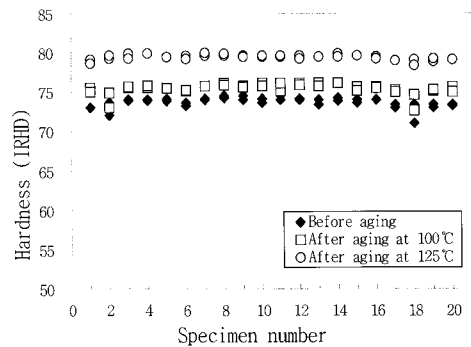


Fig. 4 IRHD hardness of conventional EPDM rubber before and after thermal oxidative aging test

3.1.2. 인장강도 및 신장률

Fig. 5와 같이 인장강도는 완만한 증가세를 보였으나, 신장률은 급격히 낮아졌다. 125  $^{\circ}\text{C}$  노화 후에는 신장률 감소의 신뢰성 허용치 -40%를 초과한 데이터도 상당수 있었으므로 이 고무재료가 신뢰성기준에 미흡하다고 볼 수 있다.

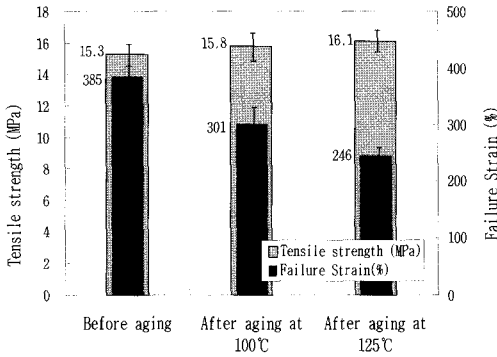


Fig. 5 Tensile strength and failure strain of conventional EPDM rubber before and after thermal oxidative aging test

3.1.3. 시편 절단면의 마이크로 경도 분석

Fig. 6과 같이 마이크로경도(Shore A)값은 좌측 표면과 우측표면 근방에서 55정도로 최소값을 가리켰으며, 표면에서 내부로 위치 이동을 함에 따라 그 값이 커져 깊이 약 0.3 mm에 이르러 경도 증가율이 거의 0에 가깝게 되었다. 이는 표면에서의 자유응력 때문에 상대적으로 인덴팅 변형이 크게 일어나 발생한 현상이며 표피노화와는 관계없는 일반적인 거동으로 생각된다. 열산소 노화가 있었던 시편에서는 노화전에 비해 전체 깊이에 걸쳐서 마이크로경도값이 2~7정도로 증가했으며 깊이가 약 0.4 mm에 이르러 최대값(약72)으로 일정하게 되었다. 일반적으로 열산소 노화에 의해서 EPDM고무의 경도가 증가한다는 것을 전제로 할때, 최대 경도값이 내부에서 거의

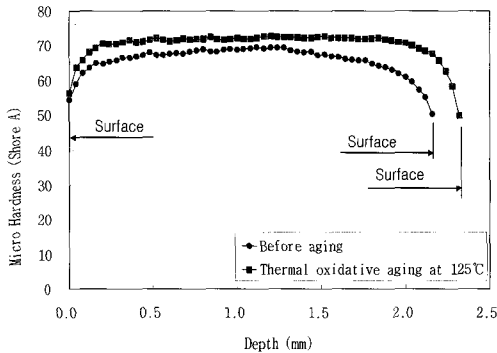


Fig. 6 Behavior of micro-hardness distribution of conventional EPDM rubber in the depth direction before and after thermal oxidative aging test

일정한 수준으로 증가한 까닭은 125°C, 7일간의 열 산소 접촉에 의한 본 시편의 노화층은 전체 두께에 걸쳐서 형성되었음을 의미하는 것으로 해석된다.

3.1.4. 화학구조 분석결과

Fig. 7은 열가속 산소노화전후의 ATR-IR 분석결과이며, 2900 cm<sup>-1</sup>에서의 C-H 스트레치( stretch), 1450 cm<sup>-1</sup>부근의 CH<sub>2</sub>, 1375 cm<sup>-1</sup>부근의 CH<sub>3</sub> 에 의한 극점(peak)을 통해 EPDM 공중합체임을 알 수 있으며, 노화전과 비교하여 큰 특징변화는 나타나지 않고 실험측정오차 내에 있음은 전체 분자에 대한 산화도가 미량임을 가리킨다.

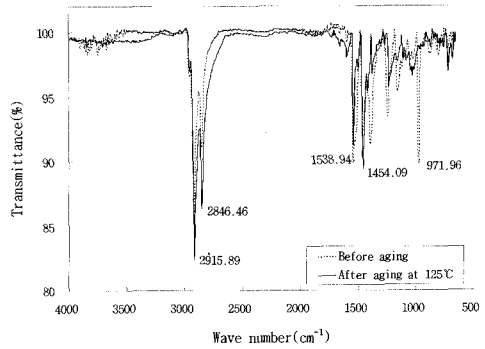


Fig. 7 ATR-IR analysis results of conventional EPDM rubber before and after thermal oxidative aging test

3.1.5. 산소노화 파괴 메커니즘

산소노화 전후의 인장강도와 신장률, IRHD 경도, 마이크로 경도, 화학구조 분석결과를 종합하면, Fig. 8(a)에 도식적으로 나타낸 바와 같이 고무의 표면부에 산화층이 형성되고 내부에서는 가교점 증가에 따른 약간 더 취성적인 열화가 진행되었던 것으로 생각된다. 즉, 표면 산화층 자체는 경도가 증가하고 신장률이 저하되므로 고무에 인장하중이 작용할 때 (Fig. 8(b))에는 먼저 표면 산화층에서 미세균열이 발생하고 이 미세균열이 내부로 진전함으로써 거시적인 파단을 보다 일찍 유발시켜 고무의 신장률 감소를 크게 하였던 것이다. 또한 열가속 온도의 증가에 따라 산화층 두께가 커지면서 인장강도의 완만한 증가와 함께 고무의 신장률이 큰 폭으로 감소하였던 것이다.

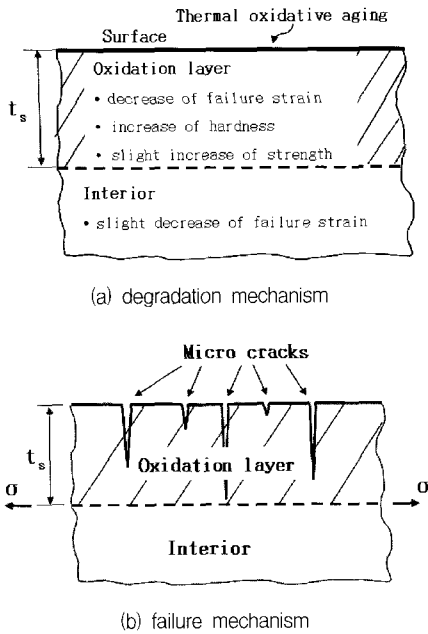


Fig. 8 Degradation and failure mechanisms of EPDM rubber under thermal oxidative aging test

3.2. 전기화학적 노화거동(ECD)

3.2.1. 인장강도 및 신장률

Fig. 9과 같이 ECD시험 후 (-)극 시험편에서 인장강도는 평균 -22.7 %만큼 저하되었고 신장률은 평균 -38.8 %만큼 저하되었다. 이들 데이터의 다수는 신장률 노화의 허용한계치 -40 %를 초과하여 급감하였으므로 불량한 상태라고 볼 수 있다. 한편, (+)극 시험편은 노화 후 인장강도의 저하가 없었으나 신장률은 평균 -51.6 %만큼 크게 저하되었음에 유의해야 한다.

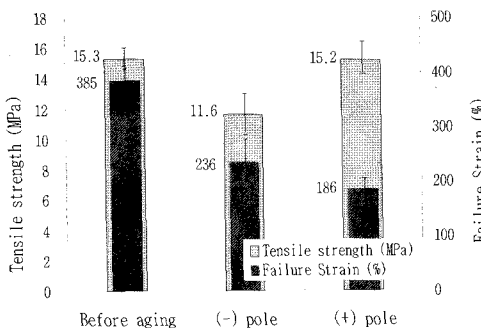


Fig. 9 Tensile strength and failure strain of conventional EPDM rubber before and after ECD test

3.2.2. 무게변화율

Fig. 10과 같이 ECD시험 후, (-)극 시험편의 무게는 노화전의 무게에 비해서 크게 증가하였으며, 무게변화율이 모든 시험편에 대해 SAE J1684의 신뢰성인증 한계 +5 %를 크게 초과하여 불합격품에 해당하였다. 여기서 데이터의 분산성이 큰 것은 시험편의 전기화학적 노화거동 자체에 분산성이 크다고 보다는 ECD시험 중에 시험편 고정구(스테인레스스틸 재질) 자체에 전기화학적 부식이 발생한 정도가 달라 시험편별로 노화된 정도에 큰 편차를 보였기 때문으로 생각된다.

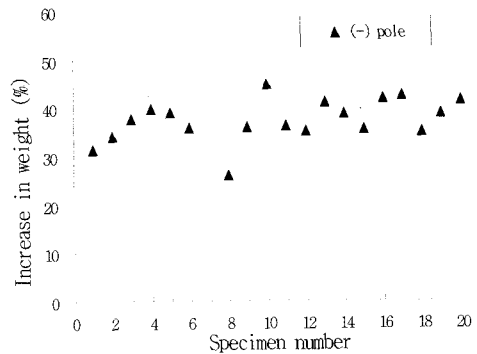


Fig. 10 Increase in weight of conventional EPDM rubber in the negative pole after ECD test

3.2.3. IRHD 표면경도 변화

Fig. 11과 같이 노화 전에 비해서 ECD시험 후 IRHD경도는 저하되었고 데이터의 분산도 크게 나타났다.

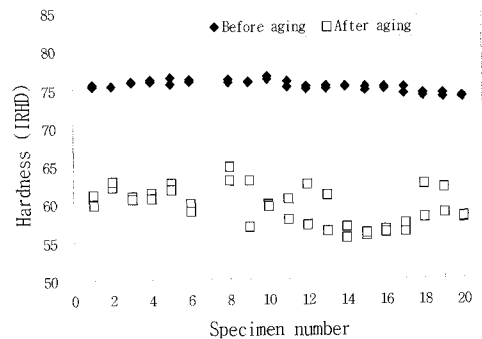


Fig. 11 IRHD hardness of conventional EPDM rubber in the negative pole before and after ECD test

Fig. 12는 각 시험편별로 Fig. 11과 같은 EPDM 고무의 (-)극과 (+)극의 무게증가율을 x축, 경도 감소량을 y축으로 하여 구성한 것이다. 경도감소량이 큰 시험편에서 (-)극 시험편의 무게증가율이 커졌음을 알 수 있으며 경도저하와 무게 증가율은 비례적 상관관계가 매우 큼을 알 수 있었다. 데이터의 상관성을 회귀분석(regression analysis)한 결과,

$$\text{경도감소량(IRHD)} = 0.44 \times \text{무게변화율(\%)} - 0.86 \quad (1)$$

였으며, 회귀계수(regression coefficient,  $R^2$ )는 0.92로서 선형 비례관계가 매우 긴밀하였음을 나타낸다. 식 (1)은 단순히 무게증가율을 측정함으로써 경도의 감소량을 추정할 수 있고 물성열화의 비파괴평가가 가능하다는 것을 의미한다. 또한 식 (1)의 y절편이 (-)값이므로 무게변화율이 제로로부터 +1.95%(x절편 값)까지는 경도의 변화가 미미하게 비선형적으로 증가하거나 혹은 식 (1)의 기울기보다 훨씬 작은 기울기로 증가할 것으로 추정된다.

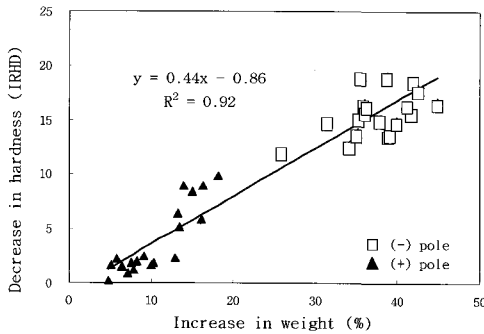


Fig. 12 Decrease in hardness versus increase in weight of conventional EPDM rubber after ECD test

3.2.4. 시편 두께방향 마이크로 경도분포

Fig.13은 12V, 7일간의 ECD노화에 따른 시편 두께방향 마이크로경도 분포 특성을 보여 준다. 노화전 시편의 마이크로경도 거동에 비교하여, (+)극 시편에서는 표면근방에선 오히려 마이크로경도가 증가되고 내부 중앙에선 저하되어 일정한 값으로 된 양상을 보였다. 이는 (+)극 시편에서는 양쪽 표피층에 노화층이 약 0.8mm정도 형성되었음을 나타내며 이와 같은 안쪽 웅덩이 모양(Concave)의 곡선에서 노화층 두께를 결정하는 방법에 대한 연구도 추후 필요

할 것이다. 한편, (-)극 시편에서는 전체 깊이에 걸쳐서 마이크로경도가 노화전보다 오히려 저하되어 ECD시험에 의한 노화층이 시편 내부 전체에 걸쳐 확산된 상태로 진행되었음을 알 수 있다.

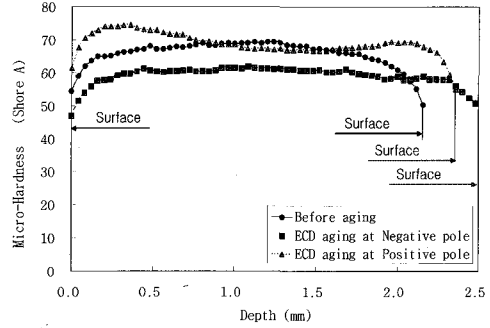


Fig. 13 Distribution behavior of micro-hardness of conventional EPDM rubber in the depth direction before and after ECD test

3.2.5. 화학구조 분석(ATR-IR)

Fig. 14는 ECD시험 전후의 ATR-IR 분석결과이며, ECD시험 후에 IR peak를 보면 노화전 EPDM 공중합체의 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 그리고 3200  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1600  $\text{cm}^{-1}$  부근의 peak를 통해 O-H가 나타남을 알 수 있다. 이것은 시험편 내부에 에틸렌글리콜 수용액의  $\text{H}_2\text{O}$  성분이 침투하여 나타난 특성이라고 볼 수 있다. 본 데이터는 ECD시험 후 시험편 표피층에 남아 있을 에틸렌글리콜 수용액의 영향을 방지하기 위해 시험편을 3시간동안 진공탈포하여 충분한 건조 후 ATR-IR을 측정된 것으로, 에틸렌글리콜 수용액이 노화시 시편 내부의 분자구조 속에 깊숙이 침투하여 본래 EPDM고무의 구조특성을 변화시킨 것으로 생각된다.

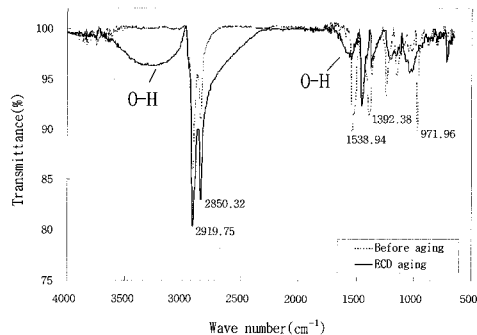


Fig. 14 ATR-IR analysis result of EPDM rubber before and after ECD test

3.2.6. ECD에 따른 파괴 메커니즘

ECD 노화 전후의 인장강도와 신장률, IRHD경도, 마이크로 경도, 무게 변화율을 종합 분석한 결과, Fig. 15에 도식적으로 나타낸 바와 같이 고무의 표면부와 내부에 걸쳐서 고분자사슬의 전기화학적인 끊어짐(scission)이 일어나고 여기에서 생기는 미소기공부에 에틸렌글리콜 수용액이 스며들어감으로 인해서 고무재질의 연화(softening)가 진행하였던 것으로 생각된다. 고무의 표피층이 내부보다 더 많은 에틸렌글리콜 수용액을 흡수하고 있어 더 큰 결합 밀도를 가질 것이며 또한 표피층뿐만 아니라 내부에 이르기까지 부분적으로 많은 망상 미세결함(defect network)이 형성된 상태에 있게 되므로, 고무에 인장하중이 작용할 때에는 이들 미세결함에서 균열이 발생하고 이 균열이 합체(coalescence)함으로써 거시적인 파단을 보다 일찍 유발시켜 고무의 신장률 감소를 크게 하였던 것이다.

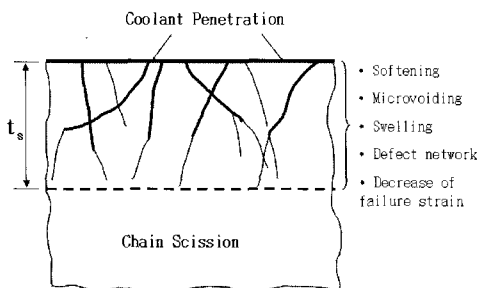


Fig. 15 Schematic failure mechanisms of EPDM rubber under ECD test

4. 결 론

본 연구에서는 자동차용 냉각기 호스용 재료인 EPDM고무에 대해 열가속 및 산소 노화거동과 전기화학적 노화거동에 의한 표피층 및 내부의 열화 거동을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 내렸다.

1) 열가속 및 산소노화 거동

열가속 및 산소노화 후 신장률이 크게 저하되는 것을 알 수 있다. 이것은 산화에 의해 표피층의 노화가 발생하여 IRHD표면경도 결과로 부터도 알 수 있듯이 표피경도와 신장률 저하를 초래했기 때문이다. 또한 절단면의 마이크로 경도분포 분석을 통해 시편의 내부에도 노화가 진행되었으나 그 정도가 표면에 비해 적게 나타났다.

ATR-IR분석에서는 시편이 EPDM고무의 특성을 나타내고 노화에 의해 큰 특징변화가 없었던 것으로 보아 열가속 및 산소노화의 경우, 시편 전체적으로는 화학구조의 변화가 상대적으로 적었음을 알 수 있다.

2) 전기화학적 노화거동(ECD)

전기화학적 노화 후 시편은 인장강도와 신장률, IRHD표면경도가 크게 저하되었고, 무게는 신뢰성 허용치를 크게 초과할 정도로 증가하였다. 이것은 에틸렌글리콜 수용액이 시편에 침투하면서 연화되었기 때문으로 생각된다. 절단면의 마이크로 경도분포를 보면 내부까지 경도가 저하되는 것으로 보아 ECD 노화층이 시편 전체에 걸쳐 확산된 상태로 진행되었음을 알 수 있다. ATR-IR 분석 데이터로부터 에틸렌글리콜 수용액 분자가 시편 전체에 내부까지 침투하여 내부분자구조를 변화시켜 경도를 저하시킨 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 부품·소재 통합연구단 2005년도 부품·소재 신뢰성 기반 기술 확산 사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] K. J. Lee, H. J. Bae, S. T. No and W. T. Kim, "Studies on the Mechanical Properties of Silane Crosslinked EPDM," Polymer, Vol. 11, No. 6, pp. 547-556, (1987)  
 [2] Yeong-Soon Gal, "EPDM Rubber and Its Applications," Polymer Science and Technology, Vol. 109, No. 3, pp. 325-333, (1999)  
 [3] J. K. Kim and H. K. Lee, "Study on Manufacturing and Characteristics of Silicone/EPDM Rubber Blend," Polymer, Vol. 25, No. 3, pp. 406-413, (2001)  
 [4] 자동차용 냉각기호스 해설서 RS M0004, 산업자원부 기술표준원, (2001)  
 [5] 자동차용 냉각기호스 신뢰성평가기준 RS M0004, 산업자원부 기술표준원, (2001)  
 [6] Rubber and plastics hoses and hose assemblies - Hydrostatic testing, International Standard ISO 1402: (1994(E))



- [7] Rubber, vulcanized - Determination of the effect of liquids, International Standard ISO 1817: (1999(E))
- [8] Rubber - Coolant hoses and tubing for use on private cars and light commercial vehicles - Specification, International Standard ISO 4081: (1987(E))
- [9] 히데오 나카우치, 자동차고무부품의 고장해석과 수명예측, 한국마쓰시타 컨설팅, 2004년 2월 세미나 자료
- [10] Rubber, vulcanized or thermoplastic - Accelerated ageing and heat resistance tests, International Standard ISO 188: (1998(E))
- [11] Clint D. Gamlin, Naba K. Dutta and Namita Roy Choudhury, "Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, pp. 525-531, (2003)
- [12] Traian Zaharescu, Viorica Meltzer and Rodica Vilcu, "Thermal properties of EPD/MNR blends." *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 70, pp. 341-345, (2000)
- [13] Roger A. Assink, Kenneth T. Gillen and Briana Sanderson, "Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by <sup>1</sup>H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples," *Polymer*, Vol. 43, pp. 1349-1355, (2002)
- [14] R. S. Rajeev, S. K. De, Anil K. Bhowmick and Baby John, "Studies on thermal degradation of short melamine fibre reinforced EPDM, maleated EPDM and nitrile rubber composites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 79, pp. 449-463, (2003)
- [15] Raluca Nicoleta Darie, Mihai Brebu, Cornelia Vasile and Marek Kozlowski, "On the compatibility of the IPP/PA6/EPDM blends with and without functionalized IPP I. Thermo-oxidative behaviour," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, pp. 551-566, (2003)
- [16] Rubber, vulcanized or thermoplastic - Resistance to ozone cracking, Part1: Static strain test, International Standard ISO 1431-1: (1989(E))
- [17] G. Teissedre J. F Pilichowski, S. Chmela & J. Lacoste, "Ageing of EPDM-I Photo and thermal stability of EPDM hydroperoxides" *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 53, pp. 207-215, (1996)
- [18] T. Zaharescu, C. Podina, "Radiochemical stability of EPDM," *Polymer Testing*, Vol. 20, pp. 141-149, (2001)
- [19] Mihaly Kadar, Zoltan Nagy, Tamas Karancsi, and Gyorgy Farsang, "The electrochemical oxidation of 4-bromoaniline, 2,4-dibromoaniline, 2,4,6-tribromoaniline and 4-iodoaniline in acetonitrile solution," *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 3405-3414, (2001)
- [20] Test methods for evaluating the electrochemical resistance of coolant system hoses and materials, SAE J1684
- [21] S. B. Kwak, N. S. Choi, B. S. Kang and S. M. Shin, "Reliability Analysis and Failure Mechanisms of Coolant Rubber Hose Materials for Automotive Radiator," *KSAE*, Vol. 13, No. 5, pp. 152-162, (2005)
- [22] "Hilderbrand Micro IRHD System," (2001)