Elastomers and Composites
Vol. 52, No. 4, pp. 237~241 (December 2017)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2017.52.4.237

Life Time Prediction Using Accelerated Ageing Test for a CR/CB Rubber Composite

WonSool Ahn† and Hyung Seok Lee*

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Republic of Korea
**Technology Center, Sanyang Rubber Co., LTD, Korea, Ulsan 44953, Republic of Korea*

(Received September 26, 2017, Revised October 26, 2017, Accepted November 1, 2017)

Abstract: The tensile strength (TS) and elongation-at-break (EB) loss of a CR/CB rubber composite sample prepared for the automotive parts were measured after accelerated thermal ageing at temperatures of 100, 120, 140, and 150°C. The change in TS was observed to be linear from the master curve prepared using the time-temperature superposition-principle (TTSP). An Arrhenius type of shift factor, a_T was used to predict the life time of the sample, and a plot of ln a_T *vs.* $1/T$ was also shown to be linear. The activation energy (E_a) of the sample was calculated as 70.30 kJ/mole from the Arrhenius plot. The expected life time of the sample was predicted at the given operating conditions by applying Arrhenius analysis. Assuming the E_a value was constant at lower operating condition, life time of the sample was calculated as 2.3 years when the life limit was set as time to reach the 20% decrease of the initial TS value at operating temperature of 40°C.

Keywords: CR/CB rubber composite, accelerated test, life time prediction, TTSP

Introduction

네오프렌(Neoprene)의 상품명으로 더 잘 알려진 클로로프렌 고무(Polychloroprene rubber, CR)는 1932년 가장 먼저 상품화된 합성고무로서 내후성, 내열성, 내유성, 내약품성 및 기계적 강도 등의 특성이 골고루 뛰어난 매우 우수한 고무재료이다.[1,2] 따라서 산업전반에 걸쳐 접착제나 호스(hose), 이송벨트, 씰링 및 개스킷 등의 용도로 다양하게 널리 활용되고 있다.

한편 사용온도에서의 열에 의한 고분자재료의 노화는 필연적으로 물성의 저하를 가져오게 되며 이는 제품의 수명에 직접적인 영향을 미치게 된다. 이러한 고무재료의 사용 환경에서의 물성 저하는 수 년 동안의 장기간에 걸쳐 서서히 일어나게 되므로 현실적인 데이터를 얻기 위해서는 매우 많은 노력이 필요하게 된다. 대개의 경우, 고온에서의 촉진노화시험에 의하여 사용온도인 저온으로의 외삽 방법에 의하여 수명을 예측하게 된다. 고온노화촉진시험법은 비교적 빠른 시간에 재료의 수명 예측이 가능하다는 점과 고무제품의 요구품질을 간단히 판단할 수 있기 때문에 일반적으로 많이 사용되고 있으며, 이를 이용하여 고무재료의 수명을 예측하고자 하는 많은 연구가 현재에도 진행되고 있다.[3-9]

이러한 촉진노화시험의 결과가 신빙성을 확보하기 위해서는 실제 사용환경에서의 노화기구와 고온촉진노화시험에서의 노화기구가 동일하여야 한다. 따라서 노화기구에 대한 연구는 필수적이며, 이러한 내용을 바탕으로 하여 얻어진 데이터에 대하여 시간-온도 중첩원리(Time-Temperature Superposition Principle, TTSP)를 적용하여 촉진시험을 통한 수명예측이 가능하게 된다. 고온노화촉진 시험에 의한 수명예측 이론의 근거는 '저온 사용온도에서의 장시간 경시변화에 따른 샘플의 물성변화는, 고온에서의 단시간 경시변화에 의하여 같은 수준의 물성변화 값에 이르는 경우와 동등하다'는 데에 근거를 두고 있다. 실제적으로 이를 활용하는 연구의 예로서, Wise 등은 NBR과 CR에 대하여 노화에 따른 연신율의 변화시험을 통하여 아레니우스 관계식을 이용하는 마스터 곡선을 작성하는 방법을 보고하였다.[10] 또한 Ahn 등은 ACM 고무에 대하여 열기계분석(Thermomechanical Analysis, TMA)를 이용한 압축크립시험을 통하여 WLF (Williams-Landel-Ferry)식을 이용한 수명예측이 가능함을 발표하였다.[11]

본 연구에서는 주어진 CR/CB 고무복합재료 샘플에 대하여 고온에서의 촉진노화에 따른 인장강도의 변화시험을 통하여 샘플의 물리적인 변화를 살펴보고 이로부터 Arrhenius식을 이용하는 수명예측이론을 적용하여 사용온도에서의 수명을 예측해 보고자 하였다. 또한 이동인자(shift factor, a_T)의 결정에 의하여 도출되는 마스터 곡선을 작성하고 Arrhenius식으로 표현되는 이동인자와 온도와의 상관관계를 이용하여 샘플의 노화반응 활성화에너지(E_a)를 계산하였다. 또한 이를 이용하여 실제 저온 사용온도에서의 샘플 고무 수명을 예측해 보고자

†Corresponding author E-mail: wahn@kmu.ac.kr

하였다.

Experimental

1. 실험재료

실험에 사용된 CR고무 샘플의 원료는 Poly (2-chloro-1,3-butadiene)으로서 Bayer AG (Germany)의 Baypyrene® 126을 베이스 수지로 사용하였다. 노화방지제는 아민계의 7P(6C)와 Octamine을 사용하였으며, 카본블랙은 에보닉 카본블랙코리아사의 SRF (N774)와 Cancab사의 Thermax® N990을 사용하였다. 먼저 가교제/가교촉진제가 혼합되지 않은 CMB (carbon black master batch) 재료로서 CR 수지 100의 중량비에 대하여 CB (carbon black) 65 wt% 및 산화방지제와 가소제 및 가공조제 등으로 구성된 CMB를 제조하고 이 CMB양에 대한 가황제/가황촉진제의 비율을 고정한 가황 재료를 일정 비율로 혼합한 FMB (final master batch) 샘플을 롤 믹서를 사용하여 제조하였다. 실험에 사용된 충전제와 가소제, 및 가교시스템 등의 formulation을 Table 1에 나타내었다.

2. 촉진노화시험

샘플의 고온 기계적 물성의 변화를 알아보기 위하여 각각 100°C, 120°C, 140°C, 및 150°C의 등온노화시험에서 시간에 따른 각 샘플의 인장강도(Tensile strength, TS)와 연신율(Elongation at break, EB)의 변화를 KS M 6518 : 2011의 규정에 따라 측정하였다. 측정 샘플은 아령형 3호 크기로 4개의 시편을 인장속도 500 ± 25 mm/min로 시험하여 규정에 제시된 계산식에 따라 결과를 계산하여 평균값을 채택하였다.

Table 1. Formulation of CR/CB Composite

Function	Chemicals	Contents [phr]
Base Resin	CR	100
Filler	CB	65
Antioxidant	Amine Derivatives	5
Plasticizer	Fatty Acid Mixtures	25
Processing agent	Wax, Stearic acid	3
Vulcanizer	ZnO	5
Accelerator	ETU, TT	1.5

Results and Discussion

Table 2에 각각의 온도에서 등온 시험한 결과를 나타내고 Figure 1에 그림으로 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 인장강도의 변화는 각각의 온도에서 시간에 따라 지수적으로 감소하고 있으며 Arrhenius 타입의 지수형태로 변하고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 실험에 사용된 CR 복합재료의 물성노화에 의한 인장강도는 식 (1)에 나타낸 바와 같은 1차반응의 모델을 따르고 있다는 것을 알 수 있다.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -kt \tag{1}$$

여기서 P는 시간 t에서의 물성을 나타내며, k는 노화반응에 따른 속도상수를 나타낸다. 따라서 초기의 물성 변화값과 설정된 수명시간에서의 물성치 값 및 속도상수 k값을 알면 수

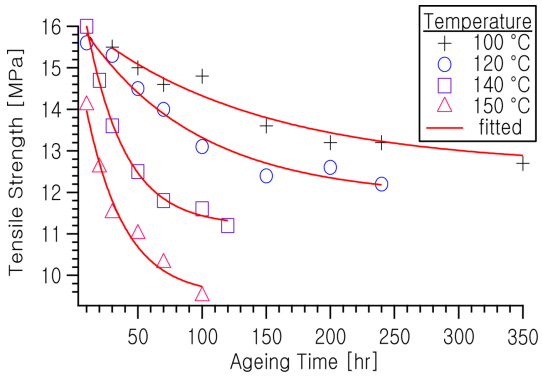

Figure 1. Tensile Strength behavior of samples with ageing times at 100, 120, 140, and 150°C.

Table 2. TS and EB Changes of Samples with Ageing Time at 100, 120, 140, and 150°C, respectively

100°C			120°C			140°C			150°C		
time [hr]	TS [MPa]	EB [%]	time [hr]	TS [MPa]	EB [%]	time [hr]	TS [MPa]	EB [%]	time [hr]	TS [MPa]	EB [%]
30	15.5	540	10	15.6	540	10	16	470	10	14.1	420
50	15	500	30	15.3	490	20	14.7	430	20	12.6	250
70	14.6	540	50	14.5	430	30	13.6	300	30	11.5	300
100	14.8	520	70	14	370	50	11.7	210	50	11	120
150	13.6	490	100	13.1	300	70	11.8	180	70	10.3	80
200	13.2	470	150	12.4	260	100	11.6	100	100	9.5	30
240	13.2	480	200	12.6	180	120	11.2	40			
300	13.4	470	240	12.2	130	150	12.4	30			
350	12.7	430	300	13.3	120						

명예상 시간을 계산할 수 있음을 알 수 있다.

수명시간에서의 인장강도(Tensile Strength, TS)값을 미리 측정된 상온에서의 기계적 물성값(TS=16.5, EB=520)의 20% 이하로 떨어지는 시간으로 설정했을 때, Figure 1에서 보듯이 100°C에서의 인장강도는 200시간 이상 경과해야 하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 사용되는 CR/CB 고무복합재료의 사용환경이 100°C 이하의 상대적으로 저온인 경우가 많다는 것을 생각할 때, 외삽에 의하여 저온 환경에서의 수명을 예측하기 위해서는 Table 1에서와 같이 적절한 시험시간을 가지는 고온 노화온도를 잘 선택하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

한편 고온촉진노화시험에서의 수명예측에 대한 신뢰성을 확보하기 위해서는 전술한 바와 같이 실제 사용환경에서의 노화기구와 고온촉진 노화시험에서의 노화기구가 동일하여야 한다. 따라서 식 (1)에서 같이 표시되는 물성치의 변화는 1차식의 형태로 물성이 변화하는 경우에만 신뢰성을 가질 수 있다고 할 수 있다. Figure 2에는 식 (1)에서의 물성치를 인장강도의 변화로 했을 때 ln(*TS*)의 시간에 따른 변화모습을 보여준다. 그림에서 보아 잘 알 수 있는 한 가지 사실은 노화 실험의 초기에는 데이터의 직선 변화가 나타나지만 고온에서의 장시간 노출 될 때에는 물성치의 변화가 1차식의 모습에서 벗어나는 것을 알 수 있다.

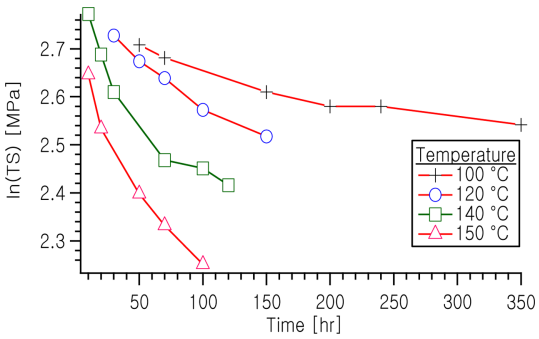

Figure 2. Behavior of tensile strength of samples with time at 100, 120, 140, and 150°C.

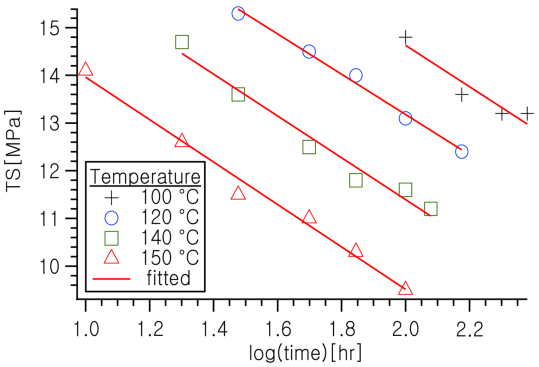

Figure 3. Behavior of tensile strength with log (ageing time) of samples at 100, 120, 140, and 150°C.

Figure 3에는 위의 사항들을 고려하여 각 온도에서의 초기 직선 구간을 나타내는 데이터를 택하여 각 온도에서 인장강도의 변화, TS를 log (ageing time)에 대하여 plot한 결과를 나타낸다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 서로 다른 온도에서의 시간에 따른 인장강도 변화는 시간의 로그값에 거의 같은 기울기를 가지고 직선적으로 변화하고 있음을 알 수 있다.

한편 이동인자 a_T는 기준온도에서의 물성변화 시간에 대한 사용온도에서의 변화에 대한 시간비($a_T = t_T/t_r$)로 나타내며 a_T는 실험적으로 구하게 된다.

따라서 Figure 3으로부터 가장 낮은 온도인 100°C를 기준온도로 설정했을 때, 120, 140, 및 150°C에서의 각 온도 곡선을 수평으로 평행이동하면서 100°C의 곡선에 겹치게 될 때의 값을 찾으면 a_T값을 정할 수 있음을 알 수 있다. Table 3에서는 이렇게 하여 결정된 이동인자(shift factor, a_T)값을 나타내었다. 또한 이를 이용하여 $\log t_T = \log a_T + \log t_{100}$에 의하여 기준온도로의 시간으로 변환된 시간을 이용하여 각 온도에서의 인장강도 데이터를 다시 플롯하면 master curve를 얻을 수 있다. Figure 4에서는 이렇게 하여 작성된 기준온도 100°C에서의 master curve를 나타낸다.

한편 이동인자 a_T와 온도와의 상관관계는 일반적으로 Arrhenius식 또는 WLF (William-Landel-Ferry)식으로 표현되는 데, Arrehnius식은 재료의 화학적인 반응에 의한 노화속도에 근거하고 있으며, 무정형 고분자나 열경화성 재료의 노화가 화학적인 변화에 의하여 야기되었을 때에 유효하다. WLF식은 결정성의 열가소성 고분자 재료의 점탄성 특성의 변화에 기인한 노화일 때에 주로 사용된다.

Arrhenius식으로 표현되는 시간-온도의 상관관계식은 이동인자와의 관계식으로 다음과 같이 식 (2)와 같이 표현된다.

Table 3. Shift Factors at Reference Temperature of 100°C

Temperature (°C)	100	120	140	150
a_T	1	2.19	5.50	17.34
$\log a_T$	0	0.34	0.74	1.24

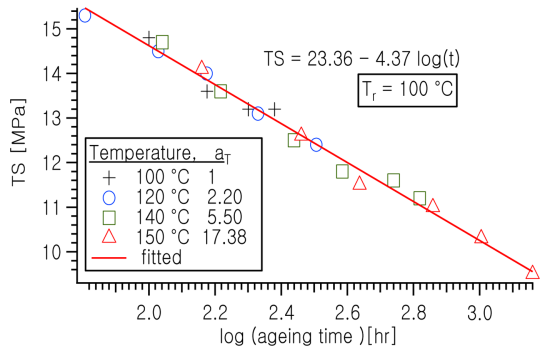

Figure 4. Time-temperature superposition of tensile strength change of sample from Figure 3 and Table 3 at 100°C.

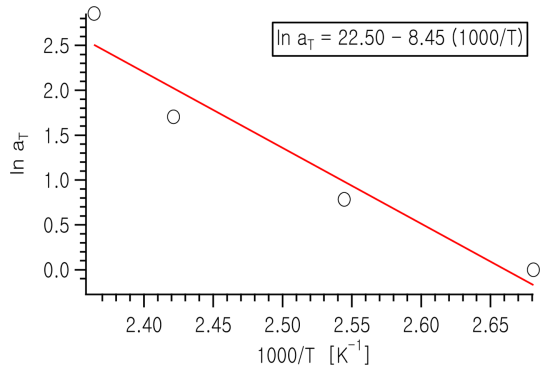

Figure 5. Arrehnius plot of the shift factors versus the inverse ageing temperature.

$$a_T = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r}-\frac{1}{T}\right)\right] \quad (2)$$

여기서 E_a는 활성화에너지(J/mole), R은 기체상수 8.314 (J/K-mol), 및 T_r (K)는 기준온도를 나타낸다.

따라서 a_T값과 기준온도 T_r에서의 시간에 따른 인장강도 값의 변화를 알면 다음의 식 (3) 또는 식 (4)를 이용하여 사용온도에서의 같은 인장강도 값에 이르는 시간을 계산할 수 있게 된다.

$$TS^{T_r}(t) = TS^{T}(a_T t) \quad (3)$$

$$TS^{T}(t) = TS^{T_r}\left(\frac{t}{a_T}\right) \quad (4)$$

Table 3의 데이터로부터 $\ln a_T$ vs.$\left(\frac{1}{T}\right)$ plot을 한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림의 기울기 및 절편으로부터 활성화에너지와 빈도인자를 계산하면, 각각 E_a = 70.30 kJ/mole 및 A = 6.0 × 10^9과 같다. 활성화에너지 값은 일반적인 CR고무의 열노화에 따른 활성화 에너지는 E_a = ~100 kJ/mole에 비해 약간 낮은 값이지만,[6,10] 이는 본 연구에 사용된 샘플이 촉매 시스템을 도입한 샘플 조성 중의 65 phr가 카본블랙인 CR/CB 복합재료인 것을 감안하며 이해될 수 있는 값으로 판단된다.

한편 Figure 5에서의 curve fitting에 대한 chi-square 값은 0.29정도로 높은데 이는 실측값과 예측값의 차이가 꽤 있을 것임을 나타낸다. 그러나 전술한 바와 같이럼 시험 샘플에 대한 활성화에너지 값이 일반적으로 알려진 CR 고무의 열노화에서의 그것보다는 더 적은 것으로 보아 아래에 보이는 계산에 의한 샘플의 수명 예측값은 실제보다 더 과도하게 예측된 것은 아닐 것으로 판단된다.

사용온도에서의 CR/CB 고무복합재료에 대하여 일반적으로 요구되는 내열 내구성은 주어진 사용온도에서의 물성치가 정해진 값 이하로 떨어지는 시간으로 정하게 된다. 만약 100°C 이하의 온도에서도 같은 반응기구에 의하여 노화가 진행된다고 가정하면, Figure 5에서 구한 활성화에너지 값 70.30 kJ/mole을 사용하여 주어진 저온 사용온도에서의 내구 수명은 식 (3) 또는 식 (4)를 이용하여 계산할 수 있다.

실제로 본 연구에서 사용된 CR/CB 고무복합재료 샘플에 대하여 상온에서의 인장강도 값(16.4 MPa)의 20%가 저하되는 시간, 즉 인장강도 값이 13.2 MPa로 떨어지는 시간을 수명한계라고 하고, 사용온도를 40°C로 설정했을 때 수명시간은 다음과 같이 계산될 수 있다.

먼저 기준온도인 100°C에서의 수명시간은 Figure 4의 master curve로부터 인장강도 값이 13.2일 때의 값을 찾아 계산하면 다음과 같이 211시간으로 계산된다.

$$T_{100,\ 80\%} = 13.2$$
$$= 23.36 - 4.37\log(t_{100})$$
$$\log(t_{100}) = 2.325$$
$$\therefore\ t_{100} = 10^{2.325} = 211.35\ \text{hr}$$

다음으로 Figure 5로부터 계산되는 40°C에서의 a_T값은 다음과 같이 0.011로 계산된다.

$$\ln a_{40} = 22.50 - 8.45 \times 10^3\ (1/T)$$
$$= 22.50 - 8{,}450/313$$
$$= 0.011$$

따라서 샘플의 40°C에서의 수명시간은

(100°C에서의 수명시간) × ($1/a_{40}$)
= 211.35 × 1/0.011 = 19,214.0 hr
= 800.0 days
= 2.3 yrs

만약 이 샘플의 실제 사용시간이 하루 3시간 정도라면 약 18년의 내구성을 나타내는 것이다.

한편 위의 Arrehnius 해석방법에 따라 계산된 수명시간은 같은 샘플 고무재료 제작에서의 재현성 및 고온 촉진노화시험에서의 인장시험값의 측정 재현성에 따라 매우 큰 영향을 받으며, 또한 고온 열화에서는 복합반응에 의한 반응기구의 변화에 의해서도 많은 영향을 받게 된다. 실제로 사용환경에 장시간 노출되는 경우에는 복합반응 기구로 인한 E_a값의 변화에 따라 계산값에 많은 영향을 받을 수 있다.[5,11]

Conclusion

주어진 CR/CB 고무복합재료에 대하여 고온촉진노화시험을 행하여 인장강도 경시변화에 따른 데이터로부터 Arrhenius 식을 이용하여 이동인자 및 활성화에너지를 구하고, 이로부터 시간-온도 중첩원리를 이용하여 주어진 온도에서의 수명을 예측하여 보고자 하였다. 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1) 고온촉진시험으로부터 시간에 따른 인장강도의 경시변화는 변화초기에는 1차식의 형태로 변화하였으나 시간이 오

래 지남에 따라 점점 1차식의 형태를 벗어남을 알 수 있었다. 이로부터 노화반응이 단순반응에서 복합반응으로 반응기구가 변화하게 되는 것을 알 수 있었다.

2) 시간-온도 중첩원리에 따라 변환된 인장강도의 경시변화는 log (ageing time)에 대하여 직선적으로 변화하는 것으로 나타났다.

3) Arrehnius 식으로 표시되는 실험에서의 이동인자 log a_T는 온도의 역수 (1/T)에 대하여 시험 온도구간에서 직선적으로 변화하는 경향을 나타내었다.

4) 본 연구에서 사용된 샘플의 경우, 사용온도 40°C에서 상온 인장강도의 20% 감소값을 수명시간으로 설정했을 때, 2.3년의 내구성을 나타내는 것으로 계산되었다.

5) Arrehnius 식을 이용하는 재료의 수명예측법에서는 기준온도에서의 반응기구와 실제 사용온도에서의 반응기구가 같은지를 확인하는 것이 매우 중요하며 이에 따른 활성화 에너지 값이 일정한 지를 우선적으로 확인해야 예측의 신뢰도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

References

1. B. Adhikari and D. de Maiti, "Reclamation and Recycling of Waste Rubber", *Progress in Polymer Science*, **25**, 909 (2000).
2. S. R. Scagliusi, S. G. Arajo, L. Landini, and A. B. Lugao, "Study of Properties of Chloroprene Rubber Devulcanizate by Radiaion in Micrwave", *2009 International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009*.
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. R. P. Brown, "Practical Guide to the Assessment of the Useful life of Rubbers", pp. 117-124, Rapra Technology, 2001.
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. Degrd. Stab.*, **49**, 403 (1995).
6. A. L. Stokoe, "Heat Ageing of Rubbers", *Technical Report No. 91, Explosives Research and Development Establishment in Ministry of Defence, England*, 1972.
7. C. S. Woo and H. S. Park, "Useful lifetime prediction of rubber component", *Engineering Failure Analysis*, **18**, 1645 (2011).
8. W. Ahn and K. H. Park, "A Study on Thermal Life-Time Expectation of NR Rubber Material using Isothermal TGA and TMA", *Elast. Compos.*, **44**, 269 (2009).
9. 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).
10. K. T. Gillen, R, Bernstein, and D. K Derzon, "Evidence of non-Arrhenius behavior from laboratory ageing and 24-year field adeing of polychloroprene rubber materials", *Polym. Degrd. Stab.*, **87**, 57 (2005).
11. W. Ahn and H. S. Lee, "A Study on Creep Behavior of ACM Rubber using TMA Thermal Analysis", *Elast. Compos.*, **48**, 156 (2013).