

CPB(Cold-Pad-Batch) 염색 패더롤 고무에서 화학적 노화로 인한 가속 수명예측

Accelerated Life Prediction of CPB(cold-pad-batch) Padder Roll Rubber to Chemical Degradation

*Corresponding author

Woosung Lee
(wslee@kitech.re.kr)

임지영, 남창우, 이우성*

한국생산기술연구원 스마트섬유그룹

Jee Young Lim, Chang Woo Nam and Woosung Lee*

Smart Textiles Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

Received_August 25, 2017
Revised_September 14, 2017
Accepted_September 16, 2017

Abstract In CPB(Cold-Pad-Batch) dyeing, the rubber of the padder roll is influenced by the heat, chemical and mechanical influences and thus aging of the padder roll rubber occurs. This study presents an accelerated thermal aging test of the CPB padder roll rubber with strong alkali conditions. Using Arrhenius formula of the various property values for the various aging temperatures(80°C, 90°C, 100°C) of the padder roll, the accelerated life predictions could be calculated. The threshold value of the property was set at different values. The hardness was set at the point where 5% degradation occurs based on the actual use conditions, and the tensile strength was set at the point where 50% degradation occurs based on the general life prediction standards. From the results of the different physical properties at differing temperatures, the Arrhenius plot could be obtained. Through the usage of the Arrhenius Equation, significant duration expectation could be predicted, and the chemical aging behavior of the CPB padder roll could be found at the arbitrary and actual temperatures.

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-3/2017-9/155-161

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords cold pad batch, padder roll rubber, hardness, tensile strength, aging lifetime, lifetime prediction

1. 서 론

최근 에너지 및 환경 문제는 전 세계적으로 부각되고 있으며, 이에 대한 대책 마련의 일환으로 친환경 기술에 대한 연구와 함께 관련 규제와 인증들이 늘어나고 있는 상황이다. 섬유산업도 국제사회의 움직임에 맞춰 친환경 기술에 많은 관심이 필요한 시점이다.

유럽 등의 선진국에서는 친환경 제품 인증기준을 전체 수명주기 즉, 공정부터 제조까지 전 공정에서 평가하기 시작하면서 친환경 공정기술에 대한 관심도가 증가하고 있다. 섬유 염색 분야에서는 염색가공 공정이 섬유 제조업에서 가장 높은 부가가치를 창출하는 분야

임과 동시에 섬유 전체 에너지 사용량의 70%를 사용하는 분야로, 친환경에 대한 요구가 높다.

염색가공 공정에서 에너지 절감을 위한 공정 시스템으로 상온에서 염색하는 CPB(Cold-Pad-Batch) 염색 시스템이 있다. CPB 염색은 기존 고온 염색가공 공정에서 소비되는 에너지 및 용수를 60% 이상 절감 가능하며, 섬유를 염액과 알칼리를 혼합한 bath에서 padding 후 일정시간 숙성하여 잔류염료를 수세하는 염색 방법으로 상온에서 염색 및 숙성하기 때문에 경제적이고 친환경적 염색방법이라 할 수 있다¹⁾. 이러한 CPB 염색 공정 중에서 패딩 공정은 최종 제품의 색상 발현과 염색 편차 등의 품질을 결정하는 공정으로 중요

하다고 할 수 있는데, 이런 품질이 지속적으로 유지되기 위해서는 CPB 패더롤의 균일성이 가장 중요하다.

CPB 패더롤은 고무재질로 제작되기 때문에 작업 중 환경적 요인에 의해 노화가 발생하게 된다. 섬유 생산 공정에 사용되는 패더롤의 고무는 산성, 알칼리성 용액 뿐만 아니라 다양한 유기용매를 사용하기 때문에 내화학성이 높은 NBR 기저의 고무를 사용하지만, 장시간 사용하게 되면 고무를 노화가 진행됨에 따라 마모에 의한 표면손상, 강도 변화, 롤 균형 변화 등이 발생하게 된다²⁾. 이러한 손상으로 인해 패딩 공정에서 염료가 불균일하게 패딩이 되고 제품의 불량으로 이어지게 된다. 제품의 불량으로 인한 손실을 막기 위해서는 고무의 수명을 예측하고 교체하는 것이 중요하다.

섬유염색 공정에서 사용되는 고무의 수명예측에 대한 연구가 이루어진 것이 거의 없으며, 고무롤의 제조사에서 제시하는 교체주기를 사용하거나 생산 현장에서 작업자의 경험에 의존하는 경우가 대부분이다. 하지만 각각의 염색 현장에서 사용 환경과 조건은 다를 수밖에 없으며, 이로 인해 잔여수명보다 과도한 교체가 이루어지거나 수명한계를 넘어서서 교체 전에 불량이 발생하게 할 수 있다.

따라서 패더롤 고무를 적시에 교체하게 되면 제품의 품질 유지뿐만 아니라 에너지 손실까지 줄일 수 있기 때문에 고무의 수명예측은 중요하다고 할 수 있다. CPB 염색 시스템에서 패더롤 고무는 염액, 환경 온도, 기계적 마찰 등의 물리·화학적 영향으로 노화가 진행될 수 있다.

고무의 노화와 관련한 수명 예측에 대한 연구를 살펴보면 다양한 온도에서 고무를 가속 열 노화 시켜 아레니우스(Arrhenius) 관계식으로부터 고무의 수명을 예측할 수 있다³⁾. 아레니우스 관계식은 고무의 특성 값이 다양한 온도에서 변화가 발생하는 시점을 수명으로 판단하고, 각 시점을 시간과 온도의 관계식으로부터 특정 온도의 예측수명을 환산하여 예측할 수 있다⁴⁾.

본 연구에서는 CPB 패더롤 고무를 가속 열 노화방법에 외부환경 조건을 동일한 강알칼리 조건으로 유지해 주어 복합노화 시킨 후 아레니우스 모델을 통해 화학적 노화 거동과 수명의 상관관계에 대해 분석하였다. 온도 조건은 실제 사용온도 보다 높은 온도로 KS ISO 188:2014 가황고무의 촉진 노화시험 방법에 근거하여 노화온도(80℃, 90℃, 100℃)조건으로 설정하였다.

알칼리 조건 역시 KS M ISO TR 7620:2009 고무재료의 내약품성 규격에 기준하여 실제 CPB 염색 시 알칼리 조건보다 높은 조건으로 하여 가속시험으로 수행하였다. 특성 값은 CPB 패더롤 고무의 염색 현장에서 교체시기로 사용하는 정도 값을 주요 인자로 선정하였으며, standard 규격에서 노화 거동을 확인 및 비교하기 위하여 인장강도도 추가로 선정하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

고무시편은 섬유기계 패더롤 고무소재로 사용되는 Acrylonitrile-Butadiene Rubber(NBR) 기저의 보강제가 충전된 가황 고무(Mangle star 70, Kwang-sung Tech Co., LTD, Korea)를 사용하였다. 알칼리는 sodium hydroxide(NaOH, EP garde)를 사용하였다.

2.2 시험조건

노화 시험은 NaOH 용액에 침지된 상태로 진행하였으며, NaOH 농도는 10wt% 조건으로 동일하게 유지하여 수행하였다. CPB 패더롤의 정상적인 사용 시 패더롤 고무의 온도는 통상 30℃ ~ 40℃로 비교적 낮은 온도범위에서 사용되어 가속노화를 위해 노화온도 80℃, 90℃, 100℃조건으로 노화시험을 수행하였다. 고무시편은 두께 10mm의 판상고무 형태의 압축 성형한 NBR 고무를 사용하였으며, 노화 전 각 물성시험 규격과 동일하게 시편을 제작하였다. 고무시편의 경도시험은 두께 10mm 판상고무 시편에 대해 쇼어 경도계(A 타입)를 이용하여 KS M ISO 7619-1:2016의 방법에 따라 실시하여 측정하였다. 인장시험은 아령형 시편(1호)에 대해 상온 및 500mm/min의 cross-head speed 조건에서 KS M ISO 37:2012의 방법에 따라 실시하여 인장강도를 측정하였다.

2.3 가속 열 노화시험

보통의 고무 소재들은 사용조건에 의한 열 노화, 화학적 손상과 물리적 피로손상의 누적에 의해 한계물성에 도달하게 된다. 실제 사용조건에서 노화 요인들을 고려하여 실험실에서 가속 수명을 측정하고 결정하는 것은 매우 어려운 일이다.

본 연구는 여러 노화 요인 중에서 가장 중요한 요인

인 온도와 함께 화학적 요인을 동시에 고려하여 실제 염색현장의 CPB 패더를 고무가 사용되는 온도보다 높은 온도에서 열 노화시키는 가속 시험방법으로 수행하였다. 시험은 NaOH 10wt%의 용액에서 80℃, 90℃, 100℃조건에 대해 총 14일(336시간) 동안 노화를 진행하였으며 노화 시간구간별로 노화된 시편은 노화 챔버에서 꺼내어 상온에서 안정화(4시간 이상)를 거친 후 물성시험을 하였다.

2.4 아레니우스 관계식

아레니우스 관계식은 고무소재의 특성 값에 대한 온도-수명 관계로부터 특정 온도에서 예측 수명을 계산할 수 있으며 상온에서의 자연노화(Natural aging)에 의한 수명을 예측할 수 있다⁵⁾. 고무의 특성 값을 P라고 하면 노화 반응에서 다음 식(1)이 나온다.

$$\frac{dP}{dt} = kP, \ln \left[\frac{P}{P_0} \right] = -kt \dots\dots\dots (1)$$

where,

- P : Characteristic value of rubber
(hardness, tensile strength etc.)
- P₀ : Initial characteristic value
- t : Time
- k : Reaction rate constant(1/time)

식(1)에서 반응속도정수 k는 특성 값 P의 노화 반응을 나타내는 정수로 아레니우스의 실험식은 다음 식(2), 식(3)과 같다.

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln k(T) = \frac{E}{RT} + C \dots\dots\dots (3)$$

where,

- A : Arrhenius constant
- E : Activation energy(J/mol)
- R : Gas constant(8.314J/mol · K)
- T : Absolute temperature, K

식(1)에서 노화시킨 특성 값 P가 있는 시점을 수명이라고 하면 그 시점의 수명 t는 식(4)를 통해 얻을 수

있다.

$$t = \ln \left[\frac{P}{P_0} \right] / k \dots\dots\dots (4)$$

식(4)에서 수명 t는 반응속도 정수 관계인 식(2)로부터 온도의 관계로 표현되어 수명과 온도환산이 가능해진다. 즉, 특성 값 P로 온도 T₁에서의 수명 t₁은 온도 T₂에서의 수명 t₂에 대응하므로 이것은 다음 식(5)로 표현된다.

$$\ln \left[\frac{t_1}{t_2} \right] = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \dots\dots\dots (5)$$

이와 같은 아레니우스 관계식을 통해 저온(상온)조건에서 오랜 시간에 거쳐 변화되는 성질을 고온에서 가속화된 노화로 짧은 시간에 수명을 예측하고 평가하는 것이 가능하다. 여기서 고무소재와 노화조건에 따라 달라지는 활성화 에너지 E를 구함으로써 아레니우스 관계식에 적용하여 특성 값에 대한 노화 수명예측을 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열 노화시험결과

Figure 1는 노화시간에 따른 경도 변화를 나타낸 것으로 노화온도와 노화시간이 증가함에 따라 경도가 증가하는 경향이 나타남을 알 수 있다.

Figure 2는 인장강도 변화를 나타낸 것으로 인장강도는 노화시간과 노화온도가 증가할수록 인장강도가 낮아짐을 알 수 있다.

일반적으로 NR(natural rubber), NBR(acrylonitrile butadiene rubber), BR(butadiene rubber), SBR(styrene-butadiene rubber)등의 고무는 불포화 탄화수소 이중결합(C=C double bond)를 갖는다⁶⁾. 고무에서 노화가 진행되면 분자 구조 내 이중결합이 끊어지고 라디칼이 발생하여 분자 사슬에 지속적인 손상으로 가교밀도가 변하게 되고 물리·화학적 성질이 변하게 된다⁷⁾. 고무의 이중결합이 끊어짐으로 인해 고분자 얽힘(entanglement)가 감소함에 따라 인장강도와 신장률이 감소하는 경향을 보이게 된다. 또한 분자사슬이 짧아지고 손상된 분자들은 열에 의한 열 경화가 발생하게 되는데 이로 인해 경도는 증가하는 경향을 보이

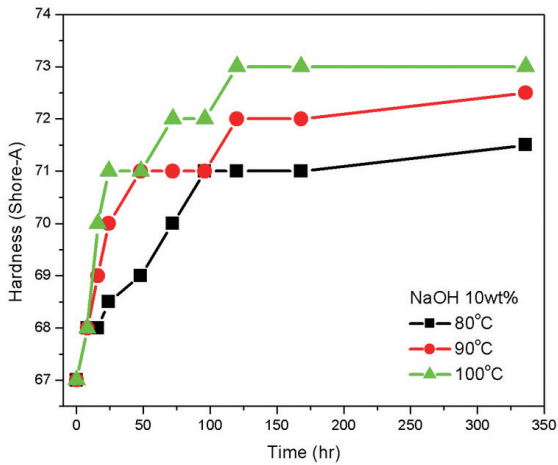


Figure 1. Change of hardness.

게 된다.

Figure 1과 Figure 2를 보면 경도와 인장강도가 일반적인 NBR의 노화 거동과 동일한 경향을 보임을 확인할 수 있다⁸⁾. 그리고 노화로 인한 물성이 노화가 시작되고 초기에 급격하게 변하는 것을 볼 수 있는데, 사용된 고무 가교결합 방법에 원인이 있는 것으로 보인다. 또한 약 125시간 이후부터는 경도와 인장강도의 변화가 없거나 매우 느리게 변하는 것을 알 수 있는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 NBR 화학 구조에서 이중결합과 C-H 결합의 산화에 의한 열화⁷⁾로 물성 저하가 발생하는데 고무의 분자 전반에서 열화가 발생하였기 때문에 더 이상 물성 변화가 없는 것으로 사료된다.

실험의 NBR 고무는 가황가교(vulcanization cure)로 결합된 상태로 라디칼에 의한 공격에 취약한 편이

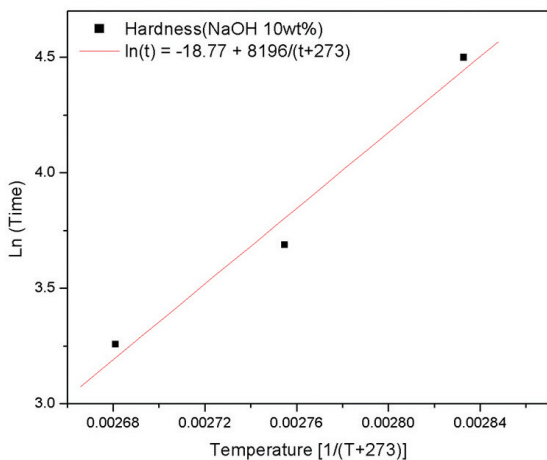


Figure 3. Arrhenius plot of hardness.

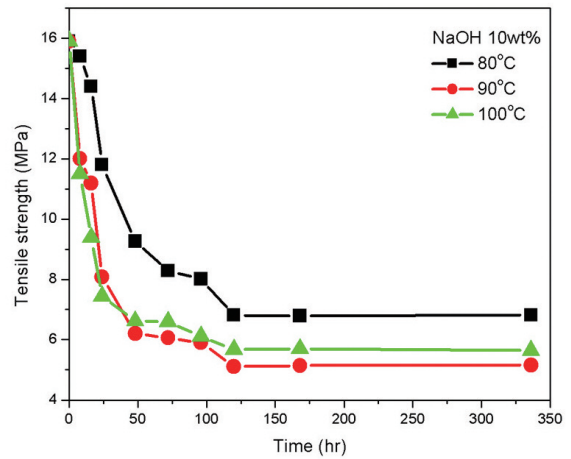


Figure 2. Change of tensile strength.

다. 초기에 라디칼형성이 집중되어 분자사슬에 손상이 급격하게 발생하고 이중결합의 끊어짐이 가속화 되어 인장강도가 급격히 변화 된 것으로 판단되며, 동시에 분자구조의 열적 손상이 열화(degradation)속도를 증가시킴으로 인해 경도 역시 급격히 변화된 것으로 보인다. 또한 열에 의한 polysulfide와 같은 약한 황가교 결합들의 연속적인 분해현상^{9,10)}도 초기 물성 저하 속도에 영향을 미친 것으로 보인다.

3.2 노화수명 예측

노화온도 80°C, 90°C, 100°C에서 노화시간에 대한 경도, 인장강도와 파단신장률의 변화는 온도가 높고 노화시간이 증가할수록 대부분 증가함을 알 수 있었다. 노화에 따라 측정된 물성 변화가 문턱 값(threshold

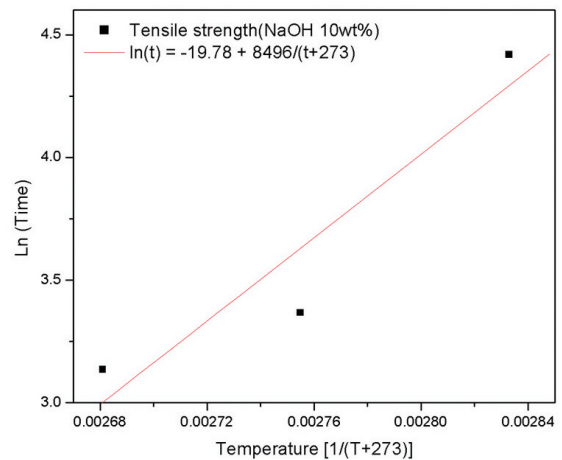


Figure 4. Arrhenius plot of tensile strength.

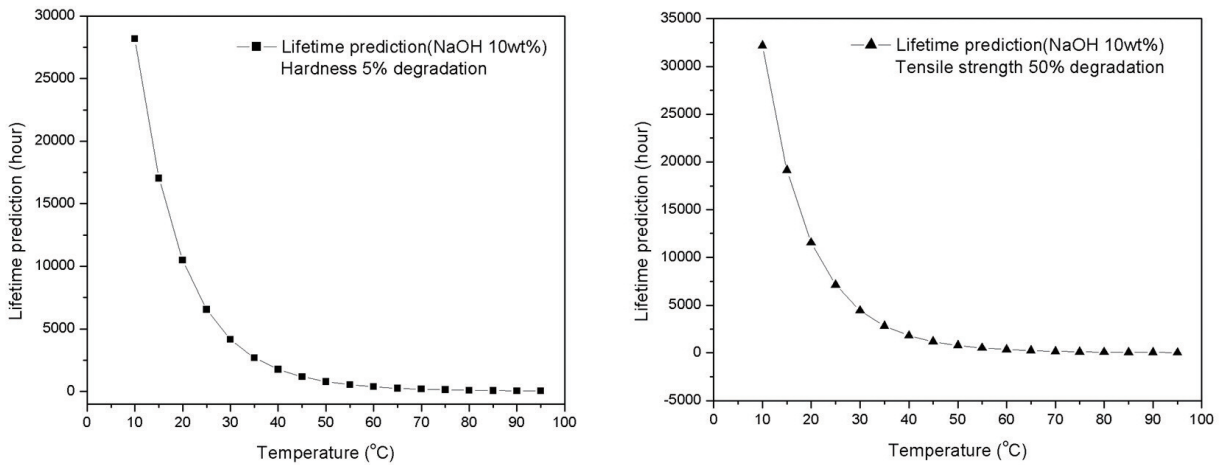


Figure 5. Prediction life at hardness and tensile strength.

value)에 도달하는 기준 경도 값의 변화는 보강제와 고분자로 배합된 CPB 패더를 고무의 내화학적 특성 상 변화량이 매우 작은 편에 속하므로 패더를 고무의 경도 변화의 한계치는 통상적으로 염색현장에서 CPB 패더를 교체 시에 해당하는 경도 변화량인 5%로 변화되는 시점을 수명 한계로 정의하였으며, 인장강도의 수명 판단 기준은 KS M ISO 11346:2007에 따라 초기 물성 값을 기준으로 50% 저하되는 시점의 노화시간을 수명 한계로 정의하여 아레니우스 관계식을 구하였다.

Figure 3은 NaOH 10wt%조건에서 경도 특성 값의 변화율이 5%에 도달하는 온도-시간 관계로부터 아레니우스 선도(Arrhenius plot)를 나타낸 것이다.

Figure 4는 인장강도 특성 값의 변화율이 50%에 도달할 때 온도-시간 관계로부터 아레니우스 선도를 나타내었다.

각 물성의 특성 값에 대한 아레니우스 선도의 기울기로부터 식(5)의 활성화 에너지(E)와 기체상수(R)의 관계를 통해 활성화 에너지(E)값을 얻을 수 있으며, y축 절편으로부터 아레니우스 상수(C)를 얻을 수 있다. 아레니우스 선도로부터 구한 수명예측 관계식은 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 아레니우스 관계식에서 활성화 에너지

(E)와 상수(C)가 유사한 것으로 보아, 경도와 인장강도의 문턱 값에 이르는 시간이 유사할 것으로 예상할 수 있었다.

아레니우스 선도의 시간과 온도의 관계식을 통해서 해당 특성 값에 대한 수명예측 관계식(Table 1)을 이용해 계산된 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 6은 경도와 인장강도에 대한 수명을 CPB 패더의 실제 사용 온도 구간 값을 비교하였다.

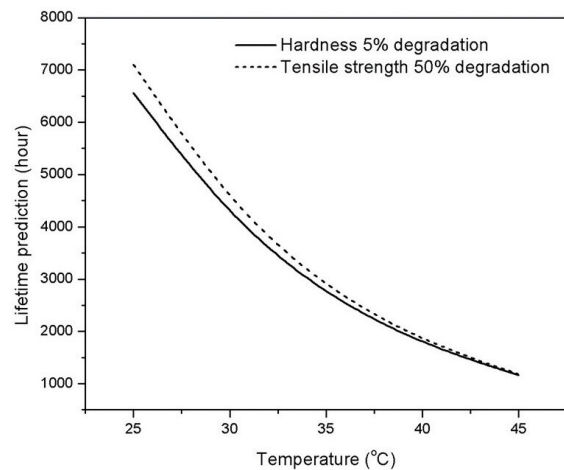


Figure 6. Comparison of hardness and tensile strength lifetime(temperature section : 30°C~40°C).

Table 1. Arrhenius equations for aging properties

	NaOH %	Degradation	Equations
Hardness	10	5%	$\ln(t) = -18.17 + 8196/(t+273)$
Tensile strength	10	50%	$\ln(t) = -19.78 + 8496/(t+273)$

Table 2. Prediction life time based on the temperature of CPB system

Temperature(°C)	Prediction life time(hr)	
	Hardness	Tensile strength
30	4,165	4,436
35	2,685	2,814
40	1,755	1,811

아레니우스 관계식으로 얻어진 수명은 Figure 5와 Figure 6에서 보는바와 같이 경도와 인장강도의 수명 변화는 유사한 거동을 보이는 것으로 나타났다.

CPB 패더롤의 사용 온도범위(30°C~40°C)에 해당하는 수명 시간을 온도별로 Table 2에 나타내었다. 두 물성 변화 값에 대한 노화 수명을 비교해 보았을 때 매우 유사한 범위로 나타난 것으로 볼 수 있다. 경도와 인장강도의 기준은 서로 현장기준과 standard 규격 기준으로 서로 다르게 설정하였다. 그럼에도 두 물성에 대한 예측 수명 시간이 유사하게 나타난 것으로 보아 현장에서 경험적으로 사용되는 정도에 대한 수명(교체 시기)과 standard 규격에서 인장강도 수명의 합치를 통해 현장에서 사용되는 경험적 수명 예측 범위가 유의미함을 나타낸다고 생각되며, 역으로 아레니우스 관계식을 이용하여 실험적 방법으로 실제 수명 예측에 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CPB 염색에서 패더롤 고무의 수명과 관련하여 알칼리 용매에 의한 화학적 노화 거동을 가속 열 노화 방법을 통해서 측정하였다. 우선적으로 CPB 염색 현장에서 패더롤 고무의 수명 기준으로 사용하는 정도 변화에 따른 수명을 예측 하였으며, 일반적으로 고무의 수명 한계로 예측하는 인장강도 변화에 대해서도 수명 예측식을 도출 하였다. 두 가지 물성에 대한 화학적 노화거동에 대한 수명 예측을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고무소재에 대한 물성시험을 통하여 기계적 특성을 파악할 수 있으며, 그 특성의 감소로 수명을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 가속한 조건에서 열 가속 노화를 다양한 온도환경에서 수행하여 물성 변화를 측

정하였다. 노화온도와 노화시간이 증가할수록 경도는 높아짐을 알 수 있었으며, 인장강도는 저하되는 것을 알 수 있었다.

2. 각 가속 노화수명에서 경도는 노화 시 수명 한계 값은 실제 염색 현장에서 교체 시 사용되는 물성 변화량인 5% degradation, 인장강도는 일반적인 고무 재료의 노화 시험에서 문턱 값에 해당하는 50% degradation 시점을 기준으로 노화 예측 수명을 도출하였다. 그 결과 두 특성의 기준이 다르지만 매우 유사한 노화 거동 보이며, 수명 값도 유사한 범위로 나타났다.
3. 본 연구의 가속노화 수명예측 결과는 가속 열 노화 및 가속 조건하에서 실험을 진행함으로써 단시간에 CPB 패더롤의 노화 거동을 확인하고 아레니우스 관계식을 이용하여 수명 예측식을 도출하였다. 하지만 고무소재는 다양한 외부환경과 작업환경 등 많은 요인들에 영향을 받으며, 노화가 진행 될 때 물성 변화는 비선형 거동을 나타낸다는 것은 많은 연구에서 이미 알 수 있는 부분이다. 또한 CPB 염색 패더롤 고무는 실제 사용 조건에서 두 개의 고무롤의 접촉 압력이 반복적으로 가해지는 구조이다¹¹⁾. 일반적으로 고무소재는 반복 하중을 받으면 고무 가교 구조의 파손과 고무분자 표면의 보강제 이탈 등으로 강성이 감소하는 Mullins효과가 나타나는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 따라서 실제 염색 현장에서 패더롤 고무의 예측 수명 관계식을 활용하기 위해서 실제 염색 현장의 CPB 패더롤 공정에서 알칼리의 농도, 하중을 받는 압력과 반복 속도, 환경 온도 등 실제 물리·화학적 조건이 추가적으로 고려되어야 할 것으로 판단된다.

향후 실제 조건에 대한 수명 예측 관계식이 도입되게 되면 각 현장에서 사용 조건에 따른 최적의 수명 한계 시기를 앎으로서 실제 수명보다 잦은 교체 또는 수명보다 과도한 사용으로 발생하는 제품 불량으로 인한 손실을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업 에너지 기술개발사업(과제번호 20142010102940)의 연구결

과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. Z. Khatri, M. Memon, and K. Brohi, "Energy, Environment and Sustainable Development", Springer, Verlag, Wien, pp.299-305, 2012.
2. C. Y. Park, Y. C. Han, W. K. Lee, M. G. Lee, and S. K. Min, Effect of SBR and NBR Blend Composition on the Properties of Rubber Roller Used in Gravure Offset Printing, *J. of Korean Society for Imaging Science and Technology*, **10**(4), 12(2004).
3. W. D. Kim, W. S. Kim, C. S. Woo, and S. J. Cho, Prediction of Useful Life by Heat Aging of Motor Fan Isolating Rubber, *Elastomer*, **37**(2), 107(2002).
4. R. P. Brown, "Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Rubbers", Rapra Technology, UK, 2001.
5. C. S. Woo and S. S. Choi, Effects of Thermal Aging on Properties and Life-time Prediction of NBR and EPDM Vulcanizates, *Elastomer*, **40**(2), 119(2005).
6. S. S. Choi and J. C. Kim, Chlorine Effect on Thermal Aging Behaviors of BR and CR Composites, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **31**, 2613(2010).
7. N. J. Morrison and M. Porter, Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinking in Sulfur Vulcanization, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63(1984).
8. W. S. Choi, G. W. Kim, J. S. Do, M. H. Yoo, and S. H. Rye, Thermal Aging Behavior of H-NBR/NBR Blend, *Elastomers and Composites*, **46**(2), 132(2011).
9. C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, and E. A. Collins, Characterization of the Reversion Process in Accelerated Sulfur Curing of Natural Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 734(1981).
10. S. S. Choi, Bond Dissociation of Sulfur Crosslinks in IR and BR Vulcanizates using Semi-empirical Calculations, *Kor. Polym. J.*, **5**, 39(1997).
11. K. C. Cho, E. H. Lee, S. O. Jo, S. W. Park, Y. S. Hwang, and S. Y. Kim, A Study on the Characteristic of Contact Pressure for CPB(Cold Pad Batch) Padder Roll Controlled by Hydraulic Single Cell, *Textile Coloration and Finishing*, **29**(2), 86(2017).
12. J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, A Review on the Mullins Effect, *European Polymer J.*, **45**, 601(2009).