

## PF8) TGA열분석을 이용한 개질된 NR고무의 열화반응

안원술\*, 박기호

계명대학교 화학공학과

### 1. 서 론

고무의 물성은 기본 수지의 특성뿐만 아니라 안정제, 가황제, 가황조제, 촉매 등과 같은 첨가제와 조성비, 가황 공정에서의 공정 조건에 의해 크게 달라진다. 가교 결합 공정인 가황 공정(vulcanization process)을 거치면서 고무의 물성은 크게 향상되며, 이는 실제 사용 환경에서의 제품 수명과 직결된다. 그러나 가황된 고무는 사용 중에 다양한 변수에 의하여 노화(ageing)에 의하여 수명을 다하게 되는 데, 노화되는 정도는 제조 시의 formulation이나 고무의 종류, 및 사용 환경에 따라 크게 달라진다<sup>1,2)</sup>. 고무의 가황 조건에 따른 물성과 사용 환경에서의 수명 예측은 다양한 연구 방법을 통해 이루어지고 있으나 현재까지도 정량적인 방법으로 예측하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.<sup>3,4)</sup> 따라서, 본 연구에서는 CR계의 고무를 개질제로 사용한 NR계 고무 복합체에 대하여 등온 및 비등온 방법에 의한 TGA 열분석을 통하여 열화기구를 살펴보고 아레니우스(Arrhenius) 식과 시간-온도 중첩 원리(TTSP, time-temperature superposition principle)를 응용하여 사용 환경에서의 열에 의한 열화시간 예측을 위한 연구를 진행하였다.

### 2. 본 론

시간-온도 중첩원리는 고분자 제품의 실제 사용 온도 환경 하에서의 수명이 수년~수십 년이 되므로, 상대적으로 고온에서의 촉진 시험을 통하여 제품의 수명을 예측하기 위한 원리로 활용된다. 즉, 어떤 고분자 제품의 물성이 '고온에서의 일정한 값에 도달하는 데 걸리는 짧은 시간은, 기준 온도가 되는 낮은 온도에서 그 값에 도달하기 위하여 걸리는 긴 시간과 같다'라는 실험적인 관찰에 근거를 두고 있다. 이 원리를 TGA 열분석에 응용할 경우, 고무재료의 사용 온도환경에서 노화에 의해 중량감소가 생길 경우에, 그 온도보다 더 높은 온도에서의 상대적으로 짧은 시간에서의 촉진 실험을 행한 후에 실험적으로 결정된 이동인자(촉진인자)에  $a_T$ 의해 그 온도에서의 시간에 따른 중량 감소를 예측할 수가 있게 된다. 즉, 높은 온도에서 실험한 데이터는 이동인자 만큼 평행 이동시키게 되면, 기준온도의 데이터와 일치하게 된다. 몇 개의 서로 다른 온도에서 촉진실험을 행하면 이동 인자에 의해 마스터 커브를 얻을 수 있게 된다.

한편, 비등온 TGA실험은 서로 다른 승온 속도로 고무재료의 완전 열분해가 일어나는 온도 이상으로 가열하게 되는 데 승온 속도에 따라 고무 재료의 분해 시작점 온도와 최대 열분해 속도가 일어나는 온도 ( $T_p$ )가 달라지게 된다. 이렇게 얻어진 열분해 곡선을 이용하여 Kissinger 방법<sup>5)</sup>이나 Friedman 해석법<sup>6)</sup>을 이용하면 활성화 에너지 및 반응차수를 결

정할 수 있게 된다.

### 3. 결과 및 고찰

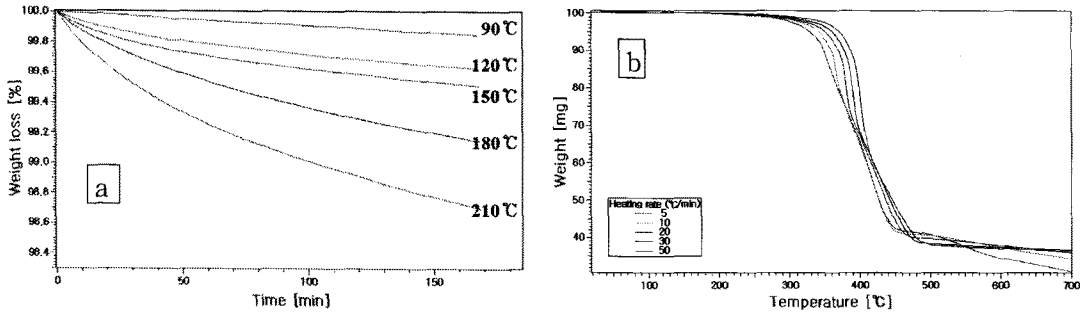


Fig. 1. 등온(a) 및 비등온(b) TGA에 의한 개질 NR고무복합체의 thermograms.

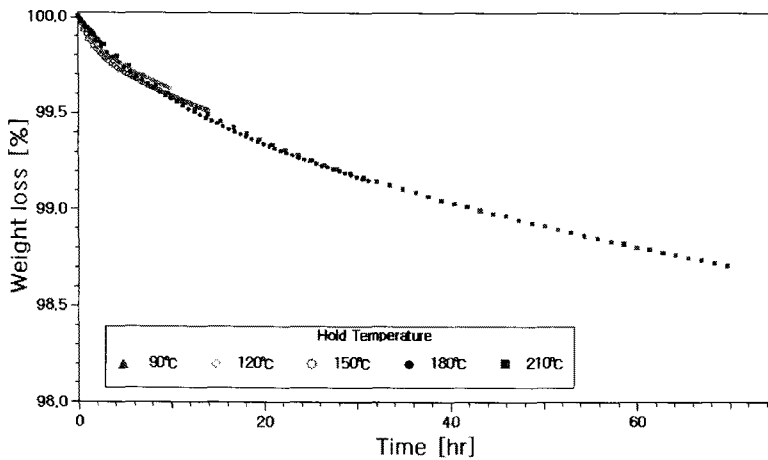


Fig. 2. 등온 TGA thermograms으로부터 TTSP 및  $a_T$ 에 의해 도출된 개질 NR고무복합체의 마스터 커브.

등온 TGA 실험으로부터 얻은 곡선들로 부터는 TTSP 및  $a_T$ 에 의해 마스터 커브를 얻을 수 있었고, 실험에 사용된 고무 재료는 Arrhenius plot을 유사하게 따름을 알 수 있었으며, 이로부터 계산된 활성화에너지는 37.70 kJ/mol이었다. 한편, 비등온 TGA로부터 Kissinger plot에 의해 얻은 활성화에너지는 166.20 kJ/mol이었는데, 이는 등온 실험의 온도 범위가 약 200 °C 부근으로서 이 온도 영역에서는 저분자 가스제나 다른 VOC 물질들의 휘발에 의한 중량 감소가 주된 mechanism이며, 비등온 실험에 의한 해석 방법은 최대 분해속도가 일어나는 온도( $T_p$ )에서의 분자쇄 분해에 중량감소가 주된 mechanism을 이루는 온도 영역을 대상으로 하기 때문인 것으로 생각 되었다.

#### 4. 요 약

등온 및 비등온 TGA 열분석을 이용하여 TTSP를 이용하여 실험적으로 Shift factor(Acceleration factor)  $a_T$ 를 구하고 이로부터 마스터 커브 (master curve)를 도출할 수 있었고, 실험에 사용된 개질된 NR고무재료는 Arrhenius식을 잘 따르는 것이 확인되었으며, 이로부터 TTSP에 의한 촉진시험 결과의 신빙성을 확인할 수 있었다.

한편, 등온 TGA 실험으로부터 얻은 활성화에너지는 37.70 kJ/mol인 반면, 비등온 TGA로부터 Kissinger plot에 의해 얻은 활성화에너지는 166.20 kJ/mol이었는데, 이는 저온과 고온에서 서로 다른 분해기구에 의해 중량 감소가 일어나기 때문인 것으로 생각 되었다.

#### 참 고 문 헌

- Das, P. K., Datt, R. N., and Basu, D. K., 1988, "Cure Modification Effected by Cycloalkylthioamines in The Vulcanization of NR Accelerated by Thiocarbamyl Sulfenamides and Dibenzothiazyl Disulfide", *Rubber Chem. Technol.*, 61, 760-768.
- Morita, E. and Young, E. J., 1963, "A study of Sulfenamide Acceleration", *Rubber Chem. Technol.*, 36, 844-853.
- Duchacek, V. J., 1975, "Effect of temperature on the course of thiuram-accelerated sulfur vulcanization", *Appl. Polym. Sci.*, 19, 1617-1625.
- Champbell, D. S., 1971, "Structural Characterization of Vulcanizates. XI. Network-Bound Accelerator Residues", *Rubber Chem. Technol.*, 44, 771-779.
- H. E. Kissinger, 1957, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-1708.
- Friedman, H. L., 1970, *Thermochim. Acta*, 1, 199-2006.