



등온 TGA 및 TMA를 이용한 NR고무소재의 내열수명 예측에 관한 연구

안 원 술[†] · 박 기 호

계명대학교 화학공학과

(2009년 4월 30일 접수, 2009년 6월 2일 수정 및 채택)

A Study on the Thermal Life-Time Expectation of a NR Rubber Material using Isothermal TGA and TMA

WonSool Ahn[†] and Ki-Ho Park

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received April 30, 2009, Revised & Accepted June 2, 2009)

요약 : CR고무로 개질된 NR/CB 고무복합재료에 대하여 등온 TGA 및 TMA를 이용하여 열노화실험을 통하여 시험방법에 따른 재료의 화학적, 물리적 노화에 의한 재료의 수명예측에 대한 비교 연구를 진행하였다. 각각의 실험으로부터 얻은 데이터는 시간-온도 중첩 원리를 이용하여 이동인자 a_T 를 구함으로써 90 °C의 기준온도에서의 마스터 곡선을 얻을 수 있었다. 또한 TGA 및 TMA실험에서의 노화활성화에너지는 실험적으로 결정된 이동인자의 Arrhenius plot에 의하여 결정될 수 있었으며 각각 $E_{a,TGA} = 41.2$ 및 $E_{a,TMA} = 54.5$ kJ/mol로서 TMA 실험에 의한 값이 약간 더 높게 계산되었다. 실험의 결과로부터 샘플의 중량감소를 가져오는 화학적인 노화는 치수변화 등의 물리적인 노화현상과 밀접한 연관성을 가지는 것으로 생각되었다.

ABSTRACT : A study on the life-time expectation of a CR-modified NR rubber composite through the change of thermal degradation characteristics was performed using both isothermal thermogravimetric analysis (TGA) and thermomechanical analysis (TMA). Master curves at reference temperature of 90 °C could be obtained with shift factor a_T , which was determined empirically using Time-Temperature Superposition Principle (TTSP). Activation energies could be calculated from the slope of Arrhenius plot of shift factor and showed similar values of $E_{a,TGA} = 41.2$ and $E_{a,TMA} = 54.5$ kJ/mol, respectively. It was considered from the results that chemical degradation resulting weight loss of the sample might be closely related to a physical degradation such as the dimensional change of the sample.

Keywords : Life-Time, TGA, TMA, NR, TTSP

I. 서 론

열에 의한 고분자재료의 노화는 필연적으로 물성의 저하를 가져오게 되고 이는 제품의 수명에 직접적인 영향을 미치게 된다. 일반적인 고분자제품의 경우에 온도에 따른 요구물성 간에는 가역적인 관계가 성립되지만 노화가 일어나는 경우에는 이러한 가역 관계는 성립되지 않는다. 노화반응은 0차반응을 제외하고는 비선형적으로 변화하게 되므로 사용온도에서의 노화에 따른 제품수명을 예측하고자 할 때에는 항상 제품 수명을 대표하는 재료의 물성, 예를 들어 인장강도나 신율 또는 절연과피 등의 물리적인 성질이 노화온도(사용온도) 뿐 만 아니라 노화의 진행정도(전환율)에 따른 복합적인 함수이며

비선형적이라는 사실을 인지하고 있어야 한다.¹

한편 제품 수명이 긴 고무 등의 내열수명을 효과적으로 예측하고자 하는 연구는 현재에도 많은 연구가 진행되고 있지만 대개의 경우 고온에서의 촉진 실험에 의하여 실제 사용온도인 저온으로의 외삽방법에 의하여 수명을 예측하게 되며 이러한 고온에서의 촉진 실험에 의한 데이터를 활용할 경우에는 일반적으로 온도에 따른 노화 반응기구의 변화가 없는 경우에 유효하다. 그러나 고무와 같은 재료의 노화반응은 노화 시에 매우 복잡한 반응이 동시에 경쟁적으로 일어나게 되며 또한 노화 온도와 반응진행에 따라서 반응차수가 달라지는 등의 변화가 일어나게 되므로 단순히 고온 촉진 실험에 의한 데이터를 저온으로 직접 외삽하여 수명을 예측하는 것은 상당한 오차를 나타낼 수 있다.^{1,3} Clarke 등은 NR[poly(cis-1,4-isoprene)]고무는 주쇄에 이중결합을 본래적으로 가지고 있으므로 산소 존재

[†] 대표저자 E-mail: wahn@kmu.ac.kr

하에서의 산화에는 특히 민감하며 열노화가 일어날 때에는 열가교반응(cross-linking)과 열분해(scission)의 두 개 반응이 동시에 그리고 경쟁적으로 일어나게 되며, 이 두 경쟁반응이 노화온도에 따라 서로 달라지므로 고온 노화 데이터를 저온 물성의 예측에 외삽하는 경우에는 큰 오차를 나타낼 수 있음을 지적하였다.^{3,7}

그럼에도 불구하고 고온노화촉진시험법은 비교적 빠른 시간에 제품의 수명 예측이 가능하다는 점과 고무제품의 요구품질을 간단히 판단할 수 있기 때문에 현재에도 일반적으로 많이 사용되고 있다. Patel 등은 상온경화형 실리콘고무에 대하여 등온 TMA 및 TGA를 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.^{4,5} 또한 Wise 등은 NBR과 CR에 대하여 노화에 따른 연신율의 변화시험을 통하여 아레니우스 관계식을 이용하는 마스터 곡선을 작성하는 방법을 보고하였다.⁶

본 연구에서는 CR로 개질된 NR 고무복합재료에 대하여 등온 TMA 및 TGA 실험을 통한 고온촉진노화시험을 통하여 샘플의 물리적인 변화와 화학적인 변화와의 관계를 살펴보고 이로부터 TTSP를 이용하여 도출되는 마스터 곡선의 해석결과를 이용한 수명예측 방법에 대하여 비교 연구하고자 하였다.

II. 실험

1. 실험재료

클로로프렌고무 (Chloroprene, CR)(B-102)를 개질제로 사용하여 천연고무 NR(SMR-20, Standard Malaysian Rubber)를 중량비로 90/10 NR/CR되도록 개질하여 베이스 수지로 사용하고 여기에 카본블랙(FEF) 50 phr 및 아민계 산화방지제(3C, SUNNOC) 3 phr을 혼합하여 CMB를 제조하였다. 또한 제조된 CMB에 가교제로서 황(sulfur)을 사용하고 가황촉진제로서 티우람계(TT)와 술펜아민계(CZ)를 사용하여 롤 믹서에서 FMB를 제조하였다. 실험에 사용된 개질된 NR계 블렌드 재료의 종류와 배합비율 구성을 Table 1에 나타내었다. 시험에 사용될 고무시편의 가황반응은 평판형의 금형에서 성형온도 160 °C

Table 1. FMB Formulation of this experiment

Function	Chemicals	Contents(phr)
Accelerator	Thiurams	1.0
	Sulfenamides	2.95
	Dibenzothiazyl Disulfide	0.5
Vulcanizer	Sulfur	0.80

에서 5분간 반응시켜 5 mm 두께의 평판 시료를 제조하였다.

2. 등온 TGA 및 TMA

가황반응이 완료된 샘플에 대하여 각각 90, 120, 150, 180, 및 210 °C로 정해진 온도에서 Shimadzu TGA-50 및 TMA-50 열분석기를 사용하여 시험하였다. 중량분석은 TGA에서 약 15 mg의 시료를 취하여 공기조건하에서 시간에 따른 감량을 측정하였으며, 치수변화는 TMA에서 직경 4.5 mm, 높이 5 mm의 원기둥형 시료에 대하여 공기 조건하에서 1 N의 일정하중에 의해 압축변형되는 샘플의 시간에 따른 변형정도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

고분자재료의 기계적인 물성의 변화는 대표적으로 크립(creep)이나 응력완화(stress relaxation)등의 점탄성이 변화하는데 기인한다. 고분자제품의 수명은 대개의 경우 사용온도에서 수년에서 수십 년에까지 이르는 것이 보통이므로, 제품의 사용수명을 예측하는 일은 고온에서의 촉진노화에 따른 물성 변화 데이터를 얻은 다음 TTSP에 의하여 실제 사용온도로의 외삽에 의한 방법이 일반적으로 사용된다. TTSP는 “재료의 특정한 기계적 물성이 일정 수준에 이를 때까지 걸리는 시간에 대하여, 고온에서의 짧은 실험에 의한 물성 변화는 저온에서의 긴 시간에 걸친 물성 변화 값과 동일하다”라는 가정에 기초를 두고 있다. 여러 가지 서로 다른 고온에서 얻은 곡선은 실험적으로 결정되는 촉진인자 또는 이동인자(shift factor, a_T)에 의해 기준온도로 이동하게 되면 마스터 곡선이 작성된다. a_T 가 Arrhenius 식의 형태를 따를 경우, 활성화 에너지를 알면 온도와 시간과의 관계를 계산해 낼 수 있다.

한편, 이러한 노화에 의한 기계적 물성의 변화는 재료의 무게 감량을 수반한다는 사실이 알려져 있고 이로부터 열적 변화에 의한 무게 감량에 따른 전환율을 측정하는 TGA를 사용하여서도 마스터 곡선을 작성할 수 있고, 이 방법이 상당히 신빙성이 있다는 것이 보고되어 있다.^{4,6}

이동인자 a_T 는 기준온도에서의 물성변화에 대한 사용온도에서의 변화에 대한 시간비로 나타내며 Arrhenius 식에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$a_T = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (1)$$

따라서 마스터 곡선을 작성하는 데 필요한 a_T 를 실험적으로 구하면 이의 로그 플롯에 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있고 따라서 식(1)로부터 시간-온도의 관계식을 구할 수 있다. 일반적으로 a_T 는 온도가 높아질수록 지수적으로 감소하는 경향이

있으므로 이 방법을 사용할 경우에는 실험온도 범위에서 직선성을 보이면 노화기구의 변화가 없는 것으로 생각된다.

Figure 1은 등온 TGA 실험에 의하여 얻은 샘플의 시간에 따른 중량변화곡선을 나타낸다. 90 °C에서부터 온도가 증가함에 따라 시간에 따른 중량 감소율이 점점 증가하는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 이 그림으로부터 만약 기준온도를 90 °C로 정하여 주어진 온도에서의 수 십시간 또는 그 이상의 긴 시간에 걸쳐 일어나는 변화를 살펴보기 위해서는 식(1)에서 나타낸 바와 같은 시간-온도 중첩원리를 사용하는 방법에 의한 예측방법을 사용하게 된다. 식(1)에서의 이동인자 a_T 는 실험적으로 구하게 된다. 여기서는 Figure 1의 그림으로부터 각 온도에서의 열분해 곡선을 로그시간에 따른 곡선으로 변환한 뒤에 120, 150, 180, 및 210 °C에서의 각 온도 곡선을 수평으로 평행이동하면서 90 °C의 곡선에 겹치게 될 때의 값을 찾아 $\log(a_T)$ 값을 정하였다. 이로부터 $\log t_{90} = \log a_T + \log t_T$ 이므로 $t_{90} = a_T * t_T$ 에 의하여 기준온도로의 시간으로 변환하였다. 이렇게 변환된 시간을 이용하여 각 온도에서의 중량변화를 다시 플롯하면 마스터 곡선을 얻을 수 있다. Figure 2에서는

이렇게 하여 얻게 되는 샘플의 마스터 곡선을 나타내었다. Figure 1에서는 각 온도에서의 실험 시간이 단지 수 시간에 걸친 데이터를 반영하고 있는 것에 반해 이를 90 °C의 기준온도로 변환시킬 경우에는 수 십시간의 데이터로 변환되고 있음을 알 수 있다. 따라서 만약 90 °C의 기준온도에서 72시간 이상의 요구물성 조건을 견디어야 하는 재료의 요구특성이 주어진다면 Figure 2의 곡선으로부터 같은 시간에 걸쳐 중량감소가 얼마가 일어날 것인가를 살펴보고야 재료의 수명 예측에 활용할 수 있다. 즉, Figure 2에서 관찰되는 72시간에서의 중량 감소율은 1.62% 정도로 관찰된다. 같은 과정을 거쳐 TMA 실험에 대한 결과를 Figure 3 및 Figure 4에 나타내었다. 앞의 TGA에서와 같은 90 °C의 기준온도에서 72시간의 요구물성조건을 적용할 경우 약 1.82%의 시편길이 변화율을 나타내고 있음을 알아낼 수 있다. 이러한 결과로부터 생각할 수 있는 결과는 본 실험에서 보이는 바와 같이 고무재료의 열 노화 시에 일어나는 기계적 특성의 변화에는 열중량의 감소를 수반하게 되며 따라서 기계적인 노화와 샘플의 중량 감소 사이에는 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 재료의 수명과

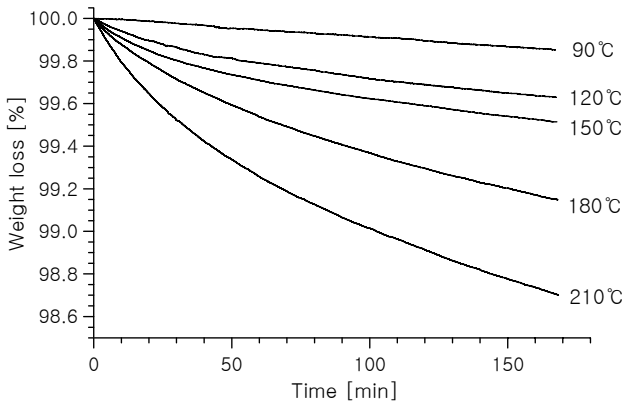


Figure 1. Isothermal TGA thermograms of the sample at several different temperatures.

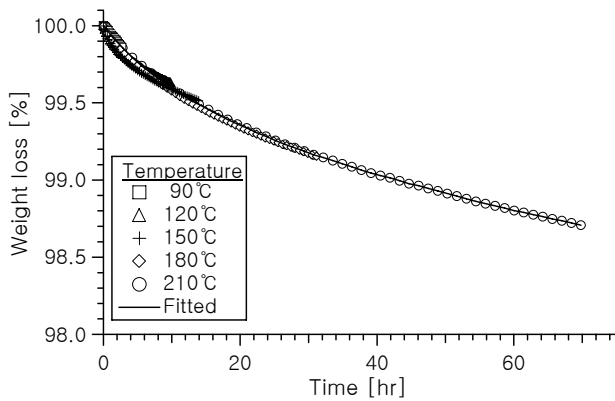


Figure 2. TGA master curve of the sample from Figure 1 with reference temperature $T_0=90\text{ }^\circ\text{C}$ using TTSP.

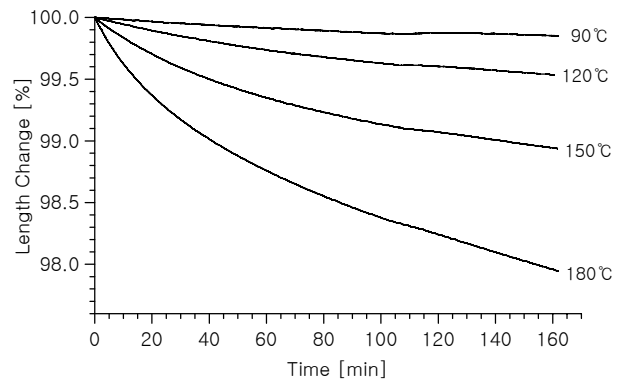


Figure 3. Isothermal TMA thermograms of the sample at several different temperatures.

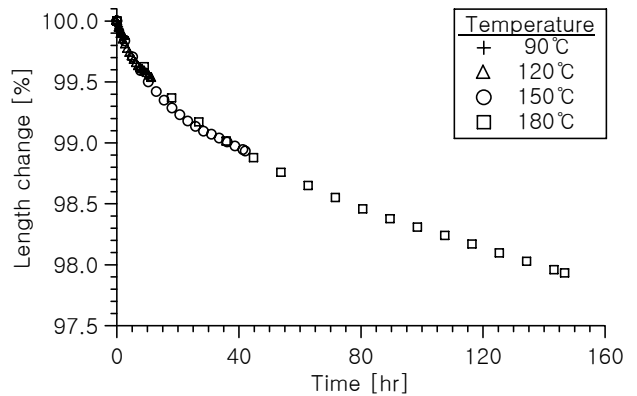
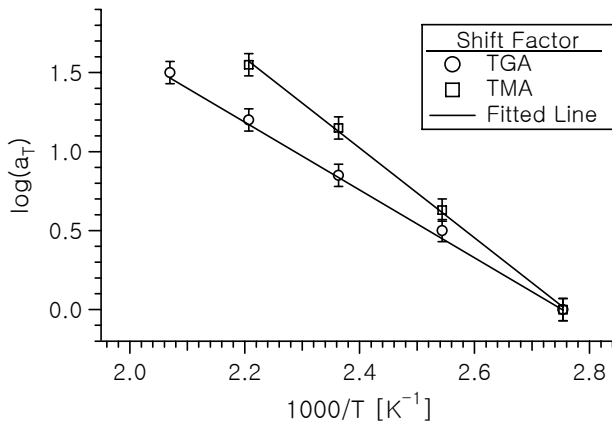


Figure 4. TMA master curve of the sample from Figure 3 with reference temperature $T_0=90\text{ }^\circ\text{C}$ using TTSP.

Table 2. Shift factors for TGA and TMA experiments with reference temperature $T_0=90^\circ\text{C}$

Temperature [$^\circ\text{C}$]	shift factor, a_T	
	from TGA	from TMA
90	0.0	0.0
120	0.52	0.63
150	0.70	1.15
180	1.20	1.55
210	1.50	-

**Figure 5.** Arrhenius plots of $\log a_T$ vs. $1/T$, of which a_T was determined empirically from Figure 1 and Figure 3 using TTSP.**Table 3. Activation energies and life-time equations**

	from TGA	from TMA
Activation Energy [kJ/mol]	41.2	54.5
$\ln t$ [hr]	$-9.4+4955.5/T$	$-13.8+6551.6/T$

연관되는 특정한 물성과 열중량 감소와의 정량적 관계가 주어질 경우에 TGA에 의한 재료의 수명 예측이 정량적으로 가능하다는 사실을 말해준다.

한편 마스터 곡선을 작성하는 데 사용된 이동인자 a_T 를 이용하여 식(1)의 관계식을 따라 $\log a_T$ vs. $1/T$ 를 플롯하면 노화과정에서의 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있다. Table 2에는 Figure 1 및 Figure 2에서 보이는 각 온도에 대하여 실험적으로 구한 이동인자 a_T 를 나타내었고 이에 대한 $\log a_T$ vs. $1/T$ 를 플롯한 결과를 Figure 5에 나타내었다. TGA 및 TMA의 각각의 경우에 기울기로부터 계산되는 활성화에너지는 Table 3에 나타내어 보이는 바와 같이 각각 $E_{a,TGA}=41.2$ 및 $E_{a,TMA}=54.5$ kJ/mol로 나타났다. 한편 열적 환경 하에서의 샘플은 TGA 실험에서는 화학적 노화반응에 의한 중량의 감소를 측정하게

되지만, TMA 실험에서는 일정 하중의 기계적인 응력에 의한 샘플의 치수변화를 측정하게 되므로 샘플 내부에서 일어나는 물리화학적인 변화가 서로 다르다. 따라서 TMA에 의한 활성화에너지 값이 상대적으로 더 높게 나타났으나 이러한 실험방법에 따른 샘플의 물리화학적인 변화의 차이를 고려 할 때는 상대적으로 매우 근사한 값으로 생각된다.

한편 계산된 활성화에너지 값은 다시 식(1)에 대입되어 샘플의 온도와 사용시간의 예측에 필요한 수식에 사용될 수 있다. 즉, 기준온도 90°C 와 요구시간 72 hr이 주어질 경우, TGA 및 TMA 실험의 결과로부터 계산된 활성화에너지 41.2와 54.5 kJ/mol 값을 식(1)에 대입하여 정리하면 각각 다음의 식(2)와 식(3)으로 표현될 수 있다.

$$\ln t_{TGA} = \ln(72) + \left[\frac{41200}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{(273+90)} \right) \right] = -9.4 + \frac{4955.5}{T} \quad (2)$$

$$\ln t_{TMA} = \ln(72) + \left[\frac{54500}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{(273+90)} \right) \right] = -13.8 + \frac{6551.6}{T} \quad (3)$$

따라서 실제 사용온도가 25°C 일 때의 사용시간은 TGA 실험으로부터는 식(2)에 의하여 1,380 hr, TMA 실험으로부터는 3,590 hr로 계산된다. TMA에 의한 계산 값이 상대적으로 더 크게 나타나며 이는 앞에서 기술한 바와 같이 시험방법의 차이에서 비롯되는 샘플의 노화 기구가 서로 다른 데에서 기인하는 것으로 생각된다. 기계적 물성의 내구성을 요하는 실제 샘플의 경우에는 TMA 실험과 같은 기계적인 물성의 변화를 측정하는 편이 더 합리적이라 생각되지만 일반적으로 고무 재료의 기계적인 노화현상에는 반드시 중량의 변화를 수반하게 되므로 두 방법의 정량적 비교를 위해서는 추가 연구가 더 필요한 것으로 생각된다.

IV. 결 론

CR로 개질된 NR고무복합재료를 샘플로 사용하여 등온 TGA 및 TMA를 이용한 고온축진열노화실험을 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1) 등온 TGA 및 TMA의 실험 결과에 대하여, 서로 다른 각각의 온도에 대한 열노화곡선의 경우에 시간-온도 중첩 원리를 이용하여 실험적으로 이동인자 a_T 를 구하고 이를 이용하여 마스터 곡선을 작성할 수 있었다. 이로부터 주어진 90°C 의 온도에서 72시간의 내열내구물성 요구특성을 적용하였을 때 TGA 마스터 곡선으로부터는 중량감소율이 약 1.62%정도 일 때로 나타났으며, TMA 마스터 곡선으로부터는 시편길이 변화가 약 1.82%일 때로 타남을 알 수 있었다.

2) TGA 및 TMA 실험에서의 노화활성화에너지는 실험적으로 결정된 이동인자의 Arrhenius plot에 의하여 결정될 수 있었으며 각각 $E_{a,TGA}=41.2$ 및 $E_{a,TMA}=54.5$ kJ/mol로서 TMA 실험

에 의한 값이 약간 더 높게 계산되었다.

3) Arrhenius 식을 이용하는 내열수명 예측식으로부터 같은 조건에서의 수명시간은 TGA 실험에 비하여 TMA 실험결과로부터 예측되는 시간이 더 크게 나타났다. 이는 TGA 실험에서는 화학적 노화반응에 의한 중량의 감소를 측정하게 되지만, TMA 실험에서는 일정 하중의 기계적인 응력에 의한 샘플의 치수변화를 측정하게 되므로 샘플 내부에서 일어나는 물리화학적 변화가 서로 다른 데에서 기인하는 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

1. 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).
2. 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).
3. E. F. Ngolemasango, M. Bernnett and Jane Clarke, "Kinetics of the Effect of Ageing on Tensile Properties of a Natural Rubber Compound", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3732 (2006).
4. M. Patel and A. R. Skinner, "Thermal ageing studies on room-temperature vulcanized polysiloxane rubbers", *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 399 (2001).
5. 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).
6. 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).
7. R. Ding and A. I. Leonov, "A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 455 (1996).