



노화촉진시험법 및 TGA를 이용한 ACM 고무복합재료의 수명 예측 연구

안원술[†] · 이준만* · 이형석**

계명대학교 화학공학과, *영남이공대학교 화장품화학부, **한국뿔와일러(주) 기술연구소
접수일(2014년 4월 28일), 수정일(2014년 5월 9일), 게재확정일(2014년 5월 14일)

A Study on Life Time Prediction of ACM Rubber Composite Using Accelerated Test and Thermogravimetric Analysis

WonSool Ahn[†], Joon-Man Lee*, and Hyung Seok Lee**

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

**Division Chemical Industry, Yeungnam University College, Daegu 705-703, Korea*

***R&D Center, Datwyler Korea, Inc., Daegu 704-833, Korea*

(Received April 28, 2014, Revised May 9, 2014, Accepted May 14, 2014)

요약 : 자동차 엔진 부품용으로 많이 사용되는 ACM 고무 샘플에 대하여 150°C, 160°C, 170°C, 및 180°C의 등온 상태에서 시간에 따른 압축영구줄음율(CS)과 열중량감소율을 측정하여 상관관계를 구하고, 이를 비등온 TGA를 이용하는 Toop의 해석방법에 이용하여 사용온도에서의 수명을 예측하고자 하였다. 노화촉진시험으로부터 측정된 중량감소율은 CS에 대하여 선형적으로 변화하는 것이 관찰되었으며, 이로부터 CS 40%에 이르는 시간을 재료의 수명시간으로 했을 때 중량감소에 의한 전환율은 4.2%로 나타났다. TGA 곡선으로부터 Flynn-Wall-Ozawa법에 의하여 전환율 4.2%에서의 활성화에너지는 120.2 kJ/mol로 계산되었으며, 이를 Toop의 해석법에 적용하였을 때의 예측수명은 사용온도 120°C에서 약 9,700 시간으로 계산되었다.

ABSTRACT : Compression set (CS) and weight loss by thermal degradation of the ACM rubber composite sample prepared for an automotive part were measured simultaneously at several given temperatures of 150°C, 160°C, 170°C, and 180°C. Using the relationship between them, thermal life of the sample could be predicted at a given operating temperature by applying Toops method which is based on the analysis of non-isothermal TGA thermograms. Conversion by weight loss showed a linear relationship with CS changes, exhibiting 4.2% at CS 40%. Activation energy of thermal degradation was calculated as 120.2 kJ/mol at 4.2% of weight loss from Flynn-Wall-Ozawa analysis. When the expected life was set as time to reach CS 40% at 120°C, the life time of the sample was calculated as 9,700 hrs when Toops method was applied.

Keywords : ACM rubber, toop method, TGA, life time prediction

I. 서 론

아크릴 고무(acrylic rubber, ACM)은 최근 자동차 엔진용 개스킷의 사용 요구 한계온도가 150°C까지 높아지면서, 내열성, 내유성 및 내구성 등의 요구조건을 동시에 만족하는 새로운 대체 고무재료로서 주목받고 있다. 적절하게 배합된 ACM 고무는 -40~200°C의 넓은 사용 온도영역에서도 압축영구줄음율(Compression Set, CS) 등의 기계적 물성이 우수하고, 내유성이 뛰어나다.^{1,4}

한편, 열에 의한 고분자재료의 노화는 필연적으로 물성의 저하를 가져오게 되며 이는 제품의 수명에 직접적인 영향을

미치게 된다. 특히 자동차의 엔진 룸과 같이 덮개가 있는 기기의 내부 부품으로 사용되는 경우에는 고온에서도 열화를 견디어 내야하는 내열 특성 뿐 만 아니라, 엔진 개스킷과 같이 오일과 직접 접촉하는 부품의 경우에는 내유성도 함께 요구된다. 따라서 이러한 재료의 사용수명(service-life)을 예측하기 위해서는 해당되는 재료의 열화기구를 잘 알고 있는 것이 필요하다. 또한 이러한 고무재료의 사용온도에서의 물성 저하는 수년 간의 장기간에 걸쳐 서서히 일어나게 되므로 현실적인 데이터를 얻기 위해서는 매우 많은 노력이 필요하다. 따라서 대개의 경우에는 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

[†]Corresponding Author. E-mail: wahn@kmu.ac.kr

있기 때문에 현재에도 일반적으로 많이 사용되고 있으며, 이를 이용하여 고무재료의 수명을 예측하고자 하는 많은 연구가 진행되었다.^{5,9}

이와 달리 열중량분석법 (thermogravimetric analysis, TGA)을 이용하는 재료의 열적 성질에 관한 분석은 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 반응하는 속도가 온도에 비례한다는 데에 근거를 두고 있다. 작은 량의 샘플과 간단한 실험을 통하여 재료의 열화기구를 예측할 수 있는 장점이 있으므로 고온 촉진 노화시험과 연계하여 재료의 수명예측을 하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다.^{5, 9,12} Kissinger는 “반응시스템에서 일어나는 최대반응속도의 온도는 열분석곡선에서의 최대 변곡점 온도(maximum deflection temperature, T_p)와 같다”라고 가정하고 이 가정이 대개의 반응시스템에 유효하게 적용될 수 있으며, 다른 실험조건을 고정하고 승온속도만을 변화시키면서 얻은 열분석 곡선으로부터 반응차수와 무관하게 반응활성화 에너지를 간단하게 얻을 수 있음을 증명하였다.¹⁰ Flynn등은 재료의 열분해가 $aA(s) \rightarrow bB(s) + cC(g)$ 의 형태로 진행될 때, 각각의 승온속도에서 일정한 전환율에 이르는 온도를 알면 수학적 처리를 통하여 활성화 에너지 및 반응차수를 결정할 수 있음을 발표하였다.¹¹ 고무의 수명은 위와 같이 구한 활성화 에너지 값을 아레니우스 형으로 표현되는 반응속도식에 적용함으로써 계산된다.

한편 일정 온도에서의 시간에 따른 반응속도를 계산하기 위해서는 재료의 반응차수를 정확히 알아야 하는데, 일반적으로 알려진 바와 같이 고무재료의 열화기구는 단일 반응에 의해 진행되지 않는다.¹³⁻¹⁵ 따라서 고무재료의 열화에 따른 반응차수의 문제는 매우 심각한 문제를 야기하게 된다. TGA해석을 이용하는 다른 하나의 문제는 실제 샘플의 노화에 따른 중량 감소와 기계적인 물성변화와의 정량적인 상관관계이다. TGA를 이용하는 수명예측에 관한 많은 문헌에 발표된 일반적인 방법은 이러한 상관관계에 대한 언급이 없이 대략 5%의 열화전환율에서의 수명을 가정하고 계산하고 있다. 그러나 이는 각 재료의 특성에 따라 달라지므로 실제로는 시간에 따라 변하는 기계적인 요구특성과 중량감소와의 상관관계를 정량적으로 실험에 의하여 결정하는 것이 필요하게 된다.

Toop는 이와 같은 재료물성의 등온내열내구성 시험을 통하여 요구물성과 중량감소율과의 상관관계를 얻은 후에 이를 TGA 실험 결과에 적용하여 엄밀한 수학적 해석방법을 동원하여 처리함으로써 TGA에 의한 재료의 수명을 예측할 수 있음을 발표하였다.⁵ 그에 의해 제안된 수명해석법의 특징은 TGA실험에서의 반응차수나 반응전환율과 같은 일반적인 가정들을 피할 수 있는 방법을 제시한 데에 있다.

따라서 본 연구에서는 주어진 ACM고무 복합재료 샘플에 대하여 서로 다른 승온속도에서의 TGA 열분석 곡선을 얻은 후, 이를 이용하여 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용하여 각각의 전환율에 대한 활성화 에너지를 계산하고, 이로부터

Toop의 해석방법을 적용하여 샘플의 내열 내구수명을 예측하고자 하였다.

II. 실험

1. 실험재료

실험에 사용된 ACM고무 샘플의 원료는 각각 Tohpe사의 XF5160을 베이스 수지로 사용한 carboxylic cure-site ACM를 사용하였으며 충전제와 가소제, 및 산화방지제 등의 formulation은 본 연구자들에 의해 발표된 이전 논문에서의 배합과 동일하게 하였다.¹⁴

2. TGA 실험방법

Shimadzu TGA-50 TGA 열중량 분석기를 사용하여 공기분위기 하에서 0.5, 1.0, 2.0 및 5 °C/min의 서로 다른 승온속도로 상온에서 600°C 까지 승온시키면서 온도변화에 따른 중량변화 곡선을 얻었다. 샘플의 량은 약 10 mg으로 하고 승온율에 따른 중량변화는 상대 비교를 위하여 백분율로 변환하여 표시하였다. 또한 중량감소에 의한 전환율은 복합재료 내의 ACM 고무성분이 열화 분해되는 약 400°C까지를 100% 전환율로 하였다.

3. 촉진노화시험

샘플의 기계적 물성의 변화와 중량변화와의 상관관계를 알아보기 위하여 150°C, 160°C, 170°C, 180°C의 등온에서 시간에 따른 압축영구줄음율(compression set, CS)과 중량변화율을 측정하였다. CS변화는 KS M6518에 따라 측정하였으며, CS를 측정할 샘플은 동시에 중량변화도 같이 측정하였다. 중량변화에 의한 전환율은 TGA 실험결과로부터의 100% 전환율에 대한 상대전환율로 계산하였다.

III. 결과 및 검토

TGA 실험에서 샘플재료의 열화 정도는 중량감소에 의한 전환율로 표시되며 반응속도는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (1)$$

여기서 α 는 전환율, E_a 는 반응활성화에너지, n 은 반응차수를 나타낸다. 반응활성화에너지 E_a 를 구하기 위하여 식 (1)로부터 도출되는 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법은 각각의 승온속도 (q)에서의 일정전환율에 이르는 온도를 알면 식 (1)은 여

러 단계의 수학적 처리를 거쳐 식 (2)와 같이 Flynn-Wall-Ozawa 식으로 표시된다.¹¹

$$\ln q = \ln\left(\frac{AE_a}{F(\alpha)R}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

여기서, $F(\alpha)$ 는 $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dx}{(1-x)^n}$ 으로 표시되는 적분 항을 나타낸다. 따라서 각각의 승온속도에서 일정전환율에 이르는 온도를 플랫폼하면 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

Figure 1에는 각 샘플들에 대하여 몇 개의 서로 다른 승온속도로 가열하면서 얻은 TGA 곡선을 나타낸다. 승온속도는 엄밀하게는 수학적인 변수이지만 너무 높은 승온속도 (>6 °C/min)에서는 샘플의 열 관성(thermal inertia)으로 인하여 TGA thermogram을 왜곡시킬 수 있으므로 $\ln(q)$ vs. $(\frac{1}{T})$ 의 직선성이 변화될 수 있다.⁵ 한편 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 승온속도에 따라 틀리지만 샘플 모두 약 200°C 이상의 온도에서 열분해가 시작되어 350°C가 넘어서면 본격적인 주쇄의

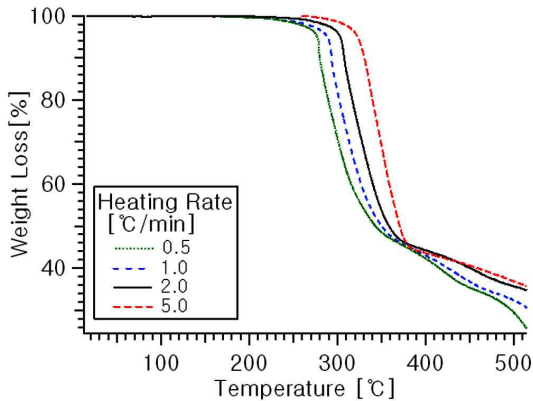


Figure 1. TGA thermograms of the ACM sample with different heating rates.

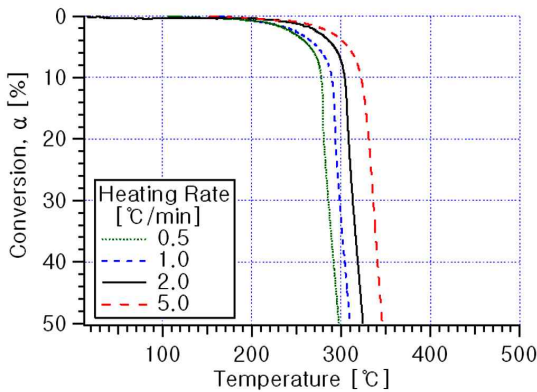


Figure 2. TGA thermograms converted into degradation conversion from Figure 1.

분해에 의한 열분해 반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있으며 380°C에 이르기 까지 고무 매트릭스 부분이 모두 분해되고 이후에는 Carbon Black (CB) 등의 첨가물들의 추가적인 분해가 시작되어 이 후의 잔류물이 약 40%가 됨을 알 수 있다. 따라서 샘플의 중량감소 전환율은 고무조성물이 모두 분해되는 온도인 380°C까지의 중량감소를 100%로 하고 이로부터 전환율(α)은 $\alpha = 100 * (w_0 - w) / (w_0 - w_i)$ 의 식에 의하여 계산하였다. Figure 2에 전환율로 계산된 TGA thermogram을 나타내었다.

한편 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용할 경우에는 식 (2)에서 보듯이 일정 전환율에서의 $\ln(q)$ vs. $(1/T)$ plot의 기울기 $(-1.052E_a/R)$ 로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지를 구할 수 있다. Figure 3에는 3~10%까지 초기 전환율에 대하여 Flynn-Wall-Ozawa plot을 나타내고, 기울기로부터 계산된 활성화 에너지를 구하여 Table 1에 나타내고 Figure 4에 그림으로 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 반응 초기에는 활성화 에너지 값이 지속적으로 증가하다가 반응이 진행될수록 서서히 안정화되어 10% 이상의 전환율에서 일정한 값으로 수렴해가는 경향을 보인다. 이것은 분해 반응의 초기에는 샘플 내에 첨가된 휘발성의 저분자 물질, 미반응 수지, 및 저 가교 부분의 물질부터 휘발 및 분해하기 시작하므로 이 영역에 대한 활성화 에너지는 상대적으로 낮지만, 온도가 점점 높아질수록 안정한 주쇄의 분해반응이 시작되므로 활성화에너지는 상대적으로 더 높아지는 경향을 보이는 것으로 생각할 수 있다.¹³ 따라서 ACM고무 샘플은 분해반응의 초기에 상대적으로 더 복잡한 다중복합반응 패턴을 보인다는 것을 알 수 있다.¹⁵

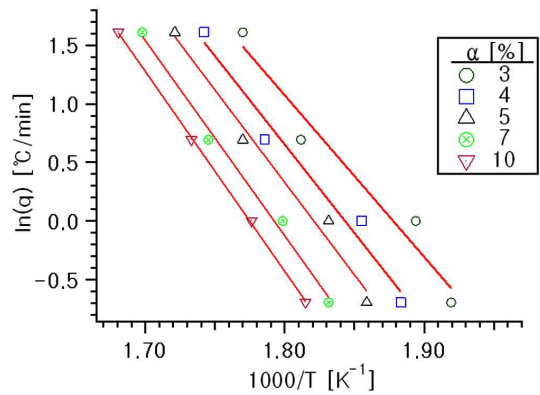


Figure 3. Flynn-Wall-Ozawa plot at several different conversion.

Table 1. Activation energy calculated from the Flynn-Wall-Ozawa plot

Conversion, α [%]	E_a [kJ/mol]
3	108.9
4	119.1
5	124.6
7	131.5
10	134.8

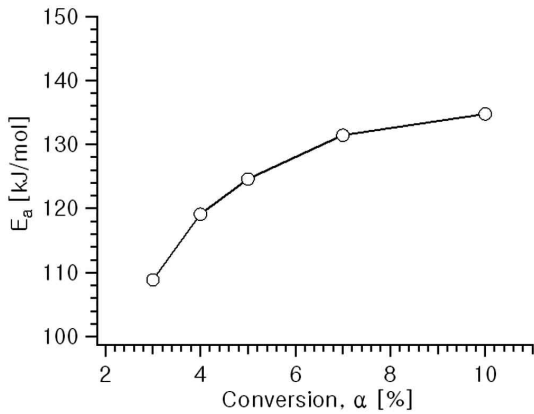


Figure 4. Activation energy of the ACM rubber composite sample as function of conversion.

한편 Toop는 TGA 곡선으로부터 재료의 한계수명을 예측하기 위하여 엄격한 수학적 처리과정을 거쳐 다음의 식 (3)을 제시하였다.⁵

$$\ln t_f = \frac{E_a}{RT_f} + \ln \left[\frac{E_a}{qR} * P(x_f) \right] \quad (3)$$

여기서, t_f = 한계수명 [min]

T_f = 한계 사용온도 [°K]

$P(x_f)$ = 한계수명 전환율에서의 활성화에너지와 관련된 함수

E_a : 활성화 에너지 [J/mol]

q = 승온속도 [°C/min]

R = 기체상수 [8.314 J/mol·°K]

Figure 5에는 주어진 온도에서 동시간에서 측정된 CS와 α 의 값에 대한 상관관계를 나타내었다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 CS 물성치의 변화는 노화에 의한 중량 변화에 대하여 거의 선형적으로 변화함을 알 수 있다. 이 결과는 열 노화에 따른 기계적 물성치의 변화와 그에 따른 중량변화율과의 직접

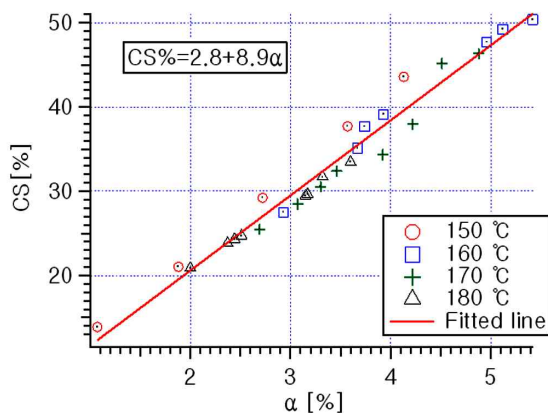


Figure 5. Compression set (CS) changes of ACM rubber composite sample as function of conversion at several given temperatures.

적인 연관관계를 나타내므로 TGA에 의한 재료의 수명예측법에 중요한 근거를 제시한다고 할 수 있다. 예를 들어 만약 CS 변화 40%에 이르는 시간을 재료물성의 한계수명으로 정한다면 그림으로부터 중량변화에 의한 전환율이 4.2%에 이르는 시간이 한계수명이 되는 것을 찾아낼 수 있다. 따라서 TGA로부터 4.2% 전환율에서의 E_a 를 알면 Toop의 해석방법에 따라 수명을 예측할 수 있게 된다.

한편 실제 자동차산업 등의 현장에서 사용되는 고무재료의 내열 기계적물성은 일반적으로 설정된 사용온도에서의 CS값 한계치에 이르는 시간을 기준으로 하는 경우가 많다.¹⁴ 따라서 물성변화의 수명한계값을 사용온도(T_f) 120°C에서의 CS 40%로 설정했을 때, Figure 5의 결과로부터 전환율 4.2%에 이르는 것과 상등하므로 한계수명시간 t_f 를 예측하기 위하여서는 다음의 순서에 따라 Toop의 해석방법을 적용할 수 있다.

1. 먼저 Figure 2에서와 같이 TGA 곡선을 얻고, Figure 3의 Flynn-Wall-Ozawa plot으로부터 전환율에 따른 활성화 에너지를 구한다.
2. Figure 5의 CS- α 의 상관관계 그림으로부터 설정된 한계물성치 CS 40%에 해당하는 중량감소 전환율을 찾으면 $\alpha = 4.2\%$ 가 된다.
3. Figure 4로부터 전환율 $\alpha = 4.2\%$ 에서의 활성화에너지는 120.2 kJ/mol로 계산된다.
4. 가장 느린 승온속도 $q = 0.5$ °C/min에서 전환율 4.2%에 이르는 온도(T_c)는 Figure 2에서 260°C로 찾아지며 이 값은 Toop 해석에서의 $x_f = E_a/RT_c$ 를 계산하는데 사용된다.
5. $x_f = E_a/RT_c = 120200/(8.314*(260+273)) = 27.12$ 로 계산된다.
6. Toop 논문⁵의 Table 1로부터 $\log P(x_f) = \log P(27.12) = -14.6745$ 로 계산되며, 따라서 $P(x_f) = 2.1160 \times 10^{-15}$ 이 된다.
7. 사용온도 $T_f = 120$ °C와 $q = 0.5$ °C/min (30 °C/hr)를 식 (3)에 대입하면,

$$\begin{aligned} \ln t_f &= \frac{E_a}{RT_f} + \ln \left[\frac{E_a}{qR} * P(x_f) \right] \\ &= \frac{120200}{(8.314)(120+273)} \\ &\quad + \ln \left[\frac{120200}{(30)(8.314)} * 2.1160 \times 10^{-15} \right] \\ &= 36.79 + (-27.61) = 9.18 \end{aligned}$$

따라서 $t_f = e^{9.18} = 9686.5$ hrs로 계산된다.

한편 위의 Toop 해석방법에 따라 계산된 수명시간은 같은 ACM 샘플에 대하여 촉진노화시험법을 이용한 CS값의 변화를 이용한 이전 연구에서의 값(16,368 hrs)보다 상당히 작은 값을 보여 주고 있다.¹⁴ 이러한 이유의 첫째는 샘플 고무재료 제작에서의 재현성 및 고온 촉진노화시험에서의 CS 값의 측정 재현성에 매우 큰 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다.

이것은 샘플 제작에서의 재현성 뿐 만 아니라 고온 열화에서는 복합반응에 의한 반응기구의 변화에 의해 물성변화 과정에 심하게 영향을 받을 수 있기 때문이다.¹⁵ 두 번째로는 열화반응에서의 전환율에 따른 E_a 값의 변화에 기인하는 것이다. Figure 4에서 보듯이 ACM 고무의 열화에 의한 중량감소전환율에 따른 E_a 는 열화반응 초기에는 매우 급격하게 변화하고 대략 10%이상의 전환율에서 안정된 값을 보인다. 따라서 본 연구에서의 샘플과 같이 CS 40%의 한계물성치 설정에 상당하는 중량 감소 전환율은 4.2%에 해당하므로 열화반응의 초기에 해당한다. 따라서 이 부근에서의 분해반응은 매우 복잡하다는 것을 E_a 값의 변화로부터 판단할 수 있고 이러한 사실은 Toop 해석에서의 계산 값에 매우 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 TGA를 사용하는 Toop 해석법에 따라 고무재료의 수명에 측법을 사용하고자 할 때에는 한계물성치에 해당하는 전환율 부근의 E_a 값이 일정한지를 우선적으로 고려해야 할 것으로 생각된다. 이러한 사실을 고려할 때, TGA를 사용하는 고무재료의 수명예측법은 본 연구에서와 같이 재료의 활성화 에너지가 심하게 변하는 구간에서는 예측의 신뢰도가 매우 떨어지므로 극히 주의하여야 함을 알 수 있다. 본 연구자들의 이전 연구의 결과로서, 같은 ACM 고무복합 재료 샘플에 대한 촉진노화 시험으로부터 같은 조건에서 예측수명이 약 16,000시간으로 계산된 것을 감안하면 이러한 Toop의 해석법에 포함된 활성화에너지에 대한 좀 더 구체적인 검토가 있어야 할 것이다.¹⁴

IV. 결 론

주어진 ACM 고무 복합재료에 대하여 고온촉진노화시험을 행하여 시간에 따른 압축영구줄음율과 중량감소에 따른 전환율과의 상관관계를 실험적으로 얻은 후에, 같은 샘플에 대한 비등온TGA 곡선으로부터 Flynn- Wall-Ozawa plot에 의하여 전환율에 따른 활성화 에너지 구하고, 이로부터 Toop의 해석방법에 따라 주어진 온도에서의 수명을 예측하여 보고자 하였다. 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 고온촉진시험으로부터 시간에 따른 영구압축줄음율과 중량감소의 관계는 선형적으로 변화함을 알 수 있었으며, 이로부터 요구되는 물성한계치를 CS 40%로 설정했을 때의 중량감소 전환율은 4.2%가 됨을 알 수 있었다.
- 2) Flynn-Wall-Ozawa plot에 따라 계산된 전환율에 따른 활성화 에너지는 샘플의 열분해가 시작되는 반응초기에는 낮은 값으로부터 지수적으로 증가하여 10% 이상의 전환율에서 136.0 kJ/mol로 접근하면서 안정화되어 가는 경향을 나타내었다.
- 3) 기계적 물성치의 수명한계값을 사용온도 120°C에서 CS 40%로 설정했을 때, Toop의 해석방법에 따라 계산된 ACM 고무 샘플의 예측 수명시간은 약 9,700 시간으로 계산되었다.
- 4) TGA를 이용하는 Toop의 해석방법을 재료의수명예측에 이용하고자 할 때에는 먼저 설정된 물성의 수명한계값에 해

당하는 중량 감소 전환율 부근에서의 활성화 에너지 값이 일정한 지를 우선적으로 확인해야 예측의 신뢰도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

References

1. I. S. Huh, "Engine Gasket Materials and Property Evaluation", *Rubber Technology(Korea)*, **1**, 78 (2000).
2. TOA Acron, AR-501, AR501L, AR540, AR540L *Heat and Oil Resistance Polyacrylate Elastomer Bulletin*.
3. H. S. Lee, J. H. Do, W. Ahn, and C. Kim, "A Study on Physical Properties and Life Time Prediction on ACM Rubber for Automotive Engine Gasket", *Elast. Compos.*, **47**(3), 254 (2012).
4. J. S. Dick, ed. "Rubber Technology, Compounding and Testing for Performance", 2nd Ed. **Ch. 8**, Carl Hanser Verlag, Munich, 2010.
5. 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).
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. L. W. McKeen. "The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers", 2nd Ed., **Ch. 7**, William Andrew Inc., N.Y., 2008.
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**(3), 269 (2009).
9. C. S. Woo and H. S. Park, "Useful lifetime prediction of rubber component", *Engineering Failure Analysis*, **18**, 1645 (2011).
10. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
11. J. H. Flynn and L. A. Wall, "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **4**, 323 (1966).
12. TA Instruments, Application Brief TA-125.
13. R. M. B. Moreno, E. S. de Medeiros, F. C. Ferreira, N. Alves, P. S. Goncalves, and L. H. C. Mattoso1, "Thermogravimetric studies of decomposition kinetics of six different IAC Hevea rubber clones using Flynn - Wall - Ozawa approach", *Plastics, Rubber and Composites*, **35**(1), 15 (2006).
14. H. S. Lee, J. H. Do, W. Ahn, C. Kim, "A Study on Physical Properties and Life Time Prediction of ACM Rubber for Automotive Engine Gasket", *Elast. Compos.*, **47**(3), 254 (2012).
15. W. Ahn and H. S. Lee, "Non-isothermal TGA Study on Thermal Degradation Kinetics of ACM Rubber Composites", *Elast. Compos.*, **48**(2), 161 (2013).