



비등온 TGA를 이용한 ACM 고무복합재료의 열분해 거동 연구

안원술[†] · 이형석^{*}

계명대학교 화학공학과, *한국셀텍(주) 기술연구소

접수일(2013년 4월 23일), 수정일(2013년 5월 13일), 게재확정일(2013년 5월 15일)

Non-isothermal TGA Study on Thermal Degradation Kinetics of ACM Rubber Composites

WonSool Ahn[†] and Hyung Seok Lee^{*}

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

^{*}R&D Center, HanKook Sealtech, Inc., Daegu 704-833, Korea

(Received April 23, 2013, Revised May 13, 2013, Accepted May 15, 2013)

요약 : 비등온 TGA 실험방법을 이용하여 가교 사이트가 서로 다른 chlorine cure-site ACM 고무와 carboxylic cure-site ACM 고무 두 종류에 대하여 열분해 거동을 연구하였다. 분해 반응이 최대인 점의 온도는 모든 승온 속도에서 carboxylic cure-site ACM 고무를 열분해 특성이 상대적으로 더 안정함을 보여 주었다. Kissinger의 해석 방법에 의한 활성화에너지는 chlorine cure-site ACM 및 carboxylic cure-site ACM 고무에 대하여 각각 118.6 및 105.5 kJ/mol로 나타났으며, Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법에서의 전환율 0.1~0.2 범위의 평균과 유사한 값을 나타내었다. 반응차수 해석으로부터 두 시험편 모두 일반적인 고무와 유사한 다중 복합반응에 의하여 열분해 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Thermal degradation behavior of chlorine cure-site ACM and carboxylic cure-site ACM rubbers was studied by non-isothermal TGA thermal analysis. Carboxylic cure-site ACM rubber exhibited comparatively more thermally stable than chlorine cure-site ACM, showing higher peak temperature, at which maximum reaction rate occurred. Activation energies from Kissinger method were calculated as 118.6 kJ/mol for the chlorine cure-site ACM and 105.5 kJ/mol for the carboxylic cure-site ACM, showing similar values from Flynn-Wall-Ozawa analysis over the conversion range of 0.1~0.2. From the analysis of the reaction order change, both samples seemed thermally decomposed through the multiple reaction mechanism as is the common rubber materials.

Keywords : ACM Rubber, TGA, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa

I. 서론

아크릴고무(acrylic rubber, ACM)는 주쇄를 이루는 ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA), 및 methoxy ethyl acrylate (MEA) 등의 모노머와 소량의 반응성 가교점 모노머 (cure site monomer)와의 공중합에 의해 만들어진다. 주어진 가교시스템에 사용되는 반응성 가교점 모노머는 일반적으로 염소계와 카르복실계, 염소계/카르복실 복합계, 및 에폭시계 등으로 나뉘며 사용 목적에 따라 선택적으로 사용된다.¹

ACM 고무는 완전히 포화된 주쇄에 의한 내열성과 내오존성을 나타내고, 극성을 가지는 측쇄는 내유성을 부여하게 된다. 내유성은 주쇄로 사용된 기본 모노머에 따라 달라지는데, 예를 들어 EA가 주쇄로 사용된 ACM고무는 내

유성은 우수한 반면 저온유연성이 나쁘다. 반대로 BA가 주쇄로 사용된 ACM고무는 내유성은 약간 떨어지나 저온유연성은 개량된다.

이러한 ACM 고무는 최근 자동차 엔진용 개스킷의 사용 요구 한계온도가 150°C까지 높아지면서 이러한 요구조건을 만족하는 새로운 대체 고무재료로서 주목받고 있다.^{2,3} 적절하게 배합된 ACM 고무는 -40~200°C의 넓은 사용 온도영역에서도 압축영구줄임율(compression set, CS) 등의 기계적 물성이 우수하고, 내유성이 뛰어나다.⁴

ACM 고무는 가교 반응 사이트에 의한 가교시스템에 따라 물성변화가 다양하게 달라지므로 이들의 가교시스템에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.^{5,6} 일반적으로 염소계 가교반응사이트(chlorine cure-site)에 의한 가교시스템에서는 우수한 물성과 내열성의 ACM고무가 얻어지지만 CS 특성이 좋지 않은 반면, 카르복실계 가교반응사이트(carboxylic

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

cure-site)에 의한 가교시스템에서는 매우 우수한 내열성, 내유성, 및 CS 특성이 좋은 ACM 고무가 얻어질 수 있지만 특수 배합에 따른 scorch time이 상대적으로 짧아지는 단점도 함께 알려져 있다.¹

한편, 열에 의한 고분자재료의 노화는 필연적으로 물성의 저하를 가져오게 되며 이는 제품의 수명에 직접적인 영향을 미치게 된다. 일반적인 고분자제품의 경우, 사용온도에 따른 요구물성 간에는 가역적인 관계가 성립되지만 노화가 일어나는 경우에는 이러한 가역 관계는 성립되지 않는다. 특히 자동차의 엔진 룸과 같이 덮개가 있는 기기의 내부 부품으로 사용되는 경우에는 고온에서도 열화를 견디어 내야하는 내열 특성이 요구되며, 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 수 년 간의 장기간에 걸쳐 서서히 일어나게 되므로 현실적인 데이터를 얻기 위해서는 매우 많은 노력이 필요하다. 따라서 대개의 경우에는 고온에서의 촉진노화 시험에 의하여 사용온도인 저온으로의 외삽 방법에 의하여 수명을 예측하게 된다. 고온노화촉진시험법은 비교적 빠른 시간에 재료의 수명 예측이 가능하다는 점과 고무제품의 요구 품질을 간단히 판단할 수 있기 때문에 현재에도 일반적으로 많이 사용되고 있으며, 이를 이용하여 고무재료의 수명을 예측하고자 하는 많은 연구가 진행되었다.⁷⁻¹⁰

TGA를 이용하는 재료의 열적 성질에 관한 분석은 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 반응하는 속도가 온도에 비례한다는 데에 근거를 두고 있다. Kissinger는 반응시스템에서 일어나는 최대반응속도의 온도는 열분석곡선에서의 최대 변곡점 온도(maximum deflection temperature, T_p)와 같다고 가정하고 이 가정이 대개의 반응시스템에 유효하게 적용될 수 있으며, 다른 실험조건을 고정하고 승온속도만을 변화시키면서 얻은 열분석 곡선으로부터 반응차수와 무관하게 반응 활성화 에너지를 간단하게 얻을 수 있음을 증명하였다.¹¹ 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.^{12,13}

본 연구에서는 실험이 비교적 용이한 비등온 TGA 열분석법을 이용하여 가교 사이트가 서로 다른 두 가지 종류의 ACM 고무에 대하여 서로 다른 승온 속도에서의 TGA 열분석 곡선을 얻고, Kissinger 및 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용한 결과를 서로 비교함으로써 시험편의 열분해 특성에 관련된 기초 연구를 진행하고자 하였다.

II. 실험

1. 실험재료

실험에 사용된 ACM 고무의 원료는 각각 Tohpe사의 AR825를 베이스 수지로 사용한 chlorine cure-site ACM (ACM-CI)과 XF5160을 베이스 수지로 사용한 carboxylic cure-site ACM (ACM-Cb)의 두 종류를 사용하였으며 충전제와 가소제, 및 산화방지제 등의 formulation은 본 연구자들에게 의해 발표된 이전 논문에서의 배합과 동일하게 하였다.⁹

2. TGA 실험방법

Shimadzu TGA-50 TGA 열중량 분석기를 사용하여 공기분위기 하에서 10, 20, 30, 40 및 50°C의 서로 다른 승온속도로 상온에서 700°C 까지 승온 시키면서 온도변화에 따른 중량 변화 곡선을 얻었다. 시료의 양은 약 10 mg으로서 각각의 실험에 따른 중량변화의 상대 비교를 위하여 백분율로 변환하여 표시하도록 하였다.

III. 결과 및 검토

TGA 실험에서 시료의 열화 정도는 중량 감소에 의한 전환율로 표시되며 반응속도는 다음과 같이 표시될 수 있다.

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

여기서 α 는 전환율, E_a 는 반응활성화에너지, n 은 반응차수를 나타낸다. 한편 반응활성화에너지 E_a 를 구하기 위하여 식 (1)로부터 도출되는 Kissinger equation은 여러 단계의 수학적 처리를 통하여 다음의 식 (2)와 같이 표시된다.

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) \quad (2)$$

여기서 q 는 승온속도, T_p 는 반응속도가 최대인 점에서의 온도를 나타낸다. 따라서 서로 다른 몇몇 승온속도에서의 T_p 를 얻으면 $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ vs. $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ plot에 의하여 기울기로 부터 E_a 를 구할 수 있다. 만약 플롯한 결과가 직선성을 나타내면 그 데이터들에 대한 Kissinger의 해석 방법은 유효하다고 생각할 수 있다.¹¹

한편 같은 실험에 대한 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법은 각각의 승온 속도에서의 일정 전환율에 이르는 온도를 알면 식 (1)은 다음과 같이 식 (3)으로 표시될 수 있으며, 수학적 처리를 거쳐 식 (4)와 같이 Flynn-Wall-Ozawa 식으로 표시된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (3)$$

$$\ln q = \ln \left(\frac{A E_a}{F(\alpha) R} \right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

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

반응차수 n 은 Avrami 이론을 확장한 식 (5)로부터 정리한 식 (6)으로부터 구할 수 있다.

$$\alpha(T) = 1 - \exp \left[\frac{A e^{-\frac{E_a}{RT}}}{q^n} \right] \quad (5)$$

$$\ln [-\ln(1-\alpha)] = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) - n(\ln q) \quad (6)$$

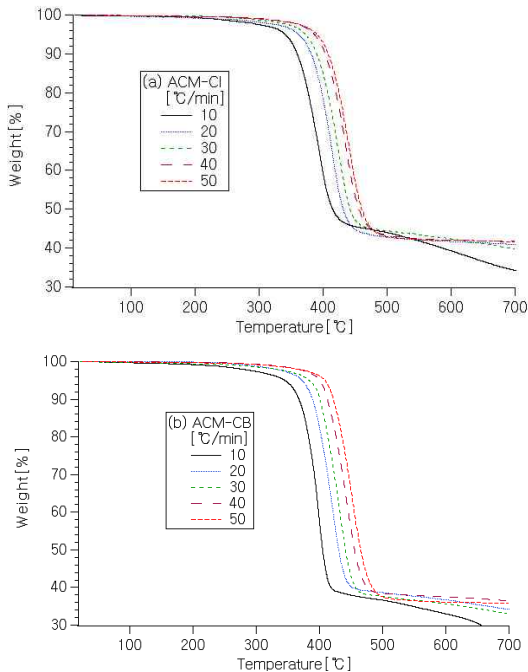


Figure 1. TGA thermograms for (a) ACM-Cl and (b) ACM-Cb samples with different heating rates.

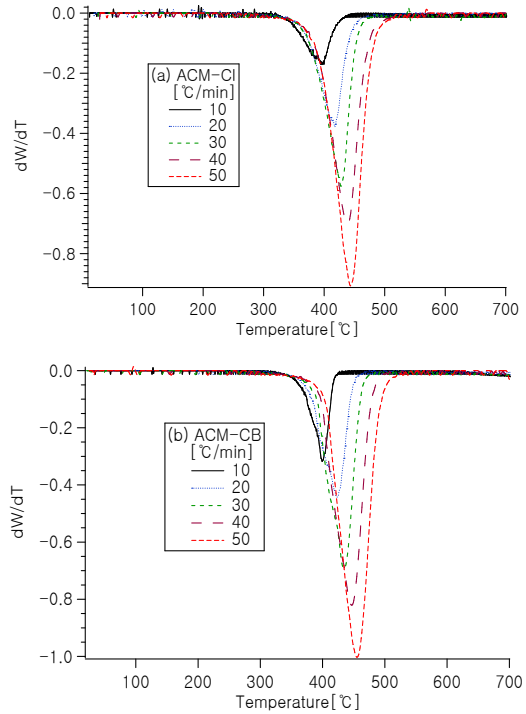


Figure 2. DTG thermograms for (a) ACM-Cl and (b) ACM-Cb samples.

따라서 정해진 온도에서의 각 승온율에서의 전환율을 결정하면, $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $\ln q$ plot에 의하여 기울기로부터 반응차수를 계산할 수 있다.

Figure 1에는 각 시험편들에 대하여 몇 개의 서로 다른 승온속도로 가열하면서 얻은 TGA 곡선을 나타낸다. 승온 속도에 따라 틀리지만 두 개 시험편 모두 약 200°C 이상의 온도에서 열분해가 시작되어 350°C가 넘어서면 본격적인 주쇄의 분해에 의한 열분해 반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 이 그림으로부터 최대 반응속도점의 온도, T_p 를 구하기 위하여 원래 곡선을 미분한 DTG곡선으로 나타내면 Figure 2에서 보이는 바와 같다. 승온속도가 빠를수록 피크 점의 온도는 더 높은 쪽으로 이동하게 되는 것을 쉽게 알아 볼 수 있으며, 온도변화에 따른 중량감소율도 크다.

한편 이로부터 Kissinger의 해석방법을 적용하기 위하여 샘플의 분해 반응이 최대인 점의 온도를 찾아 승온속도와 의 관계를 살펴보면 Figure 3에 나타난 바와 같다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 T_p 는 승온 속도가 빨라져도 이와 비례하여 직선적으로 변하지는 않는다는 것을 알 수 있다. 또 다른 한 가지는 각각의 승온 속도에서 모두 carboxylic cure-site ACM (ACM-Cb) 고무가 약간 더 높은 온도의 최고 점을 보인다는 것이다. 이러한 사실은 carboxylic cure-site ACM고무가 고온에서의 분해특성이 온도 변화에 대해 상대적으로 더 안정하다는 것을 나타낸다고 생각할 수 있다.

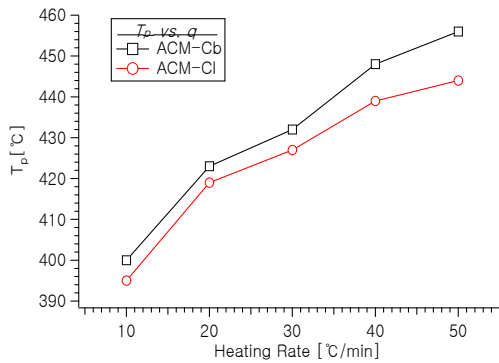


Figure 3. Peak temperatures, T_p , for the samples as a function of heating rate.

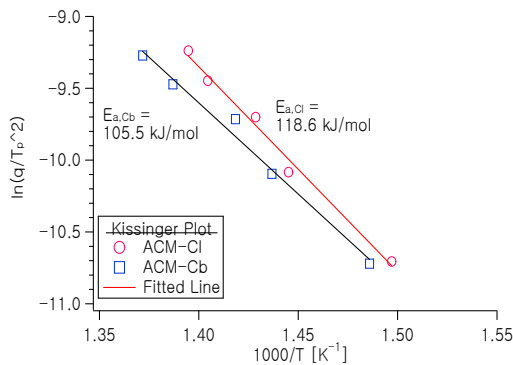


Figure 4. Kissinger plot for the samples.

Figure 4에서는 각 시험편에 대한 Kissinger plot을 나타낸다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 두 시험편에 대한 모두 양호한 직선성을 나타내고 있으므로 Kissinger의 해석 방법이 유효하게 적용될 수 있을 것으로 생각할 수 있다. 또한 그림에서의 기울기로부터 얻은 두 시험편의 분해반응 활성화 에너지는 ACM-CI에 대해서는 118.6 kJ/mol로서 ACM-Cb의 105.5 kJ/mol 보다 약간 더 큰 값을 나타내었다. 활성화 에너지가 클수록 온도변화에 대한 민감성은 더 커지게 되므로 이것은 전술한 바와 같이 carboxylic cure-site ACM 고무가 고온에서의 분해특성이 온도 변화에 대해 상대적으로 더 안정하다는 것과 연관지어 생각할 때 합리적인 것으로 생각할 수 있다.

한편 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용할 경우에는 식 (4)에서 보듯이 일정 전환율에서의 $\ln(q)$ vs. $(1/T)$ plot의 기울기 $(-1.052E_a/R)$ 로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지를 구할 수 있다. Figure 5에는 ACM-CI 및 ACM-Cb 샘플에 대하여 전환율 0.03~0.20 까지의 각각의 전환율에서의 Flynn-Wall-Ozawa plot을 나타내고, 기울기로부터 계산된 활성화에너지를 Figure 6에 전환율의 함수로 나타내었다.

Figure 6에서 보아 알 수 있듯이 시험편의 열분해가 시작되는 초기에는 활성화 에너지 값의 변화가 상대적으로 심

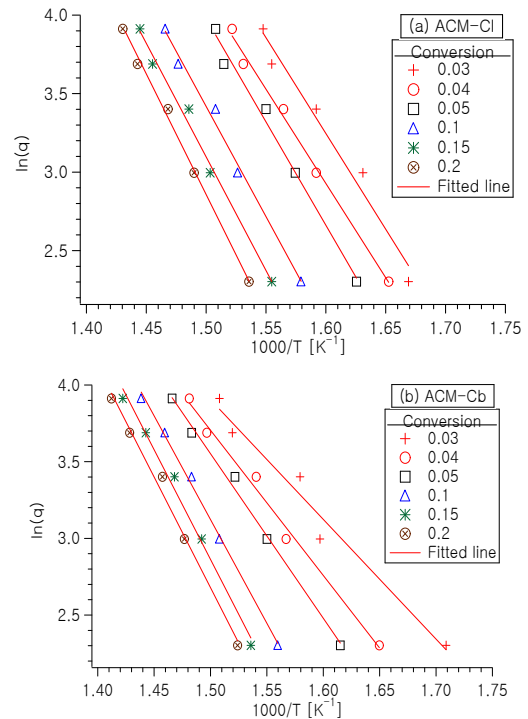


Figure 5. Flynn-Wall-Ozawa plot for the samples.

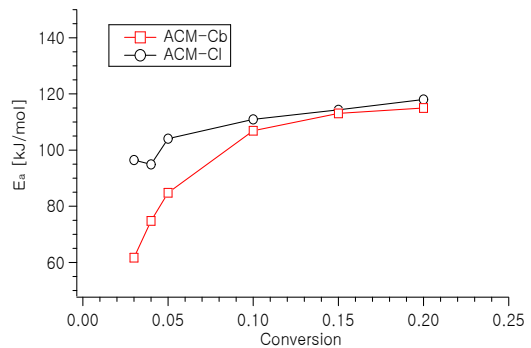


Figure 6. Activation energy of the samples calculated from the Flynn-Wall-Ozawa plot.

한 반면, 전환율이 0.1 이상이 되면 서서히 안정화되어 가는 경향을 보인다. 이것은 분해 반응의 초기에는 시험편 내에 첨가된 휘발성의 저분자 물질, 미반응 수지 및 저 가교 부분의 물질로부터 휘발 및 분해하기 시작하므로 이 영역에 대한 활성화 에너지는 상대적으로 낮지만, 온도가 점점 높아질수록 안정한 주쇄의 분해반응이 시작되므로 활성화 에너지는 상대적으로 더 높아지는 경향을 보이는 것으로 생각할 수 있다. 또한 활성화에너지의 변화는 반응기구의 변화를 의미하는 것이므로 그림에서의 활성화 에너지의 변화 모양으로부터는 ACM-Cb 고무가 분해반응의 초기에 상대적으로 더 복잡한 다중복합반응 패턴을 보인다는 것을 알 수 있다. 그러나 초기 반응을 지나면 두 시험편 모두 비슷한 열분해

양상을 보인다. 전환율 0.1~0.2 사이의 활성화 에너지를 평균하면 ACM-Cl은 114.0 kJ/mol, ACM-Cb는 111.3 kJ/mol의 값으로 두 시험편 Kissinger 해석 방법으로부터 계산된 값과 유사한 값을 보여 준다. Kissinger 해석 방법은 반응속도점이 최고인 점에서의 온도 (T_p)를 이용하는 방법으로서 TGA 열분석 곡선에서의 이 점은 대개 전환율이 0.1 이상 되는 본격적인 열화반응이 일어나는 영역이 된다. 따라서 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법에 의한 전환율 0.1~0.2 사이의 평균 활성화 에너지 값은 초기 열화반응의 단계를 지난 본격적인 분해반응이 일어나는 단계에서의 평균 활성화 에너지로 생각할 수 있다. 이러한 사실로부터 Kissinger 해석 방법에 의한 활성화 에너지 값은 분해반응의 전체 단계에 걸쳐 반응기구가 변하지 않는 경우에 유효하며, 그렇지 않은 경우에는 전체적인 복합반응에 대한 평균값을 나타내는 것이라고 말할 수 있다.

한편 열분해 반응에서의 반응차수를 살펴보기 위하여 전술한 식 (6)에서의 방법을 적용하여 Figure 7에 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $\ln(q)$ 를 plot한 결과를 나타내었다.

Figure 7로부터 계산된 반응차수 n 을 300~400°C 구간에서 Table 1에 나타내었다.

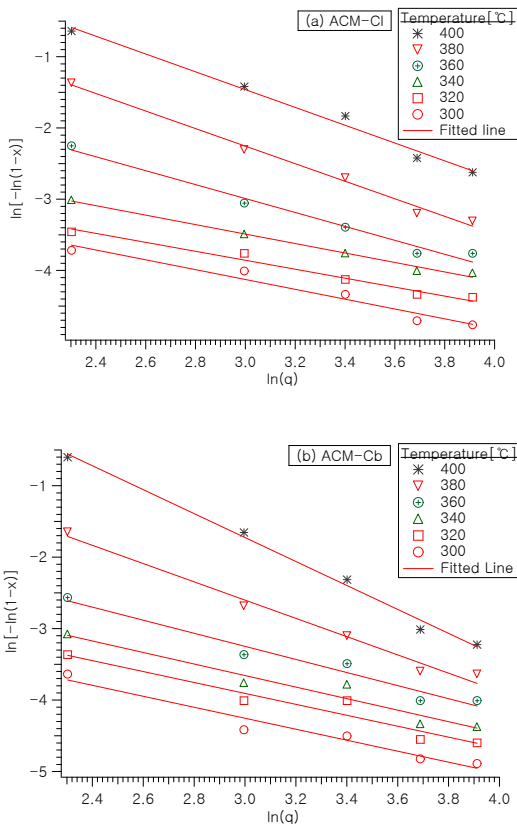


Figure 7. Plots of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $\ln(q)$ for the samples.

Table 1. Reaction order as a function of temperature for the samples

Temperature [°C]	ACM-Cl	ACM-Cb
300	0.69	0.77
320	0.63	0.76
340	0.66	0.81
360	0.98	0.92
380	1.23	1.28
400	1.25	1.68
Average	1.09	1.03

일반적인 고무의 열분해반응은 1차 및 2차 분해가 복합된 화학결합의 분해반응이며 이들을 따로 분석해내는 것은 매우 어렵다. 분해반응의 초기에는 연속적인 산화에 의한 주쇄의 random scission이 일어나게 되고, 이로 인해 생성된 polymer radical은 산소와 반응하여 peroxy radical을 만들어 낸다. 반응이 진행됨에 따라 다시 이들은 더 많은 polymer radical과 반응하여 hydroperoxide와 더 많은 polymer radical을 만들어 내게 된다. 열산화반응은 hydroperoxide의 분해에 의한 free radical의 생성에 의해 더욱 촉진된다.¹⁴ Table 1에서 살펴 볼 때, 두 시험편 모두 300°C 정도에서의 열분해가 시작되는 때에는 반응차수가 1 이하이지만 반응이 점차 본격적으로 진행됨에 따라 1이상으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 앞에서의 활성화에너지 값의 변화로부터도 생각한 바와 같이 이들 시험편의 열분해 반응이 단순 반응이 아니며 일반적인 고무들에서와 같이 다중 복합반응에 의하여 열분해가 일어남을 나타내고 있다. 두 시험편 모두에서 전환율에 따른 n 값이 정수가 아닌 분수 형태로 나타나는 것도 이러한 사실의 또 다른 증거가 될 수 있다.¹⁵

IV. 결론

비등온 TGA 실험방법을 이용하여 가교 사이트가 서로 다른 chlorine cure-site ACM 고무와 carboxylic cure-site ACM 고무를 두 종류에 대하여 열분해 거동을 실험하고, Kissinger 및 Flynn-Wall-Ozawa의 방법을 사용하여 해석하고자 하였다. 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 분해 반응이 최대인 점의 온도 T_p 는 모든 승온 속도에서 carboxylic cure-site ACM 고무를 더 높은 온도의 최고점을 나타냄으로서 고온에서의 분해특성이 온도 변화에 대해 상대적으로 더 안정함을 보여 주었다.
- 2) Kissinger의 해석 방법에 따른 두 샘플의 분해반응 활성화 에너지는 chlorine cure-site ACM 고무를 118.6 kJ/mol로서 carboxylic cure-site ACM 고무를 105.5 kJ/mol의 값 보다 약간 더 큰 값을 나타내어, 상대적으로 온도에 대한 민감성

이 더 커다는 것을 보여주었다.

- 3) Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법에 따른 활성화 에너지는 시험편의 열분해가 시작되는 초기에는 활성화 에너지 값의 변화가 상대적으로 심한 반면, 전환율이 0.1 이상이 되면 서서히 안정화되어 가는 경향을 나타내었다.
- 4) 전환율에 따른 활성화 에너지의 변화로부터, carboxylic cure-site ACM 고무가 분해반응의 초기에 상대적으로 더 복잡한 복합반응 패턴을 보인다는 것을 알 수 있었으며, 전환율 0.1~0.2 사이의 평균 활성화 에너지는 chlorine cure-site ACM 고무는 114.0 kJ/mol, carboxylic cure-site ACM 고무는 111.3 kJ/mol로서 Kissinger 해석 방법으로부터 계산된 값과 유사한 값을 보여주었다.
- 5) 온도에 따른 반응차수를 해석한 결과로부터, 열분해 반응 초기에는 반응차수가 1 이하이지만 반응이 점차 진행됨에 따라 1 이상으로 증가하는 것으로 나타났으며, 이로부터 단순 반응이 아닌 다중 복합반응에 의하여 진행됨을 알 수 있었다.

Reference

1. R. C. Klingender, ed. "Handbook of Specialty Polymers", **Ch. 5.**, CRC Press, N.Y., 2008.
2. I. S. Huh, "Engine Gasket Materials and Property Evaluation", *Rubber Technol.*, **1**, 78 (2000).
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", **Ch. 8**, Carl Hanser Verlag, Munich, 2010.
5. 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*, **37**, 107 (2002).
6. TOA Acron, AR-501, 501L, AR540, AR540L Heat and Oil Resistance Polyacrylate Elastomer Bulletin.
7. 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).
8. 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).
9. L. W. McKeen. "The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers", 2nd ed., **Ch. 7**, William Andrew Inc., N.Y., 2008.
10. W. S. 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).
11. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
12. 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).
13. R. M. B. Moreno, E. S. de Medeiros, F. C. Ferreira, N. Alves, P. S. Goncalves, and L. H. C. Mattoso, "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. J. I. Cunneen "Degradation of natural rubber during manufacture, storage and service", *Proc. NR technology seminar*, 4-5 December, 199 (1978).
15. R. L. Feller, "Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects", Marina del Rey, CA, Getty Conservation Institute, (1994).