

열분석기기(DSC, DTA, TGA, TMA)의 원리 및 응용

김 영 범 · 송 석 정

1. 서 론

열분석(thermal-analysis)이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이때 어떤 물리 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러가지 방법들이 있는데 대표적인 방법들은 아래와 같다.

◦ 열용량, 엔탈피의 변화 측정 : DSC(Differential scanning calorimetry)

DTA(Differential thermal analysis)

◦ 중량의 변화 측정 : TGA(Thermo gravimetric analysis)

◦ 기계적 특성의 변화 측정 : TMA(Thermo mechanical analysis)

DMA(Dynamic mechanical analysis)

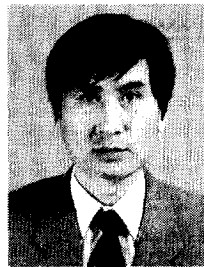
그밖의 방법들로는 Thermophotometry, Thermosoni-metry, Thermoelectrometry, Thermal conductivity and diffusivity 등 다양한 방법들이 있다.

이러한 열분석기기들은 초창기의 수동식 기기로부터 현재의 고성능 기기로 급격한 발전을 하였는데 이는 전자 공업의 발전에 힘입은 바 크며 특히 컴퓨터의 급속한 성능 향상과 가격하락에 힘입어 더욱 다양한 기능을 갖게 되었다.

표 1은 일반적으로 쓰이는 열분석 방법들을 요약한 것이다.

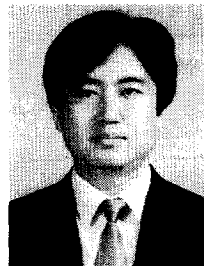
표 1. 열분석 방법들

Technique	Parameter measured	Instrument employed	Transducer or sensor
Thermogravimetry (TG)	Mass	Thermobalance	Recording balance
Derivative thermogravimetry (DTG)	dm/dt	Thermobalance	Recording balance
Differential thermal analysis (DTA)	$T_s - T_r$	DTA apparatus	Thermocouple thermistor
Differential scanning calorimetry (DSC)	dH/dt	DSC calorimeter	Pt resistance ^a thermometer
Thermomechanical analysis (TMA) ^b (dilatometry)	Deformation, volume or length	Dilatometer	LVDT
DYNAMIC thermomechanometry ^c	Modulus/damping	Many different instruments	Various
Evolved gas detection or analysis (EGD, EGA)	Thermal conductivity ^d	EGD or EGA apparatus	TC cell or other ^d
Thermooptometry ^e	Light emission transmittance	Many different or instruments ^e	Photodetector
Thermoelectrometry	Current or resistance	Electrical conductivity apparatus	Different types
Thermosoni-metry	Sound, sound velocity	Many different instruments	Piezoelectric crystal



김영범

1976~ 서강대학교 화학과
1983 (이학사)
1986~ 금오공대 전자공학과
1988 (공학사)
1990~ 서강대학교 화학과
1992 (이학석사)
1982~ 코오롱그룹 중앙연구소 선임
현재 연구원



송석정

1974~ 서울대학교 화학과
1978 (이학사)
1986~ 고려대학교 화학과
1988 (이학석사)
1978~ 코오롱그룹 중앙연구소 책임
현재 연구원

Principles and Application of Thermal Analysis : DSC, DTA, TGA, TMA

코오롱중앙연구소(Young-Buem Kim and Seog-Jeong Song, Kolon Group Central Research Institute 207-2, Mabuk-Ri, Guseong-Myum, Yongin-Gun, Kyunggi-Do, Korea)

2. DSC(Differential Scanning Calorimetry)

DSC는 1963년 미국의 Perkin-Elmer사가 DSC-1이란 이름으로 최초 제작 판매하였는데 그후 기계의 성능은 계속 향상되었으나 기본 측정 원리는 똑 같다.

현재 상업적으로 판매되고 있는 DSC는 제작 회사에 따라 다소간의 구조 및 측정 범위의 차이가 있는데 현재 가장 많이 쓰이는 방법들로는 다음과 같은 것들이 있다.

- i) Power compensation type DSC,
- ii) Heat flux type DSC
- iii) i, ii의 혼합형 DSC

이들은 나름대로의 장, 단점들이 있으며 이들 기기의 구조 및 동작 원리를 보면 다음과 같다.

2.1 기기의 구조 및 원리

2.1.1 Power Compensated DSC

Power compensated DSC의 대표적 기기는 Perkin-Elmer사의 DSC로써 그 구조는 다음과 같다. 그림 1은 sample holder의 구조도이며 그림 2는 기기 전체 구조의 block-diagram이다.

이 방식 기기의 가장 큰 특징은 두개의 똑 같은 fur-

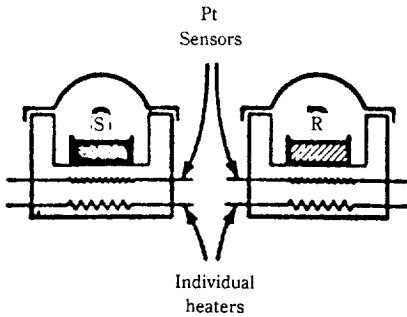


그림 1. Power compensated DSC sample holder.

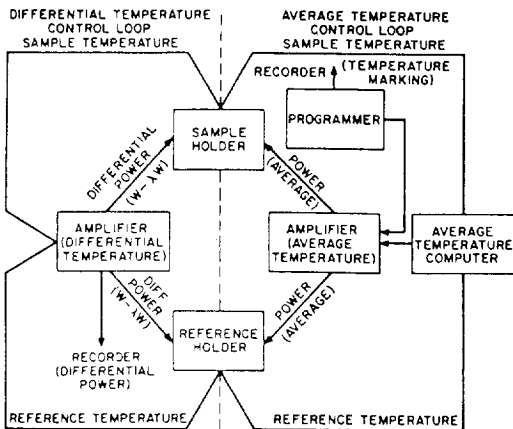


그림 2. Power compensated DSC system block diagram.

nace가 sample용과 reference용으로 각각 있다는 점이다. 그림 1에서 보듯 각 furnace는 독립적으로 heater와 Pt 저항체를 sensor를 갖고 있다. 이 두개의 furnace는 1개의 sample holder에 장착되어 있다. 그 동작 과정을 보면 다음과 같다.

동작 회로는 크게 differential-temperature loop (DTCL)와 average -temperature control loop(ATCL)가 있다. ATCL은 programmer에 의해 전체를 일정한 속도로 온도를 변화 또는 고정시키는 기능을 하며 DTCL은 시료의 발열, 흡열에 의한 sample furnace와 reference furnace간의 온도차를 감지하고 양쪽의 온도 차이를 보상하여 온도 차이가 없게끔 조절해 주는 기능을 한다. 예로 고분자 물질이 녹을 경우 흡열이 일어나 sample쪽의 온도가 낮아지게 되는데 이를 보상하기 위해 여분의 전류를 더 보내 양쪽의 온도가 같아지게 조정하고 더 보내 전류의 양을 신호로써 data system으로 보내준다. ATCL에서의 신호는 DSC thermogram에 있어 온도축이 되며 DCTL에서 나온 신호는 열량 변화축이 된다.

그림 3은 PET와 같은 고분자 물질의 전형적인 thermogram으로 결정화 온도에서는 발열 피크가, 녹는점에서는 흡열 피크가 나타난다.

DSC 곡선에서 피크의 면적은 엔탈피의 변화와 직접 비례한다.

즉,

$$\text{Peak area} = k \times \Delta H$$

피크의 면적은 온도차 보상에 사용된 전류량과 같기 때문에 energy conversion factor k는 시료나 장치의 열적 함수와는 무관하다. 즉 시료나 장치의 열전도도, 열용량 등과는 상관이 없으며 측정 결과는 열량으로 환산하는데 있어 온도와는 무관하게 직접 환산이 가능하다.

이와 같은 Power compensated DSC의 장단점을 보면 아래와 같다.

(장점)

- 열량을 직접 측정하므로 속도가 빠르고 재현성이 우수하다.
- 시료의 사용량이 mg 단위로 매우 작다.

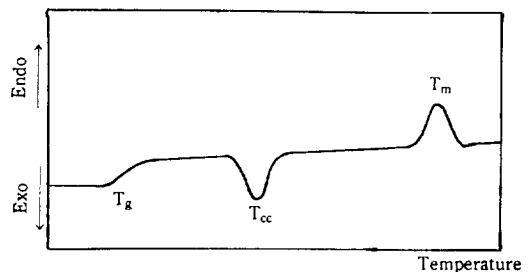


그림 3. PET의 DSC thermogram.

- 온도 변화에 대한 응답 속도가 빠르고 안정하다.
- 온도 센서로 Pt 저항체를 사용하므로 측정 범위에서 선형성이 좋으며 보정이 쉽다.

(단점)

- 가열로의 heater, sensor와 연결된 전선이 노출되어 있어 오염에 약하다.
- Sample, reference 두개의 가열로 중 하나만 고장이 나도 수리가 불가능하여 고가의(5~6백만원) sample holder 전체를 교체하여야 한다.
- 작고 민감한 가열로의 사용으로 내구성이 떨어진다.
- 사용 온도의 폭이 좁다(통상 최고 온도 725°C)

2.1.2 Heat Flux DSC

Calorimetric DTA 또는 Boersma DTA라고도 하는데 측정된 결과는 power compensated DSC와 같은 형태로 나오나 기기의 구조나 측정 방법에 있어서는 큰 차이점들을 갖는데 현재 시판되고 있는 대부분의 기기들은 이 방식의 기기들이다.

Heat flux DSC의 가장 큰 특징은 그림 4에서와 같은 sample과 reference가 한개의 furnace안에 위치한다는 점이다.

Power compensated DSC에서는 sample과 reference가 각각 별개의 furnace에 의해 가열되는데 반해 heat flux DSC에서는 한개의 커다란 furnace에 의해 가열되고 sample, reference plate 바로 밑에 설치된 thermo couple sensor에 의해 각각의 온도가 측정된다. 따라서 발열, 흡열 등에 의해 sample과 reference간의 온도 차이가 발생했을 때 thermo couple sensor에 의해 단지 양쪽의 온도차이를 감지할 뿐 어떤 보상도 이루어지지 않는다. 그리고 heat flux DSC에 있어서는 이 온도차 신호로부터 열량 변화 데이터를 환산하여 얻게 된다.

따라서 시료, 장치의 열전도도, 열용량 등의 영향을 받게 되며 energy conversion factor k도 온도에 따라 달라지므로 정확한 데이터를 얻기 위해서는 여러개의 온도에서 보정해 주는 것이 좋다. 또한 온도 sensor로 사용하는 thermo couple의 온도에 대한 신호 출력의 선형성 유지 범위가

가 좁다는 점도 이런 문제점을 가중시키는 요인이 된다. 이런 heat flux DSC의 장단점을 보면 아래와 같다.

(장점)

- 시료의 열분해, 가스 발생 등과 같은 furnace의 오염에 강하다.
- 가열로가 견고하여 수명이 길다.
- 운전 온도 범위가 넓다.

(단점)

- 온도 감지 sensor로 thermo couple을 사용하여 전압으로 신호를 얻게 되는데 온도 변화에 대한 출력 전압의 변화(dV/dT)가 작아서 이에 의한 오차의 폭이 크며 그 선형성도 나쁘다.
- 응답 속도가 느리고 정확한 열량 계산이 곤란하다.
- 온도 안정성이 떨어지며 특히 등온 운전이나 급냉 운전시 온도 변화에 대한 추종 성능이 떨어진다.
- 분해능이 낮다.

2.1.3 혼합형 DSC

그림 5는 혼합형 DSC로서 heat flux DSC와 power compensated DSC를 혼합한 형태의 기기이다.

Heat flux DSC와 같이 커다란 furnace내에 sample과 reference가 동시에 설치되어 있으며 또한 power compensation DSC와 같이 sample, reference 각각 독립적인 보조 heater가 붙어 있다.

전체의 평균 온도는 furnace에 의해 조절되고 흡열, 발열에 의한 온도차가 발생한 경우에만 보조 heater에 의한 보상이 이루어지고 이 보상에 사용된 전류량으로부터 열량에 관한 데이터를 얻는다.

2.2 Application

2.2.1 기 능

앞에서 설명한 바와 같이 DSC에서는 sample과 reference furnace에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 데이터로부터 시료의 물리적 화학적 성질을 알 수 있다. 이때 피크의 위치, 모양, 갯수 등으로부터 정량적인 정보들을 얻을 수 있으며 피크의 면적으로부터 열량 변화의 정량적인 정보를 얻을 수 있다. 특히 시료가 고분자 물질인 경우에는 매우 중요한 정보들을 얻기에 유용하다.

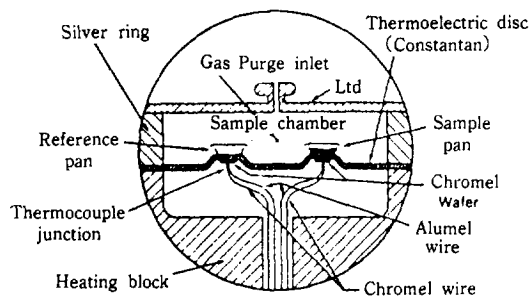


그림 4. Heat flux DSC sample holder.

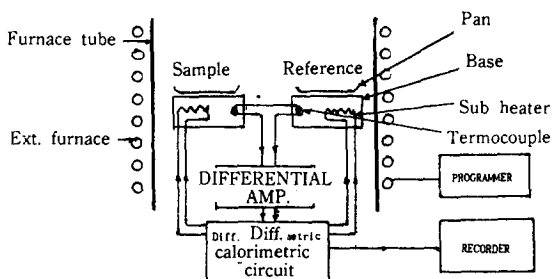


그림 5. 혼합형 DSC sample holder.

이와 같은 DSC thermogram으로부터 유리전이 온도 (glass transition temperature ; T_g), 냉결정화 온도(cold crystallization temperature ; T_{cc}), 녹는온도(melting temperature : T_m), 결정화 온도(crystallization temperature : T_c), 등의 것들 외에도 결정화 시간, 순도, 산화, 분해 등에 관련된 정보도 얻을 수 있다.

2.2.2 측정 방법

측정 목적에 따라 다양한 temperature scanning 방법들이 사용되는데 가장 보편적으로 많이 사용되는 것들로는 1st run, 2nd run, 3rd run, cooling run, iso thermal run 등이 있는데 그 용도는 다음과 같다.

(1st run)

단순히 일정 속도로 온도를 높히면서 측정하는 방법이다. 따라서 시료의 현재 상태를 가장 잘 알 수 있어 시료의 열처리, 후가공 조건 등을 알아내는데 유용하며 단순 화합물의 녹는점 측정 등을 하는데 이용된다.

(2nd run)

1st run과 같이 시료의 온도를 높혀 완전히 녹인 후 냉각시키고 이를 다시 1st run을 실시하여 측정하는 방법이다. 이렇게 하면 시료가 후가공에서 받았던 각종 열이력은 모두 없어지고 시료고유의 성질만이 측정된다.

그림 6은 고상 중합 PET chip을 1st run, 2nd run한 것으로 2nd run에서는 열처리에 의한 peak는 없어지고

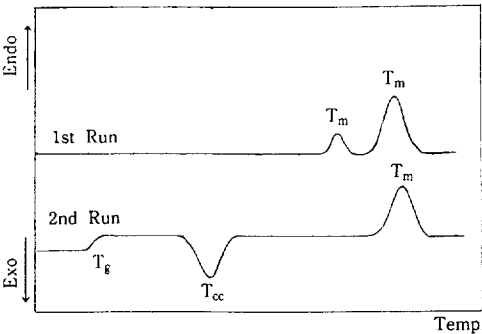


그림 6. 열처리 된 PET의 1st run과 2nd run DSC thermogram.

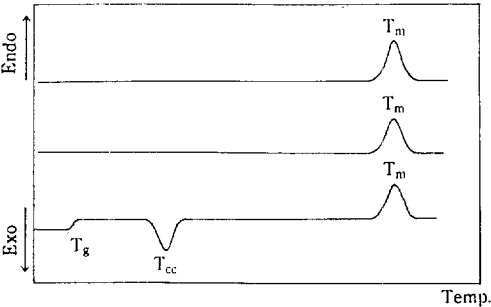


그림 7. Nylon-6 시료의 1st, 2nd, 3rd run DSC thermogram.

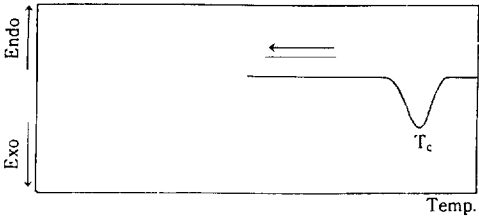


그림 8. Cooling run DSC thermogram.

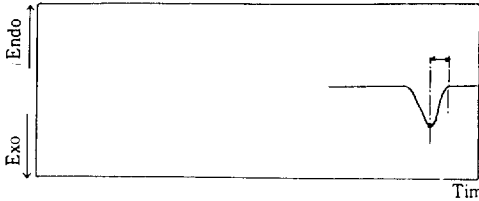


그림 9. Isothermal run DSC thermogram.

PET 고유의 특성 peak만이 나타남을 알 수 있다.

(3rd run)

2nd run과 비슷하나 시료를 녹인 후 액체 질소 등을 사용하여 급냉시켜 시료를 완전히 비결정성으로 만든 후 1st run을 하는 것이다. 이는 시료의 열처리나 후가공 효과를 제거하고 강제적으로 시료 고유의 성질을 알고자 할 때 사용한다.

그림 7은 nylon-6의 1st run, 2nd run, 3rd run으로 1st run, 2nd run 등에서는 T_g , T_{cc} 등이 나타나지 않으나 3rd run에서는 이들을 볼 수 있다.

(Cooling run)

높은 온도에서 낮은 온도로 일정한 속도로 냉각시키면서 측정하는 방법이다. 고분자 시료의 경우 결정화 온도를 측정하는데 사용하며 그림 8은 cooling run의 일반적인 DSC thermogram이다.

(Isothermal run)

Cooling run과 비슷하게 높은 온도에서 낮은 온도로 냉각시키다가 목표 온도에서 등온으로 유지하는 방법이다. 이 방법은 주로 고분자의 특정 온도에서의 결정화 속도를 재는데 사용된다. 이때 결정화 속도는 일반적으로 그림 9에서 처럼 피크폭의 절반을 잡는다. ($t_{1/2}$)

2.2.3 측정예

2.2.3.1 Polymer Blend의 분석

고밀도 polyethylene($T_m : 134^{\circ}\text{C}$)과 저밀도 polyethylene($T_m : 115^{\circ}\text{C}$)이 blending되어 있을 때 melting peak는 그림 10과 같이 고밀도 PE, 저밀도 PE의 melting peak 외에 공결정(co-crystal)에 의한 melting peak가 하나 더 나온다. 그러나 저밀도 PE의 분지도가 높은 경우에는 그림 11 같이 고밀도 PE의 melting peak가 낮은 온도로 이동이 일어난다.

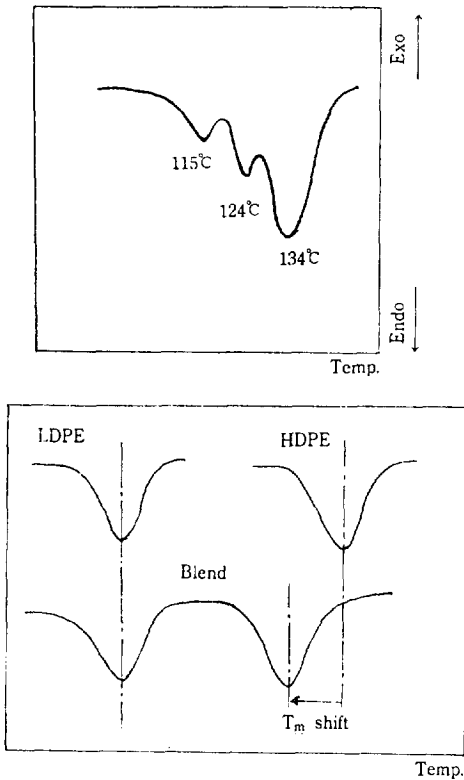


그림 10. LDPE, HDPE blend.

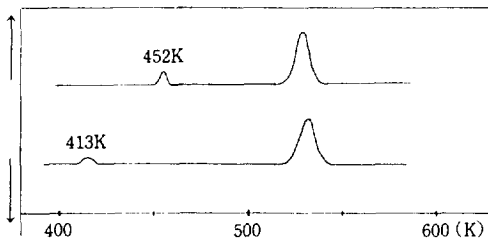


그림 11. 열처리된 PET의 DSC thermogram.

Nylon-6과 nylon-6,6과의 blend의 경우에는 두 물질의 중간 지점에서 1개의 melting peak만이 나온다. 그러나 nylon-6과 PET와의 혼합물인 경우에는 각각의 melting peak이 그대로 나온다.

이상에서 알 수 있는 것은 서로 다른 두 물질의 혼합물에 있어 서로 간에 상용성이 클수록 melting peak의 변화가 크며 아주 좋은 경우에는 단일 peak로 나오기도 한다는 것이다.

2.2.3.2 열이력의 추정

고분자 제품들은 제조 공정에서 여러가지 형태의 열처리를 받게 되는데 이에 따라 고분자 내부의 결정화도, 결정의 크기, 배향 등이 변하게 된다. 이러한 구조 변화는 물성에

큰 영향을 주게 된다. 따라서 이런 열처리 온도를 빠르고 정확히 알 수 있다면 품질 관리에 매우 유용할 것이다.

그림 11은 서로 다른 온도에서 열처리한 PET 섬유의 1st run DSC thermogram이다. 이때 한 시료는 437K에서 열처리를 했고, 다른 하나는 398K에서 열처리를 한 것이다. 그림 11에서 보듯 열처리 온도 보다 약 15도 정도 높은 위치에 작은 흡열 peak이 나타난다. 이로 부터 열처리 온도를 알 수 있게 된다. 이때 이 작은 흡열 peak이 열처리 결과 생긴 것인지 다른 물질의 오염에 의한 것인지는 2nd run을 측정해 보면 된다. 즉, 2nd run에서도 계속 이 peak이 나타나면 이는 다른 물질의 오염에 의한 것이라고 생각할 수 있으며 안 나타나는 경우에는 열처리에 의한 peak이라고 판단할 수 있다.

2.2.3.3 섬유연신비의 측정

연신은 합성섬유의 제조에 있어 매우 중요한 공정으로 연신에 의해 배향도 및 결정화도 등의 미세구조의 변화가 일어난다. 이의 영향으로 용점 및 용점 peak의 모양이 변하게 된다.

그림 12는 nylon-6,6의 연신비 변화에 따른 melting peak의 변화를 보여주고 있다. Melting peak는 연신비가 2.0 정도일 때까지는 260°C 근처에서 단일 peak으로 나타난다. 그러나 연신비가 2.2를 넘게 되면 double melting peak이 나타난다.

연신비가 증가함에 따라 낮은 쪽에 있는 peak는 점차 커지면서 높은 온도쪽으로 이동한다. 그러나 높은 쪽의 melting peak는 별 변화를 보이지 않는다. 따라서 연신비와 관계가 있는 peak는 낮은 쪽 것임을 알 수 있는데 연신비를 아는 표준시료를 사용하여 검량선을 만들어 놓고 미지 시료를 측정하므로써 그 연신비를 알아낼 수 있다.

2.2.3.4 미세 결정 구조의 측정

고분자 물질의 결정 구조를 추정하는 방법은 DSC thermogram에 나타나는 melting peak의 위치나 형태가 그 고분자의 결정 구조와 밀접한 관계가 있다는 가정하에서 이용된다. 특히 열처리나 연신 공정을 거친 섬유 고분자의 용융 거동은 DSC thermogram에서 종종 double melting

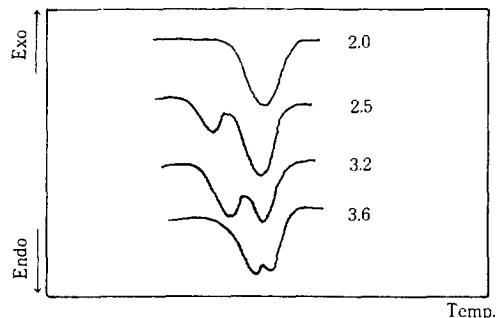


그림 12. Nylon-6,6의 연신비에 따른 peak shift.

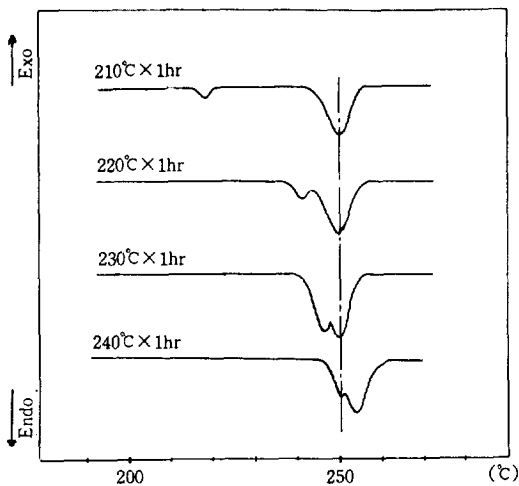


그림 13. Annealing 정도에 따른 용융 거동의 변화.

peak을 나타낸다.

그림 13은 열처리 정도에 따른 melting peak의 변화를 보여주고 있다.

이런 이중 peak가 생기는 요인에 관해서는 여러가지 설들이 있으나 다음의 4가지가 가장 주된 것으로 보인다.

- 이중 용융 피크는 배향된 결정의 비배향화에 의한 피크의 결정 영역의 용해에 의한 피크에 기인한다.
- 단결정의 크기나 perfection이 서로 다른 것들이 혼재함에 기인 한다.
- Extended chain으로 형성된 결정과 folded chain으로 형성된 결정의 혼재 등과 같은 morphology에 기인한다.
- 용해 과정에서 초기 결정의 용융 및 재결정화와 재결정된 결정의 재용융에 의한 효과에 기인한다.

2.2.3.5 기 타

단위 무게당 용융열 등을 이용하여 결정화도를 측정할 수도 있으며 반응열의 측정에 의한 화학반응 정도의 측정, 중합 경화 반응의 측정 등에도 사용되며 시료의 분위기 기체를 바꿔줌으로써 시료의 산화, 분해에 관련된 측정도 가능하다.

3. DTA(Differential Thermal Analysis)

3.1 기기의 구조 및 원리

3.1.1 원 리

DTA는 시료를 일정 속도로 가열 혹은 냉각시켰을 때 그 범위 안에서는 열적 특성의 변화가 없는 기준 물질과의 온도 차이를 온도의 함수로 기록하는 것이다. 온도 차이가 생기는 것은 시료에 발열, 흡열이 있었다든지 화학 반응이 일어났다는 것을 뜻한다. 이런 온도 차이를 보상 없이 단

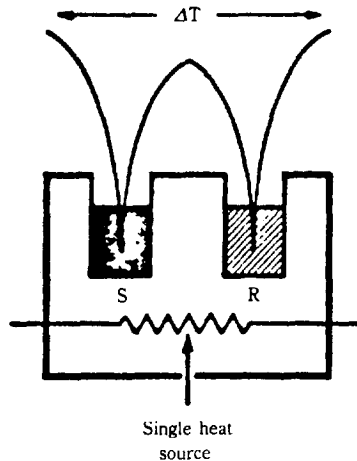


그림 14. DTA sample holder.

순히 읽어내고 이를 열량의 변화로 환산하는 것이다. 이것이 DSC와의 큰 차이점이다.

3.1.2 기기의 구조

DTA는 DSC와는 달리 1개의 가열로만을 쓴다. 그림 14는 일반적인 DTA sample holder의 구조이다.

- 가열로 및 온도 조절장치

온도 범위: $-90 \sim 2800^{\circ}\text{C}$

가열 방법: 전열, 적외선, 고주파법, 열냉판법

- 온도측정

: Thermo couple, thermopile, 저항체

3.2 Application

DSC와 거의 동일

4. TGA(Thermo Gravimetric Analysis)

4.1 기기의 구조 및 원리

4.1.1 원 리

TGA는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 일정 시간 동안에 일어난 시료 무게의 변화를 측정하는 것이다. TGA에 의한 질량-온도 곡선은 사용한 시료의 열안정성 및 물질의 구성비를 나타내고 가열중에 생긴 중간체의 열적 구성비도 알려주며 가열이 끝났을 때 찌꺼기의 구성비도 알 수 있게 한다.

그림 15는 일반적인 single stage TG curve로써 온도의 상승에 따른 무게 감소를 보여 주고 있다. 여기에서 T_1 는 분해 시작 온도이며 T_f 는 최종 온도로써 질량이 최소가 되었음을 의미한다. 이런 T_1 , T_f 는 승온 속도에 영향을 받는데 일반적으로 흡열 반응의 경우 승온 속도가 빠를수록 높은 온도쪽으로 이동이 일어난다. 그림 16은 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

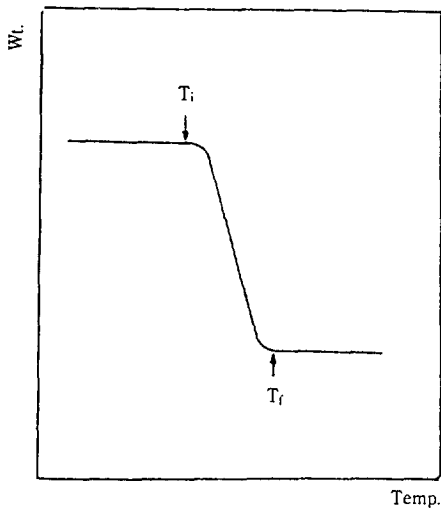


그림 15. Single stage TG curve.

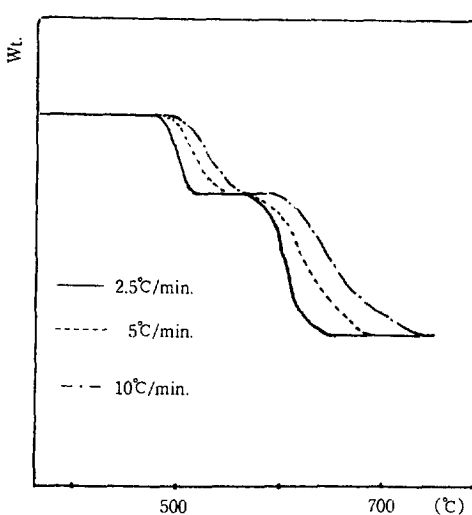


그림 16. Effect of heating rate on the TG curve.

의 분해 과정을 승온 속도로 바꿔가면서 측정한 것이다. 그림에서 보듯 승온 속도가 클수록 T_i , T_f 가 고온쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 이와 같은 TGA는 다음과 같은 장 단점들을 갖고 있다.

(장점)

◦ 고감도 저울의 사용으로 다른 기기에 비해 정량적인 성질을 연구하는데 좋다.

◦ 무게는 길이, 시간 등과 같은 기본 현상의 하나이므로 측정 대상이 넓다.

◦ 정밀도가 높고 재현성이 좋다.

(단점)

◦ Furnace의 위치가 데이터에 큰 영향을 주므로 위치가

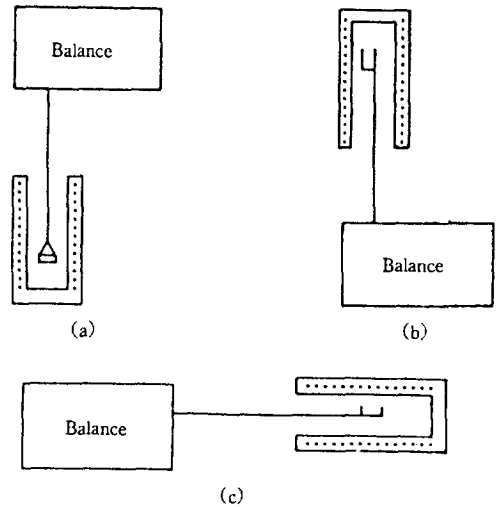


그림 17. Furnace position in thermobalances : (a) below balance, (b) above balance, (c) parallel to balance.

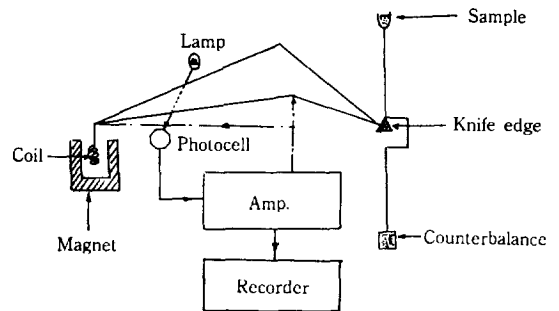


그림 18. Balance mechanism.

바뀌면 다시 보정을 하여야만 한다.

◦ Furnace가 커서 냉각 속도가 느리다.

4.1.2 기기의 구성

TGA는 일반적으로 programmer, furnace, micro-balance, recorder 등으로 구성되어 있다.

◦ Balance : TGA에 있어 balance의 정밀도는 기기의 성능을 좌우하는 매우 중요한 부분으로 그림 17처럼 여러 가지 형태의 것들이 사용되고 있는데 그 특성을 보면 다음과 같다.

Spring defection balance(약 10g, 정밀도 5mg)

Top-loading defection balance(약 2g, 정밀도 5mg)

Top-loading null balance(1g, 0.1g, 10mg, 정밀도 0.005mg)

Bottom-loading null balance(10g, 정밀도 0.004mg)

Horizontal null balance(300mg, 정밀도 0.2mg)

그림 18은 balance의 일반적인 mechanism으로 그 동작 과정은 다음과 같다.

Balance는 항상 평형 상태로 유지된다. 따라서 시료의 감량에 의해 한쪽으로 기울면 lamp에서 오는 빛이 덜가려져서 photocell에 많은 양의 빛이 조사되어 신호 전류가 커진다. 이 신호는 coil로 feedback되어 보다 큰 전류가 coil로 보내져 다시 평형을 이루게 된다. 이 추가로 보내지는 전류는 시료의 무게 변화와 비례하게 되므로 이로부터 무게 변화를 측정하게 된다.

◦ 가열로

온도범위: $-170 \sim 240^{\circ}\text{C}$

가열방법: 전열, 적외선

◦ 시료 용기

: 백금, 알루미늄, 세라믹 등

◦ 온도 측정

: thermocouple

4.2 Application

TGA는 근본적 정량분석 기기로서 물질의 무게 변화를 측정하는 것이다. 그러나 무게 변화를 일으키는 온도는 사용 기기와 시료의 특성에 따라 다르므로 정성적 의미를 갖는다. 따라서 TGA는 금속, 도료, 요업, 광물, 유기, 무기, 고분자 등 그 사용 범위가 매우 넓다.

무게의 변화를 TGA로 측정할 수 있는 현상은 다음과 같다.

(Physical changes) (Chemical changes)

Sublimation Solid--Gas

Vaporization Solid1--Solid2+Gas

Absorption Solid1+Gas--Solid2

Desorption Solid1+Solid2--Solid3+Gas

Adsorption

4.2.1 조성의 분석

TGA 분석에 있어 분위기 가스의 변화는 온도의 변화만큼이나 큰 중요성을 갖는다. 고정된 분위기 가스 환경하에서 단순히 온도만을 변경하여서는 측정이 곤란하였던 조성의 분석도 분위기 가스를 적절히 변화시켜 줌으로써 깨끗이 가능한 경우가 많다. 이때 switching value를 보통 사용하는데 이 경우 가스 변경 순간에 가스 압력의 순간 변동으로 시료가 떨리는 문제가 발생하는 경우가 많다. 특히 가스의 유량이 많거나 수직형태의 furnace를 사용하는 경우에 많이 일어난다. 이를 피하기 위해서는 가능한한 분위기 가스의 유속을 낮추거나 가스 공급라인 중간에 완충 공간을 만들어 압력의 변화를 흡수할 수 있게 만들어야 한다.

4.2.1.1 고무 배합물의 조성분석

그림 19는 mineral filler, carbon black, oil 등이 함유된 고무 배합물들을 TGA로 측정한 것이다.

(A)의 경우에는 carbon black, mineral filler가 들어있는 고무 배합물인데 이를 질소 가스 분위기 하에서 온도를 올리면 먼저 고무의 열분해가 일어난다. 그러나 mineral

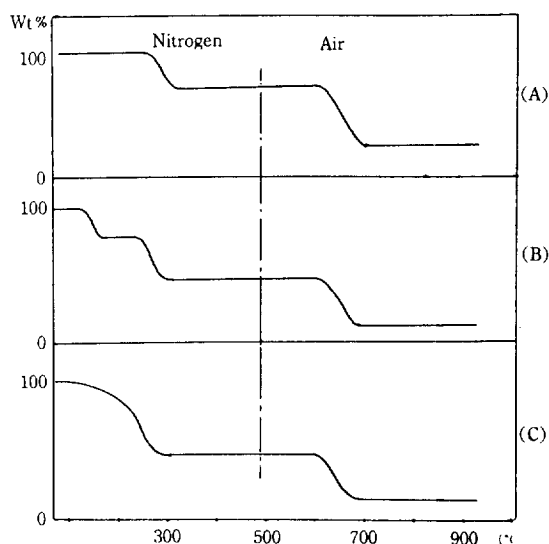


그림 19. 첨가제가 배합된 고무 배합물의 TGA thermogram.

filler, carbon black 등은 그대로 존재하게 된다. 이때 분위기 가스를 air로 바꿔주면 carbon black은 산화되어 CO_2 가스로 날라가게 된다. 따라서 최종적으로 남는 것은 ash, mineral filler가 된다.

(B)는 light oil, carbon black이 들어있는 고무 배합물인데 먼저 이를 질소 분위기 하에서 온도를 높이면 light oil의 기화가 가장 먼저 일어나며 그 다음으로 고무의 열분해가 일어난다. 질소 분위기 하에서 carbon black은 안정하여 그냥 있으므로 분위기 가스를 질소에서 air로 교환하여 carbon black을 태워버려야 한다. 그러면 최종적으로 ash만이 남게 된다.

(C)는 heavy oil, carbon black 등이 첨가된 고무 배합물로 질소 분위기 하에서 승온시키면 heavy oil의 기화와 고무의 열분해가 같이 일어난다. 그런 후 분위기 가스를 air로 바꿔주면 carbon black이 날라가고 ash만이 남는다.

이와 같이 하여 각 조성물의 양을 분석할 수 있다.

4.2.1.2 Poly Styrene-Poly- α -Methyl Styrene Copolymer의 분석

Polystyrene(PS)와 Poly- α -methyl styrene(PMS)의 공중합체는 공중합 형태에 따라 다른 열 분해 특성을 보여 준다. 그림 20은 PS, PMS, PS-PMS block copolymer, PS-PMS random copolymer의 열분해 곡선이다. 그림에서 보듯 PMS의 열안정도가 가장 낮아서 분해가 가장 먼저 일어난다. 따라서 block copolymer의 경우에는 PMS 부분이 먼저 분해가 일어나고 나중에 PS 부분의 열분해가 일어난다. 이를 이용하여 두 성분의 조성비를 알아낼 수 있다. 그러나 random copolymer의 경우에는 단일 물질과 같이 열분해가 일어난다. 이때 PS의 조성비가 커질수록 PS만의 열분해 곡선에 접근한다. 따라서 열분해 곡선의

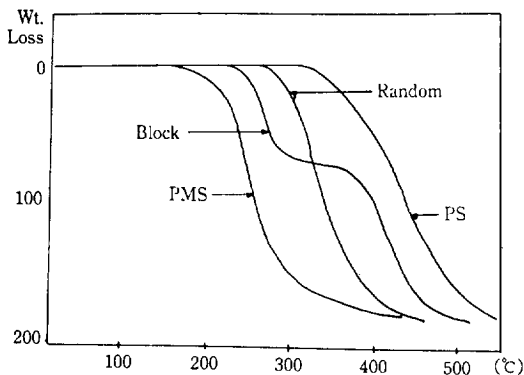


그림 20. PS-PMS copolymer의 열분해 곡선.

위치가 어디인가로부터 두 물질의 조성비를 알 수 있다.

4.2.1.3 Ethylene-Vinyl Acetate(EVA) 공중합물의 분석

EVA 공중합물을 질소 가스 분위기 하에서 300~400°C 정도로 가열하면 먼저 아세톡시 그룹의 분해가 일어나 초산의 휘발에 따른 감량이 일어나고 이보다 높은 400~500°C 정도로 가열시 main chain의 열분해가 일어난다.

그림 21은 EVA의 조성별 열분해 곡선으로 이를 이용하여 EVA 중의 vinyl acetate의 양을 알아낼 수 있다.

4.2.2 열안정성

TGA에 의한 고분자의 열안정성 분석은 IR, GC, DSC 등의 분석과 병행하여 광범위하게 쓰이고 있으며 특히 분해 온도, 분해 속도, 분해 활성화 에너지 등의 측정에 매우 중요한 역할을 하고 있다. TGA에 의한 열안정성 측정에 있어 제약점은 초기 분자량의 불규칙한 질단을 보기 힘들다는 것이다. 즉, TGA에 있어서는 충분한 분해 휘발이 가능할 정도로 잘게 분자쇄가 질단되어야만 측정이 가능하다는 것이다. 이런 TGA의 분석에서 큰 영향을 주는 부분은 열전달과 생성된 휘발물질의 확산에 영향을 주는 시료의 형태 크기 양 등을 들 수 있다.

4.2.2.1 난연제 효과 측정

일반적으로 난연제는 물질의 열안정성을 향상시키기 위

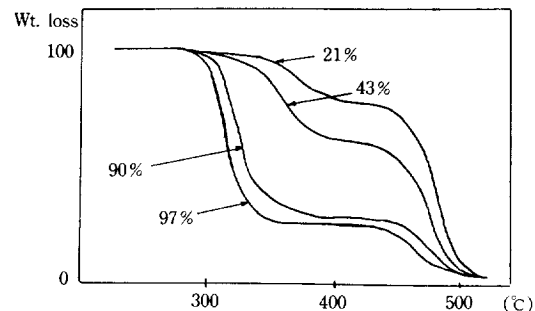


그림 21. EVA copolymer의 열분해 곡선.

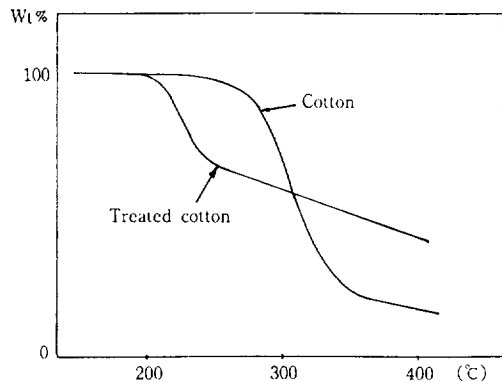


그림 22. Cotton의 난연제 처리 효과.

해 사용된다. 그림 22는 브룸계 난연제를 면(cotton)에 처리하였을 때 열 안정성이 증가함을 보여 준다. 난연제가 처리된 것은 안된 것보다 낮은 온도에서 무게 감소가 시작되나 이는 면의 열분해에 의한 것이 아니라 처리된 난연제의 휘발에 의한 것으로 300° 이상의 고온에서 난연제 처리면이 더 안정함을 보여 주고 있다.

5. TMA(Thermo Mechanical Analysis)

5.1 기기의 구조 및 원리

조절된 program에 따라 온도를 변화시키면서 물질의 기계적 특성 변화를 온도의 함수로 측정하는 기기로써 시료에 하중을 가하는 방법에 따라 tension, compression, penetration mode가 있다.

온도변화에 따른 팽창율과 softness의 변화를 측정하여 고분자 물질의 Glass transition temperature, softening point, expansion coefficient, longitudinal change, melting point 등을 구할 수 있다. 그 주된 구성을 보면

- 위치센서
: LVDT(Linear Variable Displacement Transducer)
- Weight tray
- Furnace
: -170~1200°C
- Heat sink

그림 23은 일반적인 TMA의 구조이다. 시료는 furnace 내에 놓여지며 그 위에 probe를 설치한다. 온도를 높임에 따라 시료에 변형이 일어나 probe의 위치에 변동을 일으키게 되며 이는 LVDT에 의해 전기적 신호로 바뀌어져 측정된다.

시료를 가하는 probe와 sample holder는 시료의 상태, 모양에 따라 그림 24와 같이 다양한 형태의 것들이 있다.

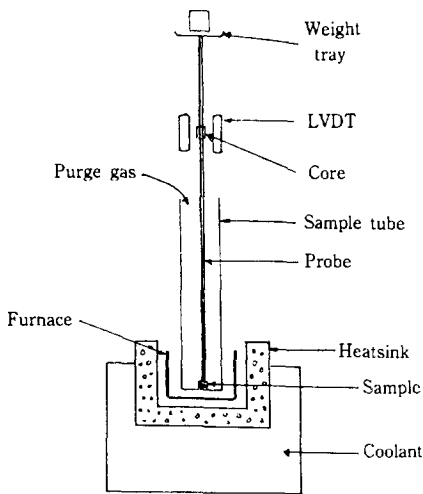


그림 23. TMA의 구조.

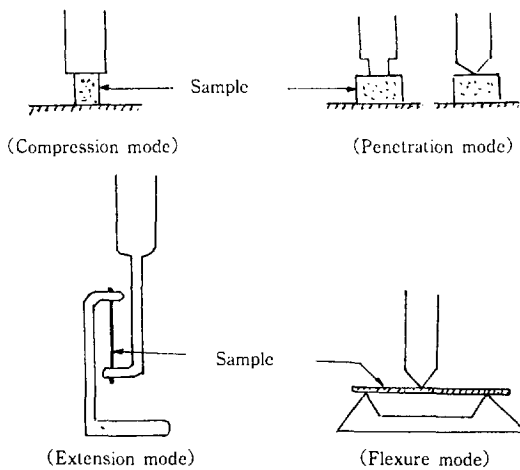


그림 24. TMA probes and holder.

5.2 Application

5.2.1 Cellulose Triacetate Fiber의 T_g 측정

섬유 시료들의 경우에는 extension mode로 측정을 하게 되는데 그림 25는 셀룰로즈 섬유를 extension mode로 측정한 것이다. 온도를 올림에 따라 200°C 부근에서 한번 늘어나고 280°C 부근에서는 완전히 늘어나 끊어지고 만다. 이때 최초로 늘어나는 200°C가 T_g 이다.

5.2.2 Neoprene Rubber의 T_g 측정

덩어리 시료들은 compression mode나 penetration mode를 이용하여 측정하는데 그림 26은 neoprene rubber를 측정한 것이다. 최초에는 온도가 증가함에 따라 부피가 팽창하게 되어 probe는 위로 밀리게 된다. 그러나 T_g 를 지나면서 probe의 하중으로 눌리면서 probe는 아래로 내려오게 된다. 따라서 약 -33°C가 T_g 임을 알 수 있다.

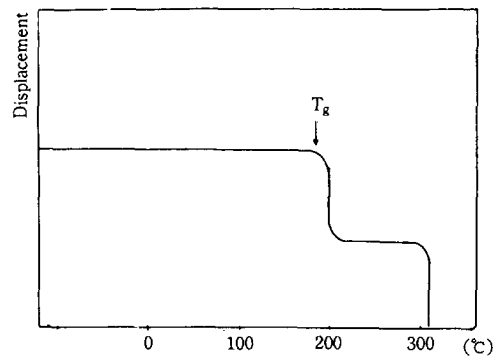


그림 25. Cellulose triacetate fiber TMA thermogram.

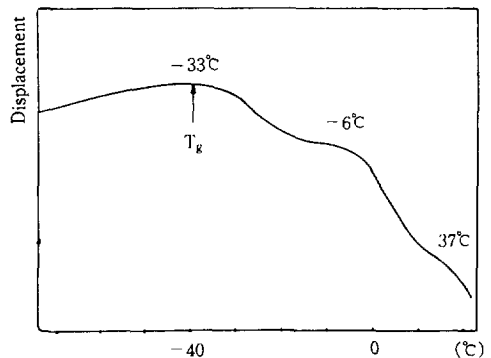


그림 26. Neoprene rubber의 TMA thermogram.

6. 결 언

고분자의 물성 분석에 있어 열분석 기기가 차지하는 비중은 그 어떤 기기 보다도 크다. 그만큼 같은 기기라도 기기 제조회사에 따라 기기의 형태와 기능이 다양하여 목적에 맞는 선택에 어려움이 많다. 본고를 통해 이론적인 면보다는 가능한 다양한 형태의 기기 hardware와 그 장단점을 비교하고 깊이 보다는 다양한 실제 측정예들을 많이 언급하고자 하였는데 이는 열분석을 하고자할 때 목적에 맞는 기기의 선택과 분석 방법의 선택에 다소나마 도움이 됐으면 하는 바람에서였다. 또한 실험 데이터들은 실제 연구 과정에서 얻은 것들을 위주로 실었는데 이는 경험의 공유를 통해 같은 고분자 분야에서 일하는 분들에게 도움이 될 것을 기대하는 마음에서였다. 마지막 아쉬움은 각 형태의 기기들(기기 제작사별, 기기 종류별)간의 비교 데이터를 제시하지 못한 것이다.

참 고 문 헌

1. B. Ke, "Newer Methods of Polymer Characterization"(B. Keed) Wiley-Interscience, N. Y., Ch. 9, 1964.

2. C. B. Murphy, "Differential Thermal Analysis" (R. C. Mackenzie ed) Academic Press, N. Y. Vol. 1, Ch. 23, 1970.
3. L. Reich, "Macromolecular Reviews" (A. Peterlin et. al. ed), Interscience, N. Y., Vol. 3, 49 (1968).
4. D. A. Smith, "Differential Thermal Analysis" (R. C. Mackenzie ed), Academic Press, N. Y., Vol. 2, Ch. 40, 1972.
5. L. Reich, "Encyclopedia of Polymer Science & Technology" (H. F. Mark et. al. ed), Wiley-Interscience, N. Y., Vol. 14, 1 (1971).
6. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley-Interscience, N. Y., Ch. 34, 1980.
7. A. Blazek, "Thermal Analysis", Van Norstrand-Reinhold, London 1974.
8. T. Daniels, "Thermal Analysis", Kogan Page, London, 1977.
9. W. W. Wendlandt and L. W. Collins, "Thermal Analysis", Wiley-Interscience, N. Y., 1977.
10. F. E. Karasy and J. M. O'Reilly, *J. Polym. Sci.*, B, 561 (1965).
11. P. V. McKinney, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3359 (1965).
12. B. H. Clampitt, *Polym. Preprints*, 5, 354 (1964).
13. B. Ke, *J. Polym. Sci.*, 50, 79 (1961).
14. B. Wunderlich and D. Poland, *J. Polym. Sci.*, A1, 357 (1963).
15. B. Ke, *J. Polym. Sci.*, 61, 47 (1962).
16. G. B. Johnson, P. H. Hess, and R. R. Miron, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, S19 (1962).
17. Du Pont Technical Report #A-69991 (1970).
18. D. A. Anderson and E. S. Freeman, *J. Polym. Sci.*, 54, 253 (1961).
19. D. W. Levi. Reich and H. T. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 5, 135 (1965).

— 다음호에도 계속해서 열분석이 연재됩니다. —

○한국 피앤지(주) 사원모집○

1. 모집부문 및 응시자격

부 문	부 서	직 종	전 공 분 야	인 원	자 격
신입 및 경력사원	과 학 기 술 부	환경기술 및 환경정책	화학공학 환경공학 및 이와 관련학과	○명	· 석· 박사 학위 소지한 분 · 군필 및 면제된 분 · 해외여행에 결격사유 없는 분

* P&G 일본지사 연수기회 부여(약 2년)

2. 전형방법

- 1차 : 서류전형
- 2차 : 적성검사 및 영어시험
- 3차 : 면접 ※ 각 단계별 합격자는 개별통보함

3. 제출서류

- 국문자필 이력서(이력서 우측상단에 응시부서/전화번호 명기)
- 자기소개서(경력사원은 경력중심으로 기술)
- 최종학교 전학년 성적증명서

4. 접수마감일 및 접수처

- 접수마감일 : 1993년 10월 15일(금)
- 접 수 처 : 서울특별시 서대문구 충정로 3가 368
종근당빌딩 9층 우편번호 120-013
과학기술부 공학박사 안중우(Tel : 393-9821)