

다기능 열분석기기의 원리 및 응용

김 영 범 · 송 석 정

1. 서 론

최근 분석 기기의 발전을 보면 몇가지 특징들이 있는데 그 중에서도 복합분석기기로의 발전은 큰 의미를 갖는다. 즉, 종래의 분석 기기들은 chromatography, spectroscopy, thermal analyzer 등과 같이 특정 영역에 관련된 분석만이 가능했다. 그러나 좋은 분석 결과를 얻기 위해서는 정성, 정량, 물성 등 여러가지 데이터들을 조합하여 결론을 이끌어내야만 한다. 따라서 현재와 같이 복잡해진 물질들의 분석을 위해서는 여러가지 기기들을 동원해야만 한다. 이때 문제되는 것이 사용 가능한 시료 양의 제한(시료가 충분히 많은 경우는 문제 없지만), 각 기기에 사용된 시료의 동질성, 기기 종류간의 차이, 분석에 걸리는 시간 등이다. 이 중에서도 시료의 동질성은 매우 중요한데 측정을 위해 시료를 채취할 때 전체가 극히 균일해야 하나 실체에 있어서는 그렇지 못한 경우가 많다. 또한 기기간의 차이도 매우 중요한데, 예로 온도 변화에 대한 물성 변화를 측정할 때 기기의 온도측의 동일성, 시료 환경의 동일성 등은 확실하기가 어렵다.

이런 문제점들을 해결하기 위해 복합 분석기들이 개발되었는데 chromatography와 spectroscopy를 연결한 GC/MS, LC/MS, GC/IR, GPC/LALS thermal analyzer와 spectroscopy를 연결한 TGA/MS, TGA/IR, 열분석기기끼리 조합한 TG/DTA 등이 있다. 본문에서는 열분석 기기가 관련된 복합분석 기기 및 전편에서 언급치 않은 기기들에 관해 쓰고자 한다.

2. TG/DTA

TG/DTA는 TGA와 DTA가 결합된 형태의 기기로 제작

사에 따라 STA(Simultaneous Thermal Analyzer)라고도 하는데 제작 회사에 따라 다양한 형태의 기기들이 개발되고 있다.

2.1 기기의 구조 및 원리

그림 1은 일반적인 TG/DTA 구조로써 (a)와 같은 수평형과 (b)와 같은 수직형이 있다. 이들은 각각 분위기 가스 흐름에 대한 안정성, 무게 변화에 대한 민감도 등에서 각기 장단점을 갖고 있다.

그림에서 보듯 sample, reference holder는 동일한 furnace내에 들어 있다. 이 holders에는 온도 sensor가 있어 holder의 온도 변화를 감지할 수 있다. 또한 sample holder가 붙어 있는 balancebeam은 deflection sensor에 연결되어 있다. 따라서 furnace의 온도를 올릴 때 시료가 증



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 Multifunctional Thermal Analysis

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

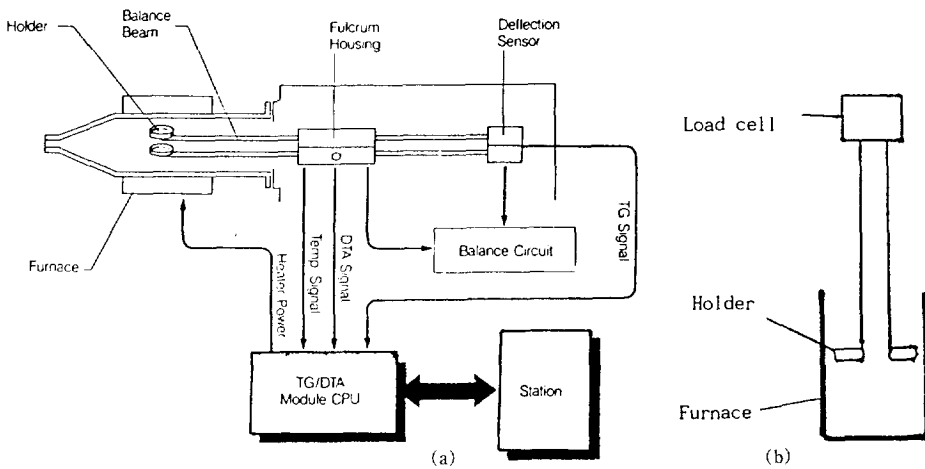


그림 1. TG/DTA의 구조도 : (a) 수평형, (b) 수직형.

발한다면 sample holder 쪽의 온도가 reference holder보다 낮아지면서 무게의 감소가 일어날 것이다. TG/DTA는 이런 변화를 온도 sensor와 deflection sensor를 통해 동시에 감지해 낸다.

이와 같은 TG/DTA의 장단점을 보면 아래와 같다.

장점

- 무게 변화와 열량 변화를 동시에 측정할 수 있다.
- 측정중 가스 등이 발생해도 측정 가능하다.
- 현대의 기기로 두가지의 데이터를 얻을 수 있어 경제적이다.

단점

- TGA, DTA(DSC)를 각각 사용해서 얻는 데이터보다 측정 한계가 나쁘다.
- DTA에서 할 수 있는 다양한 온도 변화 techniques을 실행하는데 제약이 있다.
- 각각의 기기를 쓸 때보다 기기 손상의 가능성이 크다.

2.2 Application

2.2.1 기 능

기본적으로는 DTA와 TGA가 결합한 형태이므로 TGA, DTA가 갖는 기능을 갖고 있다. 즉, 유리전이온도(Tg), 냉결정화 온도(Tcc), 녹는 온도(Tm), 결정화온도(Tc), 무게 감량 등을 측정할 수 있다. 그러나 그 구조적인 문제점 때문에 사용상의 제약이 있다. 이들을 전반에서 언급하였던 DSC, TGA 측정 방법과 비교해 보면 다음과 같다.

(1st run)

기본적으로 DTA와 동일하다. 그러나 DTA에서는 holder가 furnace에 직접 접촉되어 있어 열전달 속도가 빠르나 TG/DTA에서는 holder와 furnace 사이에 분위기 가스가 흐르고 있어 열전달 속도에 제약이 있다. 이로 인해 빠른 속도로 승온을 하거나 냉각을 하는 것이 불가능하다.

(2nd run)

기본적으로 DTA와 동일하나 1st run때와 같은 제약이 있다.

(3rd run)

원칙적으로는 가능하나 실제로는 액체 질소 등과 같은 급냉을 위한 냉매 사용에 제약이 있어 측정이 곤란하다.

(Cooling run)

기본적으로 1st run때와 비슷한 여건임.

(Isothermal run)

기본적으로 DTA와 동일하나 분위기 가스의 흐름으로 인한 온도의 안정성이 떨어진다. 특히 열전도도가 다른 분위기 가스로 바꾸었을 경우에는 그 영향이 크게 나타난다.

(무게감량)

TGA와 동일하나 감도가 떨어진다.

이와 같은 특성외에 데이터의 처리에 있어서는 차이가 거의 없다.

2.2.2 측정예

(i) Nylon-6 chip의 측정

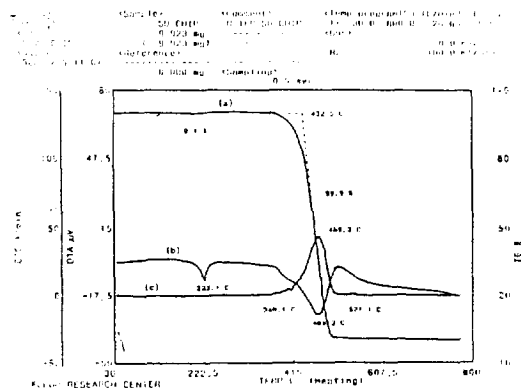


그림 2. Nylon-6의 TG/DTA thermogram.

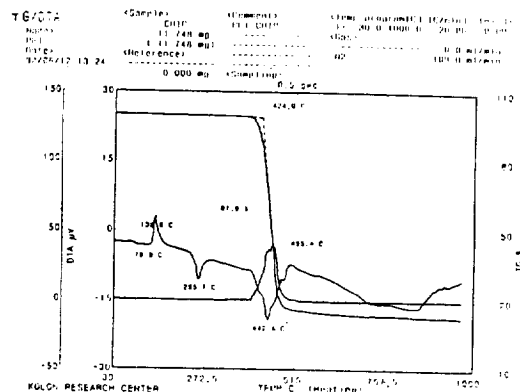


그림 3. PET chip의 TG/DTA 측정 thermogram.

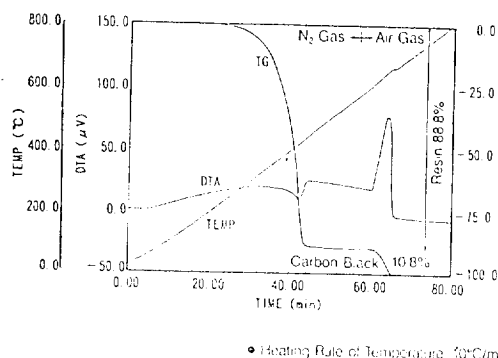


그림 4. Toner 중의 carbon black 함량 측정 TG/DTA thermogram.

그림 2는 nylon-6 chip을 질소 분위기에서 측정된 것이다.

(a)는 무게의 변화를 나타내는 곡선이며, (b)는 DTA 곡선이며 (c)는 감량 곡선을 1차 미분한 것이다. 여기에서부터 469도의 피크가 nylon의 열분해에 기인한 것임을 알 수 있다.

(ii) PET chip의 측정

그림 3은 PET chip의 측정 예로써 질소 분위기하에서 측정된 것이다. 79.9°C는 Tg, 138.6°C는 Tcc, 255.7°C는 Tm, 424.4°C는 열분해 peak이다.

(iii) Toner 중의 carbonblack 함량 측정

그림 4는 toner 중에 들어 있는 carbon black의 함량을 측정된 것이다. Thermogram에서 보듯이 질소 가스하에서 승온을 하면 각종 유기물들은 날라가고 carbon black만이 남게 된다. 이때의 잔량 10%가 carbon black의 함량이다. 여기에서 분위기 가스를 질소에서 공기로 바꾸어 주면 carbon black도 완전히 타서 날라가게 되어 무게는 0이 된다.

3. TGA/FT-IR

TGA로 시료를 분석하는 경우 온도에 따른 회발, 열분해 등에 인한 무게 감량의 온도와 정도는 알 수 있으나 분해 가스의 성분을 알 수 없어 어떤 메커니즘에 의한 무게 감량인지 알 수가 없다. 예로 고분자 물질의 무게 감량을 측정시 최초의 감량이 수분의 증발에 의한 것인지 다른 유기 모노머의 증발에 의한 것인지를 판단하기가 힘들다. 그러나 배기 가스의 성분을 알 수 있다면 이는 쉽게 규명할 수 있을 것이다.

3.1 기기의 구조 및 원리

그림 5는 TGA/FT-IR의 구조로써 측정 원리는 다음과 같다.

먼저 TGA에서 온도를 올림에 따라 가스가 발생하면 이는 heated transfer line을 통해 가열되어 있는 gas cell을 통과하게 된다. 이때 적외선이 통과하면서 적외선 스펙트럼이 측정된다. Gas cell을 통과한 gas는 외부로 배출되고 TGA에 새로 발생한 가스가 차례로 들어오면서 같은 과정을 통해 측정된다.

일반적으로 TGA/FT-IR에 사용되는 gas cell은 GC/FT-IR에 사용되는 gas cell(Light pipe)에 비해 cell volume이 크나 TGA의 gas flow가 큰 경우에는 gas cell전에서 분지하여 gas중 일부만을 gas cell로 넣어 주어야 한다.

3.2 Application

TGA/FT-IR을 사용하는 경우에는 무게 감량이라는 정량적 데이터와 발생 가스의 성분분석이라는 정성적 데이터를 동시에 얻을 수 있으므로 매우 빠르고 효과적인 분석을 할 수 있다.

(i) 의약품 중 잔류 용매의 분석

의약품들은 보통 그 제조 공정에서 반응 용매, 가공 용매로써 다양한 종류의 유기 용매들을 사용하는데 이런 용매들이 최종 제품에 남게 되는 경우 그 양과 성분에 대한 엄격한 분석이 이루어져야만 한다. 보통의 경우 이런 분석을 위해서는 GC/IR, GC/MS 등의 방법 등이 사용되나 시

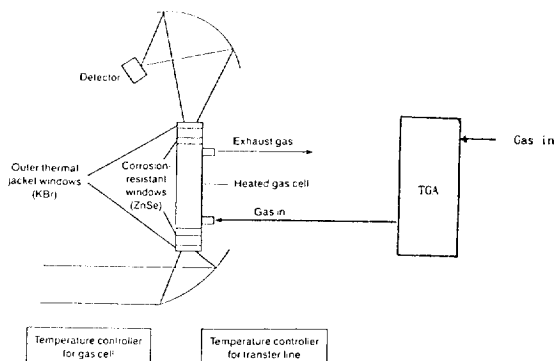


그림 5. TGA/FT-IR 구조도.

료 전처리 등의 번거로움이 있다. 그러나 TGA/FT-IR을 사용하는 경우에는 별다른 시료의 전처리 없이 손쉽게 빠르게 측정할 수 있다.

그림 6은 TGA thermogram으로 60℃, 135℃, 175℃에서 무게 감량이 일어남을 알 수 있다.

그림 7은 60℃에서 발생한 가스를 측정한 IR spectrum으로 수증기임을 알 수 있다.

그림 8은 135℃에서 발생한 가스를 측정한 IR spectrum으로 isopropyl alcohol임을 알 수 있다.

그림 9는 175℃에서 발생한 가스를 측정한 IR spectrum으로 의약품이 acetone, ammonia, carbon dioxide, water로 분해되고 있음을 보여 주고 있다.

이상에서 보듯 잔류 용매의 함량은 약 2.4%이며 그 성분은 알콜류이고 의약품은 175도씨에서 분해가 일어남을 알 수 있다.

(ii) Polyvinylchloride의 분석

PVC는 일상 생활에 가장 많이 쓰이는 고분자중 하나로써 매우 유용한 물질이다. PVC는 수도관등으로도 사용되는데 이 경우에는 용출 물질이 매우 중요하게 된다. 다음은 PVC pipe를 TGA/FT-IR로 측정한 것으로 pipe의 작은 조각을 잘라내어 측정한 것이다.

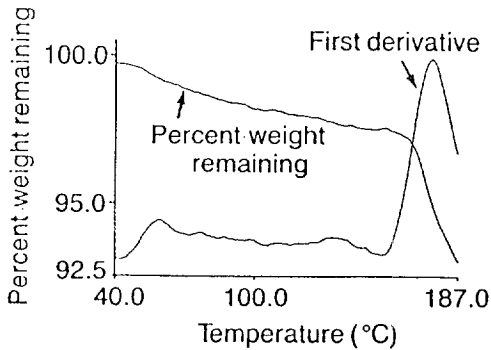


그림 6. 의약품의 TGA thermogram.

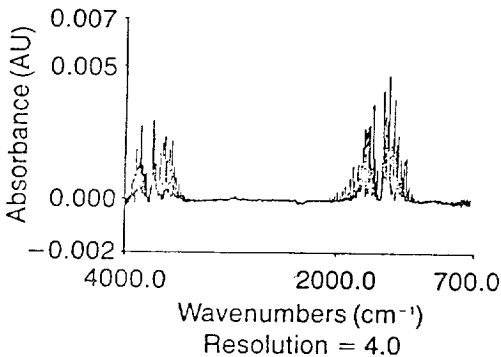


그림 7. 60℃에서 발생한 가스의 IR spectrum.

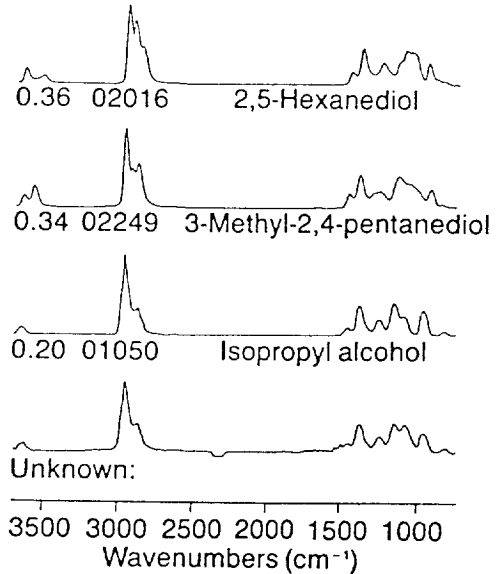


그림 8. 135℃에서 발생한 가스의 IR spectrum과 library search결과.

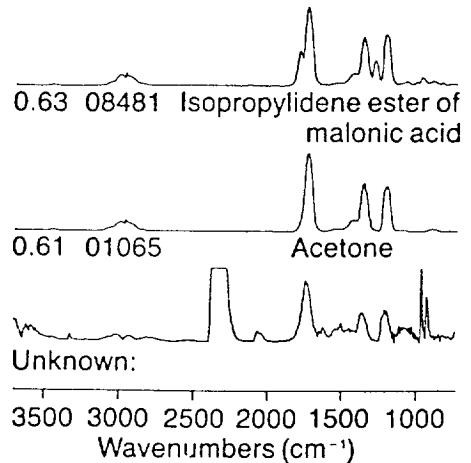


그림 9. 175℃에서 발생한 가스의 IR spectrum 및 library search결과.

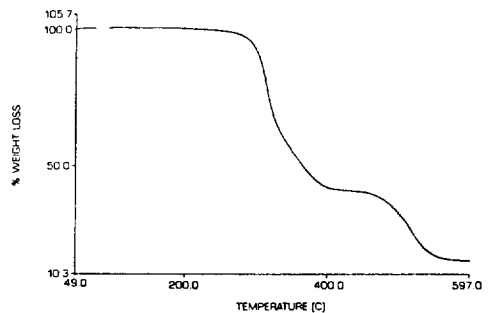


그림 10. PVC의 TGA thermogram.

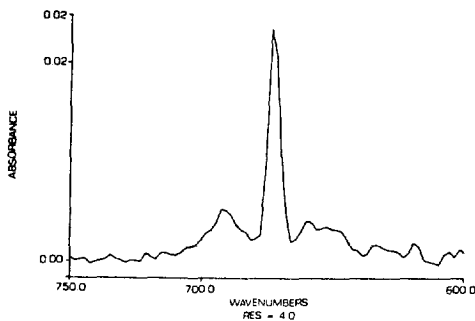


그림 11. Benzene vapor evolved at 315°C.

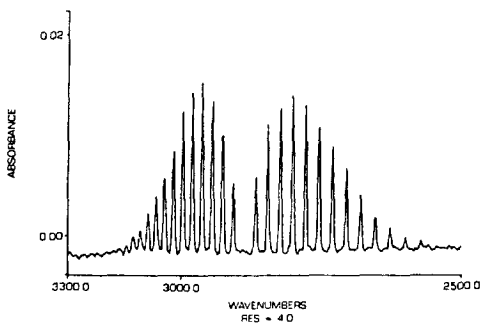


그림 12. Hydrogen chloride vapor evolved at 370°C.

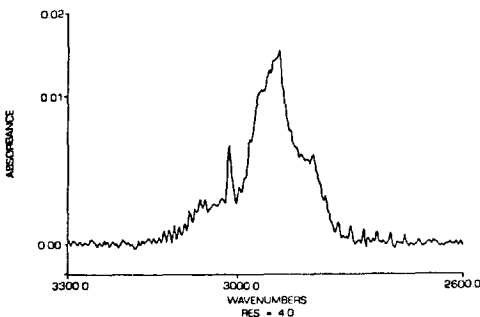


그림 13. Hydrocarbons evolved at 515°C.

그림 10은 시료의 TGA thermogram으로 315°C, 370°C, 515°C에서 중요한 무게 감량이 일어남을 볼 수 있다.

그림 11은 315도 부근에서 나오는 가스를 측정된 IR spectrum으로 hydrogen chloride, water, benzene, 미량의 carbon dioxide 등이 나옴을 알 수 있다.

그림 12는 370도 부근에서 발생하는 가스를 측정된 IR spectrum으로 주로 hydrogen chloride임을 알 수 있다.

그림 13은 515도 부근에서 발생한 가스를 측정된 IR spectrum으로 hydrocarbon의 혼합물임을 알 수 있다.

즉, PVC를 가열함에 따라 최초에는 PVC 표면층에 스며있던 저비점 물질들이 기화되어 나온다. 좀더 가열함에

따라 내부에 있던 hydrogen chloride가 빠져나오고 고온으로 올림에 따라 일부 열분해가 시작되어 길이가 다른 hydrocarbon이 생성되어 나온다.

4. 기타 열분석 기기

앞에서 언급한 기기 외에도 TGA/MS, TMA/SS, PDC 등 여러 종류의 기기들이 있으나 여기에서는 이들 3종류 기기들에 대해 간단히 설명하고자 한다.

4.1 TGA/MS

TGA/MS는 TGA와 mass spectrometer가 결합된 것으로 TGA/FT-IR과 거의 유사한 효용성을 갖는다. 즉, 정성 분석을 FT-IR 대신 mass spectrometer를 사용한 것뿐 기본 원리나 과정은 동일하다. 보통은 MS로 quadropole MS를 사용하며 MS-MS system을 사용하는 경우에는 분리 분석까지도 가능해진다. TGA/MS는 TGA/FT-IR에 비해 감도가 훨씬 높다는 장점을 갖는 반면 운영상에서는 다소 불편함과 시료의 제약이 있다.

4.1.1 기기의 구조 및 원리

그림 14는 TGA/MS의 구조도이다.

먼저 TGA에서 열분해 등으로 가스가 발생하면 이는 transfer line을 통해 MS로 보내지고 이는 분지기에 의해 거의 대부분이 vent되고 일부만이 MS로 주입된다. MS로 주입된 시료는 EI, CI 등 다양한 방법으로 이온화된 후 mass spectrum 얻어 그 질량을 분석케 된다. 이를 통해 TGA에서 발생한 가스가 무엇인지 정성분석된다. 이렇게 하여 얻는 데이터로 부터 본 시료의 구조 등을 알아내게 된다.

4.2 TMA/SS

이 기기는 TMA에 SS(Stress Strain) 기능을 첨가한 것으로 TMA와 그 구조는 유사하나 시료에 가해지는 load를 stress/strain controller를 사용하여 조절함으로써 SS curve까지도 얻을 수 있게 만든 것이다.

그림 15는 TMA/SS의 구조도이다.

4.3 PDC(Photochemical Differential Scanning Calorimeter)

PDC는 감광성수지나 광화학 반응을 하는 물질을 측정

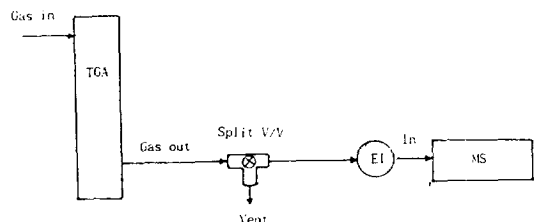


그림 14. TGA/MS 구조도.

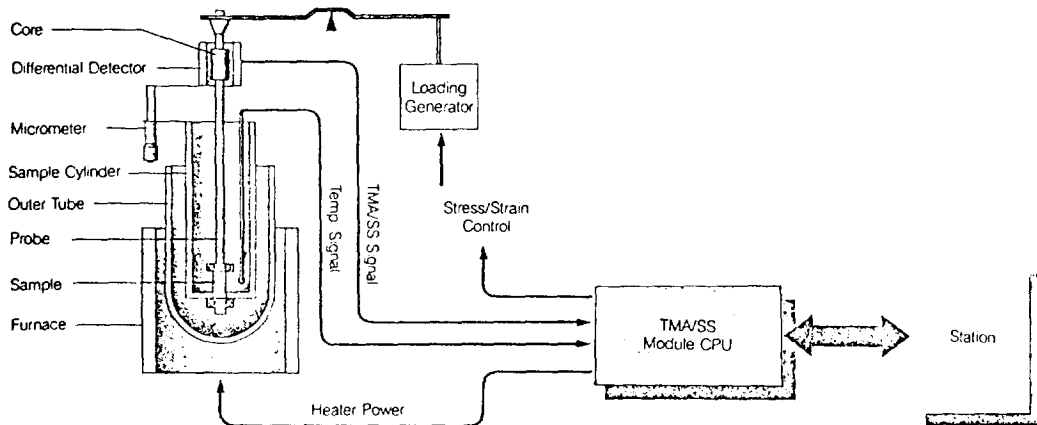


그림 15. TMA/SS 구조도.

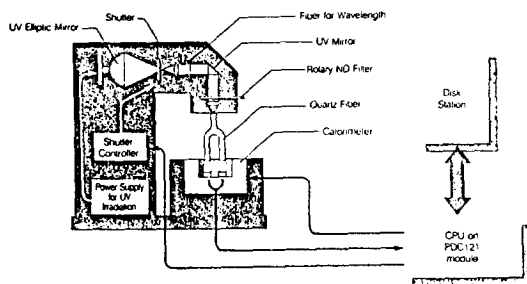


그림 16. PDC의 구조.

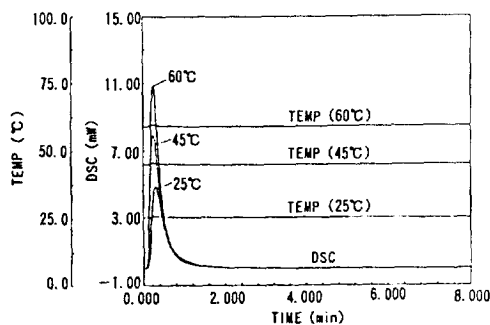


그림 17. 감광성 수지의 PDC 측정예.

하는 것이다. 그 구조는 그림 16과 같이 생겼다. 그 기본 구조는 DSC와 거의 동일하고 holder의 시료에 빛을 조사할 수 있게 되어 있다.

예로 UV(Ultra-Violet) 경화 수지의 경우 시료에 UV를 조사하면 경화 반응이 가게 되는데 PDC를 사용하면 조사 파장, 조사 시간, 조사 강도, 시료 온도 등에 따른 다양한 변화를 측정할 수 있다.

그림 17은 조사 온도와 조사 강도에 따른 경화 반응의

변화를 측정한 것이다.

5. 기기의 선택

고분자 물질의 분석에 있어 열분석 기기들이 갖는 중요성은 매우 커서 모든 종류의 열분석 기기들을 갖고 있으면 좋겠으나 기기의 가격이 비싸서 모두를 갖추기는 어렵다. 따라서 기기 선택의 우선 순위를 정하는 것은 매우 중요하다.

DSC는 가장 기본적인 열분석 기기로서 가장 먼저 사기를 권하고 싶다. 그 다음이 TGA, TMA 등의 순으로 구매하는 것이 바람직하다고 판단된다. 예산이 부족하고 높은 정밀도, 정확도의 분석이 필요치 않다면 DSC와 TGA의 기능을 같이 갖고 있는 TG/DTA의 구매도 고려해 볼만하다.

각 기기별 주요 판단점들을 들면 다음과 같다.

5.1 DSC

Type : heat flux, heat compensation의 선택, 전반적으로 heat compensation type이 우수하나 유지 비용이 많이 든다.

냉각 방식 : 액체 질소, 냉동기의 선택, 저온 측정 한계가 영하 30~40도 정도면 냉동기를 사용하는 것이 편리하고 안정, 극저온이 필요한 경우에는 액체 질소를 쓰는 형태의 것이 유리하다.

Software : 운영체제의 선택, 일반적으로 UNIX를 사용하는 것이 다양하고 여러가지 기기를 1대의 컴퓨터로 운영하는 데 무리가 없어 좋다.

온도 programming에 있어 실제 온도의 설정치 추종 속도의 check는 매우 중요하다.

5.2 TGA

Type : Balance 형태의 선택 - 수명, 수직형의 검토시

기류의 영향이 적은 것을 선택

Furnace : Furnace는 매우 고가이므로 내구성이 긴것을 선택한다. 내구성이 길기 위해서는 전기로 표면에 가열선이 노출되지 않은 것이 좋다.

5.3 TMA

Loading 방식 : 무게추, 전기적 load선택—무게추 법이 간단하기는 하나 무게 변화의 제약이 있다.

Furnace : TGA와 동일

5.4 TGA/FT-IR

Gas cell : 사용 가능온도가 높고 IR beam path length가 긴것을 선택

TGA와 FT-IR의 연결에 무리가 없는 것을 선택

6. 결 언

두번에 걸친 글에서 다루지 못한 것들이 많고 미흡한 점들이 많아 죄송함을 느낀다. 이 글을 마치면서 이 글을 보는 같은 분야에서 일하는 분들에게 꼭하고 싶은 말은 기기를 잘 사용하는 것만큼 기기의 hardware를 잘 아는 것도 중요하다는 것이다. 최근의 열분석 기기들은 다른 분석 기기들과 마찬가지로 다양한 accessories가 함께 공급되고 있다. 이들은 상당히 기기의 수준에 비해 너무 고가이다. 이제는 우리도 기기 mainbody는 사서 쓰더라도 우리의 실험에 필요한 정도의 accessory는 스스로 만들 수 있어야 하지 않을까 생각한다. 아울러 기기의 구매시에도 나름대로 판단할 수 있어야 한다고 생각한다.

이 글이 여러분들의 연구에 다소나마 도움이 되기를 바라면 국산 열분석 기기를 갖고 이와 같은 글을 다시 쓸 수

참 고 문 헌

1. B. Keed, "Newer Methods of Polymer Characterization", Wiley-Interscience N. Y. ch. 9, 1964.
2. C. B. Murphy, "Differential Thermal Analysis" Academic Press N. Y. Vol. 1. ch. 23, 1970.
3. L. Reich, "Macromolecular Reviews" Interscience N. Y. Vol. 3, 49, 1968.
4. D. A. Smith, "Differential Thermal Analysis", Academic Press N. Y. Vol. 2, ch. 40, 1972.
5. L. Reich, "Encyclopedia of Polymer Science & Technology", 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-Rein Hold 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. Orcilly, *J. Polym. Sci.*, B561 (1965).
11. P. V. McKinney, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3359 (1965).
12. B. H. Clampitt, *Polym. Preprints*, 5, 354 (1964).
13. B. Keed, *J. Polym. Sci.*, 50, 79 (1962).
14. B. Wunderlich and D. Poland, *J. Polym. Sci.*, A1, 357 (1963).
15. B. Keed, *J. Polym. Sci.*, 61, 47 (1962).
16. G. B. Johnson, P. H. Hess, and R. R. Miron, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 519 (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 and H. T. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 5, 135 (1965).
20. Bio-Rad Digilab Co. Application Note No. 79, 1991.
21. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic-Press London 1981.