

熱分析의 基礎와 高分子材料 性質分析에의 應用

白 南 哲* · 崔 世 永**

1. 序 論

最近 高度로 發達한 分析機器들은 基礎物性研究 成果의 한 形態라고도 할 수 있다. 以下에서는 이들中 特別히 熱分析機器의 原理 및 그 應用에 關해서 記述키로 하겠다.

이미 잘알려져 있는 바와 같이 合成高分子를 分類하던 熱可塑性樹脂와 熱硬化性樹脂로 大別할 수 있다. 또한 高分子材料의 耐熱, 耐寒, 常溫耐久性도 重要한 特性이다. 이와 같이 高分子의 分野에서는 重合으로부터 시작하여 最終製品에 이르기까지, 또한 이것이 實地로 오랫동안 使用하여 廢品이 될때까지 “熱”과는 密接한 關係가 있다. 이때문에 새로운 高分子의 研究 開發, 또한 生産의 各現場에 있어서 熱分析測定은 多方面으로 그 重要도가 높다.

熱分析은 「物質의 溫度를 調節된 프로그램에 따라 變化시켜 이 物質(또는 그 反態生成物)의 物理的性質을 溫度의 關係로서 測定하는 一群의 技法」으로 定義되어있다. 測定되는 性質은 表1에 分類, 命名되어 있는바와 같고 그 測定の 精密度와 簡便성을 위하여 高度의 發展된 方法이 導入되어있다. 또 溫度變化에 따른 結晶轉移, 融解, 架橋反應等도 分析해 낼뿐 아니라 生産現場에 있어서의 品質管理, 工程管理 等に 넓게 應用되고 있다.

한편 表 2는 熱特性의 高分子科學 및 高分子

工業에의 關聯을 나타내고 있다.

다음은 工業的利用에 있어서의 熱分析의 分析

表 1. 分熱析技法의 分類

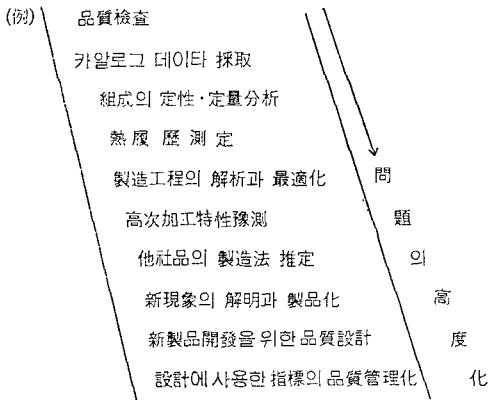
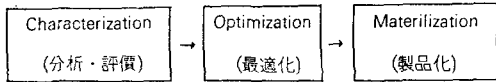
物理的性質	定義된 技法
質 量	熱重量測定 thermogravimetry (TG)
	等壓質量變化法 isobaric mass-change determination
	發生氣體檢知法 evolved gas detection (EGD)
溫 度	發生氣體分析 evolved gas analysis (EGA)
	에마네이션 熱分析 emanation thermal analysis
enthalpy	熱粒子分析 thermoparticulate analysis
	加熱曲線法 heating curve determination
寸 法	示差熱分析 differential thermal analysis (DTA)
	示差走査熱量測定 differential scanning calorimetry (DSC)
力學特性	熱膨張測定 thermodilatometry
	熱機械分析 thermomechanical analysis (TMA)
音響特性	動的熱機械測定 dynamic thermomechanometry
	熱音響放出測定 thermosonimetry
光學特性	熱音響測定 thermoacoustimetry
	熱光學測定 thermophotometry
電氣特性	熱電氣測定 thermoelectrometry
	磁氣特性 熱磁氣測定 thermomagnetometry

*慶熙大學校 工科大学 教授(工學博士)

**慶熙大學校 工科大学 講師(工學博士)

表 2. 高分子의 熱特性 分類 — 高分子科學과 高分子 工業과의 關係—

	高 分 子 科 學	高 分 子 工 業
	基礎的, 熱物性研究的	應用的, 熱分析的
物 理 的	유리 轉移, 結晶化, 融 解, 結晶-結晶轉移 變型機構, 熱處理機構 Enthalpy, Entropy 比熱 熱傳導, 熱擴散 相平衡, 溶解, 界面, 粘 性等	軟化, 溶解, 流動, 固化 延伸, 熱變型, 熱處理, 老化. 熱履歴 熱收縮, 熱膨脹, 熱應力 耐熱性, 熱寒性, 斷熱性 等 室溫耐久性, 經時變化, 等
化 學 的	熱重合, 熱硬化, 光重合 熱分解, 熱酸化分解 反應速度 等	젤화, 成型加工, 耐熱性(熱劣化·熱酸化 劣化) 難燃性, 耐久性 等



評價에서부터 製品化에 이르기까지의 目的을 나타내고 있다.

2. DSC (Differential Scanning Calorimetry ; 示差走査熱量分析)

1) 國際熱分析協會(ICTA)에 依한 熱分析의 定義와 分類

「어느物質(그 反應生成物 포함)의 物理的性質

의 溫度依存性을 一定의 溫度프로그램에서 測定하는 一連의 技法」, 따라서 얻어진 Chart의 橫軸은 溫度 또는 時間을, 縱軸은 注目하고 있는 物質의 物理的性質을 나타내고 있다.

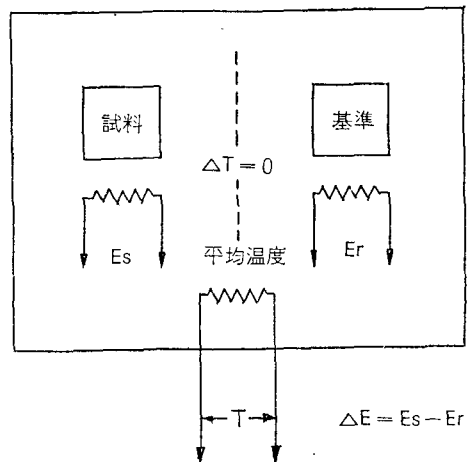
2) DTA와 DSC, 熱補償型 DSC와 熱流束型 DSC.

이들의 技法에 의해 얻어진 Chart는 橫軸뿐만 아니라 縱軸도 熱物理量(ΔT 또는 dH/dt)를 나타내고 있다.

ICTA (1977年)에 依하면 現在 市販되고 있는 DSC 裝置는 熱補償型과 熱流束型으로 分類된다. 前者는 그 當時 이미 DSC로 불려지고 있던것이고 後者는 그 以前에 定量型 DTA로 불려지고 있던것 또는 그와 유사한 形態의 것이다.

따라서 오늘날 DTA로 불려지는 裝置는 高溫域測定用 TG와 同時測定用의 소위 熱量에 關하여 非定量 型의 DTA에 局限된다. 다음의 圖 1, 2는 DTA 및 DSC Cell의 原理圖이다.

圖 1에 나타난 DSC의 原理圖를 보면 熱 energy를 電氣 抵抗線의 Joule 熱로서 供給하면 一定電壓으로 들어간 電流의 差가 energy 入力에 比例하고 ΔE 는 바로 試料과 基準物質과의 比熱의 差, 또는 反應熱(轉移熱)의 差를 나타내게 된다 따라서 DTA에 依한 熱量測定보다는 正確한 定量이 可能하다.



1. DSC의 原理圖

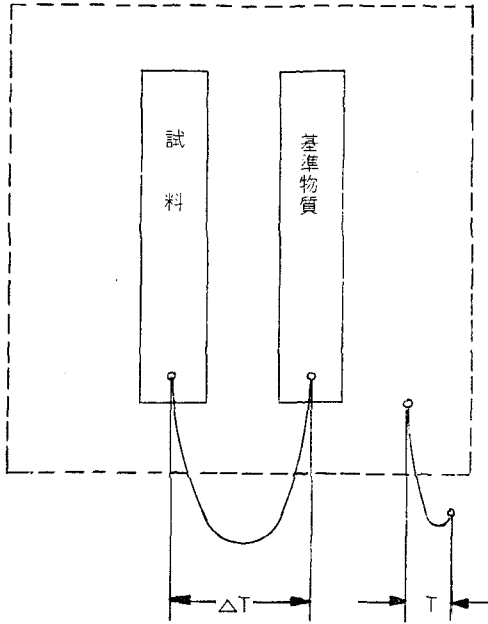


圖 2. DTA의 原理圖

圖 2에 나타난 DTA의 原理圖를 보면, DTA는 試料과 基準物質을 同一 條件으로 一定 速度로서 爐(Cell) 中에서 加熱하고, 兩物質間의 溫度差 ΔT 를 示差熱電對로서 測定하고 試料에 轉移나 反應에 依한 熱變化가 있을때 그 熱變化에 의해 생긴 試料의 溫度變化를 ΔT 의 變化로서 추적하여 轉移溫度나 轉移舉動等を 測定하는 手法이다. 基準物質로서는 測定溫度範圍에서 熱的 變化를 일으키지 않는 不活性物質을 쓰는데 가장 보편적으로 使用되는 것은 α -alumina (Al_2O_3)이다.

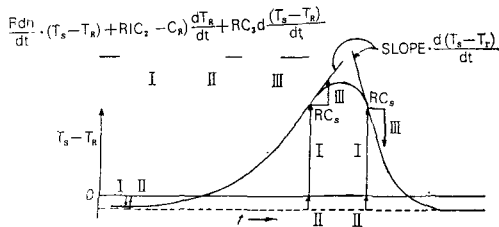


圖 3. Graphical determination of Rdh/dt from experimental DTA curve.

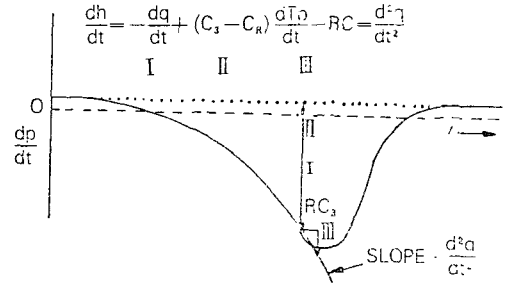


圖 4. Graphical determination of dh/dt from experimental DSC curve.

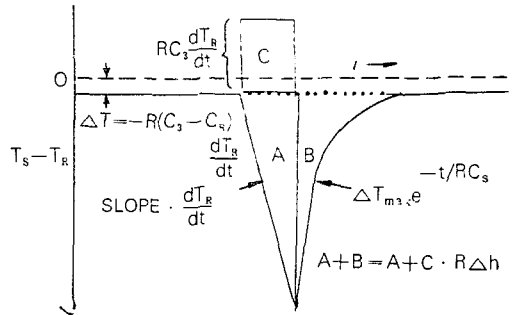


圖 5. DTA curve for a sharp transition.

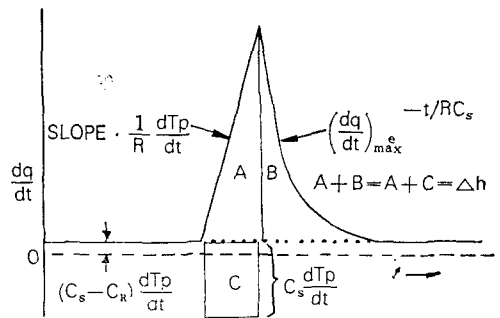


圖 6. DSC curve for a sharp transition.

以上 記述한 바와 같이 DTA, DSC 測定은 試料의 轉移狀態를 觀測하는데에 제일 적합하다. 그러므로 polymer에 있어서는 유리 轉移溫度 (T_g)나 結晶의 融解溫度 (T_m)를 容易하게 測定할 수가 있다.

다음의 圖 3~8은 熱補償型 DSC와 定量型 DTA로부터 얻은 Thermogram의 比較이다.

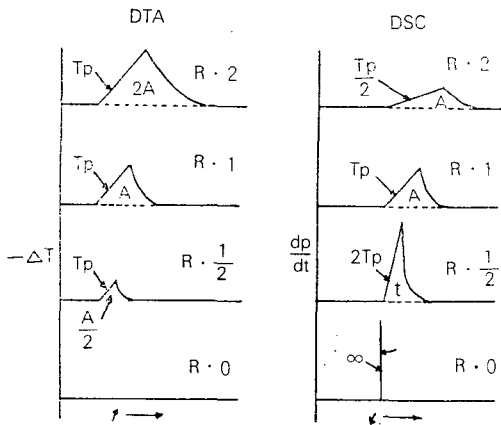


圖 7. Effect of thermal resistance on peak shape and area.

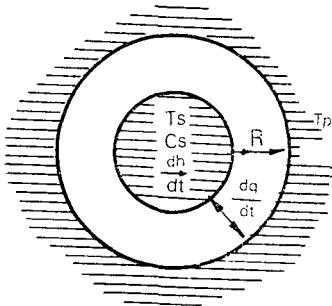
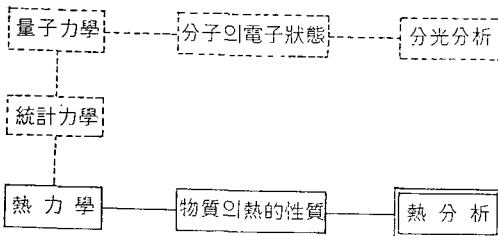


圖 8. Thermal analysis cell schematic.

3) 熱分析과 熱力學的 關係

兩者의 關係는 量子力學과 分光分析의 關係와 對比하여 보면 理解가 쉽다. 그러던 形式의인 對比에 그치지 않고 理論的인 面에서 統計力學을

(理論) (基礎研究) (應用)



- 第 1 法則 $dE = \delta Q - \delta W$ (Energy—保存法則)
- 第 2 法則 $dS \geq \delta Q/T$ (Entropy—增大의 法則)
- 第 3 法則 $S = 0$ (at $T = 0$) (네른스트-트방크의 熱定理)

도입시켜 관련하여 보도록 하자.

4) DSC Thermogram과 熱力學 parameter 와의 關係

純粹物質의 平衡狀態는 2개의 熱力學的 parameter로서 記述된다. 예를들면 大氣壓下(P 는 一定)에서 溫度 T 를 주면 體積 V , enthalpy H , entropy S 는 한개로 決定되는 自由로운 값을 가질수는 없다. 따라서 T 와 V (또는 H 에 S)의 關係가 不連續으로 되는 溫度가 2개 存在한다. 바꿔 말하면 T 와 V (또는 H 나 S)의 關係는 이들의 온도에 따라 3개의 領域으로 구분되어 다음 3개의 狀態가 定義된다. 그래서 각각의 狀態間의 不連續轉移는 熱力學的 1次轉移로 불리고 轉移溫度를 각각 融點 T_m , 沸點 T_b 라고 한다.

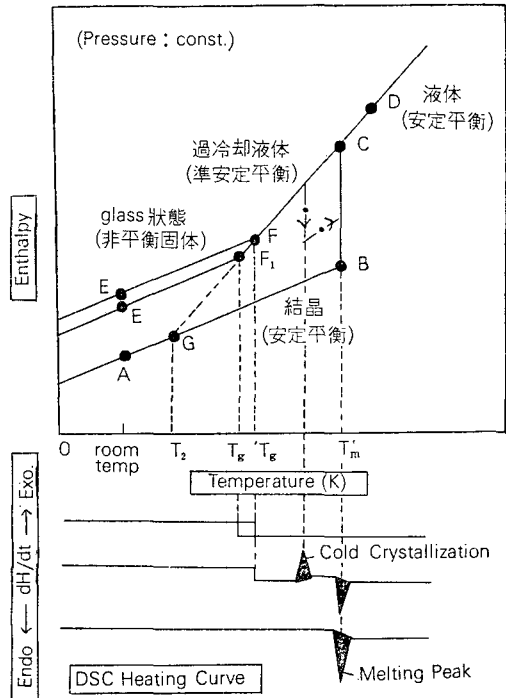
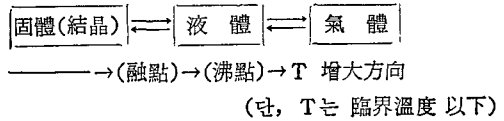


圖 9. 物質의 一定壓力下에서의 溫度 —Enthalpy— 圖와 DSC 曲線과의 關係—

圖 9는 T 와 H 의 關係를 模式的으로 나타낸 것이다. 여기서 T_g 는 Gibbs-Dimarzio 理論이 豫言한 熱力學的의 2次轉移溫度이다. DSC 等에서 實測되는 T_g 는 速度論的的制約(液體의 溫度가 낮아짐에 따라서 緩和時間이 길어진다) 때문에 T_g 보다 數十度 높은 領域에 나타난다.

5) glass 轉移

高分子物質의 glass 轉移는 無定形部分의 分子運動의 凍結, 解放에 關한 一種의 緩和現象으로 보여지는 것이다. glass 轉移를 熱的으로 보면 轉移의 前後에서 熱容量이 크게 變化하게 되는 것이다. glass 轉移는 無定形部分에서 일어나므로 熱容量變化의 크기는 無定形部分의 量이 크면 클수록 增加한다. 從來, 高分子物質의 glass轉移測定은 주로 熱膨脹測定, 熱容量測定, 力學分散等으로 行하여왔다. 이들은 試料量도 多量이고 昇溫速度도 느리기 때문에 簡便하고 迅速한 測定方法이라고는 할수 없었다. 그러나 最近에는 DTA, DSC 裝置의 高感度化와 高精度化가 이루어져서 glass轉移現象의 迅速測定手段으로서 DTA DSC 法이 急速히 普及되었다. 現在에는 T_g 의 測定手段으로서 DTA, DSC 法이 제일 一般的으로 採用되고 있다.

圖 10은 高分子物質의 glass 轉移를 觀測한 典型的인 DSC 曲線을 模式的으로 나타낸 것이다. DTA 測定의 경우에는 圖 10의 縱軸은 前記의 ΔT 로 나타난다. 이와같은 DTA, DSC 曲線上

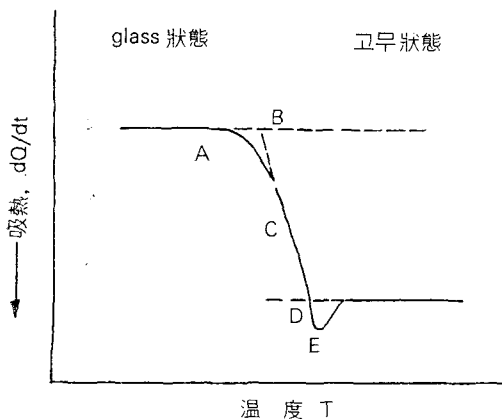


圖 10. glass 轉移의 DSC 曲線의 模式圖

의 어느 點을 T_g 로 定하는가에는 지금까지 여러 가지로 提案되어 있지만 사람에 따라서 各其 다른 點을 採用하고 있는 現狀이다. 많은 論文에 있어서 i) 圖 10에 나타낸 glass 轉移狀態의 Base line의 延長線과 最大傾斜의 接線上의 交點 B, ii) 最大傾斜點 C, iii) B와 D의 中間點의 하나를 쓴다. i), ii), iii)에는 數 °C의 차이가 생기므로 어느 點을 定義하여 T_g 로 쓰는지를 明記할 必要가 있다.

glass 轉移는 時間緩和를 포함한 轉移이기 때문에 昇溫速度에 따라서도 그 값이 變化한다. 그러므로 昇溫速度나 試料量等의 測定條件을 明確하게 하는것이 重要하다. 以下에는 T_g 의 測定例를 나타낸다.

圖 11에 天然 고무를 黃과 Diphenylguanidine 으로 加黃한 경우에 얻은 DSC 曲線을 나타냈다. 架橋密度와 함께, T_g 領域이 高溫側으로 移動하고 있다.

또한 架橋密度가 낮은 試料는 T_g 에 있어서 銳利한 吸熱 peak가 觀測된다.

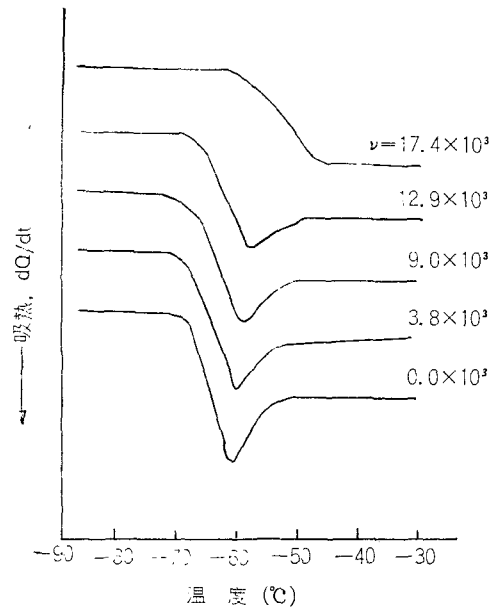


圖 11. 加黃天然 고무의 DSC 曲線

이러한 異常吸熱 peak는 폴리스티렌外에 많은

高分子物質에서 觀測된다. T_g 以下の 溫度에서 徐徐히 冷却한 後, 急速히 昇溫하면 特히 큰 異常吸熱 peak가 나타난다. Wunderlich는 이 現象을 平井 -Eyring²⁾의 空孔理論을 써서 說明하고 있다.

共重合體의 T_g 는 構成하고 있는 成分의 組成比에 따라 달라지고 있으며, Gordon-Taylor가 誘導한 關係式³⁾이 많은 共重合體에 適用된다고 알려져 있다.

$$T_g = K \frac{(T_{g2} - T_g)W_2}{1 - W_2} + T_{g1} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 T_{g1} , T_{g2} 는 各成分의 均聚物의 T_g 이고, W_2 는 第2成分의 重量分率, K 는 共重合體固有의 定數이다. Random한 Styrene-Butadiene 고무(SBR)의 T_g 는 (1)式에 잘맞는 例이기는 하지만 一般的으로는 各組成의 立體構造의 差異等을 考慮할 必要가 있다. 例를들면 polybutadiene은 cis-1,4, trans-1,4, 및 1,2 結合이 되고 各各의 均聚物은 다른 T_g 를 갖기때문에 3成分系로서 취급하지 않으면 안된다. 宮城等⁴⁾은 micro構造가 다른 SBR을 Butadiene 3成分에 Styrene 1成分을 加하여 合計 4成分으로 할때 DSC로 부터 求한 T_g 에 Gordon-Taylor의 式이 適用되는 것을 보여 주었다. SBR이 成分系로서 취급되는 것은 에멀중합에 의한 경우만므로 이 경우 Butadiene 部分의 micro 構造는 Styrene 含有量이 變化하여도 크게 變하지 않는다.

한편 Block 共重合體에서는 各各의 均聚物에 對應한 T_g 가 觀測된다.

圖 12는 Styrene-butadiene Block Copolymer의 DSC thermogram이다⁵⁾.

모두가 아니은重合에 의하여 얻은것이므로 Butadiene 鎖는 1,2 結合이 90%, trans-1,4가 10%로 되고 cis-1,4는 거의 存在하지 않는다. 高溫側이 Styrene, 低溫側이 Butadiene의 T_g 에 對應한다. polymer의 Blend系에서의 熱曲線에는 polymer와 함께 構造單位의 相溶性, 즉 微細相溶性의 程度가 反映된다. 兩成分의 相溶性이 낮으면 Block 共重合體와 같은 양상을 보이지만 Styrene 含量이 다른 SBR과의 Blend에서는 混合條件에 따라서는 1成分系와 같은 舉動을 나타

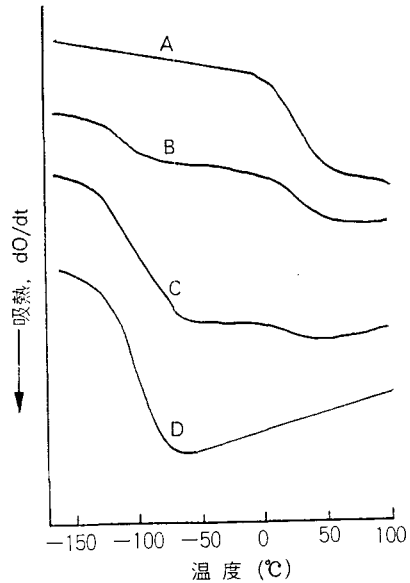


圖 12. Styrene Butadiene Block 共重合體의 DSC 曲線
 A : St 100mol%
 B : St 55mol%
 C : St 19mol%
 D : St 0mol%

낼수도 있다⁶⁾. 또 BR과 SBR Blend系의 경우 加黃前에는 各各의 polymer에 對應하는 2개의 T_g 가 나타나지만 加黃하면 1개의 T_g 가 된다⁷⁾.

이상은 고무를 對象으로한 測定 例를 보였지만 고무이외의 polymer에 對해서도 測定方法이나 熱曲線의 舉動은 똑같다.

단 結晶性 polymer나 配向試料의 경우는 熱曲線에 있어서 Baseline 變化의 判別이 容易하지 않을 수도⁸⁾ 있다는 것을 念頭에 들 必要가 있다.

6) 結晶化 및 融解

結晶性 polymer를 完全히 溶解한 後, 적당한 結晶化溫度에서 保持하면 結晶이 生成한다. 結晶化過程에 關한 種래의 다른 測定手段은 例를 들면 熱膨脹計로서 等溫狀態 容積變化의 溫度依存性을 測定하든지 또는 偏光顯微鏡하에서 結晶의 數와 크기의 時間變化를 測定함에 의하여 研究가 進行되어왔다. 上出等⁹⁾은 DSC 中에서 等溫으로 polypropylene을 保持하고, 그때의 熱

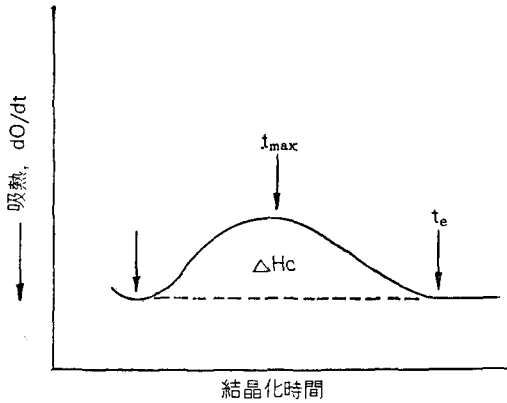


圖 13. 結晶化時의 典型的인 DSC 曲線

時間變化를 測定함에 成功하였다. 그 후 많은 사람들이 똑같은 研究를 遂行하였다¹⁰⁾. DSC에서 polymer의 結晶化過程을 測定하는 것은 DSC 測定法의 典型的인 方法의 하나가 되었다.

단 DSC의 檢出感度는 單位時間當 熱의 出入 dQ/dt 에 比例하므로 使用한 試料에 따라서는 測定이 困難한 경우도 있을 수 있다. 즉 結晶化速度가 극히 빠른것은 裝置가 等溫狀態에 達하기 까지의 時間內에 結晶化가 完了하고, 또 극히 느린 것은 單位時間當의 熱量變化가 너무 적으므로 DSC에 의한 檢出이 困難한 경우도 있다.

圖 13은 DSC로부터 얻은 典型的인 結晶化曲線을 나타내고 있다. 通常은 어느 誘導期(t_{id})를 거쳐, 結晶化를 보이는 發熱曲線을 그리고, 結晶은 終了後, 다시 Baseline으로 돌아온다. 여기서 Baseline과 發熱曲線사이의 面積으로부터 全結晶化熱 ΔH_c 를 구할 수 있다.

結晶化全期間에 걸쳐서 結晶單位當 生成하는 結晶化熱이 똑같다고 가정하면 時間 t 에 있어서 結晶化熱은 그時間까지의 發熱量에 比例하므로 그때의 未結晶化分率을 θ 로 하면

$$1 - \theta = \frac{\int_{t_{id}}^t \frac{dQ(t)}{dt} dt}{\Delta H_c} \dots \dots \dots (2)$$

가 求해진다. 各時間 t 에 있어서의 θ 를 구하면 等溫結晶化曲線이 求해진다.

Avrami는 θ 와 t 의 關係를 (3)式으로 나타냈다¹¹⁾.

$$\theta = \exp(-kt^n) \dots \dots \dots (3)$$

k 는 溫度에 依存하는 定數이다. 上出等¹²⁾은 polypropylene의 分子量과 (3)式의 Avrami 係數 n 및 結晶의 半減期 $t^{1/2}$ 와의 關係를 얻었다. 前田¹³⁾은 polypropylene의 立體規則性 및 分子量과 $t^{1/2}$ 과의 關係를 얻었다. 結晶化된 polymer를 DTA, DSC로 測定하면 結晶의 融解曲線이 얻어진다. 融解曲線의 面積으로부터 融解熱 ΔH_m 을 求할 수 있다. 純度가 높은 低分子有機化合物이나 金屬의 경우는 融解曲線으로부터 容易하게 融解溫度(T_m)을 얻을 수 있으나 polymer의 경우는 分子量分布, 化學組成分布, 立體規則度分布等 때문에 明確한 T_m 을 求하는 것이 쉽지 않다.

圖14¹⁴⁾는 부텐 6% 含有에틸렌-부텐 共重合體를 5°C 간격으로 熱處理한 경우의 DSC 融解曲線인데 熱履歷을 무시하면 안된다고 하는 좋은 例가 된다. 熱履歷의 影響을 받지 않는 조건에서 또는 熱履歷을 統一하여 T_m 을 測定할 必要가 있다.

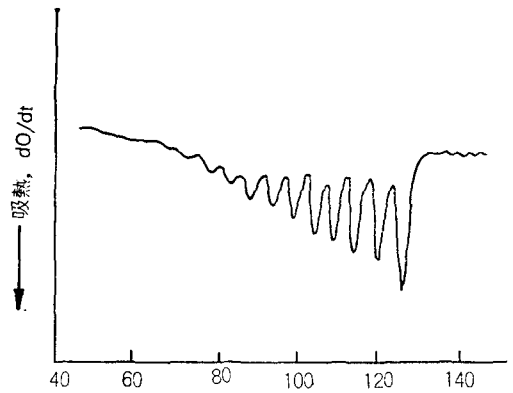


圖 14. 5°C 간격으로 熱處理한 에틸렌-부텐 共重合體의 DSC 曲線

고무의 경우는 예로서 圖 15에 高 cis 含量의 BR의 DSC 曲線을 나타내고 있다. 圖 16에는 Butadiene Resin(RB)의 DSC 曲線을 각각 나타내고 있다. 圖 15에 있어서의 55°C 부근의 發熱 peak는 結晶化에 依한 것이고 -2°C 부근의 吸熱 peak는 結晶融解에 依한것이다.

한편 圖 17에는 DSC를 利用한 共重合 polymer

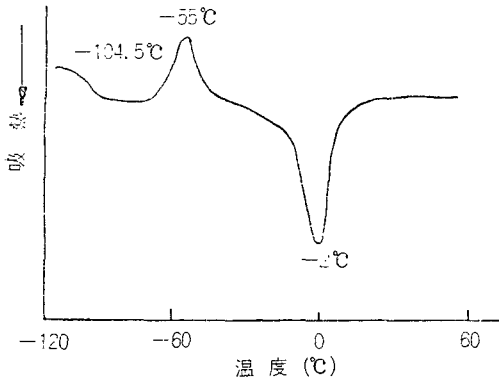


圖 15. 高 cis polybutadiene— DSC 曲線
昇溫速度：16°C/min

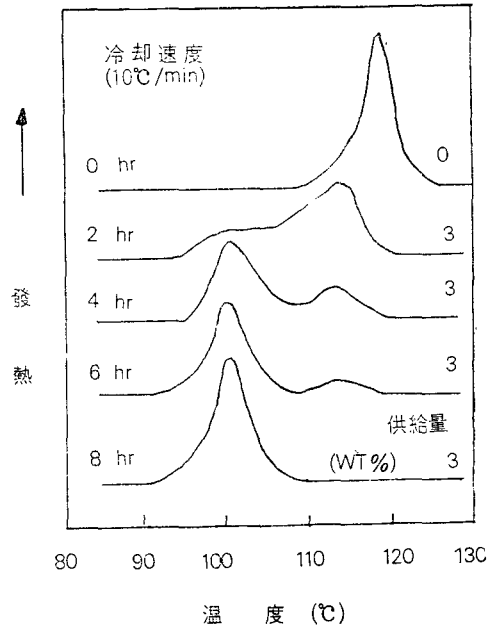


圖 17. 共重合 polypropylene의 等冷却過程 結晶化 曲線

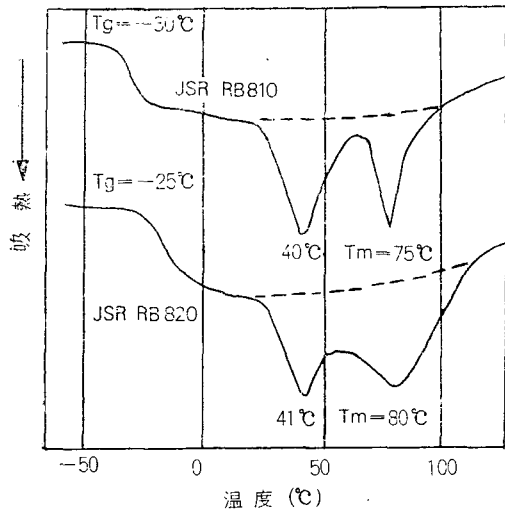


圖 16. JSR RB의 DSC 曲線, 昇溫速度：20°C/min

의 不均一性檢出을 行한 예로서 polypropylene의 連續重合裝置에서 호모폴리마로부터 에틸렌을 3% Random으로 共重合시켜 polypropylene 生産으로 바꿀때의 과정을 DSC에 의해 추적한 것이다. 에틸렌의 供給直後는 不均一하게 (Block으로 共重合되어 있으나 점차로 Random 共重合이 進行되어 8時間後에는 目的하는 製品이 生成되는 것을 보여주고 있다. 以上の 方法은 DSC가 工程解析에 利用된 좋은 예이다.

다음은 圖 18은 DSC를 材料評價에 利用한 예

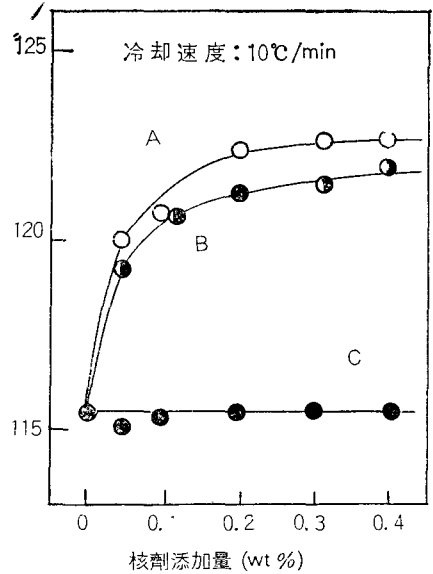


圖 18. polypropylene의 結晶化溫度에 미치는 核劑의 影響

이다. polypropylene에 대한 3개의 無機化合物의 核劑效果結晶化溫度에 내치는 影響을 보여주

고 있다.

結晶化溫度가 높을수록 等溫結晶化速度가 빨라짐을 알 수 있다. 따라서 圖 18을 利用하면 效果의 核劑의 選擇과 그 最適添加量을 決定할 수 있다.

7) 比 熱

유리轉移, 結晶의 融解, 또는 化學反應時의 熱量測定外에 DSC에 의하여 比熱을 測定할 수도 있다. polyethylene에 對해서의 測定例를 圖 19에 나타냈다.

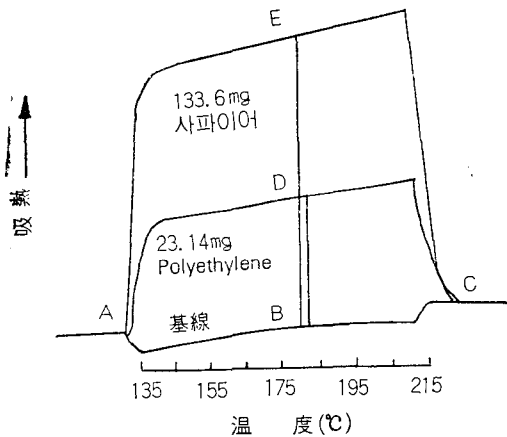


圖 19. DSC에 의한 比熱測定

우선 試料側에 빈 容器를 넣어 130°C의 一定溫度狀態부터 215°C까지 等速昇溫을 行한다음, 215°C의 一定溫度를 保持하면 그림중의 ABC 曲線이 얻어진다. 그다음 試料容器에 基準物質인 사파이어를 넣어서 앞서의 方法과 똑같은 測定을 行하면 AEC의 曲線이 얻어진다. 그다음은 polyethylene을 넣어서 測定하면 ADC의 曲線이 얻어진다. DSC 曲線에 있어서 BD나 BE의 높이는 polyethylene이나 사파이어를 넣은 容器와 빈 試料容器와의 等速昇溫에 要하는 熱 energy의 差異이고, polyethylene이나 사파이어의 試料量과 比熱의 乘에 比例한다. 따라서 polyethylene 및 사파이어 量을 m_x, m_s , 比熱을 C_x, C_s 라고 하면 BD와 BE의 높이로 부터 다음의 (4)式에 의해 C_x 를 구할수가 있다¹⁵⁾.

$$C_x = (BD/BE) \cdot (m_s/m_x) \cdot C_s \dots\dots\dots(4)$$

사파이어는 比熱測定の 標準試料로서 美國標

準局(NBS)에서 부터 쓰여져 왔다.

사파이어의 試料量을 변화시켜 측정을 行하면 BD와 BE의 比가 試料量의 比가 되는것을 미리 알아두는 것이 좋다.

8) 其他

DTA, DSC를 高分子溶液의 測定에도 應用할 수 있다. 影本 等¹⁶⁾은 溶液用 DTA 裝置를 試作하고 이것을 使用하여 希薄溶液의 相變化를 熱變化로서 追跡하는데 成功하였다. 더욱이 影本 等¹⁷⁾은 여러종류의 分子量을 갖는 合成폴리펩티드의 코일헤릭스轉移를 試作的 DTA 裝置 및 市販 DSC 裝置로서 測定하여 轉移溫度, Energy 變化를 評備하고 있다. DSC 測定으로 加黃 고무의 架橋點間分子量分布를 求하는 試圖도 있었다 本間等¹⁸⁾은 Benzene 結晶의 크기가 적어지게 되면 그 T_m 도 적어진다는데에 注目하여 Benzene에서 膨潤한 加黃고무中의 Benzene 融解曲線을 DSC로서 測定하였다. 加黃度가 다른 고무에 對하여測定한 結果, 加黃度에 따른 Benzene의 融解曲線이 얻어졌다. 架橋點間分子量分布까지 구하는 定量的인 結果는 아직까지 얻어지지 못했다.

3. TG(thermogravimetry ; 熱重量測定)

DTA, DSC와 함께 널리 使用되고 있는 熱分析에

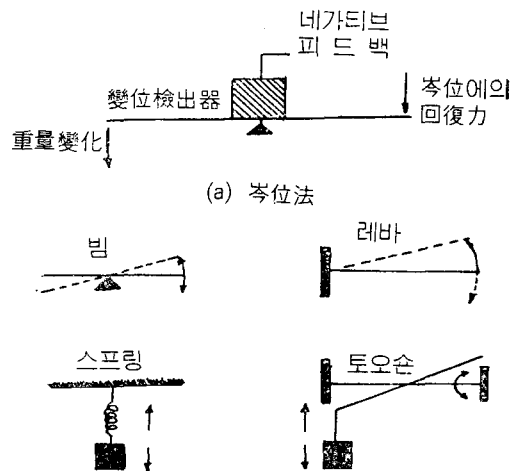
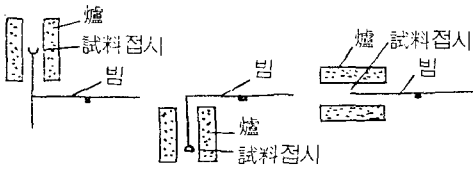


圖 20. 熱天秤에 있어서 試料의 重量變化 檢出測定 方法



(a) 들어올리는 (b) 거는 형 (c) 水平型
圖 21. 熱天秤에 있어서 天秤系과 爐의 關係

TG가 있다. TG는 간단히 정의하여 熱天秤에 의한 重量變化의 測定이다. 圖 20에 나타낸 바와 같은 方法이 있지만 最近에는 零位法에, 주로 많이 採用되고 있다. 또 試料加熱用的 爐와 天秤과의 位置關係는 圖 21의 3가지가 있다. 水平型이 性能은 좋지만 개개의 方式의 장단점이 있으므로 어느것이 꼭 좋다고 斷定키는 어렵다.

熱天秤에서 等速昇溫下의 試料重量變化를 測定하는데 있어서의 가장 큰 문제점은 겉보기 重量變化이다. 白金이나 石英유리 같이 重量變化가 없는 物質을 試料로서 測定하여보면 圖 22와 같은 겉보기 重量變化가 測定記錄된다. 이것은 空氣의 熱膨脹에 의한 浮力の 減少(重量增加)와 試料周邊에서 일어나는 對流(重量減少) 때문이라고 생각되며 그 大小는 裝置에 따라 다르다. 또 熱電對가 試料접시에 접촉하지 않는 경우도

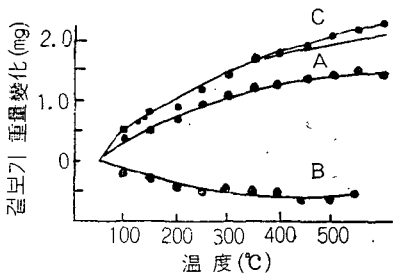


圖 21의 (b)(A) 熱型秤으로 50°C를 基準으로 하여 測定한 겉보기 重量變化

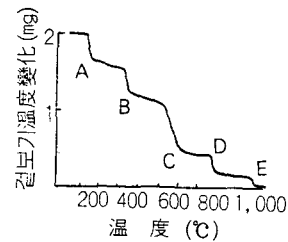
- A : 自然對流의 경우
- B : 同一條件에서 試料접시와 그 지지봉을 除去한 경우
- C : 密閉한 경우
- ... : 空氣의 浮力減少에 依한 重量增加의 計算值

圖 22. 溫度上昇에 따른 겉보기 重量變化의 測定例

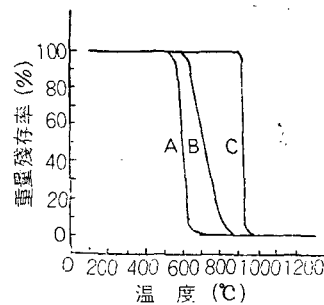
많으므로 DTA, DSC 보다는 온도측정의 정밀도가 떨어진다.

그래서 圖 23과 같이 強磁性體를 試料로 해서 이것을 磁性內에 두어 測定함에 의해 試料의 Curie 溫度에서의 겉보기 重量變化를 測定하여 溫度測定精密度를 檢討하는 方法이 行하여 지고 있다. 이를 위하여 標準物質이 美國 NBS로부터 널리 쓰이고 있다. DTA, DSC用으로도 轉移 融解를 이용한 標準物質이 NBS로부터 만들어져 보급되고 있다. TG와 DTA, DSC의 同時測定裝置에는 後者의 方法을 利用하여 만든 標準試料를 쓰는것이 좋다.

氣體發生을 수반한 反應을 測定하는 TG에서는 霧圍氣의 影響이 크다. 一例를 圖 24에 나타냈



A : 알루미늄 155 (163) B : 니켈 355 (354)
C : Perkalloy 599 (596) D : 鐵 788 (780)
E : Hisat 50 1,004 (1,000) 昇溫速度: 40°C/min
圖 23. 強磁性體의 Curie 溫度測定에 依한 精密度 檢討의 例(괄호內는 文獻值, °C)



- 試料量 : 19.00mg
- 昇溫速度 : 8°C/min
- A : 眞空中(10⁻⁴mmHg)
- B : 空氣中(720mmHg, 5.7l/hr)
- C : 二酸化炭素中(720mmHg, 5.7l/hr)

圖 24. 各種의 霧圍氣에 있어서 炭酸칼슘의 TG曲線

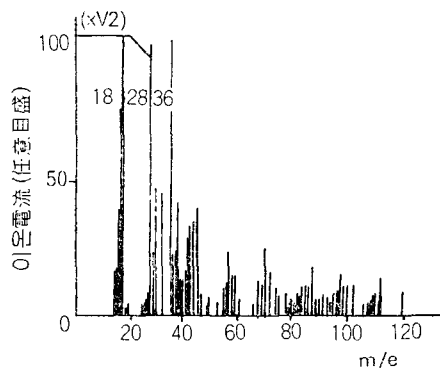


圖 25. 에틸렌디아민硬化에폭시樹脂를 1°C/min으로 加熱하며 190°C에서 測定한 매스스펙트럼(이온化電壓 70eV)

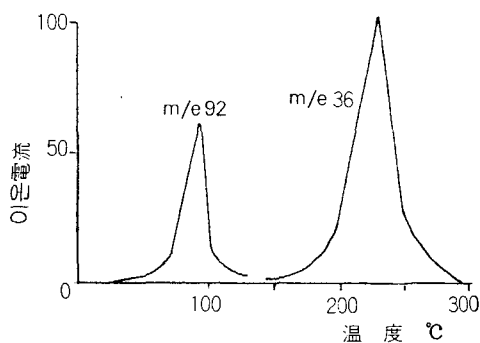
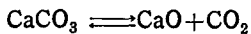


圖 26. 데카메틸렌디아민 硬化에폭시 樹脂粉末의 MTA 曲線(昇溫速度 2°C/min)

다.

이 反應은 다음과 같이 可逆的으로도 進行한다.



따라서 試料周邊에서의 CO₂ 濃度 影響이 크다 그래서 試料容器가 어떤형인가에 따라서도 測定結果가 달라진다. 이러한 無機物의 反應以外에도 霧圈氣가스나 試料容器의 材質에 影響을 받는다. 發生하는 氣體를 化學的見地에서 測定하는 EGA, EGD는 TG와 補完的인 役割을 하고 反應速度 뿐만아니라 發生氣體의 化學的見地에서 보게되므로 극히 有用한 手段이다. 一例를 圖 25에 나타냈다. 質量數(m/e) 36은 에폭시樹脂에 포함되어있는 鹽化水素의 發生을 意味한다.

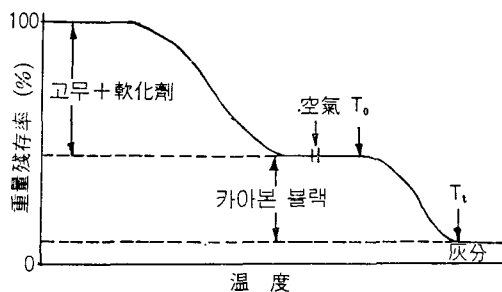


圖 27. 加黃고무의 TG 曲線

圖 26에 보는바와 같이 에폭시樹脂는 유리轉移溫度域에서 m/e 92의 톨루엔外에 未反應硬化劑, 물 등이 擴散에 의해 揮發하고 高溫域에서 鹽化水素가 發生한다. 鹽化水素는 第四암모늄鹽化物의 熱分解에 依한 것으로 생각된다.

폴리머의 TG 測定으로 通常은 耐熱性을 評價 하지만 重量減少가 不連續으로 일어날 경우에는 폴리머의 定性, 定量分析에 利用할수도 있다. 例를 들면 클로로프렌고무(CR)와 SBR의 混合物에 對해서는 TG 曲線으로부터 CR의 脫鹽酸反應이 急激히 일어나는 것을 알수 있으므로 CR과 SBR의 混合比는 容易하게 결정된다¹⁹⁾. 같은 方法으로 에필렌-酢酸비닐共重合體(EVA)의 組成比를 決定하는 경우도 320°C 附近에 보여지는 急激한 脫酢酸反應을 利用한다²⁰⁾. Maurer²¹⁾는 加黃고무(主로 부필고무)中の 카아본블랙量만 아니라 다른 種類도 TG 曲線으로부터 알수 있다고 報告하고 있다. 圖 27은 이 方法에 의해 加黃고무를 測定할때에 얻어진 典型的인 TG 曲線이다. 加黃고무가 窒素가스中에서 加熱되면 500°C 附近까지에서 카아본블랙이외의 有機物은 거의 分解氣化하고 난다. 카아본블랙은 窒素가스中에서 800°C 以上까지 安定하므로 分解를 促進하기 위하여 系內에 空氣를 流入한다. 그 結果 圖 27의 溫度 T₀부터 T₁에 걸쳐 第2의 減量이 觀測된다. 이동안에 카아본블랙은 완전히 分解하고 남는것은 灰分뿐이다. 重量殘存率로 부터 고무, 카아본블랙, 灰分의 量比가 얻어진다. 더우기 T₀ 또는 T₁의 값으로부터 카아본블랙의 種類도 알수있다. 表 3은 Maurer²¹⁾가 5種의 카아

본블랙에 대해 서연은 T_0 , T_i 의 값을 나타낸 것이다. 標準偏差 σ 는 미리 溶媒抽出한 3試料 및 未處理 3試料의 合計 6試料에 對한 데이터로부터 求했다. 以上은 TG 單獨으로 測定한 例를 들었으나 TG와 DTA를 組合한 'TG-DTA' 裝置가 近年에 普及되고 있다.

이것은 熱天秤의 試料容器를 2개로 하여 한편에는 試料를 다른 한편에는 標準試料를 넣어 兩

表 3. 카아본블랙의 熱分解特性溫度

카아본 블랙	表面積 (m ² /g)	T_0 (°C)		T_i (°C)	
		平均値	σ	平均値	σ
MPC	120~110	514.8	3.97	582.0	7.48
HAF	100~74	542.5	2.07	607.0	3.63
FEF	45~40	567.1	3.06	621.5	4.37
SRF	30~25	585.0	2.68	632.8	3.60
FT	13	615.8	13.36	684.0	15.56

試料의 溫度差를 示差熱電對로 檢出하여 TG 曲線과 同時에 記錄하는 것이다.

重量變化와 熱的變化의 結果를 直接對應시키는 것이므로 分解過程이나 化學反應過程의 觀測에는 特히 有用하다. 그러나 試料의 化學構造上의 정보를 얻는데는 不충분하다. 이경우 試料의 熱分解生成物을 GC(gas chromatography)에 導入시켜 가스分析을 하면 反應의 解明에 重要한 단서를 얻을 수 있게 된다. 이러한 目的에 쓰이게끔 제작된 것이 DTA-TG-GC 同時測定裝置이다. DTA-TG-GC 同時測定の 一例로서 폴리酢酸비닐의 熱分解過程을 測定한 結果를 圖 28에 나타냈다²²⁾.

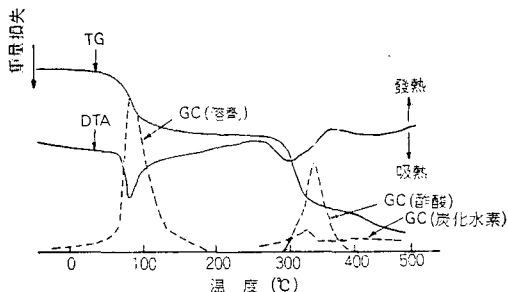


圖 28. 폴리酢酸비닐의 DTA-TG-GC 同時測定

이 結果로부터 200°C까지에 溶劑가 離脫하고 있는것을 알았고 250°C 부근부터 폴리酢酸비닐이 熱分解하기 시작하고 分解生成物은 주로 低級하이드로카아본과 酢酸이고 더우기 高溫側에서는 低級하이드로카아본이 主體로 되어 있다는 것을 알수가 있다. 이와같이 3者의 同時測定에 依해 試料의 熱分解와 試料中の 不純物이나 溶劑 等の 脫離, 分解反應이 單時間에 檢討된다.

4. Dilatometry (熱膨脹)

溫度를 變化시켜 體積의 變化를 測定하는 熱分析을 熱膨脹測定(dilatometry)라 부른다. 物質이 一定의 形狀을 갖는 固體의 경우는 體積의 變化가 3개 次元의 길이 的 變化로 나타난다. 따라서 한방향의 길이 的 變化만을 측정하여도 熱膨脹의 測定은 된다. 이것을 線膨脹이라 하여 一般的으로 體積膨脹과 區別한다. 熱膨脹을 재는 計器는 一般적으로 熱膨脹計라(dilatometry) 부른다. 體積膨脹을 測定하기 위해서는 圖 29에서 보는바와 같이 密封容器中에 試料를 熱膨脹係數를 이미 알고있는 液體와 같이 넣어 액면의 눈금을 읽어서 진다. 즉 total 體積膨脹에서 液體

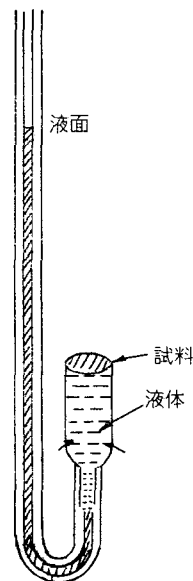


圖 29. 高分子用熱膨脹計

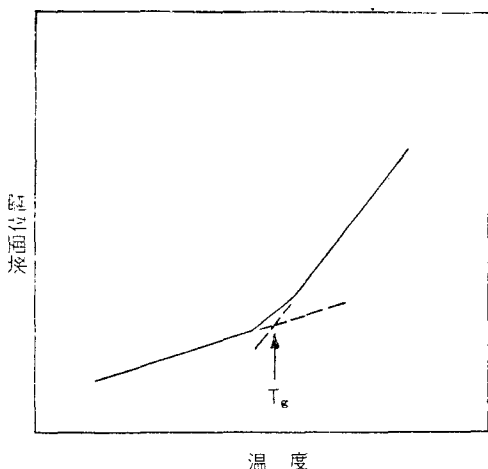


圖 30. T_g 附近의 熱膨脹曲線

膨脹을 變값으로 부터 試料의 體積膨脹을 얻을 수 있다.

圖 30은 高分子試料에 對하여 溫度變化와 液面位置의 變化의 關係를 나타낸것으로 이것의 熱膨脹係數가 크게 變化하는 點으로 부터 이 高分子試料의 T_g 를 구했다.

처음에는 高分子의 T_g 測定方法으로 많이 쓰였으나 지금은 DSC의 發達로 거의 행하여지지 않고 있다.

5. TMA (thermomechanical analysis: 熱機械測定)

物質의 力學的性質은 一定의 形態를 갖는 試料에 外力을 加하여 試料의 變形을 재는것에 의해 구해진다. 外力을 加하는 方法으로서는 棒 또는 film, 糸狀의 試料를 길이 方向으로 당기거나 棒 또는 板을 구부리는 것등의 方法이 쓰인다. 이들의 力學的測定을 利用한 熱分析을 熱機械測定이라하고 一定의 荷重을 加하여 變形을 재는 靜的方法和 振動應力을 加하여 찌그러짐 振動을 보는 動的 方法이 있다.

1) 靜的熱機械測定

靜的熱機械測定을 通常 單純히 熱機械測定

(TMA : thermomechanical analysis)라고 부른다.

TMA는 i) 평평한 先端에서 試料를 壓縮하는 것 ii) 棒狀의 檢體를 試料의 表面에 누르는 것 (針入度法), 혹은 iii) 필름 또는 纖維狀試料의 길이 變化를 測定하는것, 等の 方法으로 熱膨脹 熱收縮, 軟化應力變化 等を 一定速度로 昇溫하면서 測定한다. 圖 31에 TMA 裝置의 原理圖를 나타냈다. 圖31의 方式에서는 3mmφ×1mm의 試料를 試料튜브바닥에 넣어놓고 그 위에 石英棒을 놓고 試料溫度를 變化시킨다. 石英棒은 試料의 線膨脹에 따라 서서히 移動하므로 그것을 差動트랜스로 檢出한다. 變形量의 微分을 記錄한것은 derivative TMA(DTMA)로 불리어지고,

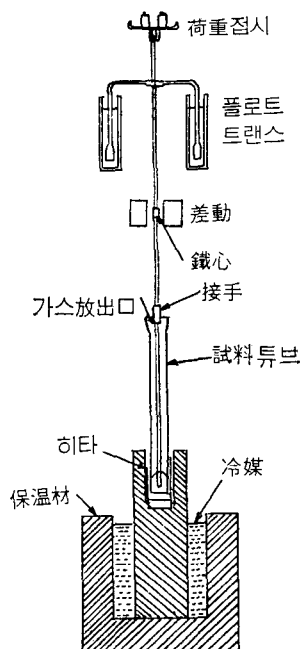


圖 31. TMA의 原理圖

DTMA로 부터 얻은 結果는 DSC 法으로 測定한 曲線과 아주 유사하다. 同一試料, 同一昇溫條件에서 DTMA 法과 DSC 法과의 比較를 행한 結果를 圖 32에 나타냈다²³⁾.

이와같이 TMA 法로도 DSC 法과 같이 T_g 의 測定에 자주 利用된다. 圖 31의 TMA 裝置에 있

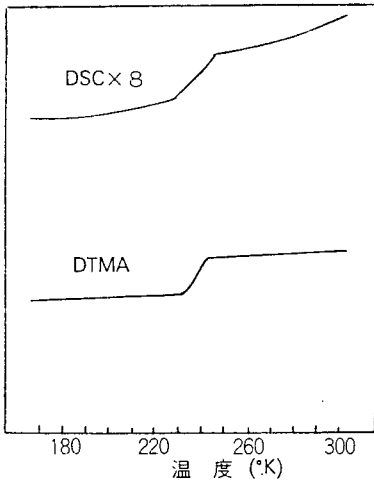


圖 32. 클로르프렌고무의 DSC 曲線과 DTMA 曲線
Heating rate : 10°C/min

어서 石英棒의 先端을 圓錐狀으로 하면 針入度計와 같이 使用할 수 있어 폴리머의 軟化溫度를 測定하는것도 可能하다.

2) 動的熱機械測定

動的인 力學測定으로는 貯藏彈性率과 損失彈性率을 量수가 있다. 여기에 쓰이는 裝置로는 비틀림振子(torsion pendulum)라고 불리는 것을 使用한다. 圖 33과 같은 自由減衰振動의 振幅을

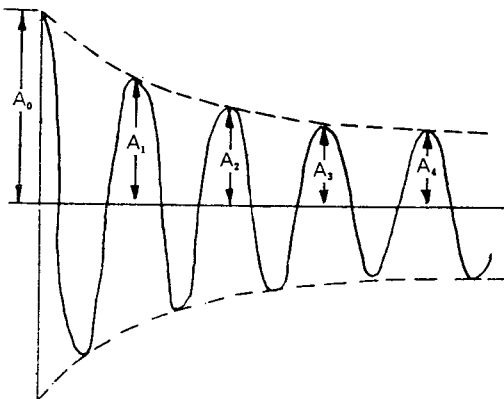


圖 33. 自由減衰振動

時間에 따른 變化로 記錄하므로서 彈性率이나 損失率을 求할수 있다. 彈性率 G 는 週期 p 의 제곱의 逆數인 $1/p^2$ 에 比例한다. 또 損失彈性率에 比例하는 對數減衰率은 n 회振動시킨 以後의 振幅을 A_n 이라하여 $\Delta = (1/n)\ln(A_0/A_n)$ 로 求할수 있다. Gillham은 유리纖維끈을 使用하여 呑浸하고 비틀림振動을 시키는 方法을 考案하고 이것을 TBA(torsional braid analysis)라고 불렀다²⁴⁾. 가는 纖維를 비틀어짠 끈은 幾何學的으로 一定하지 않지만 공간이 넓으므로 大量의 液體試料를 呑浸시킬수가 있어 測定의 精密度가 向上된다. 그런고로 폴리머의 重合, 液體의 乾燥固化, 熱分解等 폴리머의 研究에 널리 쓰일수 있다. 力學的解析은 비틀림振子의 경우와 똑같다. 圖 34는 Gillham²⁵⁾이 셀루로오스트리아세테이드에 對하여 測定한 結果이다. 190°C 附近의 相對彈性率($1/p^2$)의 急激한 低下와 力學的減衰指數($1/n$)의 peak 出現은 유리轉移에 依한 것이고, 200°C 附近의 $1/p^2$ 增加는 結晶化 내지는 架橋에 起因한 것이다. 290°C 附近의 $1/p^2$ 急低下, $1/n$ 의 peak 出現은 結晶의 融解이고 연

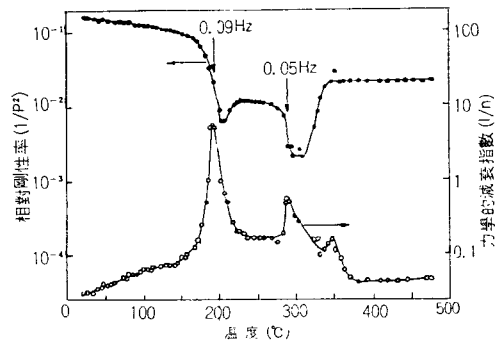


圖 34. 셀루로오스트리아세테이드의 TBA 曲線
2°C/min, N₂ 가스中

이어 일어나는 $1/p^2$ 의 增加와 $1/n$ 의 減少는 架橋 혹은 分子鎖의 剛直化에 依한것으로 생각된다. TBA와 類似한 方法으로서 永沼²⁶⁾는 金屬스프링에 高分子試料를 바르고 스프링의 伸縮振動을 測定하는 方法을 考案하였다²⁶⁾. 이것을 DSA(Dynamic Spring Analysis)라 부른다. 이 方法에서

는 支持臺에 彈性率이 낮은 스프링을 쓰므로 相對彈性率은 $10^2 \sim 10^3$ 으로 TBA보다 약간 感度가 좋다. 圖 35는 3種의 室溫硬化型接着劑에 있어서 室溫硬化反應을 나타낸다²⁷⁾. 接着劑의 種類에 의한 差異나 硬化가 充分히 完了하였나 등의 양상을 잘 알 수 있다.

以上으로 熱分析手法과 폴리머에의 應用에 對하여 記述하였으나 筆者가 알고있는 範圍가 限定되어있고 하여 充分한 것이 되지못했다고 생각한다. 詳細한 것은 引用한 文獻이나 書籍²⁸⁾을 參照해주시기 바란다.

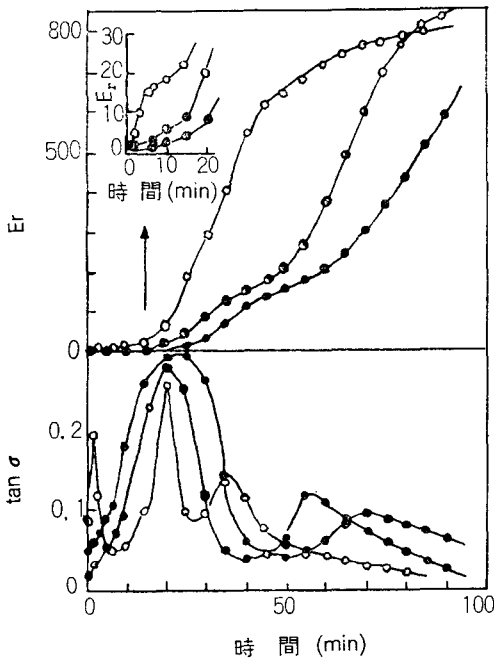


圖 35. 20°C에서의 定溫 DSA 曲線

參 考 文 獻

- 1) 吉本敏雄, 宮城 新, 杉木正三, 第3回 熱測定討論會, A 106, (1967)
- 2) N. Hirai and H. Eyring, J. Appl. Phys., 29, 810 (1958)
- 3) M. Gordon and T.S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 493 (1952)
- 4) 吉本敏雄, 宮城 新, 杉木正三, 第17回 高

- 子年次大會講演要旨集, (1968)
- 5) R.M. Ikeda, M.L. Wallach and R.J. Angelo, Block Polymers, p.43, Plenum Press (1970)
- 6) 吉本敏雄, 岡戶洋祐, 金子征也, 第18回 高分子年次大會講演要旨集, (1969)
- 7) J.E. Callan, W. M. Hess and C. E. Scott, Rubber Chem. Technol., 44, 814 (1971)
- 8) 畠山立子, 熱測定, 7, 18 (1980)
- 9) 上出健二, 藤井清, 高化, 25, 155 (1968)
- 10) 例
J.M.G. Fatou, J.M. Barrales-Rienda, J. Polym. Sci., A-2, 7, 1755 (1969)
S. Nakamura, T. Sasaki, J. Funamoto, K. Matsuzaki, Makromol. Chem., 176, 3471 (1975)
- 11) M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941)
- 12) T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., (11) 1, 123(1956)
- 13) 前田勝啓, 金網久明, 工化, 73, 1413(1970)
- 14) A. P. Gray and K. Casey, Polymer Letter, 2, 381 (1965)
- 15) 市原祥次「熱溫度測定と熱分析」科學技術社 (1977)
- 16) 高分子學會編「高分子測定法(上)」培風館 (1973)
- 17) A. Kagemoto, F. E. Karasz, Analytical Calorimetry, 2, (1970)
- 18) 椎橋透, 本間輝武, 第30回 高分子學會年次大會講演要旨集, 3 J14, (1981)
- 19) 武內次夫, 工化, 67, 1534 (1964)
- 20) J. Chin, Appl. Polym. Symp., No.2, 25 (1966)
- 21) J.J. Maurer, Rubber Age, 2, 47 (1970)
- 22) 高分子學會編「高分子測定法」培風館 (1973)
- 23) A.P. Gray, Instrument News, No.1, 10, Perkin-Elmer Corp. (1969)
- 24) J.K. Gillham, CRC Crit. Rev., 1, 83 (1972)
- 25) J.K. Gillham, Appl. Polymer Symp., No.

- 2, 45 (1966)
- 26) 永沼俊二, 櫻井徹男, 高橋勇藏, 高橋誠一,
高化, 29, 105(1972)
- 27) 永沼俊二, 櫻井徹男, 高橋勇藏, 高橋誠一,
高化, 29, 519 (1972)
- 28) 神戸博太郎編「熱分析」講談社(1975)