

고분자 수지와 첨가제의 열분해 분석

양 두 경 · 정 종 모

1. 서 론

열분해 분석(Analytical Pyrolysis)의 어원인 Pyrolysis는 Pyro(fire, 불) + lysis(dissolution, 분해)에서 기인한 것으로 넓은 범위에서 고장분석의 주요 분야를 대표하는 열 열화(thermal degradation)와 그 기본적인 작용이나 현상이 다르지 않다. 열분해 분석이라는 용어가 익숙하지 않은 사람들도 이미 일상생활에서 흔히 경험 할 수 있고 무의식적이나 스스로 실행하는 행동으로 나타날 수 있는데, 고가의 분석 장비를 쓰거나 복잡한 분석이 아닐 지라도 간단한 예로, 물건들을 태울 때 발생하는 연기의 냄새를 맡고 무의식적으로 비교하는 행동 모두 넓은 영역에서 열분해 분석의 한 가지라 할 수 있다.

현대의 통상적인 열분해 분석은 중성 가스 분위기에서 분석 시료를 고온으로 열을 가했을 때 휘발되거나 분해되어 나오는 가스들의 조성을 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography)나 질량분석기(Mass Spectrometer) 등의 방법으로 분리하여 각각의 조성들을 분석하는 형태로 진행한다. 열분해되어 발생하는 가스들은 고분자 물질에 따라 특정

적인 조성으로 이루어진 독특한 형태를 만들며 고분자 물질들의 확인에 마치 지문처럼 사용할 수 있다. 분석 적용 조건이나 방법에 따라 여러 가지 분류가 가능하며, 온도를 높이며 발생하는 가스들을 크로마토그래피와 질량 분석기를 통해 분석하는 휘발 가스분석(Evolved Gas Analysis)을 포함하여 온도에 따라 무게 감소를 측정하고 무게 감소를 이루는 가스들의 조성을 분석하는 열 질량 분석(Thermo-Gravimetry-GC/MS)등도 넓은 의미에서 열분해 분석의 한 가지로 이해된다. 주변 기기의 선택과 적용 시료 그리고 방법등에 따라 다양한 형태의 실험적용이 가능하다.

과학적으로 열분해 분석이라 말할 수 있는 실험

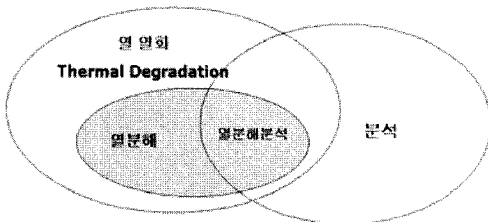
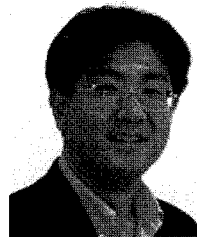
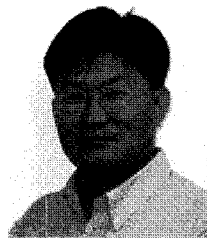


그림 1. 열분해 영역



양두경

1987 서울대학교 화학과 학사
 1989 서울대학교 화학과 석사
 1989~ LG화학 기술연구원,
 1994 선임연구원
 1999 Cornell Univ. 화학과 박사
 1999~ Cornell Univ., Post-Doc
 2000
 2001~ 삼성 SDI, 책임연구원
 2002
 2002~ LG화학 기술연구원, 부장
 현재



정종모

1991 서울대학교 화학과 학사
 1996 서울대학교 화학과 석사
 1996~ Applied Materials Korea,
 1998 공정기술 엔지니어
 1999~ LG화학 기술연구원, 차장
 현재

은 이미 19세기에 이루어졌으며 Williams가 천연 고무를 열분해하여 아이소프렌(isoprene)을 검출한 보고를 그 시초로 예를 든다.¹ 열분해 분석의 본격적인 적용은 20세기 중반에 이르러 분해되어 발생하는 가스 조성들의 분리를 위한 가스 크로마토그래피 기법과 각각의 조성들의 구조를 확인하기 위한 질량분석 기술이 도입되면서 시작되어 이후 비약적인 발전을 이루게 되었다. 가스 크로마토그래피가 1952년에 도입된 뒤 불과 2년 후에 열분해 기법을 연결하여 분석 적용한 예가 보고 되었으며, 고분자 수지의 정성에 효과적인 실험방법임을 보여주었다.^{2,3} 고 분해능을 가진 미세 칼럼(high-resolution capillary column)의 도입은 열분해 분석 영역의 도약적인 발전을 이끌었고 반복과 재현이 가능한 분석방법으로서 기틀을 잡을 수 있는 계기가 된다.⁴ 그림 2는 현대의 일반적인 열분해 분석 기기인 열분해-가스크로마토그래피-질량분석기(Pyrolysis-GC/MSD)의 도식도를 보여준다. 열분해 가스크로마토그래피의 성공적인 도입 및 적용은, 가스 크로마토그래피 자체로는 휘발성이 없어 분석이 불가능한 고분자 물질을 열분해를 통해 분석이 가능한 휘발성 가스로 조각내어 분석적용이 가능하게 되었다는 것과, 또한 열분해만으로는 분해가스 조성이 너무 많고 복잡하여 해석이 어려운 가스들을 크로마토그래피로 분리하여 그 실용성이 확인되어 실현되었다고 볼 수 있다. 열

분해와 가스 크로마토그래피 두 가지 분석 기법을 효과적으로 조합하고 연결하여 개별적으로는 적용가능성이 제한 될 수밖에 없었던 영역을 분석 가능하게 하였고 보다 넓은 적용 범위와 능력을 확장할 수 있게 하였다.

고분자 재료의 적용이 확대됨에 따라 소재 특성은 다양화되고 보다 특별한 기능이 요구되어 가공성이나 내후성, 난연성, 내열성, 내산화성, 내화학성, 강도 등 소재 특성을 향상시키기 위하여 다양하고 복잡한 조합의 첨가제들이 사용된다. 그에 따라 발생할 수 있는 고분자 재료의 문제들 중에 첨가제들의 기본적인 특성이나 부적절한 처방, 조합에 의해 기인하는 문제들도 다양하게 발생한다. 고분자 재료의 기능을 더하기 위해 사용되는 첨가제들에 의해 발생하는 문제를 추정하고 해결할 수 있는 방안을 찾기 위해서는 첨가제 그 자체의 화학적 특성과 작용에 대한 기본적인 이해가 필요하다. 고분자 수지에 따라 사용되는 주요 첨가제들의 종류를 미리 파악하고 각 첨가제들에 의해 발생 될 수 있는 부가 반응이나 문제들에 대한 사전 정보를 정리 해 둘 필요가 있다. 고분자 재료적용시 발생하는 문제들은 많은 경우에 복합적인 요소에 의하여 발생하며 적절한 원인 분석과 해결책을 찾기 위해서는 고분자 수지와 적용에 대한 지식과 경험 또한 필요하며 주요 분석 기술에 대한 이해 또한 요구된다. 첨가제와 관련한 고장분석을 위하여 적용 가능한 여러 가지 분석 기법 중에 열분해 가스 크로마토그래피 중심으로 열분해 분석 방법에 대한 소개와 적용에 대하여 정리하고자 한다.

2. 열분해 분석의 적용

고분자 소재의 열적 거동 특성에 대한 이해는 고분자소재의 올바른 선택과 적용을 위하여 필수적인 항목이라 할 수 있다. 유리전이 온도나 열전도율 같은 일반적인 열적 거동 항목은 물론, 온도별 특정 영역에서 발생하는 휘발성 가스 성분이나, 고분자소재 조성들이 열적으로 분해되어 발생하는 성분들에 대한 정보는 소재를 적용하여 사용할 때 발생할 수 있는 여러 가지 고장의 원인을 기

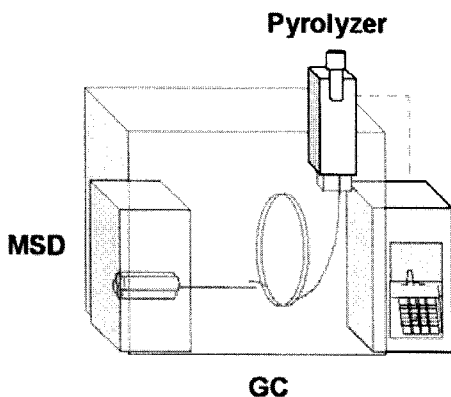


그림 2. 열분해-가스크로마토그래피-질량분석기 (Pyrolysis-GC/MSD)

초적이고 근본적인 수준에서 파악 할 수 있는 중요한 근거를 제공하여 준다.

2.1 첨가제 분석의 일반적 측면

일반적으로 고분자 재료의 기능 강화를 위해 사용되는 첨가제들은 고분자 수지에 비하여 고가이며 환경 보호 측면이나 위생적인 고려, 혹은 법적 규제에 의하여 사용량을 줄이거나 새로운 첨가제로 대체하려는 경향이 있게 된다. 그에 따라 고분자 재료 중에 포함된 첨가제들을 분석하려는 시도는 그 난이도가 계속하여 증가하며 이러한 새로운 분석수요를 대응하기 위한 새로운 분석기술이 필요하게 된다.

첨가제를 분석하기 위한 분석법들은 주로 산업체에서 필요성에 의하여 개발되었으며, 첨가제 분석을 통하여 기대할 수 있는 일반적인 이점으로는,

- (1) 법적 규제에 적합한 첨가제 처방 오류 확인.
- (2) 제품 규정에 따른 첨가제 함량 변동 확인.
- (3) 첨가제로 인한 고장 원인 파악.
- (4) 우수한 품질 특성을 보이는 제품의 첨가제 조성 확인.

등을 거론할 수 있다. 고분자 재료에서 첨가제를 분석하기 위한 일반적인 분석방법은, 위에 열거한 항목들 중에서 많은 경우에 공인 분석법을 구하여

품질관리 측면에서 활용할 수 있으나, 고장분석이나 미지 시료의 분석을 하는 경우에는 고분자 재료의 특징이나 성질, 적용 분야 등을 고려하여 여러 가지 분석 가능성을 고려하여야 하며 분석 난이도가 높고 과정이 어려워지거나 복잡해지기 쉽다.

고분자 재료의 첨가제를 분석할 때 마주칠 수 있는 어려움은, 첨가제의 일반적인 첨가량이 수 % 미만으로 적어 대부분의 경우에 분리 농축이 필요하다는 점과, 고분자 재료로부터 첨가제를 깨끗하게 분리, 정제 할 수 있는 방법은 사실상 매우 제한적인 경우에 한정되어 여러 혼합물의 상태에서 분석이 이루어 져야 한다는 것 그리고 한두 가지의 분석 기술로는 불충분한 경우가 많고 종합적인 분석이 필요할 수 있다는 점을 들 수 있다.

흔히 사용되는 고분자 재료의 첨가제들은, 가소제, 안정제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 대전방지제, 난연제, 발포제, 활제, 충전제등 부가 기능에 따라 분류되고 각각의 첨가제 종류 중에서 적용 대상이나 조건에 따라 선택이나 변경이 가능 할 수 있게 많은 첨가제들이 개발 적용되고 있다. 일반적으로 적용되는 첨가제의 분석은 그림 3에 보듯이 무기물이나 유기물을 통틀어 우선 어느 정도 분리 한 뒤에 적합한 기기들을 선정하여 정성 정량 분석이 진행된다. 무기 첨가제는 통상 고분

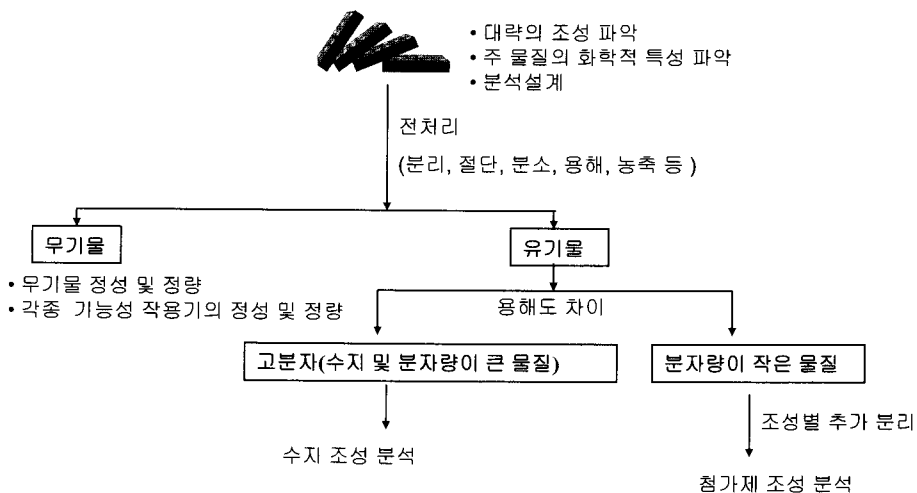


그림 3. 고분자 재료 분석 흐름도

자 재료를 태워 남은 재를 무기물 분석기(ICP나 X선 회절 등)를 이용한 방법으로 무기물 구조나 원소 함량을 확인 할 수 있다. 유기첨가제는 다른 고분자 재료들의 조성으로 부터 용매를 이용하여 추출하거나 용매분별 등의 용해도 차이를 이용하여 분리한 뒤에 크로마토그래피를 이용하여 추가 분리하고 분광 분석등을 통하여 구조 분석이 진행된다. 적절한 용매 선정을 위해서는 고분자 재료들을 이루는 구성 성분들에 대한 충분한 지식이 필요하며 비극성 용매로부터 극성의 용매까지 여러 가지 용매를 사용하여 첨가제들의 극성 차이에 따라 분리하게 된다.

2.2 일반 분석법의 적용 문제점 및 열분해 분석 기술의 유용성.

앞에서 소개한 고분자 재료의 분석을 위한 일반적인 분석 흐름도에 나타나듯이, 고분자 재료의 첨가제를 분석하기 위한 과정은 간단하지 않으며 고분자 재료로부터 첨가제를 분리하고 구조 분석을 진행하기 전까지 많은 과정이 필요하다. 고분자 재료에 따라 이미 정형화된 분석법을 구하여 적용할 수 있는 경우도 많지만, 계속하여 변화되고 개발되어 출시되는 고분자재료의 분석을 위해서는 재료의 물리적 화학적 특성에 따라 적절한 전처리방법과 분석기기 선정을 할 수 있는 분석 계획 능력이 필요하다. 넓은 범위의 경험과 깊이 있는 지식이 요구되는 경우가 많다. 분석과정 또한 고분자 재료별로 적합한 분석 흐름도를 결정하기까지 많은 시행착오를 거치게 되어 분석시간과 인력이 많이 요구되고 그에 따른 비용이 적지 않음은 물론 전문 분석 인력을 확보하기까지 시간과 노력이 필요하다.

고분자 재료의 열적 거동 특성을 분석하여 온도를 높이면서 시료의 무게가 감소하는 형태를 살펴보면 일반적으로 작은 유기 조성들이 먼저 휘발되거나 분해하면서 무게 감소가 소량 확인되고 고온에서 고분자 수지가 분해를 시작할 때 뚜렷한 무게 감소가 시작되며 무기물은 끝까지 잔류하는 형태를 보인다. 첨가제들이 휘발되거나 분해되어 무게 감소가 나타나는 것으로 확인되는 온도 영역

은 고분자 수지가 분해되는 온도 영역과는 일반적으로 분리되어 나타난다. 휘발되거나 분해되어 나오는 가스의 조성분석을 통하여 첨가제를 분석할 수 있는 근거가 되는 현상으로 고온에서 발생하는 가스들의 조성을 크로마토그래피로 분리하고 질량 분석기를 이용하여 구조분석을 진행하여 첨가제를 분석할 수 있는 간편한 방법이 될 수 있다. 고분자 재료의 물리적 화학적 특성에 기초하여 적합한 첨가제들의 분석 방법을 찾기까지 시도되는 여러 전처리 및 분리 방법들에 대한 경험이나 지식이 미흡해도, 첨가제와 고분자 수지들의 열적 거동이 다른 점을 이용하여 단순히 온도를 높이며 발생하는 가스들을 분석하는 한가지의 실험으로 복잡한 종합 분석을 대체 할 수 있는 방법이 된다.

일반적인 첨가제 분석방법을 대체하기 위해서는 미량의 첨가제 조성을 대량의 고분자 분해가스 중에서 검출하기 위한 최적의 실험조건을 찾아야 하며, 고온에서 첨가제들이 변형되거나 분해될 수 있어 경우에 따라서는 조각난 가스 조성으로부터 원 첨가제 조성을 유추할 수 있도록 사전 실험과 데이터가 준비 되어야 한다. 첨가제의 종류와 구조가 다양하여 가스크로마토그래피나 질량분석기로 검출이 어려운 경우도 있을 수 있고, 고온에서 너무 변형이 심하거나 분해된 조각으로부터 원형을 재구성하기 불가능한 경우도 있어 일반적인 추출이나 분리 분석을 통한 분석법을 완전히 대체하기는 어려울 수 있으나, 사전 실험과 실험 조건을 최적화한다면 그림 4의 예에서 타이어 열분석 결과에서 사용된 첨가제들이 검출되듯이 간편하고 빠른 시간 내에 분석결과를 얻을 수 있는 좋은 분석법이 된다.

열분해를 가스 크로마토그래피와 질량 분석기와 연결한 열분해 가스크로마토그래피/질량분석기(Pyrolysis-GC/MS or TGA-GC/MS)는 광범위한 적용이 가능한 분석 장비로 고분자 배합제 및 첨가제의 분석을 포함하여, 고장분석을 위한 기본적인 장비로도 활용이 가능하다. 주요 적용 가능한 응용분야를 나열하면,

가. 무게 감소 온도영역 확인을 통한 첨가제들

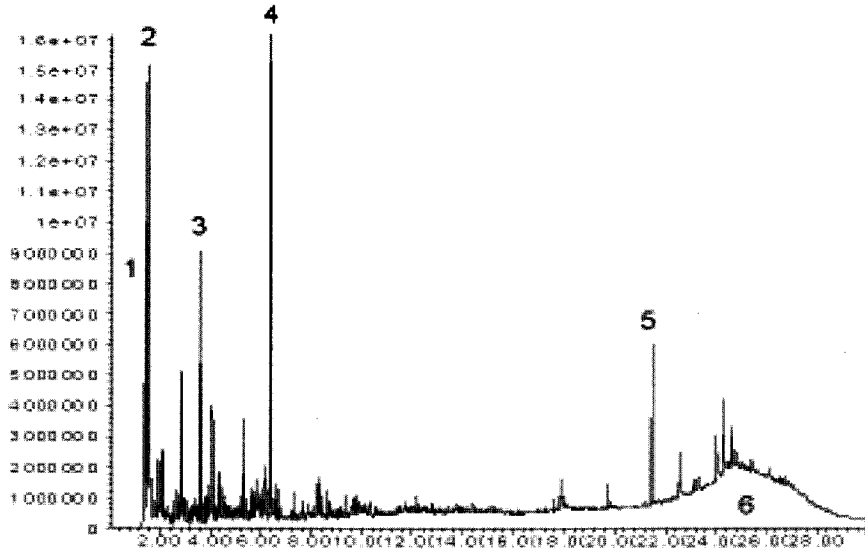


그림 4. 타이어 열분해 분석: 1, 2, 3, 4 - butadiene 등 고분자수지 분해물 5, 산화방지제 [N-(1,3-dimethyl butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine], 6, 첨가제 (Hydrocarbon oil)

의 처방 오류 확인.

나. 특정 온도영역에서 무게감소 분석을 이용한 조성들의 함량 변동 확인.

다. 잔류 용매나 휘발 성분 함량분석으로 공정 이상 확인.

라. 조성별 열적 거동 확인을 통해 공정 개선 가능.

마. 휘발분해 성분 분석으로 소재 조성 이상 확인.

바. 이물이나 오염 혹은 변형 부위의 원인 분석 등.

열분해 분석의 특징으로 감도가 뛰어나고, 액체나 고체 시료의 미량 유기물 분석이 가능하며, 시료 전처리가 거의 필요하지 않으며, 한 번의 실험으로 여러 가지 성분을 한꺼번에 분석이 가능하다. 적용 가능한 응용분야는 다양하고 제공 가능한 정보의 수준이나 내용을 고려하면 고장분석을 위해 필수적인 장비이자 가장 기본적인 분석기술의 한 가지라 할 수 있다.

3. 열분해 분석의 이론적 고찰

열분해는 고분자 재료에 고온으로 열을 가했을 때 휘발현상을 포함하여 고분자 재료가 분해하는 현상으로, 휘발 혹은 분해 성분의 조성분석을 위

하여 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography)나 질량분석기(Mass Spectrometer), 적외선 분광기 등 분석기기를 연결하여 실험하는 방법을 열분해 분석이라 말한다. 열분해 되어 발생하는 가스들은 고분자 재료에 따라 특징적인 조성으로 이루어진 독특한 형태로 생성되며 고분자 물질들의 확인에 마치 지문처럼 사용할 수 있다.

3.1 열분해 분석

분석 적용 조건이나 방법에 따라 여러 가지 분류가 가능하며, 600C 이상으로 급격히 온도를 올려 고분자 재료의 화학적 결합을 끊어 발생하는 가스 조성을 분석하는 일반적인 열분해 분석(Pyrolysis analysis)뿐만 아니라, 저온에서부터 점차적으로 온도를 높이며 휘발하는 가스들의 조성을 직접 질량 분석기를 연결하여 가스 조성을 분석하는 휘발 가스분석(Evolved Gas Analysis or TG-MS)도 열 분해분석의 한가지라 할 수 있다. 또한, 열 중량 분석(Thermogravimetry Analysis, TGA)에서와 같이 온도에 따라 무게 감소를 측정하고 무게 감소가 있는 온도의 영역별로 나뉘, 특정 온도영역에서 발생하는 가스들을 저온 트랩

(cryotrap)으로 추출하여 조성을 가스 크로마토그래피로 분리하고 질량분석기(Mass Detector)를 통해 구조를 확인하는 실험도 가능하며 이 또한 열분해 분석의 한 가지로 분류할 수 있다.

열 중량 분석(Thermogravimetry Analysis, TGA)은 온도에 따라 휘발 성분이나 열적 분해에 의해 발생하는 무게 감소를 측정하며, 고분자 재료의 열안정성을 확인하고 휘발성 물질이나 첨가제, 충전제들의 함량은 물론 수분이나 여러 혼합물들의 조성 비율을 구할 수 있다. 고분자 재료를 이루는 소재의 조성에 따라 무게감소 온도 영역이 다른 점을 이용하여 휘발 성분 함량이나 조성별 열적 분해 거동, 무기 Filler들의 함량 등을 한꺼번에 확인 할 수 있다.

저온트랩으로 특정의 온도영역을 선정하여 고분자 재료에서 발생하는 가스를 채집하는 실험은 고분자재료의 일반적인 분석 흐름도에서 용매의 용해도 차이에 의하여 일부의 조성을 추출하는 방식과 유사하며, 용해도의 차이를 대신하여 열적인 특성 차이에 따라 추출하는 열 추출 방식으로 볼 수 있다. 첨가제를 분석하기 위하여 적용할 수 있는 열분해 분석법들 중에서 가장 포괄적이고 이상적인 분석법이라 할 수 있다.

일반적인 열분해 분석(Analytical Pyrolysis)으로 높은 온도에서 짧은 시간에 고분자 소재의 화학적 결합을 분해시켜 발생하는 성분들을 분석하는 실험은 첨가제 분석보다는 고분자 수지의 정성분석에 많이 이용하지만 첨가제 분석에 적용한 예도 많이 보고되고 있다. 짧은 시간에 600C 전후의 고

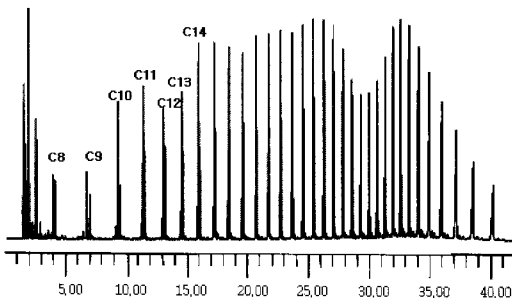


그림 5. 폴리에틸렌 열분해 크로마토그램 예.

온도로 가열 할 수 있는 비교적 단순한 구조의 장비를 이용하여 열적 분해 산물의 특징적인 가스 조성을 분석하여 고분자 소재의 조성을 파악하는데 도움이 되는 많은 정보를 얻을 수 있으며 고분자 소재의 분석에 필수적인 분석방법이라 할 수 있다. 그림 5는 고분자 수지의 열분해 예로, 폴리에틸렌을 590C에서 열분해했을 때 발생하는 특징적인 일련의 올리고머 사슬이 확인된다. 열분해 분석의 적용 기기 및 방법은 다음 장에 소개하고 화학적 결합이 분해될 때 발생하는 가스 조성들에 대한 이해를 넓히기 위하여 고분자 수지의 분해를 예로 들어 열적 분해 작용에 대하여 먼저 살펴본다.

3.2 열분해 원론

고분자 재료에 열을 가하여 화학적 결합을 분해할 때 발생하는 분해물을 해석하고 이해하기 위하여 적용되는 기본적인 원칙을 이해할 필요가 있다. 우선 분해열이 원 재료와 분해물 상태의 자유에너지 차이를 넘어 그림 6에 나타나듯이 화학적 결합에서 분해상태에 이르기까지 전이 상태(transition state)를 넘어설 수 있도록 공급 되어야 한다.

$$\Delta G(\text{분해열}) > \Delta G^\ddagger \text{ (전이 상태의 자유에너지)} \\ \rightarrow \text{분해}$$

화학 결합이 분해되기 위해서는 여러 개의 결합

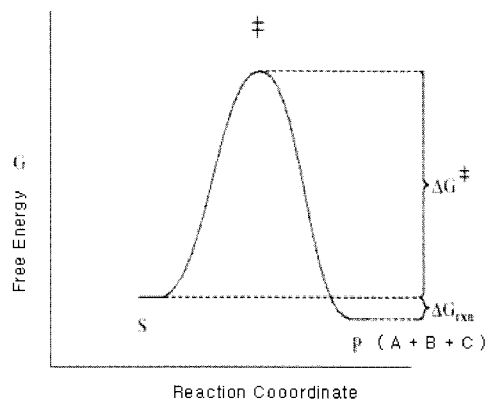


그림 6. 열분해 자유에너지: Pyrolysis Energy $\Delta G^\ddagger \rightarrow A, B, C$ 분해산물 생성

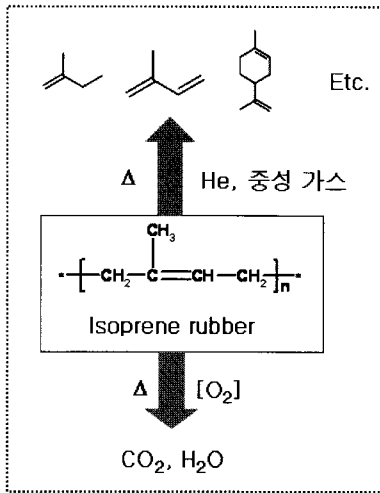


그림 7. 열분해 분위기 영향: 고무(isoprene rubber)의 열분해 조각

이 끊어져야 하므로 관련된 모든 전이 상태의 자유에너지를 넘어서는 최소 분해열이 필요하다.

또한, 전이 상태의 자유에너지가 공급된 분해열보다 낮은 모든 화학 결합이 분해 될 수 있으므로 발생하는 분해물은 가능한 모든 조각들이(maximum fragments) 생성된다. 고분자 재료를 열분해 가스 크로마토그래피로 분석 하였을 때 크기에는 차이가 있지만 많은 피크들이 관찰되어 해석에 어려움을 주는 원인이 된다. 중성가스 환경에서 진행되는 일반적인 열분해 실험이 진행될 때 원재료와 분해물은 물질이 보존되며(물질 보존의 법칙) 열적 분해 작용을 따라 발생하는 가스 조각들이 원재료에 대한 정성 분석이 가능하게 하여준다.

열분해 조건에 따라 발생 가스의 조성과 형태에

변화가 관찰되며. 주요 인자로는 열분해 분위기, 분해 온도와 승온속도 그리고 분해시료 량을 들 수 있다. 산소가 공급되는 분위기에서 열분해 실험이 진행된다면 화학 결합이 분해되며 발생하는 가스들이 고온 상태에서 추가로 산소와 반응이 진행되며 모두 CO₂와 H₂O로 최종 산화하여 원 재료의 구성 조성에 대한 정보는 손실되나 고분자 재료 중에서 열분해가 되지 않는 유기조성의 함량(예를 들어, 카본 블랙)을 구할 때 효과적으로 사용 될 수 있다. 그림 7에서 이소프렌 고무의 열분해 분위기 따라 분해산물의 변화를 볼 수 있다.

고분자 재료를 열분해 할 때, 분해 온도를 조절 할 수 있으며 그에 따라 분해 산물의 변화가 관찰되며 그 영향이 그림 8에 나타나 있다. 분해 온도가 높을수록 분해속도와 반응 속도가 빨라, 추가적인 반응을 거칠 수 있고 분해 산물은 열적으로 안정적인 구조만 남게 되어 파이로그래ם(pyrogram)이 간단해지며 동시에 원재료 조성에 대한 정보 또한 단순화되고 손실된다. 그림 8에서, 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA) 수지의 분해온도가 높을수록 주요피크에서 메탄올은 크기가 줄어들고 모노머인 메틸메타아크릴레이트(MMA)만 크게 잔류하는 것을 볼 수 있다.

열 분해기(Pyrolyzer) 장비는 가열 방식에 따라 승온 속도가 다르게 나타나며, 보통 수초에서 ~0.01초 내외로 지정 온도까지 도달이 가능하다. 승온속도에 따른 열분해 산물들의 영향이 그림 9에 나타나 있다.

승온 속도가 느릴수록 저온 열분해가 가능한 조

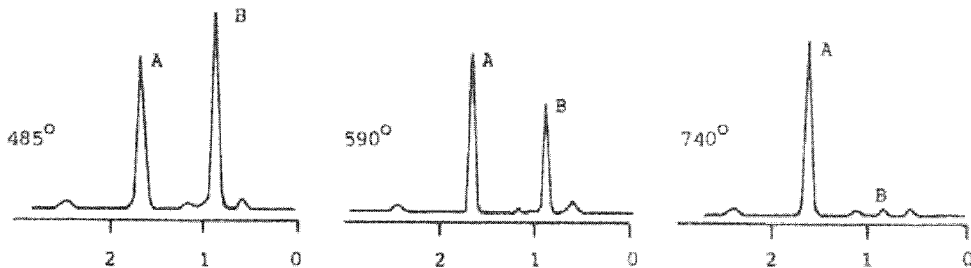


그림 8. PMMA 수지의 열분해 온도 효과: A-MMA, B-Methanol

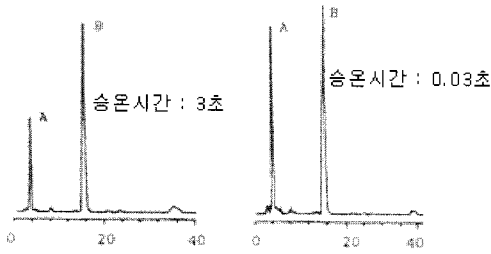


그림 9. Isoprene-styrene 수지의 열분해 승온속도 효과: A-이소프렌 (isoprene), B-스타이렌 (styrene)

성이 크게 나타나는 현상이 관찰된다.

분해 시료량을 많이 사용했을 때는 같은 실험 조건에서 적은 양의 시료를 사용할 때보다 상대적으로 승온 속도가 느려지게 되며 또한 부분적으로 내부 시료가 느낄 수 있는 분해온도가 낮을 수 있어 저온 열분해 효과와 느린 승온속도의 효과가 같이 나타나, 저온에서 열분해 가능한 조성이 크게 관찰되며 검출되는 조성이 많아지게 되어 그림 10에 나타나듯이, 복잡한 파이로그래프(pyrogram) 양상을 얻게 된다.

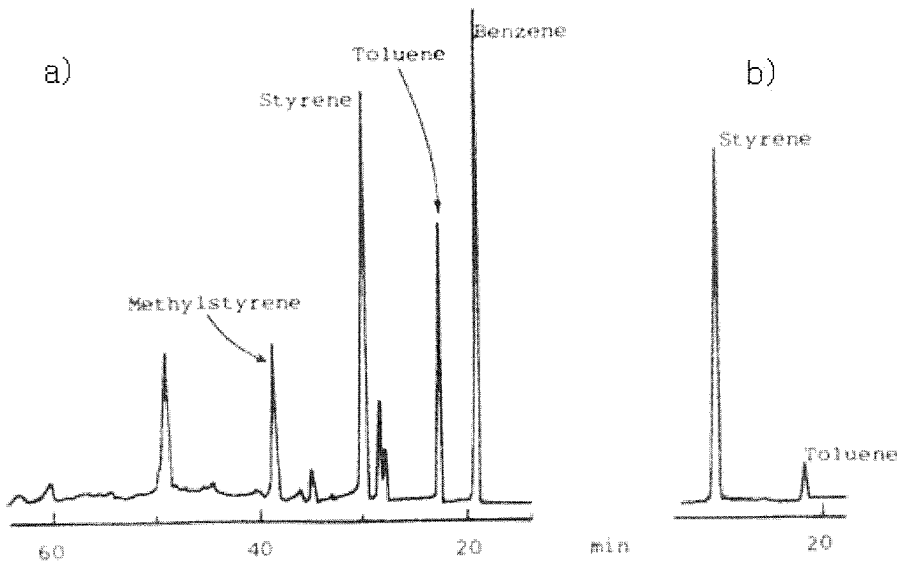


그림 10. Styrene-Divinyl benzene 수지의 열분해 시료량 효과: 시료량- a, 650ug, b, 100ug at 550C

3.3 열분해 작용(mechanism)

고분자재료를 일반적인 열분해 방법에 의하여 분해할 때 발생하는 주요 성분들은 모두 고분자 수지의 분해에서 발생하며 첨가제 성분의 분해물이나 휘발 성분을 검출하기 위해서는 고분자 수지의 분해물이 생성되는 작용을 이해하고 주요 고분자 분해물을 구분 할 필요가 있다.

고분자 수지들이 열분해 작용은 사슬의 구조와 가지의 형태에 따라 달라지며 주요 분해 작용으로, 단량체화, Elimination, Random Chain Cleavage 와 Rearrangement 반응들이 있다.

3.3.1 단량체 화(depolymerization)

고분자 사슬이 분해되며 모노머를 형성하는 단량체 화 반응이 일어나는 것으로 열분해 분석으로 고분자 수지의 조성 해석에 가장 간단하고 쉬운정보를 제공한다. 그림 11에서 PMMA의 열분해작용으로 MMA의 monomer 가 크게 발생하는 것으로 볼 수 있으며, 단량체화 반응이 주요 열분해 작용인 고분자 수지는 아크릴 수지, 폴리스타이렌, 폴리프로필렌, PTFE, 폴리부타디엔 등이 있다.

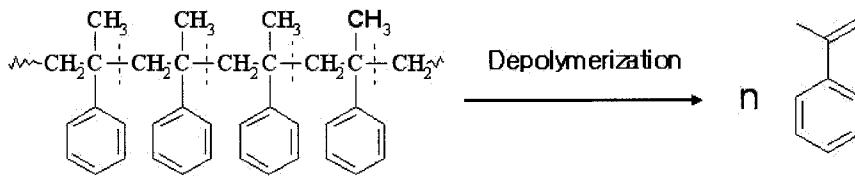
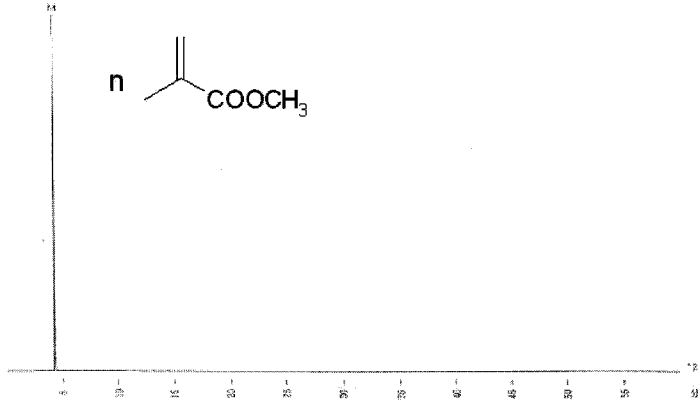
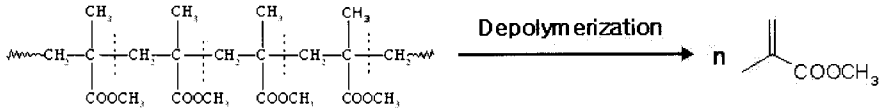


그림 11. 단량체화 열분해: PMMA, Poly(α -methyl styrene)

Poly(α -methyl styrene)의 경우 열분해할 때 단량체화 작용으로 α -methyl styrene이 주요 성분으로 검출된다.

3.3.2 Elimination

고분자 사슬이 열분해할 때 물이나 염화수소등 작은 분자를 부산물로 내놓으면서, 원래의 고분자 조성을 이루는 모노머의 일부분이 제거된 형태로 분해반응을 일으키는 열분해작용이다. 그림 12 a)의 폴리염화비닐의 예에서 나타나듯이 고분자 사슬에서 열분해 할 때 안정적인 염화수소가 먼저 분리 생성되고 불포화된 사슬이 분해하며 안정적인 방향족 벤젠 고리를 형성 한다. 그림 12 b)의 PVDC에서는 같은 형태의 elimination 분해 작용으로 염화벤젠 고리가 크게 검출된다. Elimination 반응이 주요 열분해 작용인 고분자 수지로는

PVC, PVF, PVA, PVAc, PVDF 등이 있다.

3.3.3 Random Chain Cleavage

고분자 주 사슬의 화학 결합 에너지가 유사하고 안정한 분자가 형성될 수 있는 분해 작용이 없을 때, 열에 의한 분해는 규칙없이 사슬을 잘라 단량체에서 저분자의 올리고머까지 많은 분해물을 생성한다. 그림 13에서 나타나듯이, 폴리에틸렌은 열분해로 랜덤하게 사슬이 잘라지며 작은 탄화수소와 말단이 이중 결합을 갖는 형태 그리고 α , ω -이중결합을 갖는 작은 분자의 올리고머들이 많이 검출된다. Random Chain Cleavage가 주요 열분해 작용이 되는 고분자 수지는 PE, PP, BD, Isoprene 등이 있다.

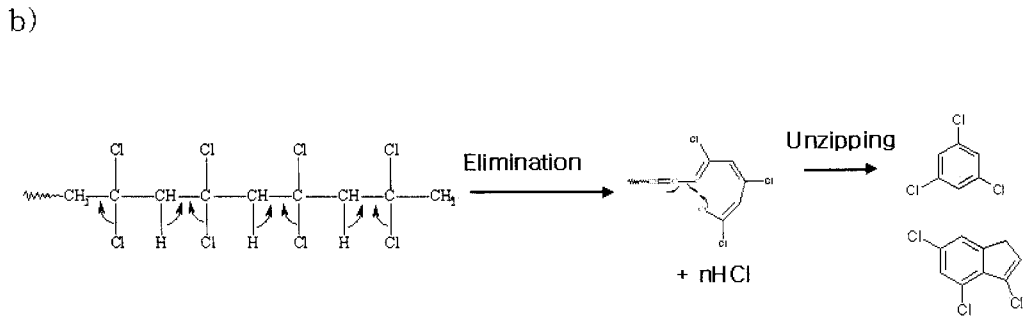
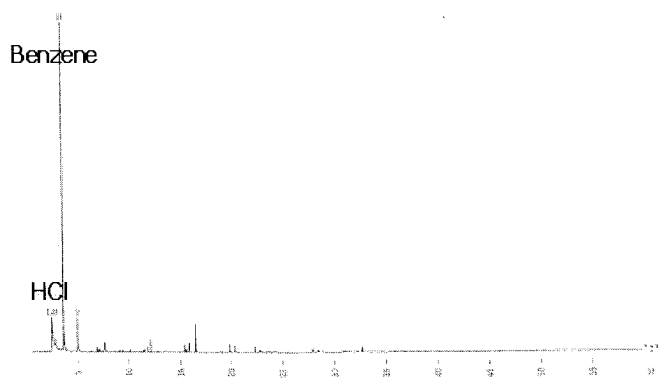
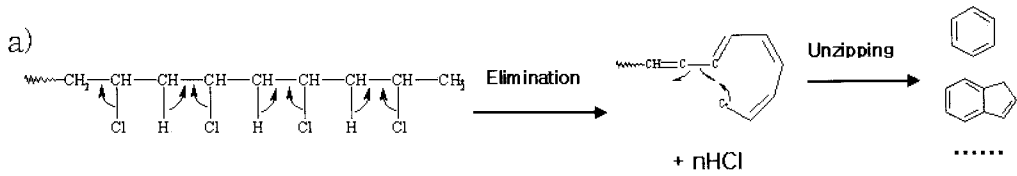


그림 12. Elimination 열분해: a) PVC, b) PVDC

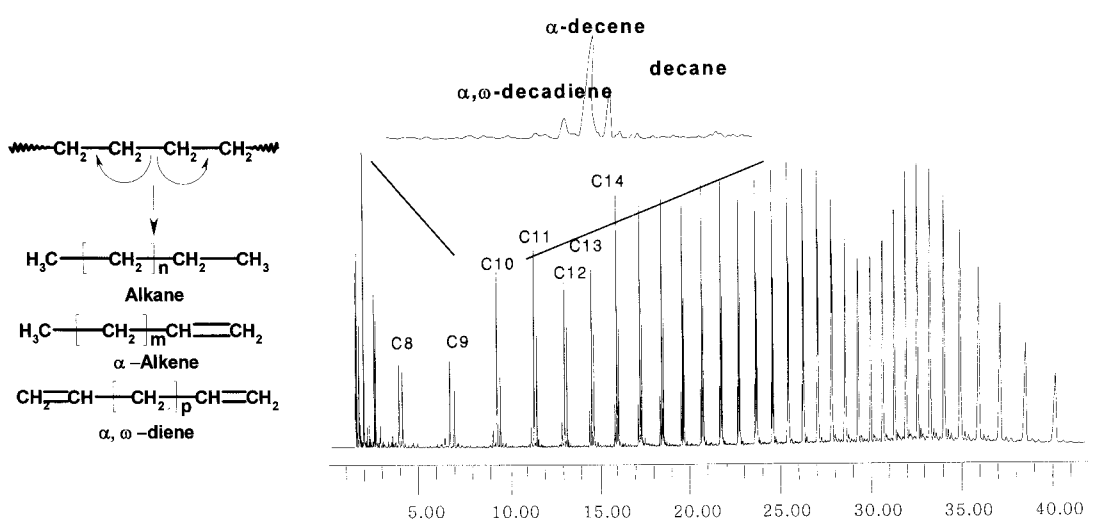


그림 13. Random Chain Cleavage 열분해: 폴리에틸렌

3.3.4 축중합 고분자(Condensation Polymer) 수지의 열분해

합성 반응이 물이나 염화 수소등 작은 부산물이 생성되면서 진행될 때 축합 반응이라 부르며, 연속적인 축합 반응이 동반 되어 중합된 고분자수지를 축중합 고분자라 한다. 나일론이나 폴리에스터, 에폭시, 폴리이미드 수지들은 탈수되며 중합이 이루어지는 대표적인 축중합 고분자이며 이러한 축중합 고분자의 열분해 작용은 앞에서 정리한 단량체화(depolymerization), elimination, random chain cleavage는 물론 rearrangement 반응이 부가되어 열분해 작용에 대한 이해 없이는 해석이 어려운 복잡한 분해물들을 생성한다. 그림 14 a)는 폴리에스터인 PET 수지의 열분해물의 분해 작용을 보여준다. 네 가지 열분해 작용이 모두 복합되어 분해

물을 생성하여 고분자 재료의 원 조성과는 많이 변형된 분해물들이 검출 된다. 그림 14 b) 는 축중합 고분자인 나일론-6의 분해 작용을 보여준다. 나일론-6 모노머가 자체 축합 반응으로 고리를 형성한 것과 같은 단량체를 보여준다. 폴리 아미드의 열분해반응은 단량체화가 주된 반응으로 축중합 고분자의 열분해 물로는 단순한 형태를 보인다.

그림 15에서 축중합수지인 PPO 수지는 열분해 작용이 depolymerization 반응과 random bond cleavage 가 복합되어 열 분해하여 모노머가 다소 변형된 모습으로 검출된다.

고분자 수지의 분해 작용에 대한 이해는 고분자 수지의 열분해 분석을 적용하고 해석하는데 직접적인 도움이 되며 열분해 산물의 발생 형태는 고분자 수지의 확인을 위한 지문인식으로의 활용뿐

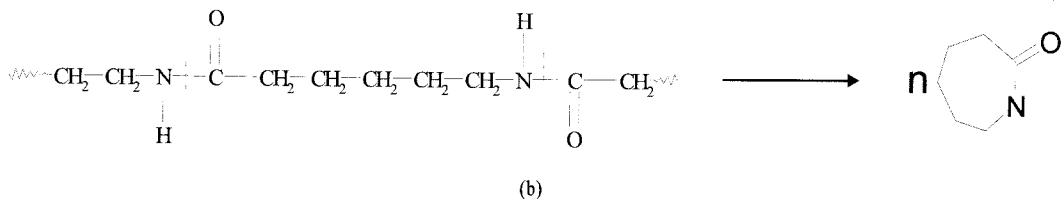
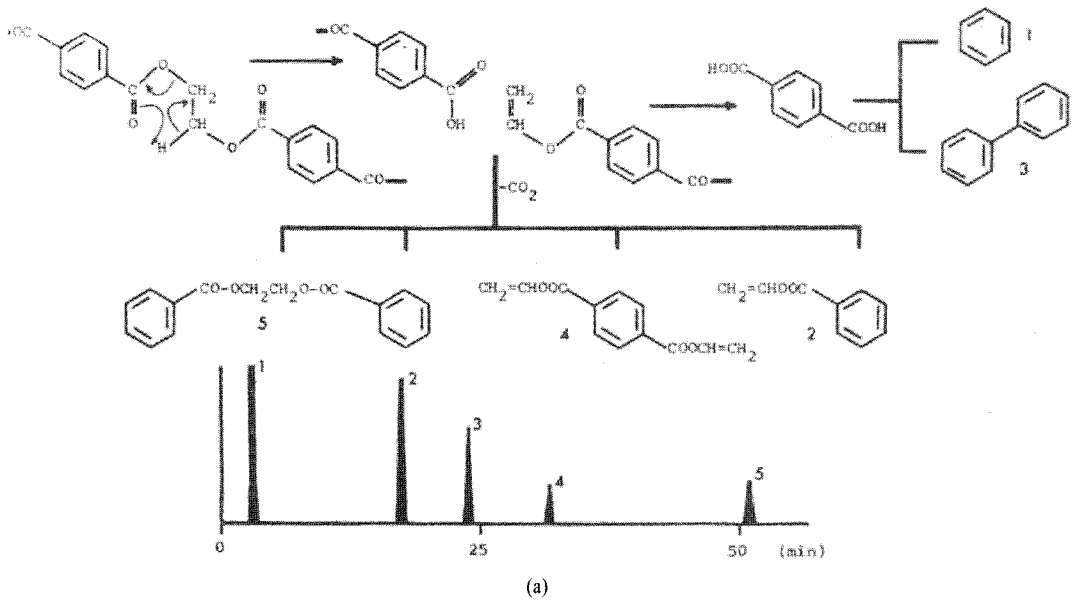


그림 14. 축중합 고분자의 열분해: a) PET 수지, b) Nylon-6

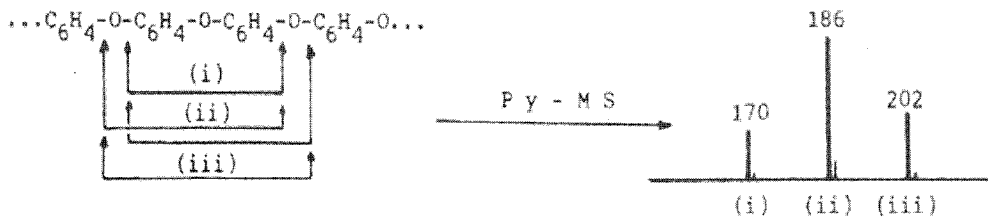


그림 15. 축중합 고분자의 열분해: PPO --> depolymerization + random bond cleavage

만이 아니라 고분자 사슬의 미세구조와 말단 부위의 구조를 해석하는데 유용하다. 첨가제 분석을 위해 단순한 열분해 분석을 적용하여도 앞의 그림 4에서 보였듯이 승온 중에 휘발되는 첨가제 성분이나 고온에서 일부 분해된 첨가제 조각들이 많은 경우에 검출되고 고분자 수지의 열분해 작용을 기초로 하여 고분자 분해물과 구분이 가능하다. 하지만, 고분자 재료의 수지 종류나 조성에 따라 열분해 산물들이 너무 많거나 커서 미량의 첨가제 성분을 검출 하거나 구분하기 어려울 수도 있다. 따라서 보다 일반적으로 적용 가능한 열분해를 이용한 적합한 분석 방법이나 분석조건 설정이 바람직하며 앞에서 언급하였듯이 고분자 재료의 일반적 분석법인 조성별 용해도 차이를 이용한 용매 추출과 유사한 형태로 열적 특성 차이를 이용하여 특정 온도 영역에서 열에 의하여 추출하는 방식의 분석법을 적용하는 것이 바람직하다.

4. 열분해 분석기기 및 장치

첨가제의 열분해 분석을 적용하기 위한 분석기기 장비는 열분해기(Pyrolyser), 가스 크로마토그

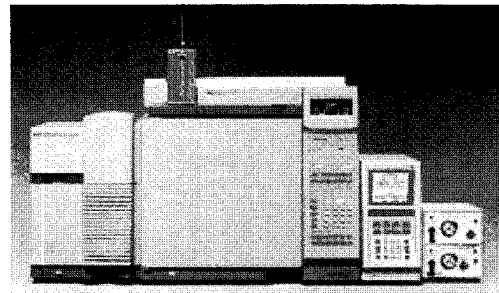


그림 16. Pyrolyzer-GC-MSD 예: (Frontier Lab Py2020)

래피, 질량분석기로 구성이 되며 일반적인 장비 구성과 실험적용에 대하여 소개한다. 외부 장비와의 연결과 기기 구성에 따라 다양한 실험이 고안되고 사용된다.

열분해 분석에 적용될 수 있는 다양한 실험설계의 변수들을 표 1에서 확인 할 수 있다.

4.1 열분해기(Pyrolyser)

열분해기는 크게 3가지 종류로 분류되며, Filament 형, Curie-point 형과 micro-furnace 형이 사용된다. 열분해기에서 분해되어 생성된 가스는 가스

표 1. 열분해분석 설계변수

열분해기(Pyrolyser)	Filament, Curie-point, micro-furnaces
가열 방법	펄스(Flash), 스텝(programmed)
분위기	중성 가스, 공기
GC 구성	Column(Packed, Capillary), 검출기(FID, TCD, FPD, NPD..)
질량분석기	Quadrupol, ToF, FT-ICR
이온화법	EI, CI, APCI, FAB ...
유도체화	(열분해 & methylation)

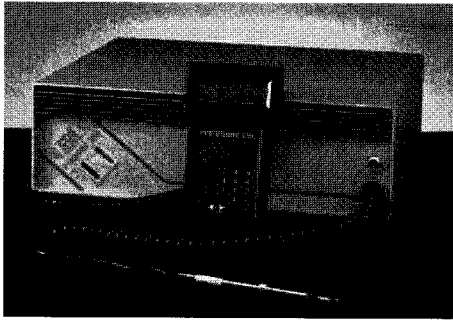


그림 17. Filament Pyrolyser 예: (CDS Pyroprobe 2000)

크로마토그래피와 질량분석기로 직접 연결되어 사용된다.

4.1.1 Filament 열분해기

석영관 속에 시료를 넣고 리본이나 코일 형태의 저항 열선으로 이루어진 Filament속에서 고온으로 가열하여 열분해를 일으키는 장비로 열분해기 중에서 가장 단순하다. 저가의 작고 단순한 장비로 다른 열분해기에 비해 많은 양의 시료를 처리할 수 있고 계속하여 가열할 수 있지만, 일반적으로 승온 속도가 늦고 온도 조절 능력이 떨어진다.

4.1.2 Curie-point 열분해기

강자성(Ferromagnetic)을 띠는 합금이 고주파의 RF 신호에 감응하여(inductively coupled) 상자기성(Paramagnetic)으로 변하기까지 급격히 온도가 상승하는 현상을 이용한 것으로 합금의 조성에 따라 상자기성으로 변하는 온도(Curie-Point)가 정확하게 조절 가능하다. 강자성의 합금으로 만든 포일(Ferromagnetic Alloy pyrofoil)에 시료를 넣고 고주파의 유도 전류를 흘려 가열한다. 적용하려는 열분해 온도별로 합금의 조성을 변화한 포일을 준비하며 일반적인 열분해기 중에서 가장 짧은 승온 특성을 가지고 합금 조성에 따라 정확한 온도로 가열되거나 적용 할 수 있는 시료 량은 보통 100 ug 이하로 소량이다. 열분해기의 pyrofoil로 사용되는 일반적인 강자성 합금의 조성별 Curie-point 온도가 표 2에 나타나 있다.

표 2. 강자성 물질의 조성별 Curie-point 온도

합금 조성	Curie-Point 온도
Ni (100 %)	358
Fe(48) + Ni(51) + Cr (1)	440
Fe(49) + Ni(51)	510
Fe(40) + Ni(60)	590
Fe(30) + Ni(70)	610
Ni(67) + Co(33)	660
Fe (100)	770
Ni(40) + Co(60)	900
Fe(50) + Co(50)	980

4.1.3 Micro-furnace 열 분해기

열분해 온도로 미리 가열된 micro-furnace에 시료가 담긴 작은 용기를 떨어뜨려 열분해하는 방식으로 승온 속도가 빠르고 온도변화를 프로그램 하여 조절할 수 있다. 온도 조절이 자유롭고 장비의 수정이나 외부 장비와 연결이 손쉬운 형태를 가진 열분석 기기이다. 열분해기로서의 역할 외에도 휘발 가스분석(Evolved Gas Analysis)과 열 탈착(thermal desorption) 분석에 적용가능하며 온도 영역을 지정하여 발생하는 가스를 저온 트랩(cryo-trapping)으로 연결하여 열적 특성에 따라 조성별 열 추출이 가능한 장비이다. 첨가제분석을 위한 열분해 장비로는 가장 유용한 방식이라고 할 수 있다.

그림 18에 보이는 Frontier Lab의 micro-furnace 형의 열분해기는 온도 조절이 가능하며 시료를 furnace 내부에 내리고 올릴 수 있어 furnace의 특정 온도 영역에서 시료를 넣었다 빼낼 수 있도록 설계되었다., 가스 크로마토그래피의 칼럼의 초기 도입부에서 액체 질소를 이용하여 저온 트랩(cryo-trap)이 가능하며, Py-GC-MS 외에도 EGA(or TG-MS), 열 추출(thermal extraction)등 다양한 열분해 분석 적용이 가능하다.

4.2 가스 크로마토그래피

크로마토그래피는 혼합된 성분들이 이동상과 고정상 사이의 두가지 상(Phase)을 지나면서 흡착이나 분배 등의 평형 상태의 차이를 반복하여 단

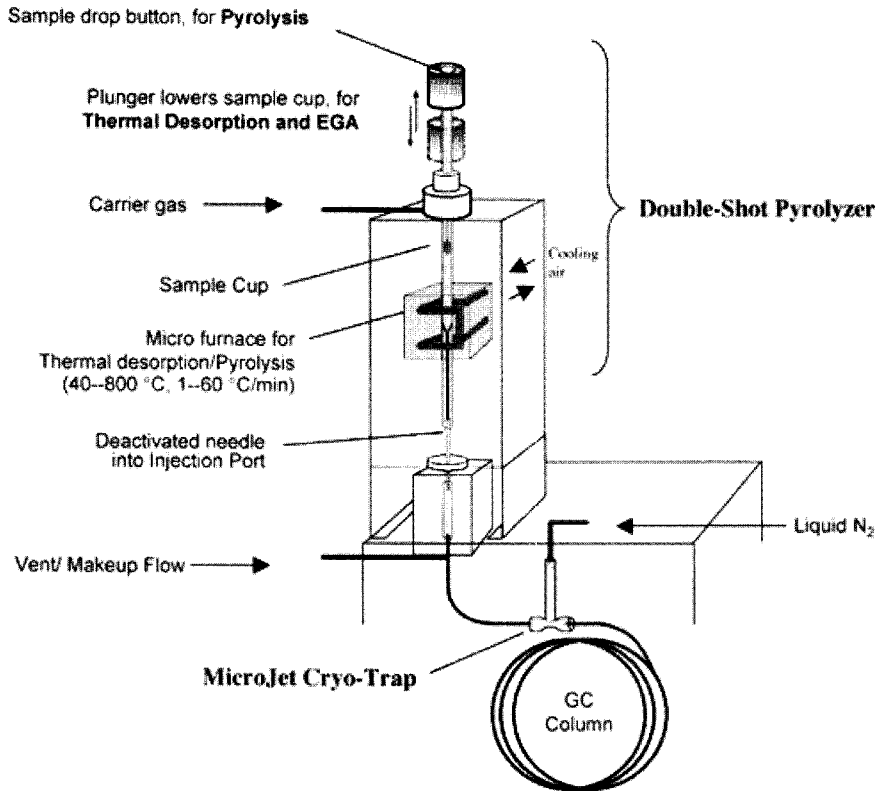


그림 18. Micro-furnace 열분해기: Frontier Lab PY2020D 구조

일 성분으로 분리가 이루어지는 것을 말한다. 크로마토그래피는 실험 상태와 환경에 따라 다양하게 분류된다. 이동상의 종류에 따라 가스 크로마토그래피(GC), 초임계 크로마토그래피(supercritical fluid chromatography), 액체 크로마토그래피(LC)로 분류되며, 평형과정에 따라 흡착, 분배, 이온교환으로 분류가 가능하고 칼럼의 형태에 따라 Packed Column chromatography, 모세관 크로마토그래피(Capillary chromatography)로 분류된다. 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, 이하 GC)는 주어진 온도에서 이동상이 가스이며 가스 상태에 있는 혼합 성분을 분리 하는 것을 뜻한다. GC를 적용하기 위해서는 시료가 휘발성이 있어야 하며 일반적으로 고온에서 분리실험이 진행되므로 열적 안정성이 요구된다. GC와 연결된 검출기의 감도가 뛰어나 고감도의 미량 검출이 가능하지만 시료회수는 거의 불가능하다. GC의 구성은, 이동

상에서 칼럼을 거쳐 검출기에 이르게 되며, 특징으로는 고감도의 정량성이 뛰어난 분석을 고해상도로 단시간 내에 완료 할 수 있으며 주변 분석기기와의 연결도 용이하다.

이동상 가스 (Carrier Gas)는 He, N₂, Ar과 같이 중성 가스를 사용하여 검출기 특성에 적합한 가스를 고르고, 99.999%이상의 고순도 가스가 사용된다. GC의 실험온도를 조절하기 위한 오븐은 분석 조건에 맞는 온도를 정확하고 일정하게 조절하고 오븐 내부 전체에서 균일하게 온도가 유지된다.

열분해분석에 사용되는 GC의 대부분은 Capillary Column을 사용하므로 Capillary GC에 중점을 두어 설명하며 Packed GC와 그에 따른 Inlet 그리고 Column에 관한 내용은 별도의 자료를 찾아보기로 한다. Capillary GC를 위해 개발된 Split mode의 Inlet는 시료가 고온의 주입구에서 일부만이 Column에 전달되고 나머지는 벤트(vent)되어 제거

된다. 거의 모든 시료에 적용 가능하며 용매의 제한이 없고 피크 형태가 우수하여 범용의 실험 적용에 탁월한 성능을 보인다. 열분해 분석에 적용하는 거의 모든 분석이 그림 19에 나타나는 Split mode로 진행된다.

혼합물을 분리하기 위한 칼럼의 선정은 온도 프로그램과 더불어 GC 분석에서 가장 중요하다. 열분해 분석에 적용할 수 있는 일반적인 칼럼의 선정 방법을 요약하면,

- a) 고정상에 대한 정보가 없을 때, DB-1 또는 DB-5 선택
- b) more inert, higher temperature limit
- c) 적절한 분해능과 분석시간이 제공되면서 극성이 낮은 고정상 선택
- d) 분석 대상과 유사한 극성을 지닌 고정상 선택
- e) 고정상이 검출기에 민감한 것은 가능한 피할 것
- f) 일반적 선택: DB-1 또는 DB-5, DB-1701, DB-17, DB-WAX

검출기는 적은 노이즈를 보이고 고감도의 검출이 가능하며 넓은 영역에서 직선성을 갖추고 있어야 하며 모든 화합물에 반응을 하는 검출기가 바람직하다. 열분해 분석에 적용 되는 검출기는 FID (Flame ionization detector), TCD (Thermal conductivity detector)와 MSD(질량 분석기)를 들 수 있다. FID 검출기는 수소와 공기를 혼합하여 형성된 불꽃에서 시료를 연소하여 발생하는 이온들에

표 3. 가스 종류별 상대적 열전도도

화합물	상대적인 열전도도
CCl ₄	0.44
Benzene	0.88
Hexane	1.00
Argon	1.04
N ₂	1.10
He	8.32
H ₂	10.68

의한 전류의 흐름을 감지하는 것으로, GC 분석 적용 시 가장 광범위 하게 사용된다. TCD 검출기는 이동상 기체의 열전도도와 시료의 열전도도 차이를 감지하며 FID 검출기에서 연소가 되지 않는 물이나 이산화탄소등을 검출 할 때 유용하다. TCD 검출기가 켜 있는 상태에서 이동상 가스의 공급이 중단되면 필라멘트가 영구히 손상되며, 시료에 산과 염기 성분이 많은 경우에 필라멘트 손상이 크다.

고분자 재료를 열분해하여 발생하는 분해가스들을 가스 크로마토그래피로 분리하고 질량 분석기에 연결하여 가스들의 성분 구조를 확인하는 분석이 일반적으로 진행되지만, 가스 크로마토그래피 만으로도 표준 가스조성과 비교하여 제한된 범위에서 분석 적용이 가능하다. 특히 분해성분 중에서 관심 있는 성분 수가 제한되고 표준 품을 구할 수 있다면 크로마토그램의 머무름 시간과 피크 크

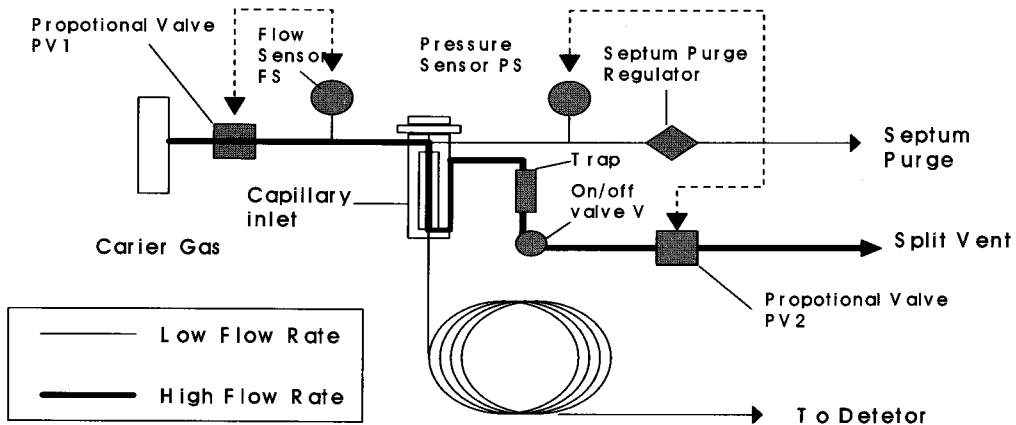


그림 19. Split mode 도식도

기를 비교하여 정성 정량이 가능하다. 일반적으로는 질량분석기를 연결하여 미지의 조성을 분석하는 형태로 진행된다.

4.3 질량분석기(MSD)

질량 분석기는 미지 성분의 정성과 정량이 동시에 가능한 강력한 분석도구로 유기물의 구조적인 정보를 구하는데 필수적인 장비라 할 수 있다. 가스 크로마토그래피와의 연결은 복잡한 조성의 혼합시료를 고 분해능으로 분리할 수 있고 분리된 조성의 구조 확인이 동시에 진행된다는 점에서 이상적인 분석기기의 결합이라 말할 수 있다. 가스 크로마토그래피에서 분리된 성분은 주로 Capillary Direct Inlet(CDI) 형태로 질량분석기의 Ion Source로 직접 연결되는 간단한 구조로 이루어져 있고, 모든 가스 성분의 도입이 가능하고 감도가 뛰어나다. 하지만, CDI 연결은 오염 가능성이 높으며 칼럼을 교체 할 때 고진공 상태가 깨져 질량 분석기가 멈춰서는 부정적인 면이 있다. 가스 크로마토그래피를 이용한 고 분해능의 분리는 GC 칼럼의 교체가 상시 필요하지만, 질량분석기에서 질량에 따른 선별적인 구분이 가능하여 추가적인 분해능을 제공한다. 그러한 이유로 GC에서의 분리가 이상적이지 않더라도 데이터의 해석이나 이용에 큰 문제가 되지 않아, Capillary Direct Inlet(CDI)의 단점에도 불구하고 많이 채용된다.

질량 분석은 전하를 가진 이온들을 질량에 따라 선택적으로 걸러낼 수 있는 여러 종류의 분석기가 이용된다. 질량분석을 위해 시료를 이온화 하여야 하며 열분해 분석에 적용되는 질량분석기의 가장 흔하고 일반적인 방식은 전자 이온화(Electron Ionization, EI)와 사중극자(Quadrupol)를 이용한 방식이다. 전자이온화(EI) 과정은 고에너지의 전자를 시료와 충돌하여 고에너지의 분자로 만들고 분해하는 시료 조각들의 이온들을 사중극자 방식으로 걸러내어 질량별로 이온 수를 헤아려 검출한다. 사중극자 방식의 Mass Filter 는 네 개의 전도체에 직류와 교류의 주파수를 변화 시키며 선택된 질량을 갖는 이온만 통과 시킨다. 검출기에서 이온들의 검출은 전자 증폭기(electron multiplier)를

이용하며, 전자 증폭기는 검출되는 전하의 수백만 배의 전자를 추가 방출하는 증폭기로 고감도의 검출이 가능하다. 질량분석 결과는 질량 스펙트럼에 나타나는 분해 조각들의 질량 값으로부터 직접 해석을 시도하기도 하며, 통상 라이브러리를 비교 검색하는 방식으로 해석이 먼저 진행되고 유사한 질량 조각 패턴(Mass fragment pattern)을 갖는 구조를 비교 재확인 하는 형태로 해석한다.

5. 열분해 분석 결과의 해석

열분해 분석을 첨가제의 고장분석에 적용할 때 기대 할 수 있는 큰 이점은 분석이 단순화되어 분석시간이 단축되고, 필요한 분석 시료 양이 일반적인 용매 추출에 의한 분석방법에 비해 훨씬 적 으면서도 다양한 실험 적용이 가능하다는 것을 들 수 있다. 용매 추출을 위해 수 그램 이상의 시료가 필요한 반면, 열분해 분석은 수 밀리그램 이하로도 충분히 실험이 가능하다. 또한 일반적인 고분자 재료의 분석법을 습득하고 첨가제 분석에 활용하기 위해 분석 장비와 시료들에 대한 폭넓은 경험과 지식이 요구되지만, 열분해 분석방법을 이용한 첨가제의 고장분석은 최소한의 기기와 분석법을 익히는 정도로 다양하게 적용이 가능하다. 물론, 고장분석의 기술영역이 기본적으로 넓은 경험과 지식을 요구하므로 열분해 분석만으로 충분하다 할 수는 없지만 투입되는 자원대비 효율성은 단연 뛰어나다고 말할 수 있다. 산업체에서의 실제 적용은 열분해 분석을 이용하여 분석을 단순화하고 꼭 필요한 경우에 한해 일반적인 습식 분석을 추가 하는 방식으로 효율성을 높일 수 있다.

원칙적으로 열분해 분석은 열에 의해 분해되는 조각난 성분들만을 분석 하는 것이 아니라 분해 없이 휘발되는 성분의 분석도 동시에 가능하다. 특히 첨가제 분석을 위한 열분해 분석의 적용은 분해되지 않고 휘발하는(thermal desorption)성분의 분석이 주요 관심 대상이 된다. 첨가제 분석에 적용된 열분해 분석을 문헌에서 살펴보면 다양한 첨가제 분석에 적용된 예를 많이 찾아볼 수 있으며, 주요 첨가제로 HALS 안정제나 가스제, 충전

제, 안료, 가교제, 커플링제, 황 화합물, 바인더 등의 첨가제 분석을 위한 열분해 분석 사례를 볼 수 있다.^{5,6,7,8}

이러한 첨가제 분석에서는 고분자 재료를 직접 열분해 분석에 적용 하고 또한, 간단한 용매 추출 후에 추출물을 열분해하여 분석이 진행된 예가 소개되기도 하였다. 열적으로 불안정한 미량의 첨가제 분석을 위해 방해가 되는 주요 성분들을 일차로 용매 추출하여 분리한 뒤에 열분해 분석을 진행 하였으며 폴리프로필렌의 안정제 분석에 적용되어 질소와 인을 함유 화합물 검출에 적용된 예가 소개되었다.^{9,10} 열적으로 불안정한 첨가제들이 고온에서 분해된 조각성분들을 검출하기위해 방해가 될 수 있는 조성들을 제거 하여 분석한 예이다. 용매 추출을 통해 첨가제를 분리 한 뒤에도 일반적인 분석법을 적용하는 것에 비하여 열분해 분석이 효율성이 높다는 것을 보여준다.

합성고무에서 페놀계 안정제나 가소제 등의 검출은 고분자 재료의 정성분석과 동시에 진행 가능하며 여러 가지 혼합 고무의 정량적 분석이 보고된 바 있다.^{11,12} 열분해 분석으로 첨가제를 분석할 때 조성에 대한 정보가 준비 된다면, 열분해기와 가스 크로마토그래피와의 결합만으로 분석이 가능한 경우가 많다. 미지 시료의 분석을 위해서는 적외선 분광기나 질량분석기 등의 추가 분석기가 필요하다. 경화된 에폭시 수지의 분석을 위해 가스 크로마토그래피와 질량분석기를 연결한(PyGC-MS) 열분해 분석에서 에폭시 수지의 조성 과 미량 첨가된 커플링제의 분해 조각을 검출한 예가 소개 되었으며,¹³ 브롬계의 고분자 난연제를 분석한 예도 보고되었다.¹⁴

열분해 가스크로마토그래피(PyGC)를 이용하여 첨가제의 정량 분석을 시도한 사례도 많이 보고되었으며 고분자 재료의 전처리 없이 약 10%의 표준편차 범위에서 정량 분석이 가능한 예가 많다.^{5,15,16}

PyGC-MS 를 이용한 열분해 분석은 다양한 목적으로 여러 가지 실험 설계가 가능하며, 고분자 수지의 확인, 첨가제 처방 확인, 고분자 재료의 품

질관리, 고장분석, 이물분석, 첨가제 및 수지의 열화 등의 연구에 적용 가능하다. 100 ug 정도의 미량 시료만으로도 조성확인을 위한 실험이 가능하며 미량의 이물 분석에 특히 유용하며 때로는 제한된 시료량 때문에 적용 가능한 유일한 분석법이 되기도 한다. 합성고무에 처방된 첨가제분석을 위해 PyGC-MS 분석을 적용한 예도 보고가 많으며 미량 분석이 가능하여 고장분석을 위한 이상적인 분석법으로 채택 가능하며 합성고무의 파열된 부분의 원인 분석에 적용된 예도 보고되었다.^{17,18,19} 열분해 분석 적용에서 분해 조성이 유기산 그룹을 가지고 있어 극성이 너무 크다면 가스 크로마토그래피 칼럼을 통과 하지 못하는 경우가 있으며, 열분해와 동시에 메틸레이션 반응이 진행되도록 tetramethyl ammonium hydroxide(TMAH)를 첨가하여 추가 반응을 유도하고(simultaneous pyrolysis methylation) 열분해 분석이 진행되며 펄프나 종이의 이물 분석에 적용된 예가 보고되었다.^{20,21}

열분해 분석을 위해 PyGC-MS를 적용한 분석의 특징을 정리하면,

- a) 최소의 시료 전처리 시간(추출이나 용해 등 불필요)
 - b) 휘발성 조성은 직접 분석, 비휘발성은 열분해 된 성분을 분석
 - c) 미량분석 가능 (100ug 이하)
 - d) 혼합재료의 분리분석 가능
 - e) 분석 시간 단축 (1시간 이내)
 - f) 자동화 가능 (Auto-sampling)
 - g) 다양한 실험 적용 가능
 - h) 라이브러리를 이용한 손쉬운 데이터 해석
- 등 다양한 조건에서 실험 적용이 가능하며 특히 열분해 조건을 변화하여 다양한 실험계획이 가능하며 고장분석을 위해 필수적인 분석도구로 활용할 수 있다.

참 고 문 헌

1. C.G. Williams, J. Chem. Soc., IS (1862) 110-125.
2. A.T. James and A.J.P. Martin, *Analyst*, **77**, 915-932 (1952).

3. W.H.T. Davison, S. Slaney, and A.L. Wragg, *Chem. Ind.*, (1954) 1356.
4. R. Dandeneau and H.E. Zerenner, *J. High Res. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, **2**, 351-356 (1979).
5. P. Perlstein, P. Orme, *J. Chromatogr.* **325**, 87 (1985).
6. W. Freitag, *Z. Anal. Chem.* **316**, 495 (1983).
7. J.W. Sinclair, L. Schall, N.T. Crabb, *J. Chromatogr. Sci.* **17**, 492 (1980).
8. J.W. Sinclair, L. Schall, N.T. Crabb, *J. Chromatogr. Sci.* **18**, 30 (1980).
9. M.A. Roberson, G. Patonay, *J. Chromatogr.* **505**, 375 (1990).
10. S.J. Shu, M.H. Chou, *Proceedings Intl. Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Nagoya (1994) paper p.7.*
11. K.V. Alexeeva, L.S. Solomatina, *J. Chromatogr.* **364**, 105 (1986).
12. S. Hirayanagi, K. Kimura, M. Sato, K. Harata, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **55(5)**, 302 (1982).
13. U. Fuchslueger, H.-J. Grether, M. Grasserbauer, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349**, 283 (1994).
14. F.C.-Y. Wang, *Anal. Chem.* **71**, 2037 (1999).
15. R. Milina, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **3**, 179 (1981).
16. M. Hida, S. Okuyama, T. Mitsui, Y. Minami, Y. Fujimura, *Chromatographia*, **35**, 643 (1993).
17. S. Takahashi, S. Onishi, *Shimadzu Hyoron*, **45(1:2)**, 15 (1988).
18. M. Geissler, *Kunststoffe* **87(2)**, 194 (1997).
19. S. Affolter, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **50(3)**, 216 (1997).
20. H.-L. Hardell, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **27**, 73 (1993).
21. D. Hinzmann and M. Geissler, *Shimadzu Application Note GC-MS 46* (1999).

한국화학연구원 신뢰성평가센터의 허락을 득하여, 화학소재 고장분석 요소기술 1에 수록된 논문을 부분 발췌하여 수록하였습니다.