

열중량분석법(TGA)을 이용한 고무 소재의 분석 기법

세종대학교 화학과 최성신

목 차

- | | |
|-------------|---------|
| 1. 서론 | 4. 분석 예 |
| 2. TGA의 원리 | 5. 참고문헌 |
| 3. 분석 조건 조절 | |

1. 서론

온도는 물질의 물리적 상태나 화학적 상태를 변화시키는 중요한 요소이다. 고체 상태의 물인 얼음에 열을 가하면 특정 온도 이상에서 녹기 시작한다. 고체 상의 물질이 녹아 액체상으로 변하는 온도를 녹는점이라 한다. 액체 상태의 물질에 열을 가하여 온도를 올리면 특정 온도에서 증기압이 외부 압력과 동일하게 되면서 본격적으로 기화되어 기체 상태로 되는데 이를 끓는점이라 한다. 어떤 물질의 녹는점과 끓는점은 그 물질의 특성이다. 고분자 물질을 예로 들어 보자. 폴리에틸렌(polyethylene, PE)이나 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), PET)와 같은 고분자 물질에 열을 가하면 어느 온도 이상에서 부드러워져서 그 형상을 변화시킬 수 있고, 온도를 더 올리면 분해된다.

열분석법(thermal analysis)은 조절된 온도 프로그램으로 가열(혹은 냉각)하면서 어떤 물질과 또는 그 물질의 반응생성물의 물리적 혹은 화학적 성질을 온도 함수로 측정하는 분석 방법이다. 열분석법에서 온도 프로그램은 시료를 특정 온도로 일정하게 유지시키거나 일정한 속도로 가열 혹은 냉각시키는 하나 이상의 온도 구간으로 구성된다. 온도 외에 시간, 진동수(frequency), 하중(load) 등의 함수로써 소재의 물리적 혹은 화학적 특성과 기계적 물성을 측정한다. 열분석법은 측정하는 특성과 온도 프로그램 방식에 따라 그 종류가 구별되며, 현재 10가지 이상의 방법이 알려져 있다. 열분석법은 고무를 포함한 고분자 중합체와 고무 복합체를 포함한 고분자 복합체, 약품, 점토, 광물, 금속, 합금 등의 연구와 품질 관리에 널리 이용되고 있다.

본 총설에서는 조절된 조건 하에서 온도를 상승시키면서 시료의 무게를 시간 또는 온도의 함수로 연속적으로 측정하는 열중량분석법(thermogravimetric analysis, TGA)의 원리와 고무 소재 분석의 응용에 대해 소개한다. TGA를 이용하면, 열분해 거동의 차이로 고무의 종류를 구별할 수 있으며 일부 고무 중 미세구조를 분석할 수도 있다. 고무 복합체의 구성 성분(유기물, 고무, 카본블랙, 무기물 함량) 분석에 매우 유용하게 사용하고 있는 분석 방법이 TGA이다.

2. TGA의 원리

TGA의 원리는 매우 간단하다. 시료를 용기에 넣고 무게를 측정한 후 온도를 상승시키면서 무게 감소를 측정하면 된다. 무게 감소가 나타나는 현상은 크게 3가지로 설명할 수 있다. 첫 번째, 저분자량 유기물의 경우에는 온도를 상승시키면 기화되어 사라지면서 무게가 감소한다. 두 번째, 유기 고분자 물질의 경우 산소가 없는 조건에서는 고분자 물질이 열분해되어 무게 감소가 나타난다. 세 번째는 산소가 있는 조건에서 유기물이 연소



최 성 신

1986. 서울대학교 화학교육과(학사)
 1992. 한국과학기술원(박사)
 1992 - 1993. 한국표준과학연구원
 (박사후연구원)
 1993 - 2001. 금호산업(주)(수석연구원)
 2002 - 2003. 충남대학교(연구교수)
 2003 ~ 세종대학교(교수)

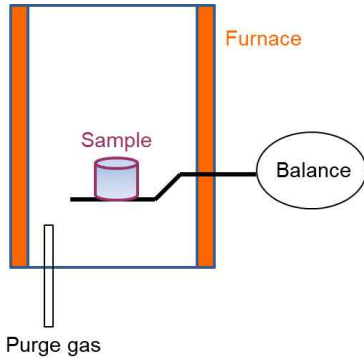


그림 1. 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA) 개념도.



그림 2. TGA용 시료 용기. 위 사진은 시료 용기를 저울에 걸어서 사용하는 것이고, 아래 사진은 시료 용기를 저울판에 위에 올려 사용하는 것이다.

출처 : TA instruments 사와 Mettler Toledo 사.

되거나 흑연이나 카본블랙과 같은 원소 탄소가 연소되어 무게 감소가 나타나는 것이다.

TGA 분석 기기의 구성은 비교적 간단하다(그림 1). 시료 용기, 분석 저울(balance), 전기로(furnace), 기체(purge gas) 주입 장치, 데이터 처리장치 등으로 구성되어 있다. 분석 저울은 1 mg 이상 100 g까지 다양하나 보통 5 - 20 mg의 것을 주로 사용한다. 전기로는 실온에서 1500°C 혹은 그 이상의 온도도 가능하며, 최대 가열 속도는 200 °C/min 정도이며, 매우 정교한 온도 조절 장치로 이루어져 있다. 기체 주입은 보통 비활성 기체(질소, 아르곤)를 사용하나, 산화(혹은 연소)를 시킬 때는 공기나 산소를 주입하며, 다른 종류의 기체를 주입하여 환경

기류를 바꿀 수 있다. TGA용 시료 용기는 알루미늄, 알루미늄, 혹은 백금으로 제조된 것을 사용한다. TGA의 무게 측정 방식에 따라 TGA용 시료 용기에 고리가 있는 것이 있고 그렇지 않은 것이 있다(그림 2). 고리가 연결된 시료 용기는 시료 용기를 저울에 매달아 사용하는 것이고, 고리가 없는 것은 저울과 연결된 판 위에 시료 용기를 올려 놓고 사용하는 것이다. 분석 시료 성분이 승온 과정에서 튀거나 넘칠 염려가 있는 경우에는 시료의 손실을 막기 위해 시료 용기에 뚜껑을 덮어 사용한다. 단, 밀봉되지 않게 가장자리에 홈을 만들거나 뚜껑 위에 홈을 만들어 기화된 성분들이 배출될 수 있도록 해야 한다.

TGA 분석 결과 얻은 데이터는 일반적으로 그림 3과 같이 가로축(x-축)은 온도(혹은 시간)로 세로축(y-축)은 시료 무게 백분율(%)로 감소분을 표기하며, 이를 열분석도(thermogram) 혹은 열분해곡선(thermal decomposition curve)이라 한다. TGA 곡선으로 무게 감소 거동이 잘 해석되지 않는 경우에는 TGA 곡선을 미분한 DTG(derivative TG) 곡선을 사용하면 무게 감소 구간

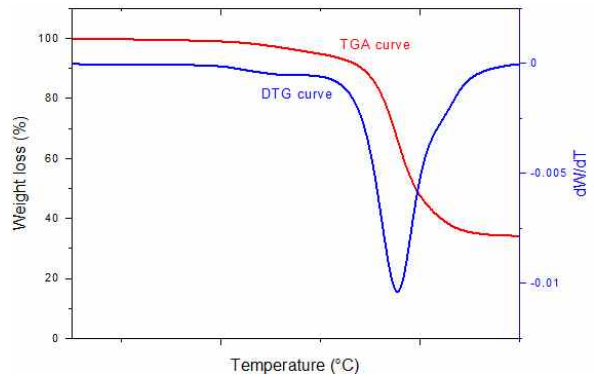


그림 3. TGA 열분석도의 예.

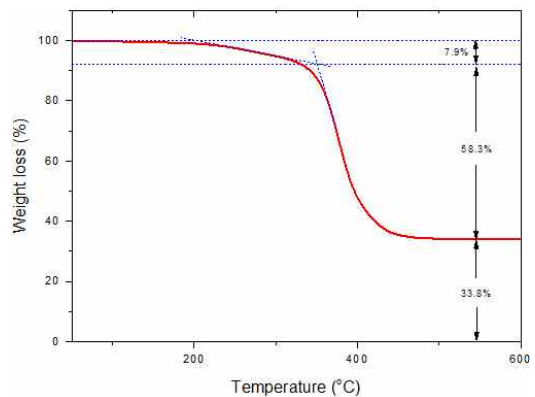


그림 4. 고무 배합물의 TGA 열분석도의 해석.

을 보다 정확히 확인할 수 있다.

그림 4은 고무 배합물을 질소 분위기 조건에서 TGA 분석을 실시하여 얻은 열분석도로 350°C 이후의 무게 감소분은 고무의 열분해에 의한 것으로 해석할 수 있다. 그리고 고무의 열분해 이전의 무게 감소는 유기물의 휘발에 의한 것으로 해석할 수 있다. 여기서 유기물 함량과 고분자 물질 함량의 경계가 모호하여 열분석도를 해석하는데 문제점이 있다. 유기물의 휘발에 의한 무게 감소가 끝나는 온도 구간과 고분자의 열분해가 시작되는 온도 구간이 일부 겹친다는 것이다. 대부분의 고무 배합물의 TGA 분석에서 이러한 현상이 나타난다. 이 경우에는 유기물 무게 감소 곡선을 직선으로 고온 구간으로 연장하고, 고무의 열분해에 의한 무게 감소 곡선을 직선으로 저온 구간으로 연장하여 만나는 지점을 유기물의 휘발에 의한 무게 감소와 고무의 열분해에 의한 무게 감소의 경계점으로 하여 TGA 곡선을 해석한다. 이와 같은 방식으로 그림 4의 열분석도를 해석하여 얻은 결과는 유기물 : 고무 : 카본블랙+회분 = 7.9 : 58.3 : 33.8 이다.

3. 분석 조건 조절

TGA 분석 조건에 따라 열분석도가 달라질 수 있다. 대표적으로 환경 조건(질소 혹은 공기 등)과 승온 속도(heating rate)를 달리하면 TGA 분석 결과가 다르게 나타난다. 이외에도 등온 온도와 시간 그리고 시료의 양이 달라져도 TGA 열분석도의 결과가 다르게 나타난다.

승온 온도를 다르게 하면 열분석도에는 큰 변화가 나타난다. 그림 5는 목재의 TGA 열분석도로 승온 온도를 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min, 40 °C/min로 다르게 하였을 때의 결과이다. 승온 속도가 빠를수록 시료의

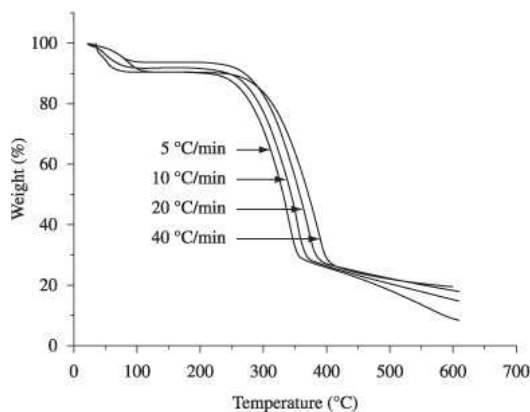


그림 5. 승온 속도에 따른 고분자 소재의 TGA 열분석도의 변화. 출처 : Mater. Res., 13, 375 (2010).

열분해 온도가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 승온 속도가 빠를수록 시료에 전달되는 실제 온도는 측정 온도에 비해 낮기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서 적절한 승온 속도를 설정하는 것이 중요하다.

TGA 온도 프로그램에서 등온 과정을 도입하면 특정 온도에서 집중적으로 휘발하는 유기물 성분 함량을 분석할 수 있으며, 특정 온도에서 열분해가 활발히 일어나는 고분자 성분을 분석할 수 있고, 특정 온도에서 환경 기류와 시료와의 반응 정도도 분석할 수 있다. 그림 6은 나무 껍질 섬유를 등온 조건에서 20분간 TGA 분석한 결과로 설정 온도가 높아질수록 휘발되거나 분해되어 사라지는 성분이 증가하는 것을 보여준다.

앞서 설명하였듯이 승온 온도가 빨라지면 시료에 전달되는 실제 온도는 측정 온도에 비해 낮기 때문에 고분자 소재의 열분해 온도가 높게 나타난다. 이와 유사하게 시료의 양이 많아질수록 고분자 소재의 열분해 온도가 높게 나타난다. 이는 시료의 양이 많아지면 시료 내부로 열이 전달되는데 더 많은 시간이 필요하기 때문이다. 그림 7은 상변화물질(phase change material, PCM)의 TGA 열분석도로 시료 무게에 따른 TGA 열분석도의 변화를 보여준다. 시료 무게가 증가할수록 열분해 온도가 약간씩 높아지는 것을 알 수 있다.

TGA 분석에서 결과에 가장 크게 영향을 주는 것은 환경을 구성하는 기체 성분이다. 보통 비활성 분위기나 산화 분위기로 분석을 진행한다. 비활성 분위기 조성은 고순도 질소나 알곤 기체를 사용하며, 산화 분위기는 보통 공기를 사용하며 산소의 양이 많이 필요한 경우에는 산소 농도를 높이거나 순수한 산소를 사용한다. 그림 8은 poly(vinylpyrrolidone-co-butyl acrylate)로 제조한 막(membrane)을 질소 조건과 공기 조건에서 분석하여

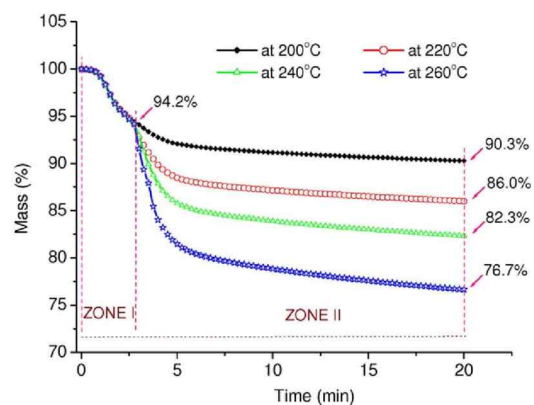


그림 6. 온도가 다른 등온 조건에서의 TGA 열분석도의 변화. 출처 : Bioresources, 6, 3960 (2011).

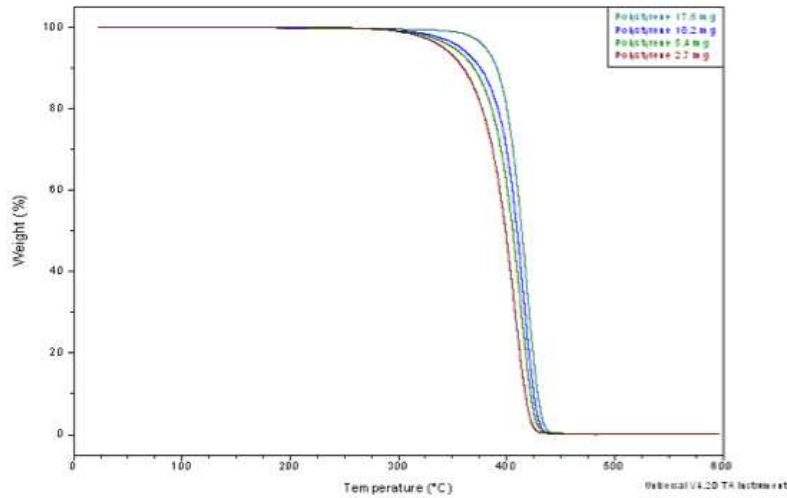


그림 7. 상변화물질의 시료 무게에 따른 TGA 열분석도의 변화.

출처 : <http://www.puretemp.com/stories/characterization-of-microencapsulated-pcms-using-dsc-and-tga>.

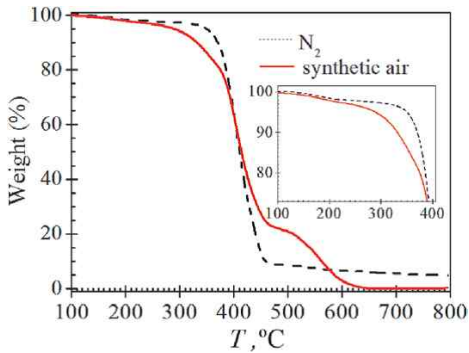


그림 8 환경 조건(질소와 공기)에 따른 고분자 소재의 TGA 열분석도의 변화.

출처 : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 295304 (2013).

연은 TGA 열분석도로 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 비활성 분위기에서는 오로지 열에너지에 의해서 저분자량 물질이 기화하여 사라지고 고분자 물질은 열분해에 의해 소모되나, 흑연이나 카본블랙과 같은 원소 탄소 물질은 산소가 없는 한 1,000°C 이상의 고온에서도 분해되지 않고 남는다. 하지만 산소가 도입되면 원소 탄소 물질은 연소되어 사라지고 고분자 물질과 저분자 유기물의 분해도 연소 혹은 산소와의 반응에 의해 더 낮은 온도에서 일어난다.

4. 분석 예

그림 9는 카본블랙으로 보강된 고무 배합물의 전형적인 TGA 열분석도로 700°C 전에는 고순도 질소 기체를

주입하여 비활성 분위기에 분석하고, 이후 공기로 환경을 바꿔 연소 분위기로 진행함으로써 카본블랙으로 보강된 고무 배합물의 성분 조성을 분석할 수 있다. 저분자량 유기물은 대부분 300°C 이하에서 휘발되어 사라지나, 일부 휘발성이 낮은 첨가제(분자량이 큰 노화방지제나 공정 조제 등)는 300°C 이상의 온도에서 휘발되거나 분해된다. 레진 화합물(점착제, 보강성 레진, 레졸 가교제 등)은 미반응물과 다양한 반응생성물들이 혼합된 물질로 이를 TGA 분석하면, 일부는 휘발되어 무게 감소가 나타나나, 많은 부분이 고분자 열분해되는 구간에서 무게 감소가 나타나며 일부는 완전히 분해되지 않고 탄화된다. 카본블랙 함량을 측정하기 위해서는 700°C 이후에 환경을 공기로 바꾸어 카본블랙을 연소시킨다. 연소

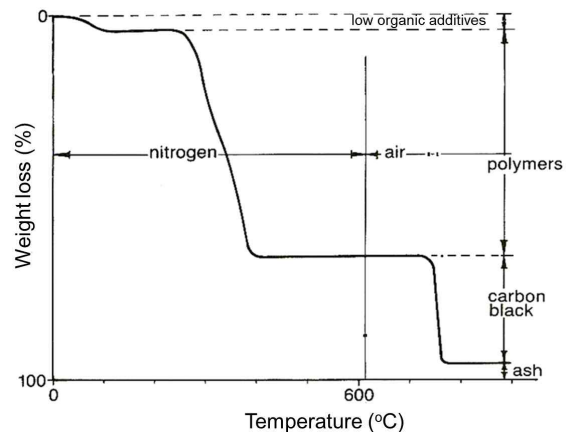


그림 9. 카본블랙 보강 고무 배합물의 전형적인 TGA 열분석도.

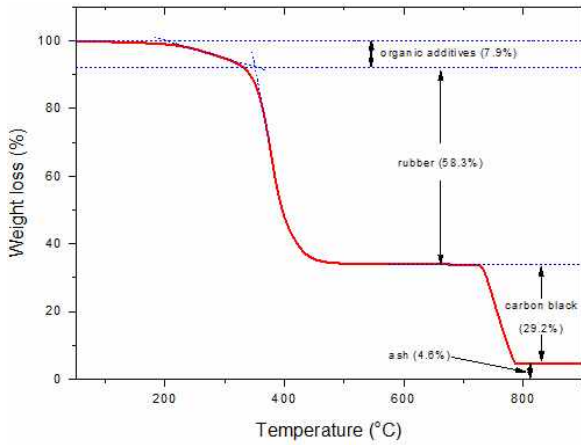


그림 10. 천연고무 배합물(천연고무 = 100 phr, 카본블랙 = 55 phr, 산화아연 = 4 phr, 유기첨가제 = 15 phr)의 TGA 열분석도의 예.

후 최종적으로 산화금속류가 회분(ash)으로 남는다.

그림 9와 같은 TGA 분석 조건으로 고무 배합물을 분석하면, 유기물 : 고무 : 카본블랙 : 회분 함량비를 구할 수 있다. 하지만 고무 배합물의 배합 사양대로 TGA 결과가 얻어지는 것은 아니다. 그림 10은 천연고무 배합물을 TGA 분석하여 얻은 열분석도로, 이 배합물에는 고무 이외에 카본블랙 55 phr, 산화아연(ZnO) 4 phr, 총 유기물 첨가제 15 phr이 포함되어 있다. 분석 조건은 승온 속도 20 °C/min, 50 - 700°C 구간에서는 질소 분위기이고 700°C 이후에는 공기 분위기이다. 고무 배합물의 배합 사양에 의하면 배합물 총량은 174 phr 이므로, 유기물 : 고무 : 카본블랙 : 회분 = 8.6 : 57.5 : 31.6 : 2.3 이다. TGA 분석 결과는 유기물 : 고무 : 카본블랙 : 회분 = 7.9 : 58.3 : 29.2 : 4.6 이다. 배합 사양에 의한 성분 함량비와 TGA 열분석도의 성분 함량비가 다소 다르게 나타났다.

유기물 함량이 TGA 열분석도에서 낮게 나타났는데, 그 이유는 유기 첨가제 일부가 배합과 가공 공정 등 제품 생산 과정 중 고온에서 휘발되어 감소되었고 유기 첨가제 중 분자량이 비교적 높은 성분이 고무 열분해에 포함되었기 때문으로 해석할 수 있다. 고무 복합체의 TGA 분석에서는 많은 경우 유기물과 고무의 무게 감소 영역에는 겹치는 부분이 있다. 제조 공정 중 휘발되는 유기물 성분은 그 양이 얼마인지 알지 못하므로 보정이 곤란하지만, 휘발성이 낮은 유기물에 대한 것은 보정할 수 있는 방법이 있다. 가공된 고무 소재의 경우, 용매를 이용한 유기물 추출을 도입하면 미가교 성분 모두를 추출할 수 있다.³⁶ 유기물 추출 방법 중 속실텐 추출이 가장 효율적

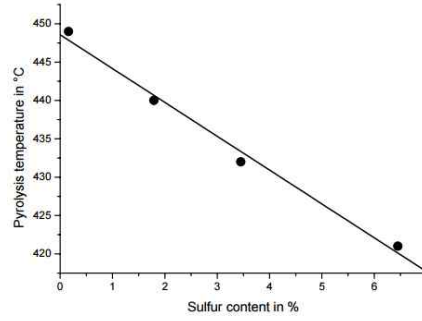
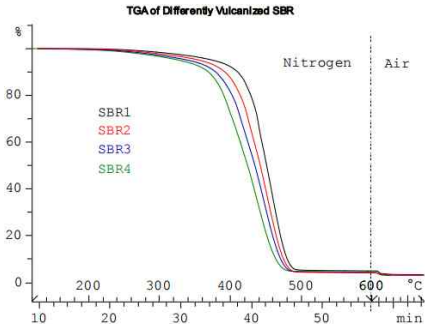
이라 할 수 있다. 속실텐 추출에 의한 무게 감소분을 총유기물 함량으로 설정하면, TGA 열분석도에서 700°C 이전의 무게 감소분(유기물 + 고무)에서 속실텐 추출에 의한 무게 감소분을 뺀 것이 고무 함량이 된다. 하지만, 속실텐 추출은 미가교 고무 배합물에는 적용할 수 없다.

TGA 분석 결과 고무 함량이 배합 사양보다 높게 나타났는데, 그 이유는 유기 첨가제 중 분자량이 비교적 높아 고무 열분해에 포함된 것이 있을 수 있기 때문이다. 이를 보정할 수 있는 방법은 위에서 설명한 속실텐 추출에 의한 총유기물 함량을 구하여 고무 함량을 보정하는 것이다. TGA 분석 결과 중 가장 신뢰도가 높은 결과가 카본블랙 함량이지만, TGA 열분석도에서의 카본블랙 함량 낮게 나타났는데, 이는 카본블랙에 미탄화된 오일이나 다른 성분이 있어서 유기물이나 고무 함량 감소분에 포함되었기 때문인 것으로 해석할 수 있다. TGA 열분석도에서 회분 함량 높게 나타났는데, 이는 고무나 다른 첨가제에 금속 원소 성분이 포함되어 있기 때문으로 여겨진다.

고무 소재에서 가공밀도는 제품의 물리적·화학적 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 원재료 고무와 가황 고무의 열분해 온도가 다르며, 가황 고무의 경우에도 가공밀도가 달라지면 열분해 온도가 다르게 나타난다. 그림 11은 황 함량을 달리한 가공 시스템을 적용하여 제조한 SBR 가황물의 TGA 분석 결과이다. SBR1, SBR2, SBR3, SBR4로 갈수록 황 함량이 높은 시험편이다. TGA 열분석도에서 보아 알 수 있듯이 열분해온도는 황 함량이 증가할수록 낮아지는 경향이 뚜렷이 나타난다.

TGA 분석을 이용하면 2가지 고무가 혼합된 소재에서 혼합된 고무 비율을 측정할 수 있다. 그림 12는 NR/SBR 블렌드 고무 배합물에서 유기첨가제와 비결합 고무를 추출한 후 남은 결합 고무(bound rubber)를 TGA로 분석한 열분석도이다. NR과 SBR의 열분해온도가 다르기 때문에 각각 다른 온도 구간에서 질량 감소가 나타난다. DTG 곡선을 이용하면 NR과 SBR의 열분해온도와 질량 감소 구간을 명확히 알 수 있으며, 봉우리 면적비를 구하여 그 비율을 구할 수 있다. 그림 13은 NR/BR 블렌드 고무 배합물의 TGA 열분석도로 NR과 BR의 열분해온도에 큰 차이가 있어서 DTG 곡선의 면적비를 이용하면 NR과 BR의 함량비를 구할 수 있다.

2가지 이상의 단량체로 구성된 공중합체(copolymer) 고무의 경우, 열분해 거동이 2가지 이상으로 나타나는 경우가 있다. 예를 들면, ethylene과 vinyl acetate의 공중합체인 poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)는 300°C



Sample	Pyrolysis temp.	Pyrolysis step	Organic residue	Ash
SBR1	449 °C	95.0%	1.6%	3.4%
SBR2	440 °C	95.8%	1.0%	3.2%
SBR3	432 °C	95.5%	1.0%	3.4%
SBR4	421 °C	95.4%	1.4%	3.2%

그림 11. 황 함량이 다른 가교 시스템으로 제조한 SBR 시험편의 TGA 열분석도.

출처 : https://www.mt.com/kr/ko/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB445.html.

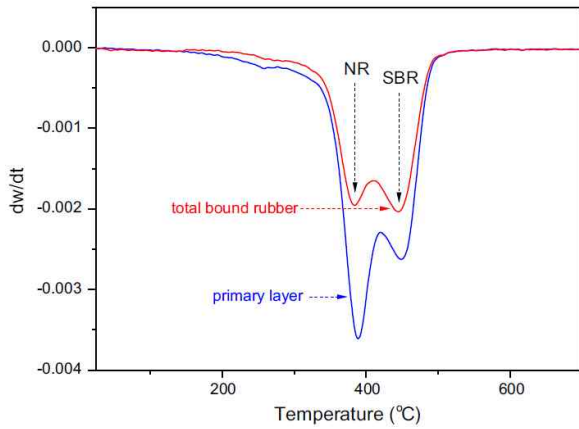


그림 12. NR/SBR 블렌드 고무 배합물의 결합 고무를의 TGA 열분석도.

출처 : *Polym. Bull.*, 73, 3453 (2016).

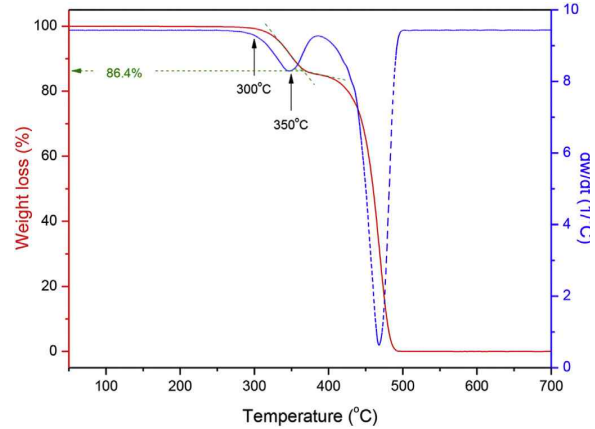


그림 14. EVA의 TGA 열분석도.

출처 : *Polym. Test.*, 56, 214 (2016).

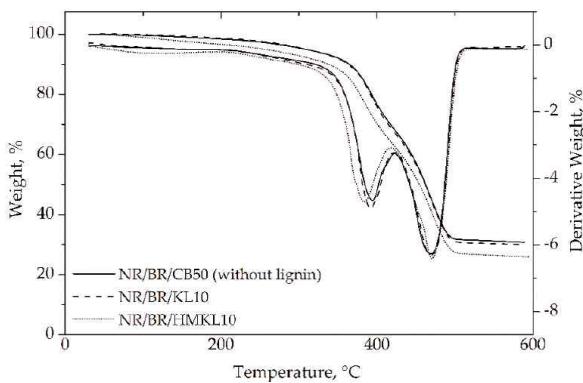


그림 13. NR/BR 블렌드 고무 배합물의 TGA 열분석도.

출처 : *Processes*, 7, 315 (2019).

부근에서 1차 열분해가 일어나고 400°C 이전에 2차 열분해가 일어난다(그림 14).^{10,11} 1차 열분해는 acetate 작용기가 관여하는 것으로 탈아세틸화(deacetylation) 반응에 의해 아세트산이 생성되면서 EVA 주쇄에 탄소-탄소 이중결합(-C=C-)이 형성된다. 이후 온도가 올라가면 탄소-탄소 이중결합이 있는 고무 사슬 주쇄가 열분해되어 무게 감소가 나타난다. 이와 같은 2단계에 걸친 열분해 거동에 의해 EVA의 ethylene과 vinyl acetate 함량을 구할 수 있다. EVA 이외에 공중합체 중 2단계 이상의 열분해 거동이 나타나는 경우에는 TGA 분석을 통해 미세구조를 분석할 수 있다.

5. 참고문헌

1. M. Poletto, J. Dettenborn, V. Pistor, M. Zeni, and A. J. Zattera, "Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood", *Mater. Res.*, **13**, 375 (2010).
2. Z. Gao, X.-M. Wang, H. Wan, and G. Brunette, "Binderless panels made with black spruce bark", *Bioresources*, **6**, 3960 (2011).
3. H. M. Watson, "Characterization of microencapsulated PCMs using DSC and TGA", <http://www.puretemp.com/stories/characterization-of-microencapsulated-pcms-using-dsc-and-tga> (2016).
4. B. Redondo-Foj, M. Carsi, P. Ortiz-Serna, M. J. Sanchis, F. Garcia, and J. M. Garcia, "Relaxational study of poly(vinylpyrrolidone-co-butyl acrylate) membrane by dielectric and dynamic mechanical spectroscopy", *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **46**, 295304 (2013).
5. S.-S. Choi, H. Kim, J. I. Kim, H. R. Cho, and D. K. Oh, "Analysis of unbound materials in carbon black-filled NR vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1995 (1999).
6. E. Chae and S.-S. Choi, "Extraction methods of organic components from rubber composites and analysis of the extract using gas chromatography/mass spectrometry", *Elast. Compos.*, **54**, 188 (2019).
7. "TGA measurements of differently vulcanized SBR elastomers", Mettler Toledo Co., https://www.mt.com/kr/ko/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB445.html.
8. S.-S. Choi and C. E. Son, "Influence of silane coupling agent on bound rubber formation of NR/SBR blend compounds reinforced with carbon black", *Polym. Bull.*, **73**, 3453 (2016).
9. N. A. M. Aini, N. Othman, M. H. Hussin, K. Sahakaro, and N. Hayeemasae, "Hydroxymethylation-modified lignin and its effectiveness as a filler in rubber composites", *Processes*, **7**, 315 (2019).
10. S.-S. Choi and C. E. Son, "Novel analytical method for determination of contents of backbone and terminal/branch vinyl acetate groups of poly(ethylene-co-vinyl acetate) using deacetylation reaction", *Polym. Test.*, **56**, 214 (2016).
11. E. Kim and S.-S. Choi, "Comparison of vinyl acetate contents of poly(ethylene-co-vinyl acetate) analyzed by IR, NMR, and TGA", *Elast. Compos.*, **50**, 18 (2015).