

April 12, 2007

Copyright© YEONJIN Corp.

## 동적기계분석기 (DMA, Dynamic Mechanical Analysis)

(주)연진코퍼레이션 김진표

서울시 영등포구 당산동 4가 32-141,142번지 연진빌딩 3층

<http://www.yeonjin.com>

Dynamic Mechanical Analysis(DMA 또는 DMTA, 동적기계분석법)에서는 시료에 진동하는 외력 (frequency 또는 force)을 사인파의 stress (periodic stress or sinusoidal mechanical deformation)로 가하여 온도와 시간, frequency의 함수로서 재료의 기계적 모듈러스(mechanical modulus)를 측정한다. 즉, 재료의 측정된 동적 기계적 (mechanical) 특성을 이용해,

- 점탄성 거동 (viscoelastic behavior)
  - 완화거동 (relaxation behavior)
  - 유리전이 (glass transition)
  - 기계적 탄성율 (mechanical modulus)
  - 댐핑거동 (damping behavior)
  - 연화 (softening)
  - 점성흐름 (viscous flow)
  - 결정화 및 용융 (crystallization and melting)
  - 상분리 (phase separations)
  - 겔화 (gelation)
  - 형태변화 (changes in morphology)
  - 블렌드의 조성 (composition of blends)
  - 첨가제 활성화도 (filler activity)
  - 재료 검사 (material faults)
  - 경화거동 (curing reactions)
  - 가교반응 (cross-linking reactions)
  - 가황거동 (vulcanization systems) 등의
- 재료물성을 측정 분석하는데 매우 유용하게 이용된다.

## 연구목표

### Part I.

1. DMA(DMTA) 측정 원리
  - 1.1. 기본원리 (Basic theory)
  - 1.2. DMA 응용분야 (Application)
  - 1.3. 동적기계분석법(DMA)의 scientific approach
  - 1.4. Schematic drawing of a DMA instrument
  - 1.5. DMA의 deformation mode
  - 1.6. DMA 측정 곡선 (Review of DMA curves)

### Part II.

2. DMA 측정 곡선 해석 (Curve interpretation)
  - 2.1. Non-isothermal DMA curve interpretation
  - 2.2. Frequency dependence measurement curve interpretation
3. DMA 응용 사례 (Application)
  - 3.1. Analysis of Polymers
  - 3.2. Analysis of Elastomers
  - 3.3 Analysis of Composites
  - 3.4. Analysis of Foods

### Part III.

4. DMA 응용 기법 (Advanced DMA)
  - 4.1. Simultaneous DMA/TMA
  - 4.2. TTS Master curve 작성
5. 제조사별 비교
6. Summary

- 본 문 -

Part I.

1. DMA 측정 원리

1.1. 기본원리 (Basic theory)

탄성도(elasticity)라는 용어를 빌어 외력(external forces)의 작용으로 인해 물질의 형태가 변화하는 특성을 표현한다. 물질의 탄성계수(modulus of elasticity)는 기계적 응력 (mechanical stress)에 대한 상대적 변형(relative deformation)의 비율이다. 동적기계분석(Dynamic Mechanical Analysis, DMA) 시 시료는 frequency(f)의 기계적 사인과 변형(sinusoidal mechanical deformation)을 받게 되며, 이에 따른 하중(force)이 측정된다. 역으로 시료가 설정된 force amplitude를 받게 되면 변형(deformation)이 측정된다. DMA(동적기계분석법)는 온도의 함수로써 storage modulus, E'(순수한 탄성적 성분, elastic part)과 loss modulus, E"(순수한 점성 성분, viscous part)을 검출하는 기술이다. 이들의 dimensionless ratio(길이, 폭, 두께와 관계없는 비율)는  $\tan \delta$ 로 표시되며 손실계수(damping 또는 loss factor)라 불리운다. DMA로써 damping curve를 구하는 목적 외에도 DSC나 TMA에 의해서 측정이 어려운 유리전이온도를 읽을 수 있다(damping maximum). DMA는 변형 응력(flexural stress)에 의해 시료가 공명파(resonance frequency)를 발생시키도록 한 DMA[1]와 시료가 일정한 파의 변형 진동(flexural oscillation: 혹은 변형 발진)을 받게 되는 두 가지 타입의 DMA로 구분된다.

1.2. DMA 응용분야 (Application)

DMA를 이용해 thermoplastics, thermosets, composites, elastomers, ceramics, metals, liquids 등 다양한 형태의 재료를 분석할 수 있다.

DMA는

- thermoplastics
- thermosets
- elastomers
- adhesives
- paints and lacquers

- films and fibers
- composites
- foodstuffs
- pharmaceutical
- fats and oils
- ceramic materials
- constructional materials and
- metals 등의

- 재료의 물성측정
- 재료와 공정의 최적화
- 품질관리
- 물질의 failure 분석을 위해

매우 중요하고 가치 있는 다음의 정성 정량적 정보를 제공한다.

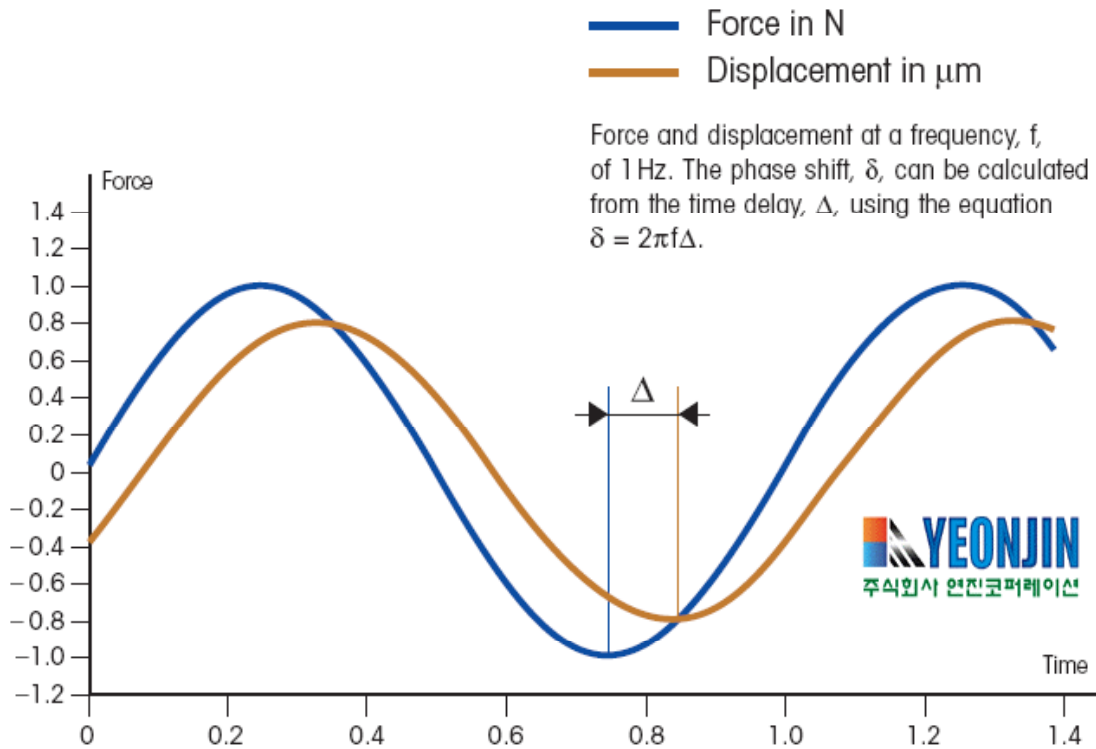
- Young's modulus 및 shear modulus
- 점탄성 거동 (viscoelastic behavior)
- 고분자구조 및 morphology
- 완화거동 (flow and relaxation behavior)
- 유리전이 (glass transition)
- 기계적 탄성율 (mechanical modulus)
- 댐핑거동 (damping behavior)
- 연화 (softening)
- 점성흐름 (viscous flow)
- 결정화 및 용융 (crystallization and melting)
- 상분리 (phase separations)
- 겔화 (gelation)
- 형태변화 (changes in morphology)
- 블렌드의 조성 (composition of blends)
- 첨가제 활성화도 (filler activity)
- 재료 검사 (material faults)
- 경화거동 (curing reactions)
- 가교반응 (cross-linking reactions)
- 가황거동 (vulcanization systems) 등.

Solid 재료와 점도 있는 액체 등 다양한 시료의 폭 넓은 dynamic range, 가지각색의 시료 크기와 기하구조에도 불구하고 이를 효과적으로 측정하려면 그에 적합한 기기를 쓰는 일이 매우 중요할 것이다.

### 1.3. DMA의 Scientific approach

요구되는 탄성도 (modulus)는 측정된 하중 (force),  $F_a$  와 displacement amplitude,  $L_a$ , 그리고 이에 따른 위상차 (phase shift),  $\delta$ 로부터 계산된다;

- Complex modulus  $M^*$ , Young's modulus  $E^*$  for tension 또는 shear modulus  $G^*$ .
- 가역적(reversible)이고 탄성적(elastic)으로 저장된 에너지에 비례하는 storage modulus  $M'$  (저장탄성율)
- 비가역적(irreversible)으로 손실되며 열로 전환되는 에너지에 비례하는 loss modulus  $M''$  (손실탄성율)
- Loss factor (손실계수,  $\tan \delta$ ). 완전히 탄성(elastic)인 재료에서는 위상차 (phase shift),  $\delta$  가 발생하지 않으며, 완전히 점성(viscous)인 재료는  $90^\circ$ 의 위상차가 나타난다. 점탄성적 재료의 손실계수는 0과  $\infty$  ( $\delta = 90^\circ$ ) 사이의 값을 나타낸다.



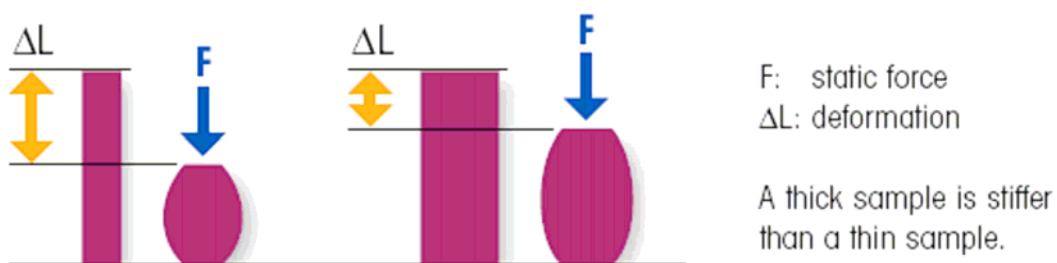
Tangent  $\delta$  값은 저장탄성율( $M'$ )에 대한 손실탄성율( $M''$ )의 비에 상당한다. 탄성도(moduli)는 다음의 식에 의거 측정된 강성(stiffness)으로부터 계산된다:

$$|M^*| = S \cdot g = \frac{F_a}{L_a} g \quad S = \frac{F_a}{L_a}$$

$g$  : sample dimension에 의한 geometry factor  
 $S$  : 시료의 stiffness

시료의 stiffness는 시료의 geometry의 변화에 영향을 받기 때문에 정확하고 재현성 있는 dimension 측정이 필요하다.

$$M' = |M^*| \cos \delta \quad M'' = |M^*| \sin \delta \quad \tan \delta = \frac{M''}{M'}$$



DMA 또는 DMTA는 시료에 주기적으로 force를 변화시키면서 시료의 기계적 동적 열 특성을 측정하는 기술이다. 통상 이는 시료를 stretching 혹은 torsioning 함을 의미한다. 어떤 응력(stress)을 물질에 가했을 때 응력을 가한 만큼 곧 바로 strain(응력 변형)을 일으키며 완전히 탄성적으로 작용한다. 이 때의 비례상수를 Young's Modulus, E라 한다. 다른 한 편으로 어떤 물질은 완전히 점성적이다. 따라서 요구되는 stress는 물질의 점성적 특성에 의해서만 측정된다. 전자의 category는 metal spring, 후자는 wax와 같은 특성에 해당한다. [2]

대부분의 고분자에 있어서 대부분의 물질거동은 탄성과 점성을 모두 공유하는 형태를 보인다. 이를 점탄성적 이라 한다. 어떤 응력(stress)이 시료에 가해졌을 때 시료는 이에 따라 작용하지만 응력 변형(strain)이 아직 남아 있다. Stress가 주기적이라면 가해진 stress와 결과적인 strain간에는 phase difference가 존재한다고 말할 수 있다. 이 때 phase difference는 시료의 내부 damping에 의해 발생되며 보통  $\tan \delta$  (tangent delta)로 표시되며  $\delta$ 는 phase shift angle로 표현된다.

즉, 재료의 점탄성 특성(viscoelastic)에 의한 시간 지연(time delay)에 의해 주기적으로 변하는 응력(통상 사인과 응력: sinusoidal stress)에 따라 위상차가 발생하는 것이다. 이는 가해진 응력(stress)과 팽창(expansion)사이의 위상차(phase shift)를 발생시킨다. 이 위상차를 고려해 동적으로 측정된 모듈러스는  $G'$ (storage modulus: 저장탄성률)과  $G''$ (loss modulus: 손실탄성률) 설명된다.

DMA에서는 온도, 주파수(frequency), 진동의 함수로써 재료의 기계적 모듈러스(mechanical analysis)를 측정한다. 시료에 주기적 외력(force)를 가하면 시료 내에 주기적 stress가 발생되어 시료는 이 stress에 반응함으로써 이에 상당하는 변형(deformation)을 하게 된다. 기계적 모듈러스는 이 때의 응력-변형(stress-deformation)으로부터 결정되는 것이다.

가해지는 stress 형태에 따라서 shear modulus, G(shear stress)와 Young's modulus, E(stretching 또는 bending)가 측정된다[3].

$G'$ 은 DMA 측정에 의한 직접적인 결과로써의 저장탄성률로 주기적 응력과 함께

시료의 in-phase 응답(response)이며 시료의 가역적 탄성도(reversible elasticity)에 해당된다. 가상의 성분인  $G''$ 은 손실탄성률이라 하며  $90^\circ$ 까지 상이동(phase shift)된 응답이며 열로 전환되어 비가역적(irreversible)으로 손실되는 기계적 에너지에 해당된다. 이 위상차(phase shift)의  $\tan \delta$ 는 loss factor이며 물질의 댐핑거동(damping behavior)을 측정하는데 사용된다. 탄성율(modulus)과 loss factor( $\tan \delta$ )는 온도와 주파수 의존성이다(temperature-frequency dependant). 실온에서 고무상 물질의 저장 모듈러스는 0.1MPa에서 10MPa까지의 값을 가진다.

DMA는 storage modulus (elastic component)와 loss modulus (viscous component),  $\tan \delta$  (loss factor)에 대한 정보를 제공해준다. DMA는 물질의 광범위한 물리적 특성을 측정하는데 사용되고 탄성체와 점성 유체와 같이 행동하는 폴리머를 포함하는 많은 물질들은 점탄성체와 같은 물질의 물성을 측정하는데 이용된다.

#### 1.4. Schematic drawing of a DMA instrument

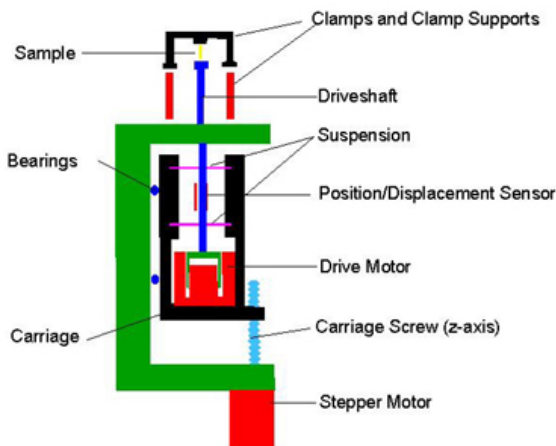


그림 1. A typical DMA instrument

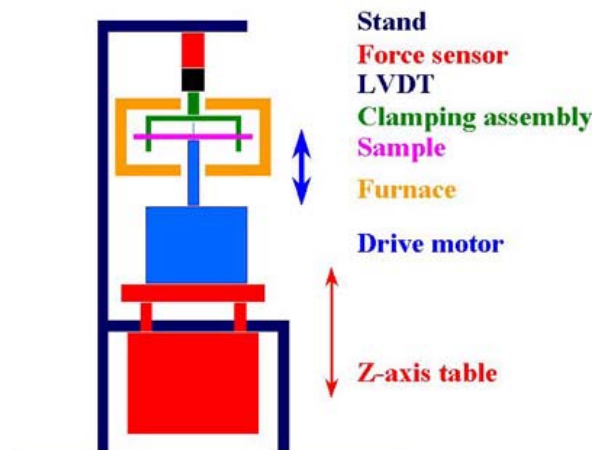
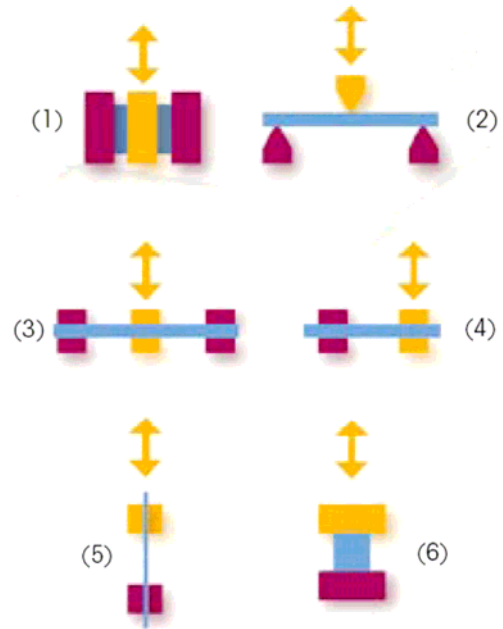


그림 2. Advanced DMA instrument

### 1.5. DMA의 deformation mode

- Shear (1) : elastomer, thermoplastic, thermoset 에 적합하다.
- 3-point bending (2) : reinforced thermoset, composites, metal, alloy 등의 hard sample 에 적합하다.
- Dual cantilever (3) : static stress 하에서 굽힘 (bending)이 심한 재료 (thermoplastic, thermoset)에 적합하다.
- Single cantilever (4) : 측정 중에 시료의 길이에 따라 수축 또는 팽창이 심한 재료(thermoplastic) 에 적합하다.
- Tension (5) : film, fiber, bar type의 시료에 매우 적합하다. 시료의 clamping이 시료의 deformation 에 영향을 주지 않는 장점이 있다.
- Compression (6) : pasty material, elastomer, foam 과 같은 soft sample에 대해 비교할 만한 가치 있는 데이터를 얻을 수 있으나 modulus의 절대값을 구하기는 어렵다.



고분자에 대한 E와  $\tan \delta$ 는 온도와 주기적 응력의 파(frequency)에 따라 크게 다르다. 결과적으로 DMA는 고분자의 온도에 따른 열적 거동에 관한 매우 가치 있는 정보를 보여 준다. 특히 damping은 분자구조(chain length, branching등)에 직접 관련이 있기 때문에 이 기술은 분자 정보원이기도 하다. 전형적인 DMA curve는 아래 그림 3과 같다.



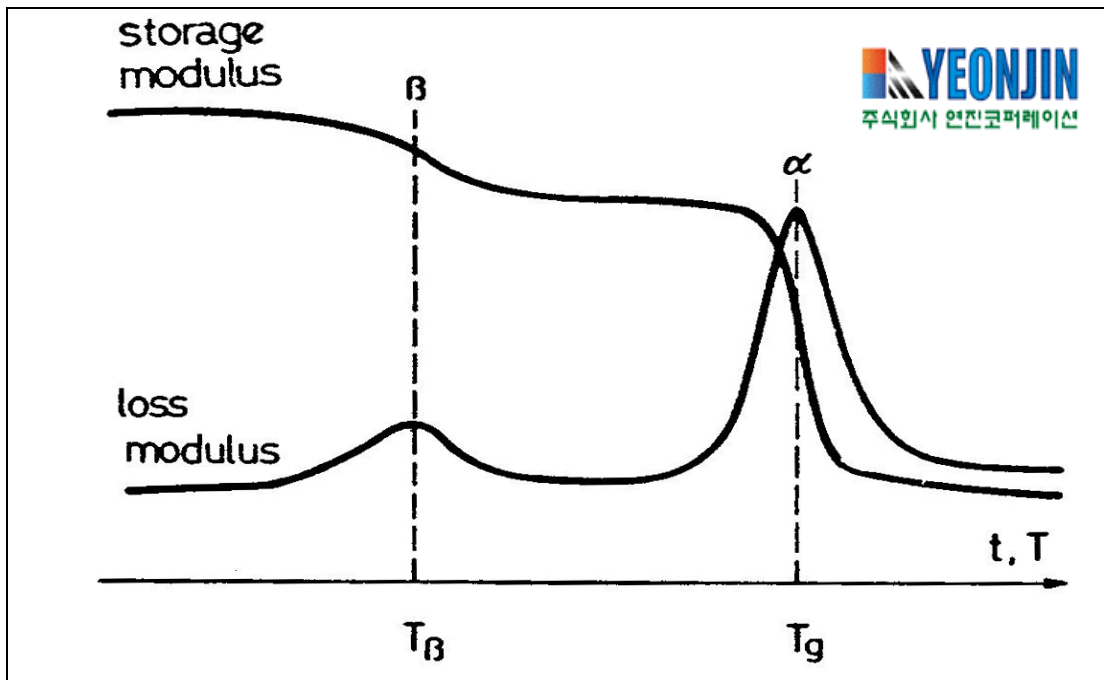


그림 3. DMA curve of a polymer

비결정성 고분자의 DMA curve.  $T_g$  온도에서의 유리전이( $\alpha$ ). 더욱 낮은 온도에서  $\beta$ -transition은 거대분자 (macromolecule) 중 측쇄 (lateral group)의 "thawing(완화)"에 상당한다.

Damping curve ( $\tan \delta$ )에 관한 최대값은 고분자 분자쇄의 분자 운동 ( $\alpha$ - and  $\beta$ -transitions)을 나타낸다. 실제 유리전이인  $\beta$ -transition 시 Young's Modulus, E는 몇 단계에 걸쳐 감소한다.

실제 일상적으로 사용되는 모든 재료는 다양한 기계적 스트레스를 받게 된다. 가장 주요한 요인은 열과 frequency, stress 량이다. 예를 들면, powder coating process 에서 재료는 처음엔 표면에 균질하게 분포된다. 가열 시 처음엔 균질한 액체 필름이 생성되고 어떠한 알갱이도 표면에 형성되지 않는다. 마침내 필름은 경화된다. 도포된 코팅은 크랙(cracking)의 발생 없이 substrate의 열팽창(thermal expansion)으로부터 기인하는 기계적 스트레스를 견딜 수 있어야 한다. 더욱이 재료는 flaking이나 damage 없이 저온에서 갑작스런 blow를 견뎌내야 한다.

많은 기계적 특성은 제조, 저장, 공정, 재료의 용도에 실제 매우 중요한 역할을 한다. 넓은 범위의 frequency와 온도에 걸쳐 재료의 점탄성 거동을 이해하면 재료의 용도, 분자 재배열 (molecular rearrangement), 분자 구조에 관련된 기계적 특성 정보를 알 수 있게 된다.

1.6. DMA 측정 곡선 (Review of DMA curves)

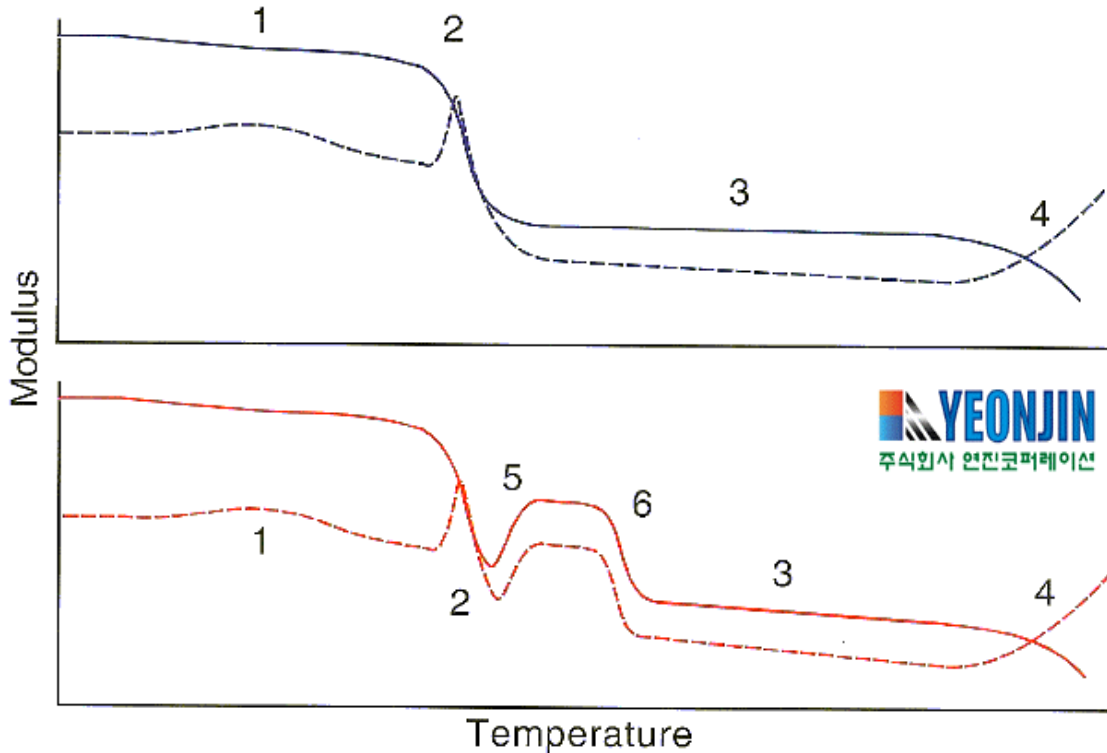


그림 4. 비정질고분자(amorphous, blue)와 급속 냉각시킨 결정성고분자(semi-crystalline, red)의 온도에 따른 함수로써 저장탄성율(storage component, 실선)과 손실탄성율(loss component, 점선)의 전형적 측정곡선

- 1. secondary relaxation
- 2. main relaxation
- 3. rubbery plateau
- 4. viscous flow
- 5. cold crystallization
- 6. melting

본 측정곡선은 온도의 함수로써 비정질 고분자와 부분 결정성 고분자의 저장 탄성율과 손실 탄성율의 전형적 거동을 보여 준 예이다.

낮은 온도에서 물질은 유리상(glassy state)이며 modulus가 약 2GPa로 상대적으로 높다. 이 상에서는 종종 secondary relaxation(1)이 측정된다. 여기에서 modulus의 실제 성분(real part)은 비교적 넓은 온도범위에서 조금씩 감소하며 가상의 성분(imaginary part)은 broad한 part로 나타난다. Secondary relaxation은 side chain의 운동에 기인한다고 알려져 있다.

고분자의 주쇄(main chain)의 회전운동(rotational movements)에 의한 glass transition(2) 영역에서는 저장탄성율(storage modulus)이 크게 변한다. Loss modulus는 확연한 peak으로 나타난다. 재료는 이 영역에서 glassy상에서 탄성상(rubbery-elastic state)으로 바뀐다.

완화 영역(relaxation)에서 저장 탄성율은 감소하고 손실 탄성율은 최대가 되며 peak의 최대온도는 frequency 의존성이다. 따라서 측정 frequency를 높일수록 완화영역은 고온 쪽으로 이동한다.

이는 완화 거동이 분자재배열(molecular rearrangement)의 동적 특성에 의해 결정되기 때문이다. 최대 완화영역이 지난 후 modulus는 거의 일정하다. 이는 소위 rubbery plateau(3)라 하며 고분자 중합(polymerization)이나 가교도(degree of crosslinking)에 따라 다르다. 더욱 고온으로 올라가면 시료의 modulus는 감소한다.

DMA는 비정질 고분자의 완화거동(relaxation behavior)외에도 semicrystalline 물질의 상전이를 측정할 수 있으며 결정화(5)와 용융거동(6)은 완화거동과는 다르다. 결정화나 용융 시 저장탄성율의 증가나 감소는 손실탄성율과 유사하며 이 과정에서 온도 범위는 frequency에 의존하지 않는다.

DMA 측정 시 전단하중(shear stress)이나 굴곡하중(bending stress) 외에도 온도, frequency, amplitude 등이 다양하게 적용될 수 있다.

DMA는 두 가지의 중요한 측면에서 다른 시험 장치와 차이를 보인다.

첫째, 전형적인 인장시험장치는 단지 탄성체에 초점이 맞추어져 있으나 탄성이 없거나 점성체와 같은 물질에는 응용하여 사용할 수 없다. DMA는 점성체의 충격 저항과 같은 물성을 측정할 수 있다.

둘째, 인장시험장치에서의 작업은 근본적으로 직선적 점탄성 범위 밖에서 일어나지만 DMA에서의 작업은 직선적 점탄성 범위 안에서 이루어지고 좀더 구조적으로 민감하게 측정된다.

DMA는 일시적이고 동적인 진동 시험에 사용하는 점탄성적 성질을 측정하고 일시적인 시험은 creep과 응력 완화영역을 포함한다.

Creep에서 응력은 시료에 적용되고 변형이 시간에 대하여 측정되는 동안 고정값으로 몇 회 측정 후, 응력은 제거되고 회복력이 측정된다. 응력 이완에서, 변형이 시료에 적용되고 고정될 때, 그리고 응력의 감소가 유지되기 위해 요구되는 변형은 시간에 비례하여 측정된다.

## Part II.

### 2. DMA 측정 곡선 해석 (Curve interpretation)

#### 2.1. Non-isothermal DMA curve interpretation

#### 2.2. Frequency dependence measurement curve interpretation

### 3. DMA 응용 사례 (Application)

#### 3.1. Analysis of Polymers

- 3.2. Analysis of Elastomers
- 3.3 Analysis of Composites
- 3.4. Analysis of Foods

### **Part III.**

- 4. DMA 응용 기법 (Advanced DMA)
  - 4.1. Simultaneous DMA/TMA
  - 4.2. TTS Master curve 작성
- 5. 제조사별 비교
- 6. Summary

### References

- [1] J.D. Lear and P.S. Gil, Dupont Bulletin E-42400.
- [2] George Widmann, Rudolf Riesen, Thermal Analysis, Terms, Methods, Applications (1986)
- [3] 한국신발피혁연구소, DMA(Dynamic Mechanical Analysis)의 원리와 응용
- [4] Mettler Toledo (Swiss) DMA brochure
- [5] Metravib (France) DMA/TMA application

Copyright© YEONJIN Corp. Scientifics  
Phone: 02)2675-0508, Seoul, Korea  
<http://www.yeonjin.com>