

Mar. 24, 2007
Copyrights© YEONJIN Corp.

Thermogravimetric Analysis(TGA, 열중량분석기)

(주)연진코퍼레이션 김진표

서울시 영등포구 당산동 4가 32-141,142번지 연진빌딩 3층
<http://www.yeonjin.com>

열중량분석기(TGA)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시간이나 온도의 함수로써 시료와 시료의 조성에 따른 질량변화(changes in mass)를 측정함으로써, 수분의 증발 (Evaporation of Water) Desorption (moisture), Vaporization 열분해 (Thermal decomposition, pyrolysis) Depolymerization 열안정성 (Thermal stability) 산화안정성 (Oxidative degradation, oxidation stability) 조성분석 (Compositional analysis)을 수행하는데 매우 유용하게 사용된다.

연구목표

Part I

1. TGA 측정 원리
 - 1.1. 기본원리 (Basic theory)
 - 1.2. Horizontal TGA and Vertical TGA
 - 1.3. TGA 응용분야 (Application)
 - 1.4. TGA 측정 곡선 (Review of TGA curves)

Part II

2. TGA 측정곡선 해석 (Curve interpretation)
3. TGA 응용 사례 (Application)
 - 3.1. Analysis of Polymers
 - 3.2. Analysis of Elastomers
 - 3.3. Analysis of Pharmaceuticals
 - 3.4. Analysis of Foods

3.5. Analysis of Composites

Part III

- 4. TGA 응용 기법 (Advanced TGA)
 - 4.1. Maximum Resolution TGA
 - 4.2. EGA (Evolved Gas Analysis)
- 5. 제조사별 비교
- 6. Summary

- 본 문 -

Part I

- 1. TGA 측정 원리
 - 1.1. 기본원리 (Basic theory)

재료에 열을 가하면 증발(vaporization)이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응(chemical reaction), 열분해(thermal decomposition)에 의한 질량손실을 일으킨다. 열중량분석기 (TGA; Thermogravimetric analyzer)는 이러한 시료에 온도프로그램을 가하여 시간이나 온도의 함수로써 시료의 조성에 따른 질량변화(changes in mass)를 측정하기 위해 사용된다. 특히 TGA 실험 시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 purge gas가 불활성(N₂, He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스(O₂, air)와 반응하여 예를 들면 산화분해(oxidation decomposition)거동과 관련해 산소를 purge하여 분해거동을 연구하는데 이용할 수 있다.

질량변화는 매우 감도 있는 전자저울(electronic micro balance)에 의해 연속적으로 측정된다. 따라서 열중량분석시는 전자저울의 기능이 절대적으로 중요하다 할 수 있으므로 사용 시나 구매 시 기기의 전자저울에 유의해야 할 것이다. 참고로 TGA에 사용된 전자저울은 수평한(horizontal) 타입과 수직(vertical) 타입으로 구분된다. TGA 측정 시 발생될 수 있는 buoyancy 현상이나 drag force에 의한 간섭은 blank curve subtraction으로 보정함으로써 더욱 정확한 데이터를 얻을 수 있다. Buoyancy effect는 온도 상승과 함께 기체의 밀도가 낮아져 시료의 질량이 증가되어 보이는 현상이다.

1.2. Horizontal TGA 및 Vertical TGA 비교

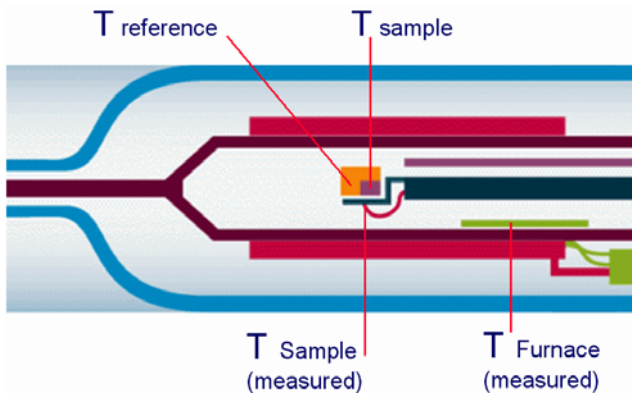


그림 1. Horizontal TGA diagram

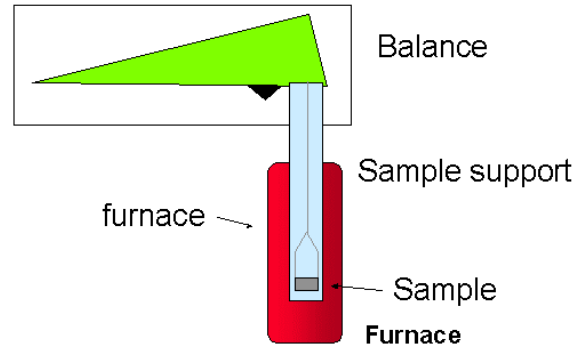


그림 2. Vertical TGA diagram

1.3. TGA 응용분야 (Application)

- 시료의 조성에 따른 질량변화(changes in mass) 측정
- 수분의 증발 (Evaporation of Water)
- Desorption (moisture), Vaporization
- 열분해 (Thermal decomposition, pyrolysis)
- Depolymerization
- 열안정성 (Thermal stability)
- 산화안정성 (Oxidative degradation, oxidation stability)
- 조성분석 (Compositional analysis: volatiles, polymer, glass fibers, carbon black, fillers, ash)

1.4. TGA 측정 곡선 (Review of TGA Curves)

일반적으로 TGA는 불활성환경(inert atmosphere)에서 분해온도와 분해반응과정에 대한 정보뿐만 아니라 공기나 산소환경 하에서 연소과정(combustion profile)에 대한 연구가 가능하다. Coupling technique으로 알려진 EGA(Evolved Gas Analysis) 기술은 고분자의 열에 의한 환경적 연구 시 중요한 분석법이다. 즉, TGA에 Mass Spectrometer(MS)나 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR)을 coupling 하여 시료로부터 방출되는 가스를 정성분석하는 것이다. 아울러 TGA에 DTA를 겸하고 있는 경우 weight change는 물론 흡열(endothermic)반응과 발열(exothermic) 반응을 측정할 수 있다.

열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매등), 고분자, 카본블랙(carbon black), carbon fiber, 회분(ash), filler(충진제) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성분석(compositional analysis)법이며, 고분자가 연소되는 온도영역에서는 분해속도(decomposition kinetics)가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가치 있는 고분자의 정량적 분석이 가능하다.

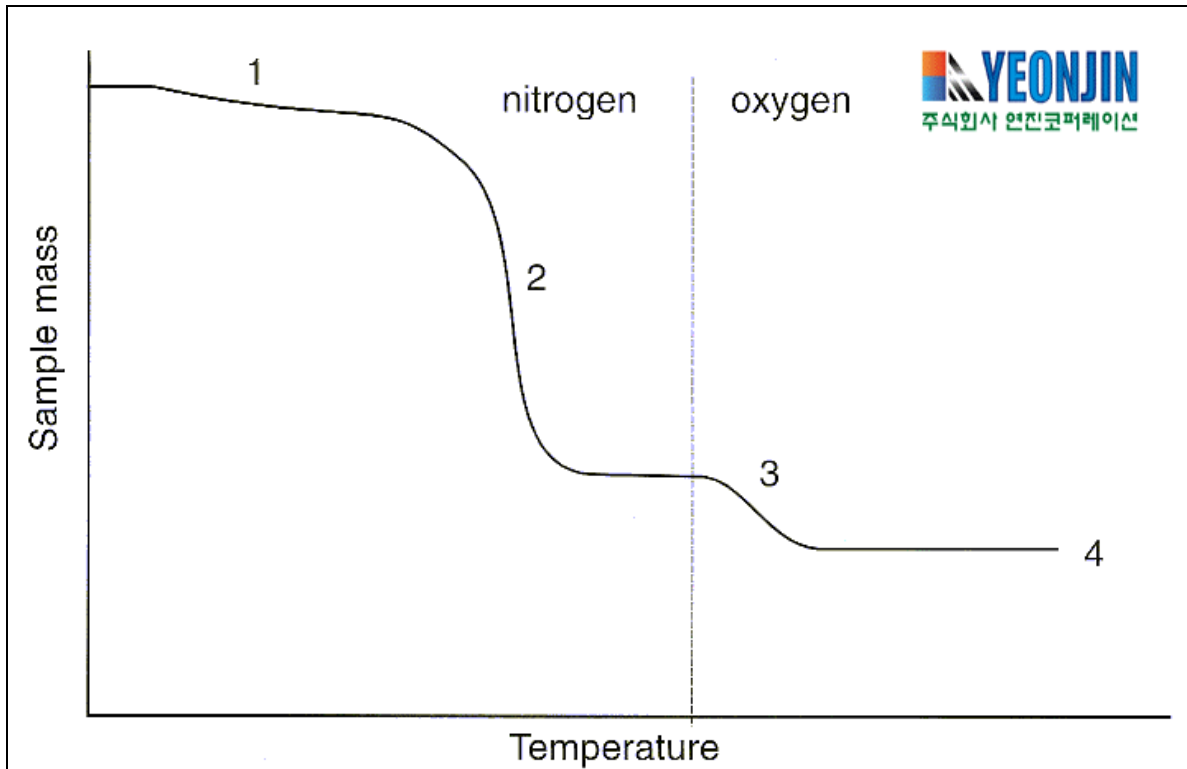


그림 3. 고분자의 TGA curve

1. 휘발성분의 증발에 의한 질량손실
2. pyrolysis
3. 탄소의 연소(불활성 조건에서 산화조건으로 전환 후)
4. 잔류물(residue)

물질의 조성에 의한 특성은 각각의 weight loss step의 온도와 구간의 높이(% 또는 ug, mg)로 결정된다. 물이나 잔류용매(residual solvent), 첨가유와 같은 휘발성 물질은 상대적으로 낮은 온도에서 방출된다. 이러한 물질의 제거는 기체압(gas pressure)에 따라 다르다. 낮은 압력(진공상태)에서는 증발이 가속화되어 질량손실이 낮은 온도쪽으로 이동된다.

TGA curve 중 weight loss step은 DTG(Derivative TG) curve의 peak으로 나타낼 수 있으며 DTG curve의 slope은 질량손실이나 질량증가의 속도를 나타낸다. 분해단계의 온도영역은 gas 상 산물이 시료로부터 확산방출되기 쉬운 정도에 영향을 받는다. 즉 반응성 환경(reactive condition)하에서 시료 표면의 기체교환(gas exchange)이 중요하다.

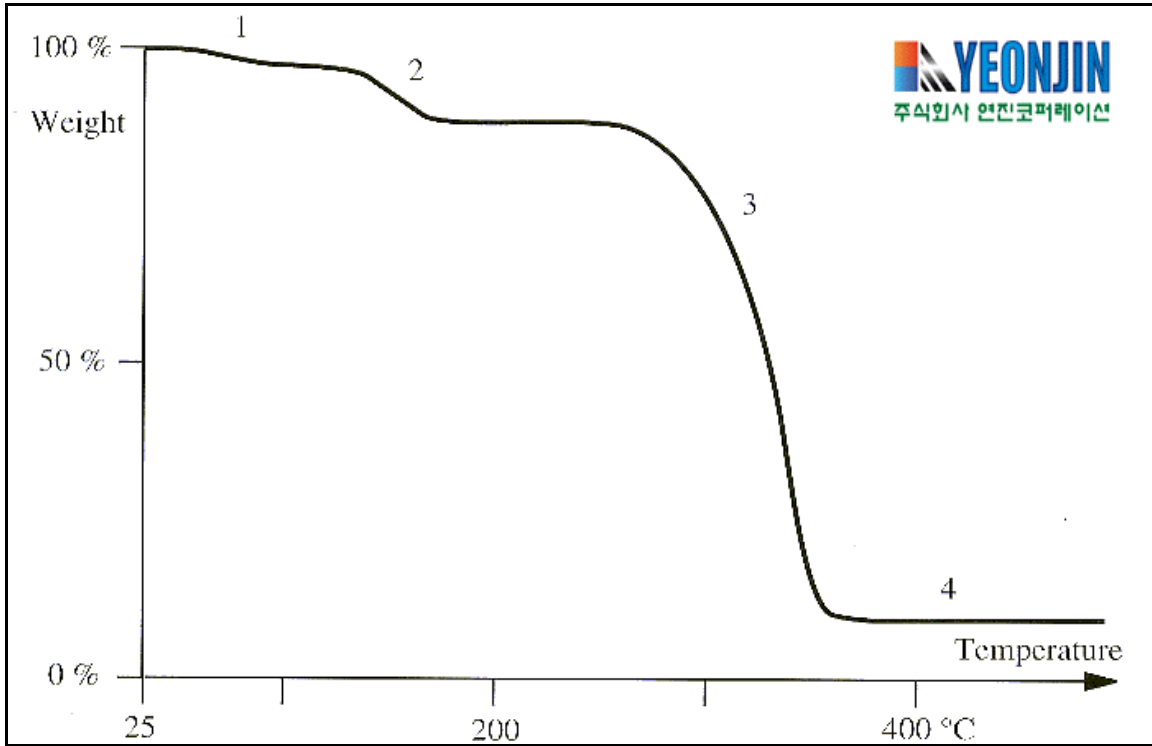


그림 4. 약물의 TGA curve

1. 수분이나 용매 등의 휘발성분
2. 결정화수 제거
3. 분해
4. 잔류물

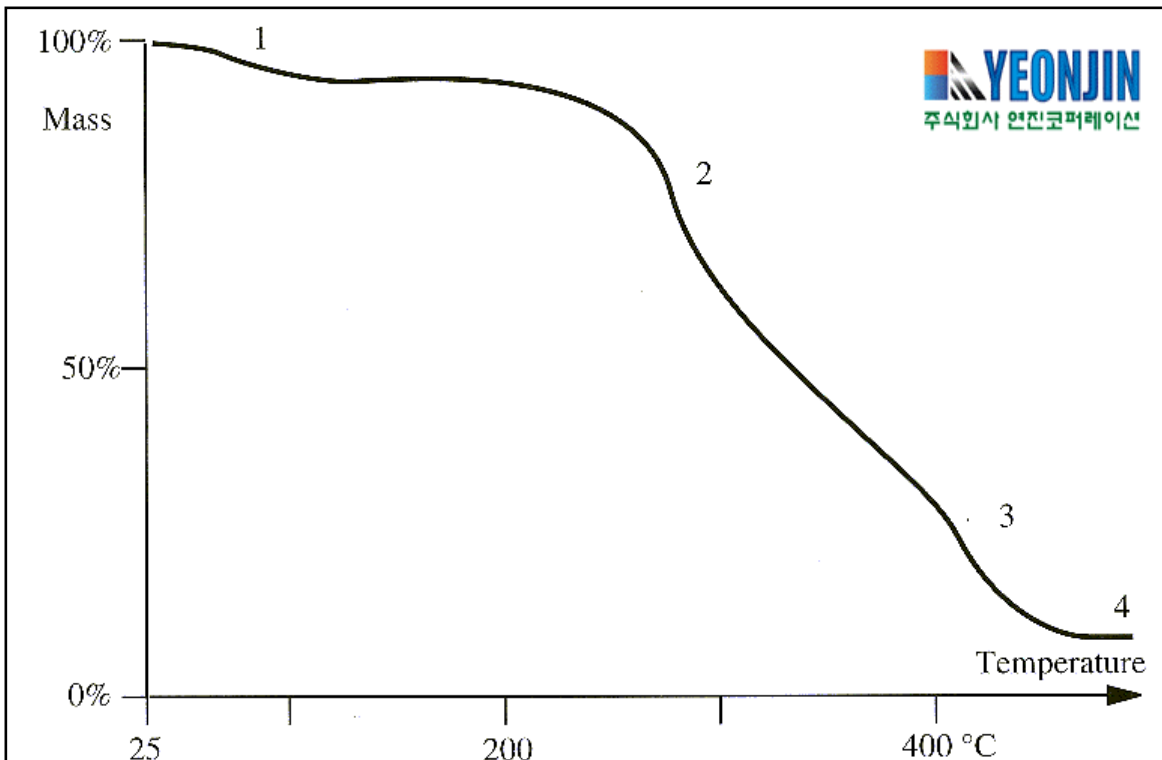


그림 5. 탄수화물의 TGA curve

1. 수분의 증발
2. 탈수(분해)
3. carbon black의 연소
4. 잔류물

Part II

2. TGA 측정곡선 해석 (Curve interpretation)
3. TGA 응용 사례 (Application)
 - 3.1. Analysis of Polymers
 - 3.2. Analysis of Elastomers
 - 3.3. Analysis of Pharmaceuticals
 - 3.4. Analysis of Foods
 - 3.5. Analysis of Composites

Part III

4. TGA 응용 기법 (Advanced TGA)
 - 4.1. Maximum Resolution TGA
 - 4.2. EGA (Evolved Gas Analysis)
5. 제조사별 비교
6. Summary