DSC (Differential Scanning Calorimeter)

0. 요약

DSC 는 sample 과 reference furnace 에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 data 로부터 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있다. 이때 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 정량적인 정보들을 얻을 수 있으며 피크의 면적으로부터 열량 변화의 정량적인 정보를 얻을 수 있다. 특히 시료가 고분자 물질인 경우에는 매우 중요한 정보들을 얻기에 유용하다. 이와 같은 DSC thermogram 으로부터 유리전이 온도(glass transition temperature : T_g), 냉결정화 온도(cold crystallization temperature : T_{cc}) , 녹는 온도(melting temperature : T_m), 결정화 온도(crystallization temperature : T_c), 등의 것들 외에도 결정화 시간, 순도, 산화, 분해 등에 관련된 정보를 얻을 수 있고 이를 통해 알고자 하는 고분자의 열적 특성을 알 수 있다.

본 자료에서는 DSC 에 관련된 정보, 측정 원리 및 실험결과를 통해 DSC 기기에 대한 전반적인 이해를 높이려 한다.

1. 서론

고분자 재료나 금속 재료와 같은 물질이 녹거나 하나의 형태에서 다른 형태로 전이하는 물리적 상태의 변화가 일어날 때, 혹은 화학적으로 반응이 일어날 때에는 항상 열이 흡수되거나 방출된다. 열분석이란 일정 조건하에서 온도에 따른 시료의 무게 변화, 엔탈피나 열용량의 변화와 같은 물리적, 화학적 특성의 변화를 측정하는 분석 방법으로 이 변화를 온도 또는 시간의 함수로 기록하는 것을 말한다.

열분석법에는 측정 파라미터에 따라 DSC(differential scanning calorimeter), TGA (thermogravimetric analysis), TMA(thermomechanical analysis), DTA(Differential thermal analysis)로 나눌 수 있다.

- DSC : sample 과 reference 의 온도를 변화시키면서 energy 입력차를 온도의 함수로서 측정
- TGA : sample의 온도를 변화시키면서 그 sample의 질량 변화를 온도의 함수로서 측정
- TMA : sample의 온도를 변화시키면서 load를 가해 그 sample의 dimension의 변화를 온도의 함수로서 측정
- DTA : sample 과 reference 의 온도를 변화시키면서 그 sample 과 reference 간의 온도차를 온도의 함수로서 측정

측정기기	관측량	기호	단위
DSC	Temperature difference	ΔT	℃ deg K
TGA	Heat flow	Δq	Cal/s, Joule/s=watt
TMA	Weight	g(%)	g
DTA	Dimension	ΔL(%)	m

여기서는 열분석 방법 중 DSC 기기에 관해 설명하려 한다.

고분자는 분자사슬중의 어느 길이(segment)를 단위로 보며 이러한 segment의 회전에 의한 열운동을 micro-Brownian motion이라 한다. 이러한 열운동이 일어나기 시작하는 온도가 유리전이 온도(glass transition temperature)로 2차 전이 온도(second order transition temperature)라고도 불리며 고분자 물질의 특징이다.

고분자는 비결정성 고분자를 제외하고는 어떤 정해진 온도에서 녹아 용융상태가 된다. 이

온도를 녹는점 혹은 녹는 온도라 하는데 결정 전체가 녹아 용융상태로 되어 버리는 동안 주어진 열은 용융잠열로 물질에 흡수된다. 결정성 고분자의 경우 가장 마지막의 결정이 완전히 흩어질 때의 온도인 융점(melting point)을 갖는다.

결정성 고분자인 경우 결정이 형성되는 속도가 최고일 때의 온도를 결정화 온도(crystalline temperature)라고 한다.

고분자 물질은 결정화 온도(T_c), 녹는 온도(T_m) 및 유리전이 온도(T_g)를 나타내며 분해를 하게 된다. 따라서 온도변화에 따르는 열에너지 변화를 측정할 수 있는 DSC는 고분자 물질 연구에 많이 이용되고 있다. 특히 고분자 물질은 다른 물질에 비해 대체로 낮은 온도와 좁은 온도범위 내에서 물리적 성질의 변화가 나타난다. DSC는 온도변화에 대한 물질의 상태를 매우 빠르게, 그리고 높은 정밀도를 가지고 해석할 수 있어서 물질의 물성연구에 가장 먼저 사용된다.

2. 측정원리

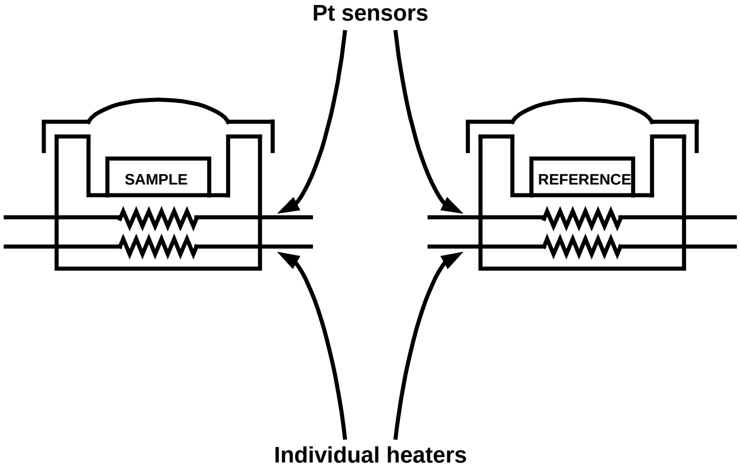

Fig. 1. sample & reference

DSC 는 power compensation 형태로서 Fig. 1.에 보인 것처럼 같은 규격인 시료(sample)용과 표준(reference)용의 독립된 furnace 를 가지고 있다. 각 furnace 는 히터와 백금 저항체로 된 센서를 독립적으로 가지고 있어서 시료에 온도변화가 있을 때 이를 표준물질의 온도와 같아지도록 공급되는 열을 온도 또는 시간의 함수로 나타내어 주는 장치이다. 이 열분석기의 동작회로는 크게 평균-온도조절 루프(average-temperature control loop: ATCL)와 시차-온도조절 루프(differential-temperature control loop: DTCL)로 나뉜다. ATCL 을 통하여 시료와 표준물질 간의 온도차이를 보정하여 등온으로 만들기 위하여 DTCL 로 공급되거나 제거된 열이 시간이나 온도의 함수로 나타나게 된다. 예를 들어 고분자 물질이 녹을 경우 ATCL 로 공급된 열이 고분자 물질의 상전이에 필요한 잠열(latent heat)로 흡수되어 시료 쪽의 온도는 표준물질 쪽의 온도보다 낮아지게 되는데 이를 보상하기 위하여 DTCL 에서 여분의 전류를 더 보내 양쪽의 온도를 같게 하고 더 보낸 전류의 양을 신호로써 데이터 시스템에 보내준다. 그리하여 ATCL 에서 나온 신호는 DSC thermogram 에 있어 온도축이 되고 DTCL 에서 나온 신호는 열량변화축이 된다. DSC 곡선에서 피크의 면적은 엔탈피의 변화와 직접 비례한다. 피크의 면적은 온도차 보상에 사용된 전류량과 같기 때문에 시료나 장치의 열전도도, 열용량 등과는 상관이 없으며 측정결과는 열량으로 환산하는데 있어 온도와는 무관하게 직접 환산이 가능하다.

본 실험에서는 Perkin-Elmer 사의 모델 DSC-7 을 이용하였다.

Fig. 2. Perkin-Elmer 사의 모델 DSC-7

DSC 는 시료(sample)와 표준물질(reference)이 들어가는 DSC cell, 백금선으로 된 sensor, 니크롬 전기 저항선, heater 및 컴퓨터로 구성되어 있다.

- Heat Capacity (C_p)

sample 과 reference 두개의 pan 에 열을 가하기 시작하여 온도가 올라감에 따라 DSC 와 연결되어 있는 컴퓨터에서는 heat flow 의 차이, 즉 흡수하는 열의 차이에 따라 plot 을 한다.

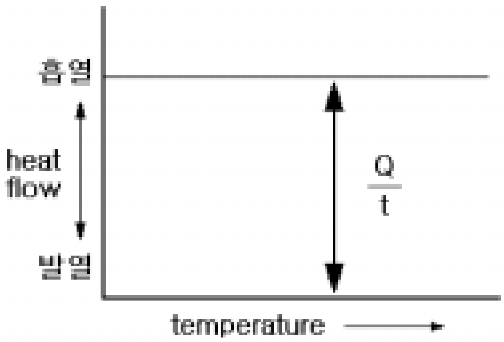

Fig. 3. Heat Flow

$$\text{heat flow} = \frac{heat}{time} = \frac{Q}{t}$$

$$\text{heating rate} = \frac{\text{temperature increase}}{time} = \frac{\triangle T}{t}$$

$$\text{heat capacity}(C_p) = \frac{Q}{\triangle T} = \frac{\frac{Q}{t}}{\frac{\triangle T}{t}}$$

시간에 따른 흡수되는 열과 온도 변화량에 따른 시간의 관계를 이용하여 heat capacity 를 구할 수 있다.

- Glass Transition Temperature (T_g)

온도가 올라감에 따라 pan 은 흡열을 한다. 그런데 어느 온도에서 Fig. 4.와 같이 heat flow 가 변화하는 부분이 있다. 이 때의 온도를 glass transition temperature 라고 한다.

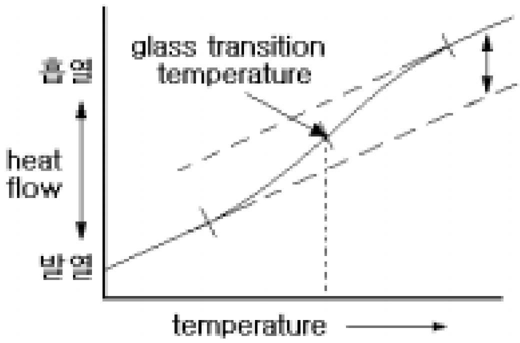

Fig. 4. Glass Transition Temperature

이 온도는 heat flow 가 변화하기 시작하는 온도와 변화가 끝나는 온도의 중간값으로 결정을 한다.

- Crystalline Temperature (T_c)

결정성 고분자에서 결정화되는 온도의 범위는 넓다. 그 중에서 peak 가 최대일 때의 온도를 crystalline temperature 라고 한다. 결정화 온도는 두가지 방법으로 측정할 수 있다.

① 고온에서 일정한 속도로 온도를 내릴 때 특정 온도에서 발열이 된다. 그 때 peak 가 최대일 때의 온도가 crystalline temperature 이다.

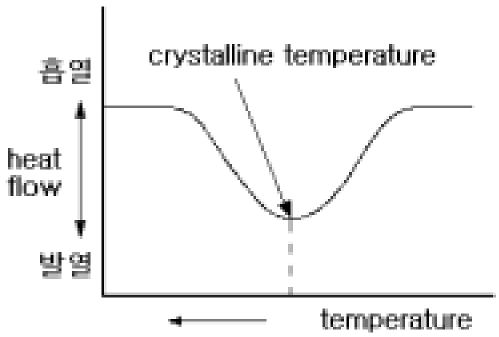

Fig. 5. Crystalline Temperature at cooling

높은 온도에서의 고분자는 무정형 상태로 존재하다가 온도가 일정한 속도로 내려가면 결정화 온도 부근에서 결정이 생기면서 발열을 하고 그로 인해 peak 가 나타난다.

② 고온에서 고분자 시편을 급속 냉각시킨 후 온도를 일정한 속도로 올릴 때 측정할 수 있다. 급속 냉각은 보통 액체질소를 사용한다.

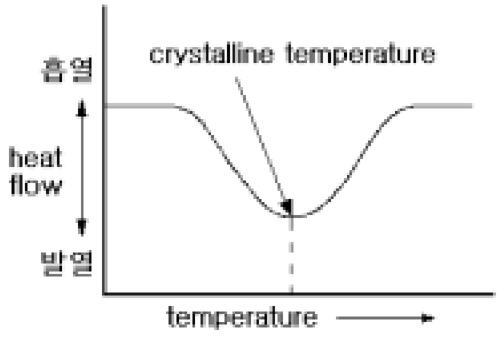

Fig. 6. Crystalline temperature at heating

결정성 고분자를 고온에서 빠른 속도로 냉각을 시키면 결정이 생기지 못하고 무정형 상태로 실온에서 존재하게 된다. 이를 일정한 속도로 온도를 올리면 결정이 생기면서 발열되는 온도가 나타난다. 이 때, 최대 peak 가 되는 온도를 crystalline temperature 라고 한다.

- Crystallinity

결정성 고분자의 결정화 정도를 나타내는 crystallinity 는 crystalline temperature 가 나타나는 peak 의 넓이를 이용하여 구할 수 있다.

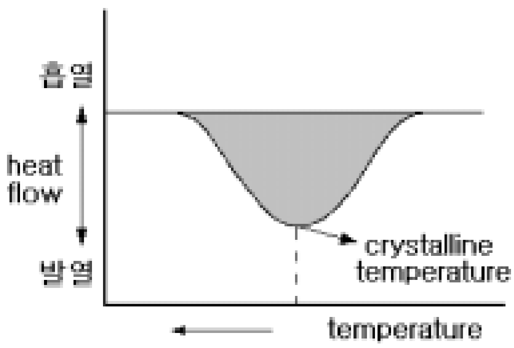

Fig. 7. Crystallinity

$$\text{crystallinity} = \frac{\triangle H}{\triangle H(\text{at}\,100\%)}$$

△H 는 peak 가 나타나는 부분의 넓이이고, △H(at 100%)는 α–crystalline material(100%)(Reference : Polymer Data Handbook)을 나타낸다.

- Melting Temperature (T_m)

온도를 일정한 속도로 올릴 때 glass transition temperature 가 나타난 후 어느 특정 온도에서 흡열을 하여 또 한번의 peak 가 나타난다. 이 때의 온도를 melting temperature 라고 한다.

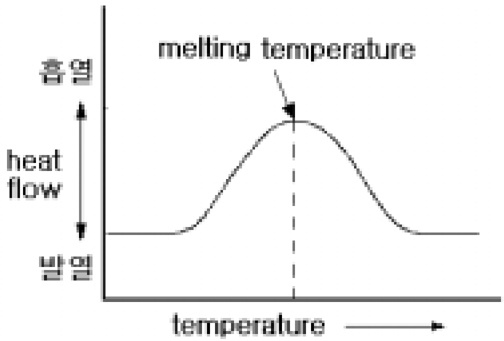

Fig. 8. Melting Temperature

glass transition temperature, crystalline temperature, melting temperature 는 실제 실험에서는 다음과 같은 모양으로 나타난다. 일정한 속도를 온도를 올리면 T_g, T_c, T_m 의 순서로 transition 이 나타난다.

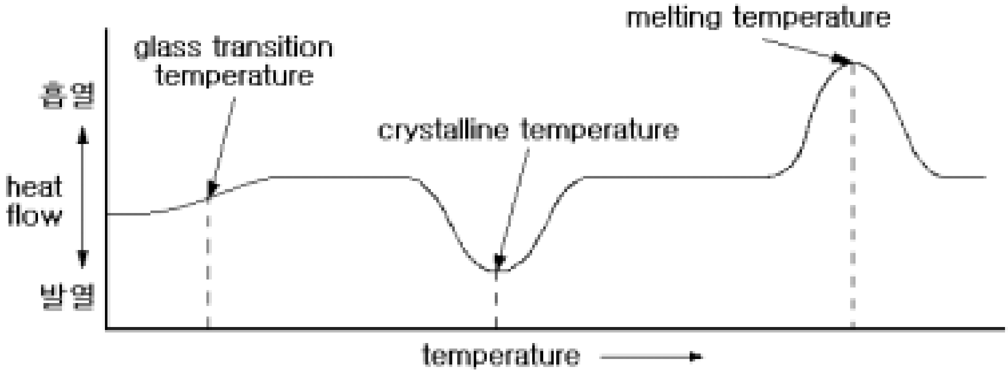

Fig. 9. Plotting T_g, T_c, T_m

3. 실험방법

(1) Calibration

본 실험에서 사용한 DSC 는 열분석 데이터 처리 장치를 갖춘 Perkin-Elmer 사의 모델 DSC-7(Fig. 2.)이며, 인듐(T_m=156.6℃, ΔH_f=28.5J/g)을 이용하여 온도 검정을 하였다. 시료의 유리전이 온도(glass transition temperature: T_g)를 측정하는 방법으로는 $C_p(T)$ 곡선의 계단 변화에서 변곡점을 T_g 로 잡는 방법, $C_p(T)$ 곡선의 계단 변화에서 ΔC_p 값의 중간값을 가지는 온도를 T_g 로 잡는 중간점법(mid-point method), 그리고 엔탈피 변화 곡선에서 $h_{liquid}(T)$와 $h_{solid}(T)$의 접선의 교차점을 T_g 로 잡는 법 등이 있으며, 본 실험에서는 실험적인 방법으로 가장 널리 쓰이는 중간점법을 사용하였다. 녹는점 (T_m)은 최대 피크에서의 온도를 측정하였다. 고분자 시료의 분해를 막기 위하여 질소 분위기 하에서 측정하였으며, 약 5~20mg 의 블렌드 시료를 사용하여 측정하고자 하는 성분 고분자의 질량이 블렌드 내에서 일정하도록 하였다.

(2) 실험 방법

① 시료를 Fig. 3.과 같은 pan에 넣고 Volatile Sample Sealer Accessory(Fig. 4.)를 이용하여 DSC 실험에 필요한 sample(Fig. 5.)을 만든다.

Fig. 10. DSC pan

Fig. 11. Volatile Sample Sealer Accessory

Fig. 12. Sample

② DSC, Controller, Graphic plotter 를 순서대로 켠다. 안정화 확인 (DSC 에 Ready 불이 켜지는지 확인)후 computer 를 켠다.

③ Sample 과 시료를 아무것도 넣지 않은 pan(reference)을 DSC 기기에 넣는다.

④ “Set up & run”선택

- 조건 결정 (heating and cooling rate in "Temperature Program")
- 입력 (Sample ID, Operator ID, file name, sample weight)
- 결과를 얻는다(보통 2nd run 까지 실행).

⑤ “Change curve type” 선택, “Normalize” 선택 후 “Exit”

⑥ “Optimize data” 선택 후 “rescale”이나 “slope” 조절로 그래프 최적화 후 “Exit”

⑦ “Select Calculation” 선택 후 T_g 를 구하려면 선택 “T_g”를 선택 후 “Calculation”선택

⑧ “Exit”

▶ 실험 조건: 50℃ ~ 250℃ with a heating rate of 20℃/min
250℃ ~ 50℃ with a cooling rate of 20℃/min
50℃ ~ 250℃ with a heating rate of 20℃/min
at Nitrogen atmosphere

4. 실험 결과의 예

(1) Polypropylene (Crystalline Polymer)

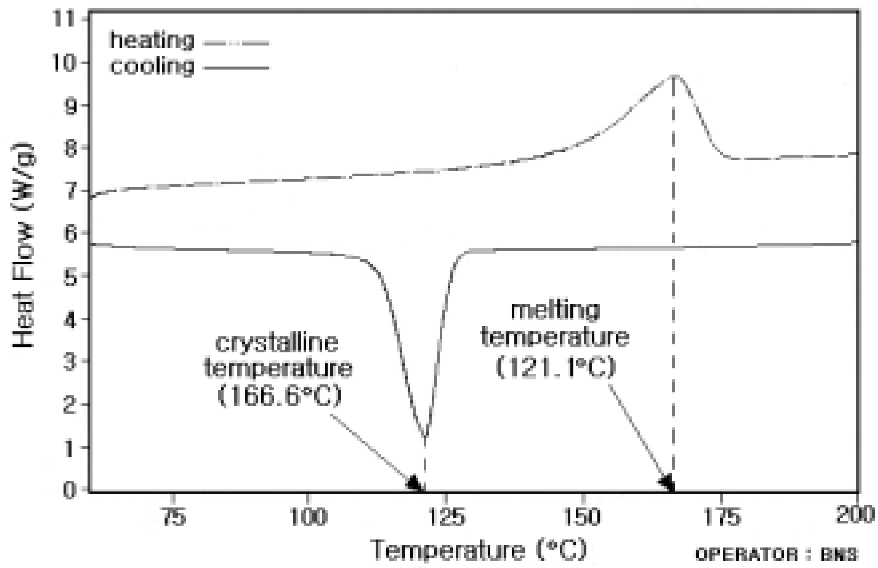

Fig. 13. PP에 대한 DSC 결과

Polypropylene의 경우 Crystal 영역이 매우 작기 때문에 T_g 가 DSC 기기에서 잡히지 않는다. PP의 DSC 결과를 살펴보면 일정 속도로 온도를 올리면서 121.1℃에서 peak 가 나타나며 이 온도를 melting temperature라고 한다. 일정 속도로 온도를 내리면서 166.6℃에서 발열이 되어 peak가 나타난다. 이 때의 온도를 crystalline temperature라고 한다.

(2) Polypropylene + Polyethylene Blends (PP[70%]/PE[30%] Blends)

Polypropylene과 Polyethylene을 7 ：3 의 비율로 Blend 하여 DSC를 측정해 보았다.

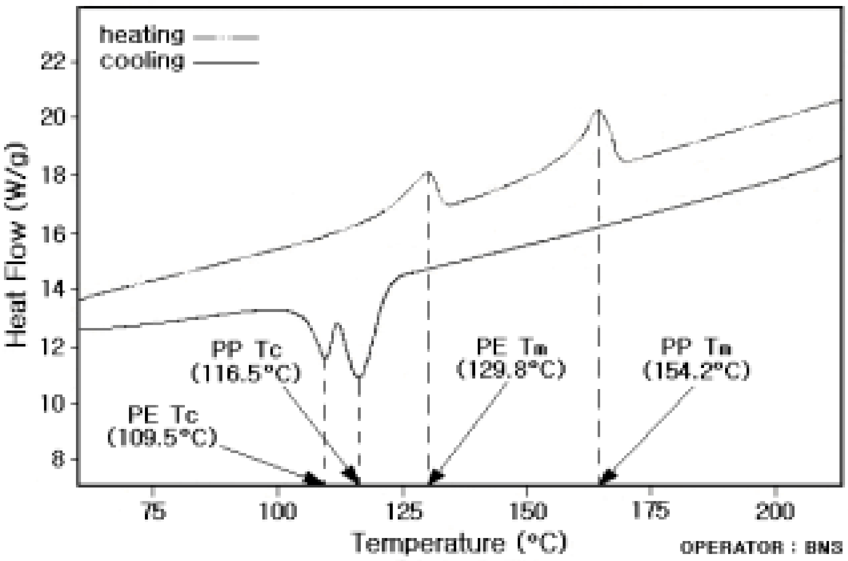

Fig. 14. PP(70%)/PE(30%) Blends에 대한 DSC 결과

Polypropylene / Polyethylene Blends는 두 종류의 Polymer 성질이 모두 나타난다. 즉 Polypropylene과 Polyethylene의 T_m과 T_C를 동시에 볼 수 있다. 일정한 속도로 온도를 올릴 때 Polyethylene의 melting temperature(129.8℃)가 먼저 나타나고 그 후에 Polypropylene의 melting temperature(154.2℃)가 나타난다. 일정한 속도로 온도를 내리면서 Polypropylene의 crystalline temperature(116.5℃), Polyethylene의 crystalline temperature(109.5℃)의 순서로 나타난다.

이 두 종류의 고분자는 서로 섞이지 않기 때문에 각각의 특성이 모두 나타나지만 Polycarbonate(PC) / Polymethyl methacrylate(PMMA) blends의 경우에는 한 상으로 섞이기 때문에 하나의 peak가 형성된다.

고분자를 blend 했을 때 DSC 기기를 이용하여 잘 섞였는지 섞이지 않았는지 판별 할 수 있다. 보통 고분자가 한 상으로 완전히 섞였을 경우 peak는 각각 고분자의 두 peak 사이에서 형성된다.

(4) 결론

실험에서 보았듯이 DSC를 이용하여 glass transition temperature(유리전이 온도), melting temperature(녹는 온도), crystallinity(결정화도), crystalline temperature(결정화 온도)의 결과값을 얻을 수 있었다. 이 외에도 heat of fusion(용융열), heat of vaporization(증발열), heat of crystallization(결정화열), heat of adsorption or heat of deception(흡착열 또는 탈착열), heat capacity(열용량), solid-state transition energies(고체상태 전이 에너지) 등을 구할 수 있다. 단 실험에 있어서 DSC 기기 안의 cell이 오염되지 않도록 주의를 기울여야 한다.

5. 참고문헌

1. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999
2. James E. Mark, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, 1999
3. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, "Principles of Instrumental Analysis", 5th Edition, Brooks Cole, 1997
4. 7 Series/UNIX DSC 7, Users Manual, Perkin Elmer