

DSC ; 등록 고객 Training



기초 이론

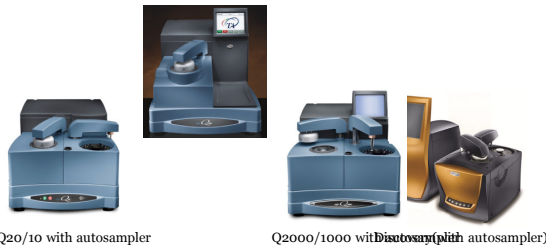
Section I



DSC modules from TA Instruments

2010. 10 ~ 2016.3

Q200/100 without autosampler



Q20/10 with autosampler

Q2000/1000 with autosampler

성능
가격

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

3



DSC modules from TA Instruments(2)

2016. 3 이후

DDSC 250 without autosampler



DDSC 25 with autosampler

DDSC 2500 with autosampler

성능
가격

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

4



DSC; 측정 대상

DSC는 시료(sample)와, 빈 기준 pan(reference pan) 사이에 나타나는 열 흐름($mW = mJ/sec$)의 차이를 해당 시간과 온도의 함수로 측정한다.



DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

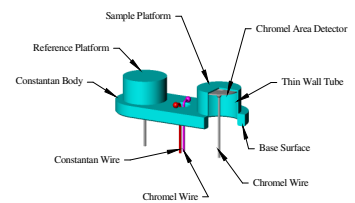
5



온도 측정

■ DSC는 정확히 무엇을 측정하고 보여주나?

- Sensor 온도: 대부분의 DSC는 sample platform 밑의 열전쌍(TC) 등으로 sample 온도를 대신 한다.



- Sample 온도 ; 측정불가
- Pan 온도 ; Q1000/2000, old Discovery DSC, Discovery 2500에서 Tzero 기술™로 계산
- Program/furnace 온도; 보통 display 안 됨
- 열 흐름(heat flow) ; Q1000/2000, old Discovery DSC, Discovery 2500 외에는 모두 상대 계산

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

6



DSC의 기초 사항

1. 정압 몰 비열(Isobaric heat capacity)

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{or} \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad \text{e.g.} \quad C_p(T) = a + bT + cT^2$$

단순화(적분형); $\Delta H = \overline{C_p(T)} \cdot \Delta T = C_{p,avg} \cdot (T_2 - T_1)$

2. 특정 온도/시간에서의 열 출입 요소; 주로 온도/시간에 의존 이 현상을 DSC에서는 $\Delta \text{energy(enthalpy)} / \Delta \text{time}$ 으로 측정

- 1) 결정화 & cure(가교); C_p 감소, $\Delta H_{crys} < 0$
- 2) 용융; 용융 동안 C_p 가 극적으로 증가. 용융이 끝나면 다시 감소. $\Delta H_m > 0$
- 3) 유리전이; C_p 만 약간 증가
- 4) 변형력 완화(stress relaxation; aging, or free volume relaxation); 유리전이와 병행. C_p 증가, $\Delta H_{rel} > 0$
- 5) 휘발성 물질의 증발; 용매 기타. $\Delta H_{vap} > 0$

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

7



DSC; 기초 방정식 유도

$$\Delta H = C_p(T) \cdot \Delta T + f(T, t) \cdot \Delta t$$

비열 성분(전환 신호; reversing signal)

시간 의존 성분
∴ DSC에서 $T=T(t)$
(비열 성분; reversing signal)
(시간 의존 성분; non-reversing signal)

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = C_p(T) \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} + f(T, t) \Rightarrow \frac{dH}{dt} = C_p(T) \cdot \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

Gaussian distribution

DSC 측정의 기초 방정식 Step function

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

8



DSC; 기초 방정식

$$\frac{dH}{dt} = \text{DSC 열적 신호}$$

C_p ; 시료의 열용량
[= 시료의 비열 × 시료 중량]

$$\frac{dH}{dt} = C_p(T) \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

$\frac{dT}{dt}$ = 가열 속도

$f(T, t)$; 시간에 의존하는 열 흐름
(kinetic factor)

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

9



Signal; DSC의 측정 양식

(DSC가 직접 측정)

$$\frac{dH}{dt} = C_p(T) \cdot \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

열량 측정의 변화 온도 변화 (실시간 측정)

Unknown {MDSC; 앞 두 항을 빼서 계산}

총 열 흐름 = 열용량(비열) 성분 + 시간/온도 event 성분

= 'Reversing(전환)' + 'Nonreversing(비전환)'

- 유리전이(Glass Transition)
- 일부 용융 성분(Some Melting)
- 정량적 비열(C_p)
- 용융 성분
- 결정화
- 가교 반응(Curing)
- 엔탈피 회복 (Enthalpy Recovery)
- 기타 화학 변화 등

MDSC의 기본 개념;
 dT/dt 를 계속 바꿔 $C_p(T)$ 를 실시간 측정하여 $f(T, t)$ 계산

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

10



고분자; 내용

- 열가소성 고분자(Thermoplastics)
 - 실험 변수(Experimental parameters)
 - 비결정 함량 분석(Amorphous content analysis)
 - 결정 비율 분석(Percent crystalline analysis)
 - 산화안정성(Oxidative stability)
- 열경화성 고분자(Thermosets)
 - 실험 변수
 - 큐어 % 분석(percent cure analysis)
 - 큐어링에 대한 압력 효과(Pressure effects on curing)

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

11



DSC 등록 고객 Training

고분자; 전이(transition)



고분자 - [열적] 전이(Transitions)

- **Transition** - “한 상태, 형태, 활성, 또는 장소 등이 다른 것으로 바뀌는 동작, 과정, 또는 순간”
- Webster's New College Dictionary
- 유리 전이(Glass Transition)
- 용융(Melting)
- 결정화(Crystallization)
- [가교] 경화(Curing)

상(Phase) ; 정의

- **비결정(Amorphous)** - 분자가 무질서하게 배열된 상태, 그리고 그 영역
- **결정** - 공간적으로 분자가 규칙적으로 배열된 상태, 그 영역
- **반결정(Semi-crystalline)** - 고체 상태에서 부분적으로 비결정과 결정 부분이 섞여 있는 상태

열가소성 고분자 분석



열가소성 고분자

반결정(Semi-Crystalline) 또는 비결정(Amorphous)



결정 상(Crystalline Phase)

T_m이 있음
(가열할 때 흡열 피크)

비결정 상

유리전이 온도(glass transition temperature; T_g)가 있음
(Cp 변화 초래)

T_g < T_m

결정화 가능한(Crystallizable) 고분자에서는, 녹인 후 냉각할 때 T_g < T_c < T_m 순서로 세 특성 온도가 출현

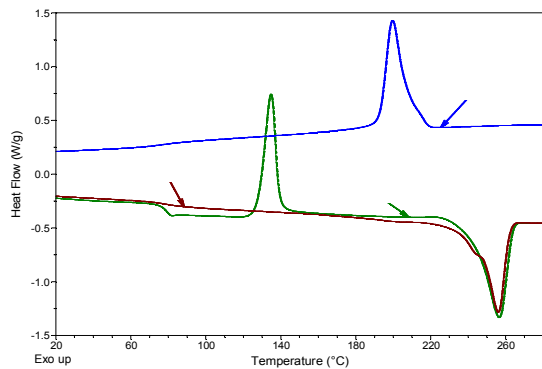
DSC ; 열가소성 고분자

- 비결정질 고분자
 - PMMA, PS, PC
- 반결정(Semi-crystalline) 고분자
 - PE, PP, PBT, PET
- 유리전이온도(T_g)
- 용융(Melting)
- 결정화(Crystallization)
- 산화 유도 시간(Oxidative Induction Time; OIT)

실험 조건 선정

- 열가소성 고분자
 - 미지 시료; 먼저 TGA부터 측정. **중량 감소 3% 되는 점까지만** DSC로 가열.
 - 표준; 가열-냉각-가열 실험(Heat-Cool-Heat Experiment)을 10°C/min으로 수행
 - 처음 가열할 때는, data가 재료와 (미지의) 열적 이력(thermal history)에 영향을 받음
 - 냉각할 때는 data가 결정화 특성과 (이미 알고 있는) 열적 이력에 영향을 받음
 - 두 번째 가열할 때는 이미 아는 열적 이력의 함수로 data가 나옴

가열/냉각/가열(Heat/Cool/Heat)



DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

19



가열/냉각/가열 결과를 해석하기

- 가열/냉각/가열 방식의 가장 좋은 이점 중 하나는 두 개 또는 그 이상의 시료에서 재질, 열이력 등이 다른 경우 비교해 볼 수 있다는 점이다.
 - 재질이 다르면, 냉각/가열 과정에서 차이를 확인할 수 있음
 - 재질 및 열이력이 같은 경우 세 과정 모두가 비슷함
 - 재질이 같으나 열이력이 다르면 첫 가열 과정은 다르지만 냉각/가열 과정이 비슷함

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

20



실험 조건 선택

- 처음 시료를 가열할 때는 결정을 다 녹일 정도까지는 해야 하지만...
 - 등온(isothermal) 시간이 필요할 수도.
 - 온도/시간이 지나치면
 - 열분해 개시. 결과 ; **TA Korea DSC cell 매출액 증가**
 - 온도/시간이 부족하면
 - 결정 구조 또는 이력이 다 없어지지 않아서 위의 측정에 영향을 초래
- 결정성이 없는(비결정) 고분자는 Tg보다 약간 위까지만 온도를 올리면 충분
 - Aging(=stress relaxation)의 효과만 없애면 되며, 지나치면 역시 TA Korea의...

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

21



비결정 구조 측정

- 유리전이의 크기가 비결정 영역의 중량 함량에 (근사적으로) 비례한다.
- 작은 분자들(e.g. 제약 물질)에서는, 유리전이는 상당히 급격한 계단 모양으로 보이며 크기는 보통의 DSC 측정으로 쉽게 구할 수 있다.
- 고분자에서는 보통 더 넓게 나타나며, 결정화 비율이 클수록 점차 측정하기가 어려워진다.

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

22



DSC 등록 고객 Training : 고분자

유리 전이



유리전이가 뭐니까?

“유리전이와 유리전이 온도는 재료를 논의할 때 모두 널리 쓰인다. 이 사용의 근저에는 유리전이를 제대로 이해했고 **Tg가 명확한 단일 수치라는 가정이 있다.** 재료를 연구하는 사람들을 임의로 골라 물어보면, 상당수가 – 다는 아니더라도 – 그들이 알고 있는 지식이 충분하다고 생각한다. 이 사람들에게 비결정 시료를 주고 Tg를 측정하라고 하면, 같은 정도의 믿음을 갖고 (각자의) 결과를 줄 것이다. **이 값을 검토하면, 아마 상당히 다른 단일 온도들을 볼 수 있을 것이다.**”

-Rickey J. Seyler, Assignment of the Glass Transition, ASTM STP 1249

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

24



유리전이; ASTM 정의

유리전이 – 부분적으로 결정성인 재료의 비결정 영역이 점성 또는 고무 상태와 견고하고 상대적으로 잘 깨지는 상태 사이를 가역적으로 전환하는 현상.

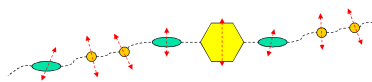
논의 – 유리전이는 일반적으로 상대적으로 좁은 온도 범위에서 일어나며, 액체가 유리상으로 응고하는 것과 비슷하다. 경도와 취약성(brittleness)이 이 온도 범위에서 급속히 변할 뿐 아니라, 다른 물성들, 즉 열팽창 계수와 몰비열 같은 것도 급속히 변화한다.

- From ASTM International Standard E1142, "Terminology Relating to Thermophysical Properties"

유리전이; 현상

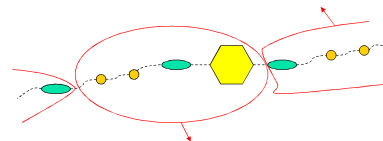
- 2차 전이(second order); 잠열이나 엔탈피 변화가 없음.
- 비정질 구조에서만 나타남; 결정 구조는 분자 운동을 제한함
- 현상; 2차 전이이므로 일반 물성의 미분이 불연속
 - $C_p(=dH/dT)$, $\alpha(=dL/dT)$; 불연속 변화
 - 고분자 내 자유 공간(free volume); 증가
 - G' (storage modulus); 급격히 감소(유리→고무)
 - G'' (loss modulus); 급격히 증가
 - $\tan\delta(=G''/G')$; peak를 이룸

유리전이; 물리적 의미



$T < T_g$

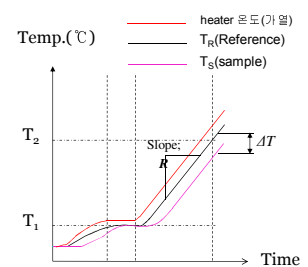
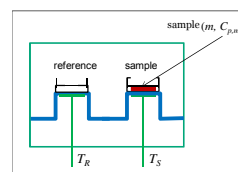
- 원자 수준의 개별 진동운동
- 원자끼리는 '협조' 전혀 없음



$T > T_g$

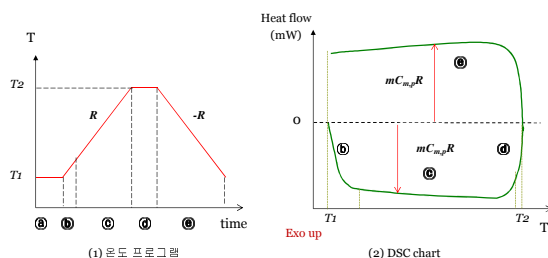
- 고분자 사슬의 짧은 부분이 한꺼번에 운동(segmental motion)
- 한 번에 움직이는 크기가 상당히 커짐
- 진동 운동(vibration) → [부분] 병진 운동(translation)

At heating



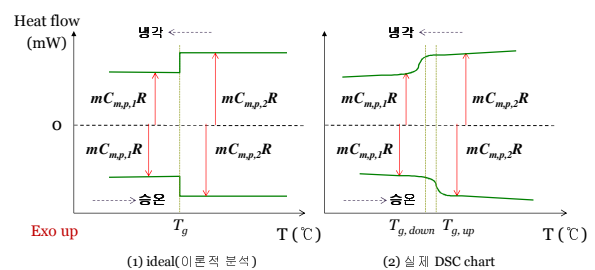
원하는 대로 올라가는가?

DSC chart; heating & cooling

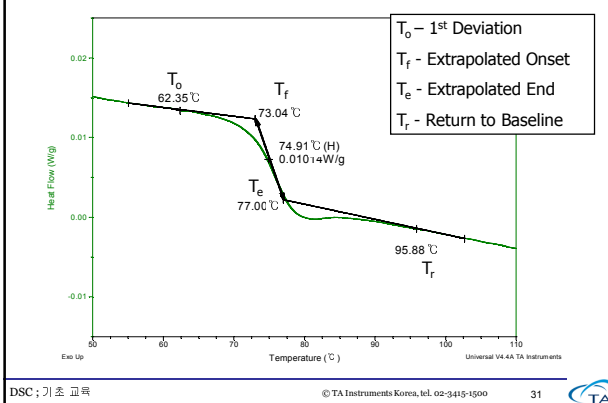


왜 '기울어지는가'?

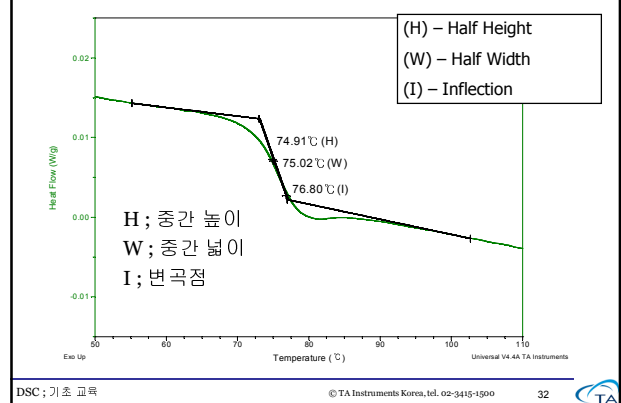
Tg; DSC chart



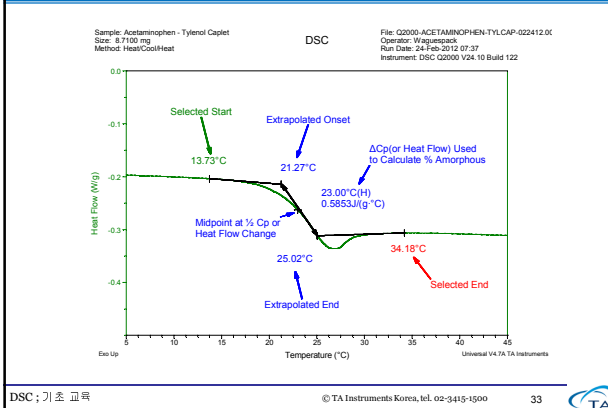
유리전이; DSC chart



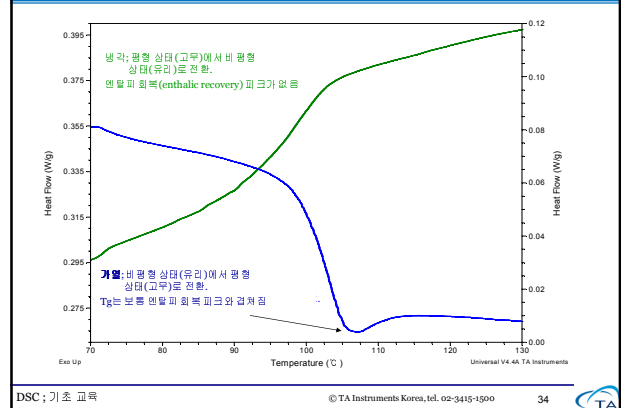
유리전이; 온도 잡기



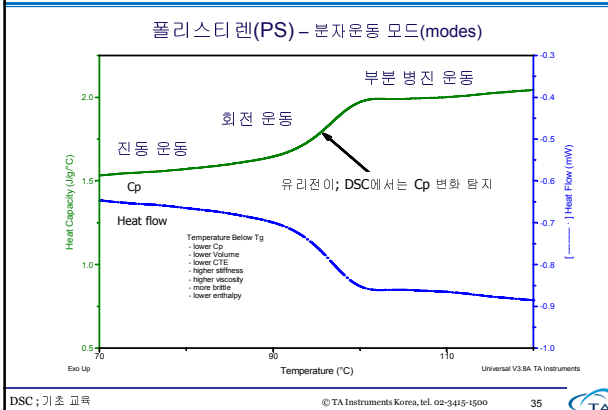
DSC Tg Analysis – Half-Height



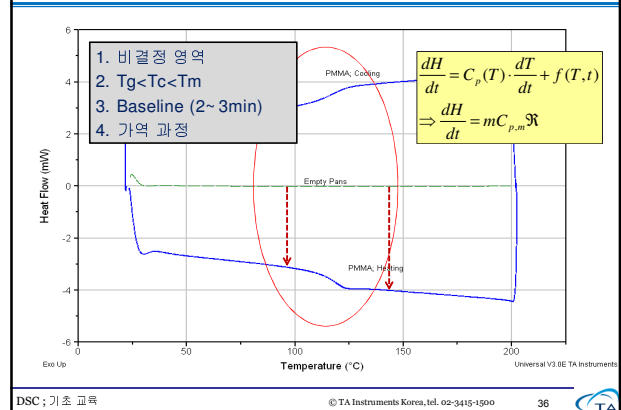
Tg는 냉각 때 잡는 편이 바람직(또는 MDSC)



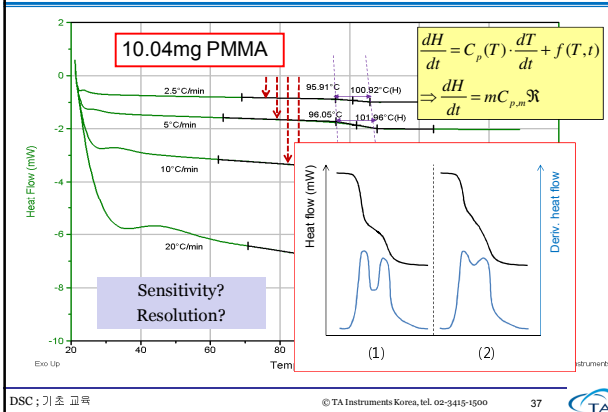
유리전이; Tg에서 변하는 것



유리전이는 가역 과정입니다



유리전이; 가열 속도가 Tg에 미치는 효과



유리전이; 가열 속도(Heating Rate)

가열 속도 (°C/min)	Heat Flow @ 80 °C	Tg Onset (°C)	Tg Midpoint (°C)	½ Width of Tg (°C)
2.5	-0.84	95.9	100.9	5.0
5.0	-1.66	96.0	102.0	6.0
10.0	-3.31	96.3	102.8	6.5
20.0	-6.62	98.3	105.1	6.8

DSC ; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 38

Tg ; Cp값이 바뀐다.

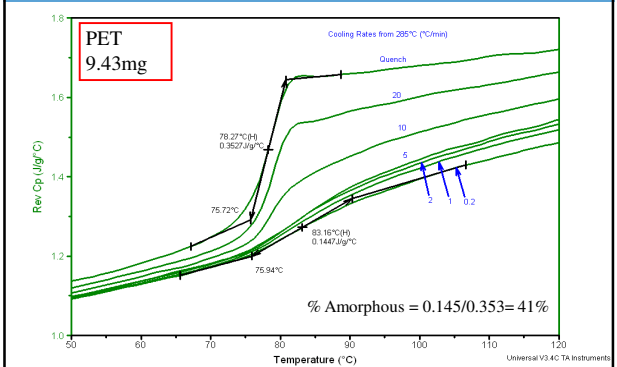
- DSC가 Tg를 측정할 수 있는 이유는, 유리 상태와 고무 상태를 전환할 때 **Cp 값이 달라지기 때문이다.**
- 재료의 비결정 함량이 클수록 유리전이가 크게 보임 - 반결정(semi-crystalline) 재료를 분석할 때 유용함
- 유리전이에서 측정한 Cp의 변화값은 비결정 함량을 결정하는 데 이용할 수 있음

그러면 다른 장비에서 얻은 Tg 값하고 비교하면 어떤가?
< DSC, TMA, DMA >

To be continued~

DSC ; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 39

유리전이; Cp의 계단식 변화



유리전이; 영향을 주는 것들

- 가열 속도(Heating Rate)
- 결정 비율(Crystalline Content)
- 가열/냉각(Heating & Cooling)
- 공중합(Copolymers)
- Aging [stress relaxation]
- Side Chains(branch)
- 분자량 및 분자량 분포
- 고분자 주쇄(Backbone)
- 가소제(Plasticizer)
- 분자간 결합(e.g. 수소 결합)
- 충전재(Filler)
- 큐어링(curing)

분자 운동성(mobility)에 영향을 주는
어느 것도 Cp/Tg에 영향을 주게 됨

DSC ; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 41

악한 Tg를 측정하는 방법

- 빈 팬으로 baseline 확인
- 비결정 양을 가능한 한 많이 측정에 사용
 - 급냉; 용융 후 냉각 때 가능한 한 빨리
- MDSC® 쓰세요~
 - time-event와 Cp 부분을 분리 가능
 - 유사 등온(Quasi-Isothermal) MDSC

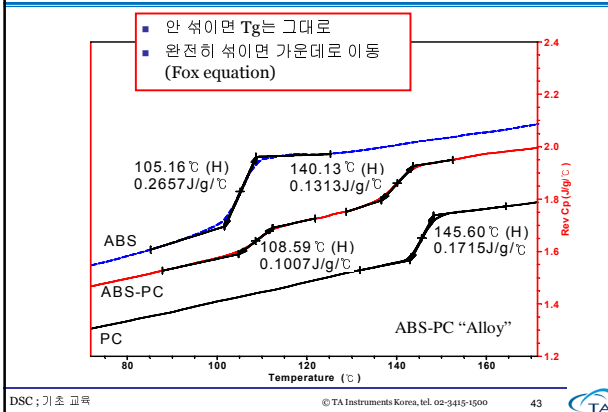


성능 좋은데...

어려워서 그렇지..

DSC ; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 42

부분적으로 섞이는 비결정 상(Phase)



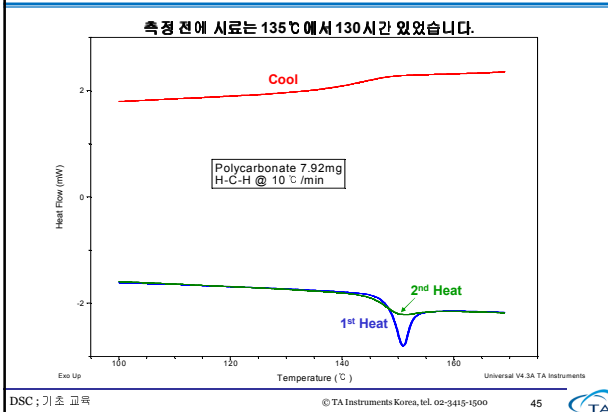
Tg가 항상 단순하게 나오면 오죽 좋겠습니까만

현실은 시궁창

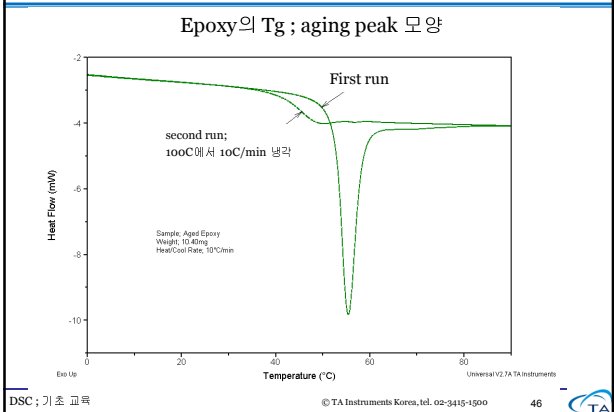


DSC ; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 44

Tg야 용융이야?



유리전이; Tg 이하는 실제 비평형 상태



유리 전이; [Physical] Aging, 또는 변형력 완화(stress relax.)

- Tg 이상; 분자 운동성이 충분하므로, 비정질 물질은 주변 환경과 충분히 열적 평형 상태임
- Tg 이하; 비정질 물질이 Tg 위의 상태대로 '굳어' 있으므로, 비평형 상태임. 평형이 되려면 무한히 천천히 식어야 함.
 - Tg-T>40°C; 실제로 '완전 동결'이므로 분자 상태가 변화하지 않음
 - Tg-T<20°C; 시간이 지나면 평형 상태로 떨어지는 상황을 관찰할 수 있을 정도로 온도가 높음. 평형 상태로 가면서 엔탈피가 낮아지므로($\Delta H < 0$), DSC에서 온도를 올리면 낮아졌던 엔탈피가 다시 높아지는 흡열 peak로 관찰. 이 엔탈피 저하를 'stress relaxation' 또는 'Physical Aging'이라 부름.

DSC ; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 47

Physical Aging

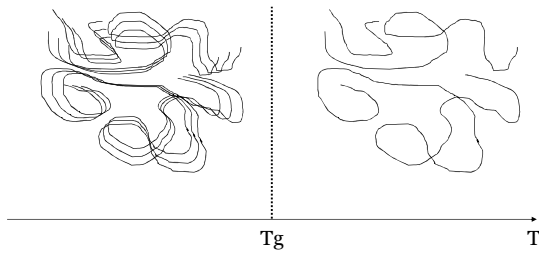
- 비평형 상태가 시간이 경과하면서 평형 상태로 진행된다는 점은 이해하기 쉽지만
 - DSC의 가열 중 도대체 왜 '완화(relaxation)' 과정에서 흡열 피크가 보이지??

The Answer]

1. 비평형 상태에서 평형 상태로 에너지 저하
2. DSC 가열 때 Tg 이상에서는 고무 상태(평형)로 '복귀'; 가열 전에 평형 상태로 바뀌어 방출한 에너지를 도로 흡수

DSC ; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 48

그림 설명



- 분자간 거리; 접근
- 에너지 상태; 낮아짐
- 비평형 상태
- 분자간 거리 멀다.
- 에너지 상태; 높음
- 평형 상태

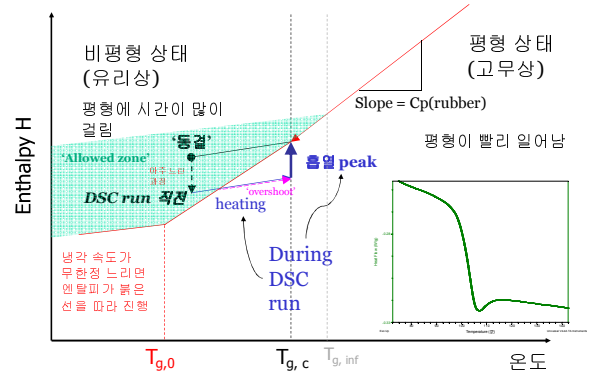
DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

49



유리전이 ; 냉각/재가열 과정



DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

50



설마 이런 생각은...



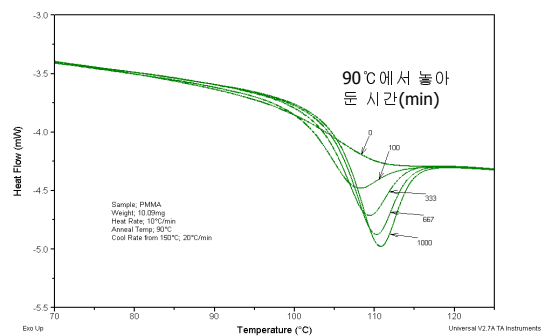
DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

51



유리전이 ; PMMA Annealed at 90 °C



DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

52



유리전이 ; Physical Aging

- Physical aging ; 다음과 같은 것들이 바뀜
 - 자유 공간(free Volume) - 감소
 - 엔탈피(Enthalpy) - 감소
 - 엔트로피 - 감소
 - 저장 탄성률(modulus) - 증가
 - Cp - 감소
 - 열팽창률(CTE) - 감소
- Data 해석에서 중요한 이유
 - 유리전이 부분의 모양에 영향을 줌

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

53



유리전이 ; Physical Aging

- Tg와 함께 나타나는 이 현상이 중요한가?
 - 가끔은 그렇다.
 - 두 제품이 엔탈피 회복 피크가 0.5 J/g 이상으로 다르다면, 몇 물리적 성질(크기, 경도, 충격강도)이 달라진다.
 - ex. Controlled release에서 base polymer의 물성
 - 피크 크기가 달라도 Tg 이상에서 가공하는 경우는 크게 중요하지 않다.
 - 원료의 열적 이력을 통제하지 않는 경우 이런 현상이 자주 나타난다.
 - 이 경우 Tg 이상까지 온도를 잠깐 높여 열 이력을 줄인 후 비교해 볼 필요가 있다.

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

54



DSC 등록 고객 Training : 고분자

용융



용융 [전이]

- **용융(Melting)** – 1차 전이(the first order). 잠열이 있으며, 결정 구조를 없애는 데 열이 필요한 흡열 과정
- **열역학적 Tm** – 결함(defect)이 없는 상당히 큰 결정이 녹는 과정
- **준안정(Metastable) 결정** – 크기가 작고 결함이 많아, 위의 열역학적 Tm보다 빨리 녹는 결정

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

56



용융; 이론

- 좋은 이론? **그런 거 없다.**
유감스럽게도 고체 용융의 기초적 변수들 – Tm을 포함하여 - 을 예측할 수 있는 이론마져 없음
- 학자들의 ‘썰’
 - **F. Lindemann (1910):** 용융은 원자간 거리의 몇 % - 보통은 10% - 정도로 진동 운동의 진폭이 증가했을 때 일어난다.
 - **M. Born (1937):** 액체는 전단력(shear stress)에 대해 저항이 전혀 없다는 점에서 고체와는 다르므로, 용융은 전단력에 대한 저항이 없어지는 온도에서 일어난다.

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

57



용융; 저분자 - 금속, 무기물, 유기물

- 결정 구조; 대체적으로 매우 균일
- 용융은 한 온도에서 일어나며, 불순물은 Tm을 저하시키고 onset을 넓게 만든다.
- 물질의 온도는 용융이 끝날 때까지 변하지 않는다. [즉 $C_p = \infty$ at Tm]
- 용융은 **peak**의 꼭대기에서 다 끝난다. 나머지는 단지 측정 기준선(baseline)으로 돌아오는 과정이며, 시료의 가장자리에서 내부 쪽으로 외부의 열이 전달되는 데 시간이 필요하다.
- Onset을 Tm으로 본다.

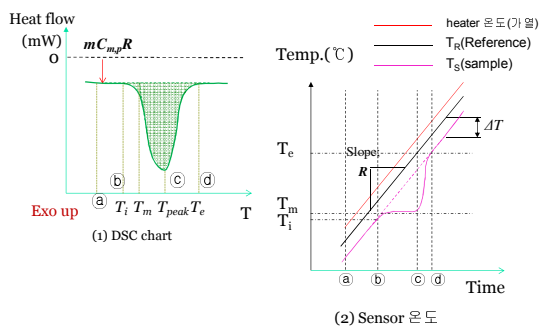
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

58



Melting peak; DSC chart



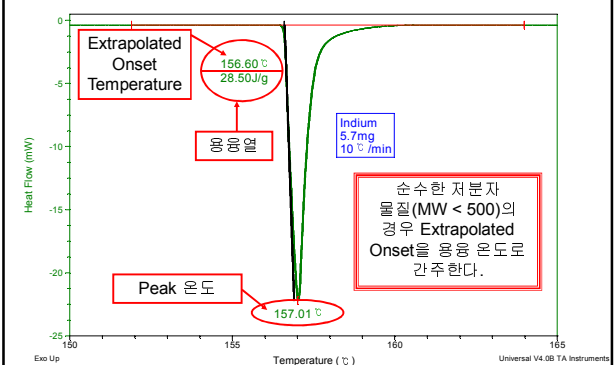
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

59



용융 ; 인듐(Indium)의 DSC 차트



DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

60



용융; 고분자 물질

- 결정 구조는 대체로 매우 불규칙하며, 단위 격자(unit cell) 크기도 상당히 변할 수 있다.
- 용융은 상당한 온도 범위에서 일어나며(가끔 100℃까지 걸친다), 이는 단위 격자의 크기 변동으로 인해 부피에 대한 표면적의 비율이 크게 변하기 때문이다.
- 시료의 온도는 용융 도중에도 변한다. so $C_p < \infty$.
- 용융은 peak 꼭대기에서 끝.
cf. 저분자 물질과 똑같은 것은 이것 뿐임
- 대표치로는 보통 peak 온도를 사용

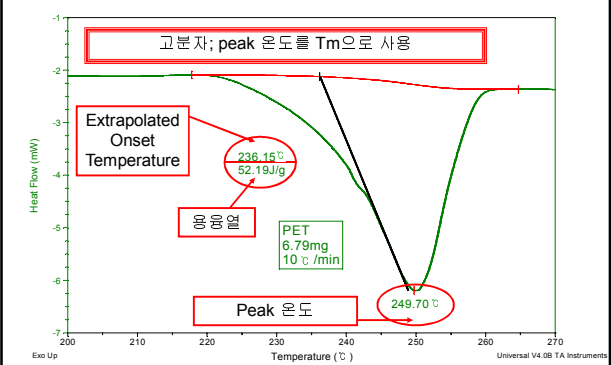
DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

61



용융; PET의 DSC 용융 peak



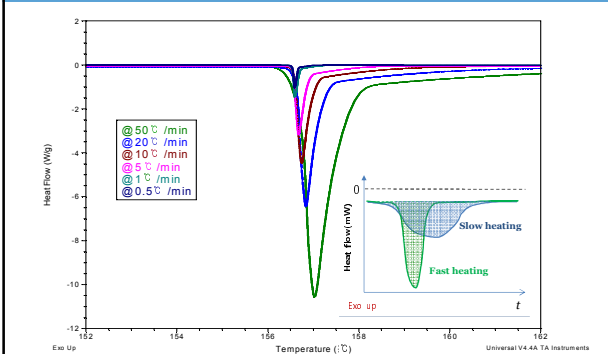
DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

62



용융; 인덱스 peak의 승온 속도 영향(차트)



DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

63



용융; 인덱스 peak의 승온 속도 영향

승온 속도	Onset (°C)	Peak 넓이 (°C)	엔탈피 (J/g)
50 °C/min.	156.71	0.57	28.59
20 °C/min.	156.63	0.35	28.68
10 °C/min.	156.58	0.26	28.70
5 °C/min.	156.55	0.19	28.70
1 °C/min.	156.53	0.09	28.61
0.5 °C/min.	156.54	0.07	28.68

기준값: 156.61 °C, 28.71 J/g

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

64



용융; 결정화도

- 반결정 물질에서, 용융 엔탈피 변화는 결정성 부분의 비율을 계산하는 데 사용 가능
- 순물질이어야 하며, 공중합체나 충전제가 있으면 계산불가
- 100% 결정의 용융 엔탈피 변화를 알아야 함 (ΔH_{lit})

For standard samples:

$$\% \text{ crystallinity} = 100 \cdot \Delta H_m / \Delta H_{lit}$$

For samples with cold crystallization:

$$\% \text{ crystallinity} = 100 \cdot (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_{lit}$$

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

65



ATHAS database; PET

Poly(ethylene terephthalate) (PET) ΔH_f in kJ/mol

Summary

	T _g	dC _p	T _m	dH _f	S _B	S ₀	Thet ₁	Thet ₂	Thet ₃	H ₀	C _p
(c)	342	77.8 (4+1)	249.9	26.9	0	586	54	15	1.0-10		
(a)					22	586	44	15	1.0-100		
PET	0	0	102.43	30	0.57	33*	30	30	30	9.29	

The data are separated into:

- Experimental and Calculated - Crystalline
- Experimental and Calculated - Amorphous
- Cp, H.S.G. - Crystalline
- Cp, H.S.G. - Amorphous
- Cp, Enthalpy - H.S.G. - Fusion: These are picture files and may need some time to load
- References

The ATHAS Databank is a source for the ΔH_f for common polymers

$26.9 \text{ kJ/mol} / 192 \text{ g/mol} \times 1000 = 140 \text{ J/g}$

* <http://athas.prz.rzeszow.pl/default.aspx?op=dl> → 현재 다운로드 ...
[Others]
* Wikipedia, NIST(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)
* D.W. van Krevelen "Properties of polymers" (downloadable)

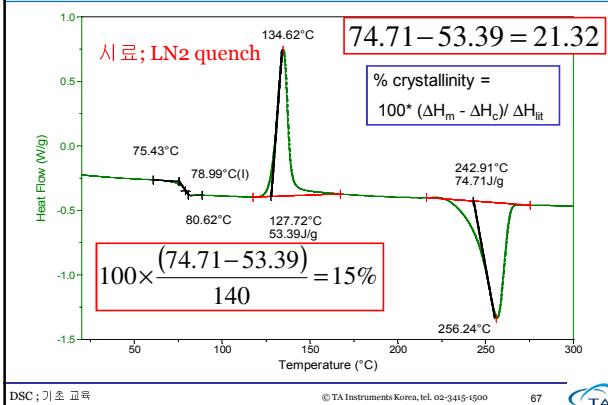
DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

66



PET - DSC로 측정하는 초기 결정화



PET % 결정화도

- 21J/g 초기 결정화 피크 또는 15% Crystalline
 - 그런데 맞긴 한가요? ^^
- 시료; quenched cooled PET
- 왜 DSC가 틀린 답을 주니까?

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

68

정확한 결정화도 계산

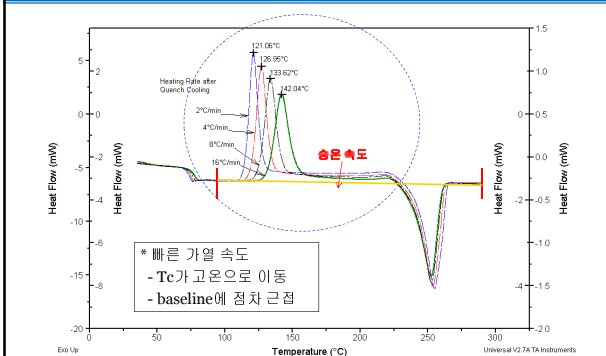
- 시료가 가열되는 동안 결정 구조는 계속 성장하므로(kinetics와 polymorph 등의 문제), 실제와 DSC에서 적분하여 계산한 것 사이에는 차이가 난다.
- 실제 결정화도를 정확히 결정하려면;
 - 냉각결정화 때 하면 쉬움
 - 용융 피크 전에는 제대로 결정하기가 대단히 어려움
 - MDSC® 측정은 결정화도가 가열 중에 어떻게 바뀌는지에 대한 정량적인 정보를 제공한다.

DSC; 기초 교육

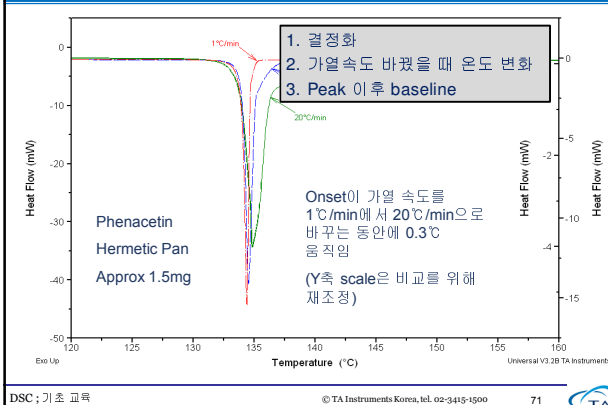
© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

69

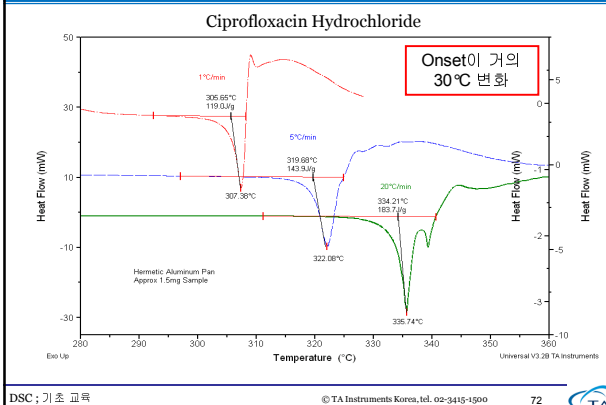
Baseline ; Cp와 2차 결정화



용융; 용융 맞나요?



용융; 용융 맞습니까?



DSC 등록 고객 Training

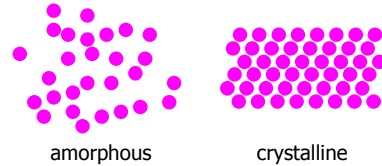
결정화



결정화 ; 정의

■ 불규칙적이던 물질 구조가 규칙적으로 바뀌는 현상

- 승온 결정화 ; 고체의 비정질 구조가 규칙적으로 전환
- 냉각 결정화 ; 액체의 (비정질) 구조가, 규칙적 구조를 가진 고체로 변화



DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

74



결정화; 이론

■ 두 단계로 나뉜다

- 1; 핵 생성(nucleation) – 포화 상태를 넘은 용액에서 작은 결정들이 섞여 있는 상태. 결정과 비결정 사이의 표면 장력 때문에 작은 결정은 본질적으로 표면 에너지란 장벽을 넘어야 큰 결정으로 성장 가능하다. 불순물이나 용기 표면처럼 이 장벽을 넘을 수 있게 도와 주는 물질이 있으면 결정화가 쉬우나, 극히 순수한 물질 내부에는 이것이 없어서 결정화 가능한 온도에서도 한참 동안 결정화가 지연될 수 있다. 액체의 결정화 때는 이것을 ‘과냉각’ 상태라 한다.
- 2; 결정 성장 – 안정한 크기의 핵이 생기면 이것을 기점으로 결정화 과정이 끝날 때까지 결정의 크기가 증가한다.

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

75



결정화; 이론 - 검증

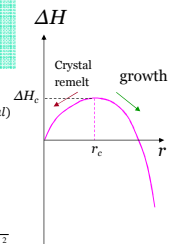
비결정(amorphous solid or liquid) matrix			
결정과 비결정의 경계에서 발생하는 표면 에너지	작은 결정	큰 결정	
반지름 r_s	반지름 r_s	반지름 r_0	
결정화하며 방출하는 에너지 (ΔH_{cryst})	표면적 $A_s = 4\pi r_s^2$	표면적 $A_0 = 4\pi r_0^2$	
	체적 $V_s = \frac{4}{3}\pi r_s^3$	체적 $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$	

surface energy $E_s = \sigma A$ (σ : surface coefficient)
crystallization energy $E_c = -m\Delta H_{cry} = -\rho V\Delta H_{cry}$ (ρ : density of crystal)

$$\therefore \Delta H = E_c + E_s = -\rho V\Delta H_{cry} + \sigma A$$

$$= -\rho\Delta H_{cry} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma \cdot 4\pi r^2 = \frac{4}{3}\pi r^2 (3\sigma - r\rho\Delta H_{cry})$$

Critical size for crystal growth; $r_c = \frac{2\sigma}{\rho\Delta H_{cry}}$, $\Delta H_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\rho^2\Delta H_{cry}^2}$



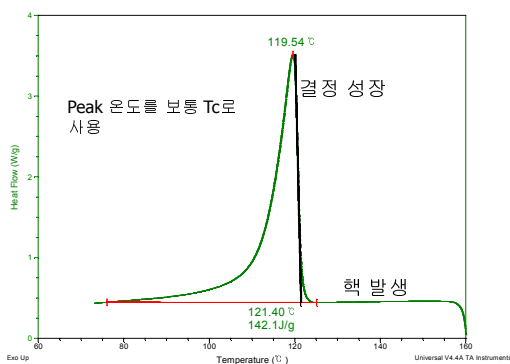
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

76



결정화; HDPE의 DSC 결정화 peak



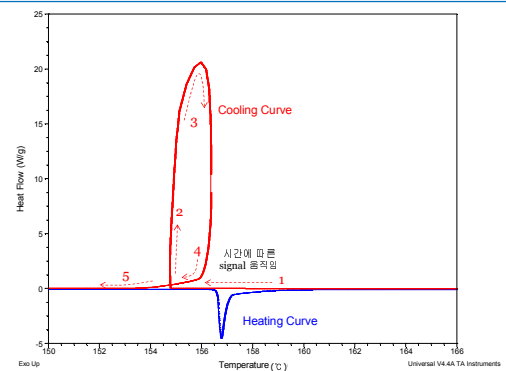
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

77



결정화; 과냉각 액체의 결정화 - 인덱스



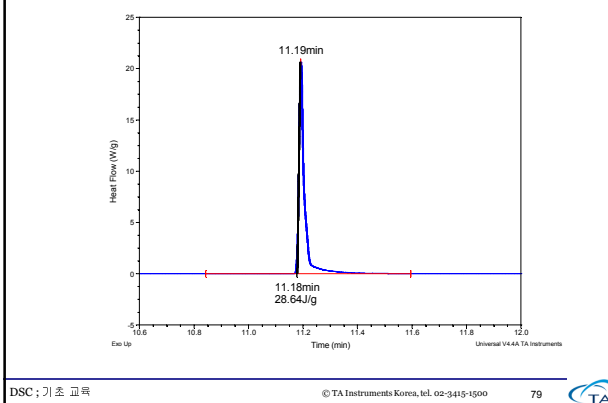
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

78



결정화; 과냉각 결정화 peak의 시간 표시



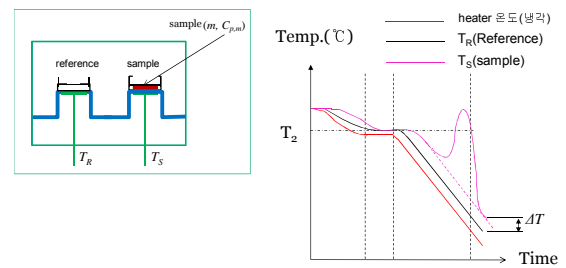
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

79



At cooling; supercooling



원하는 대로 내려가는가?

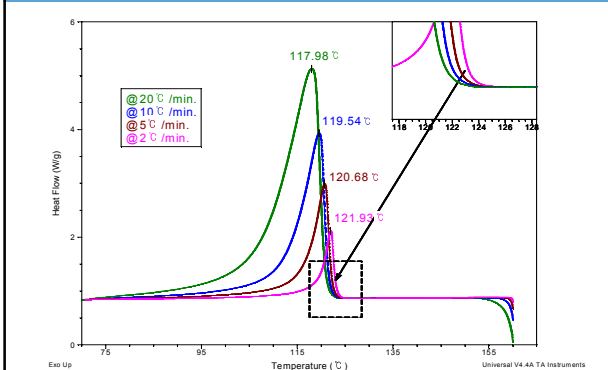
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

80



결정화; HDPE의 결정화 peak와 냉각 속도



DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

81



결정화; 가열 속도와 HDPE의 결정화

가열 속도	Onset (°C)	Peak 넓이 (°C)	엔탈피 (J/g)
20 °C/min.	120.66	8.09	140.7
10 °C/min.	121.40	5.33	142.1
5 °C/min.	122.15	3.56	143.7
2 °C/min.	123.03	2.18	142.5

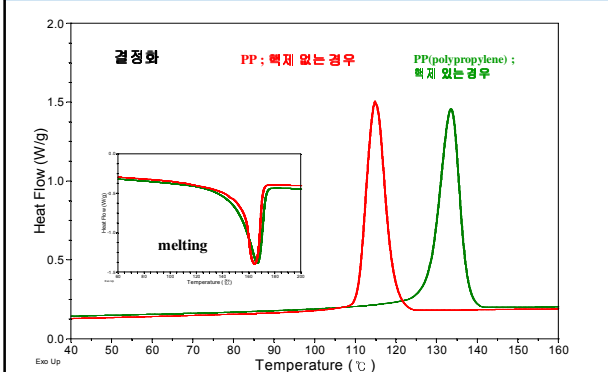
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

82



결정화; 핵제(nucleating agent)의 효과



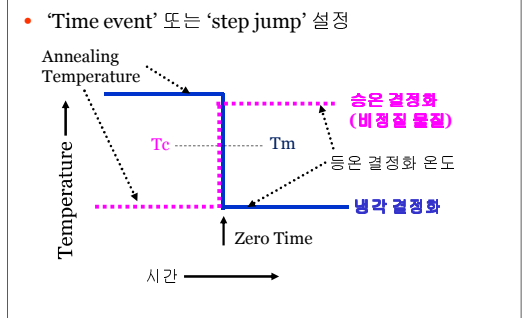
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

83



결정화; 등온 결정화 실험 온도 설정



Cf. 실제로는 열관성(thermal inertia) 때문에 step이 안 됨

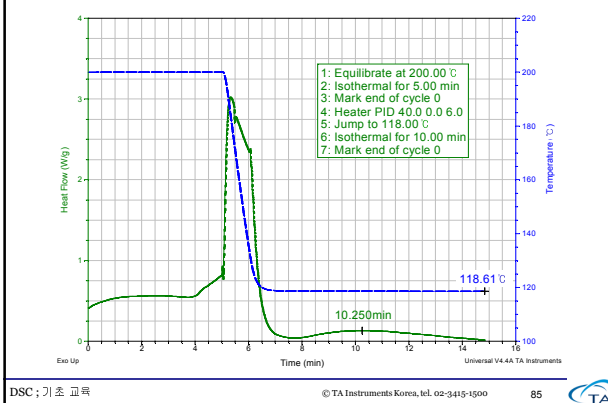
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

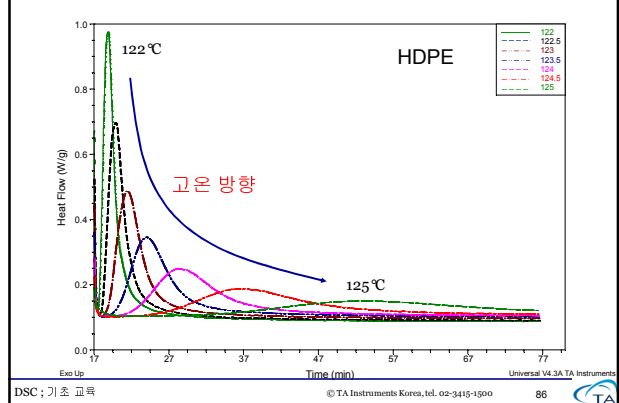
84



결정화; PP의 냉각 등온 결정화 과정



결정화; PP의 냉각 등온 결정화 과정(온도별)

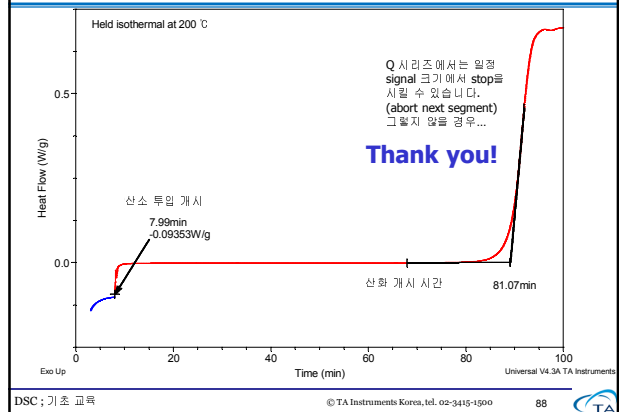


DSC 등록 고객 Training

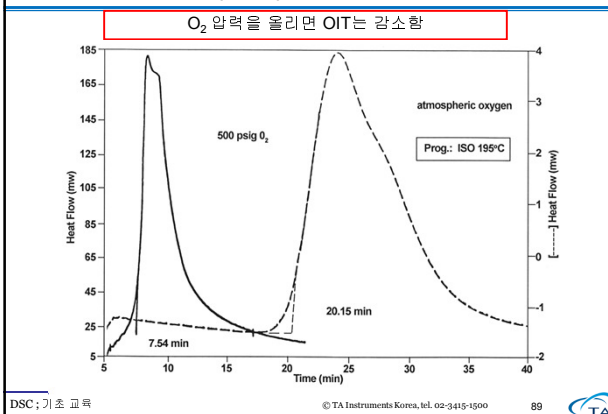
산화 안정성(oxidative stability)



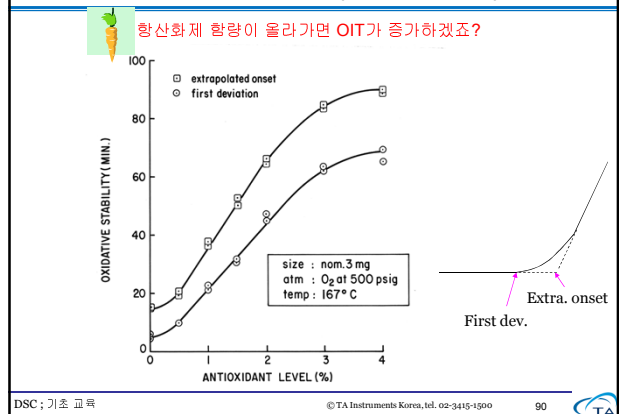
산화 유도 시간(OIT) - 상압에서



산화 유도 시간(OIT) - 압력의 영향



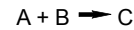
산화 안정성 - 항산화제(antioxidant) 함량



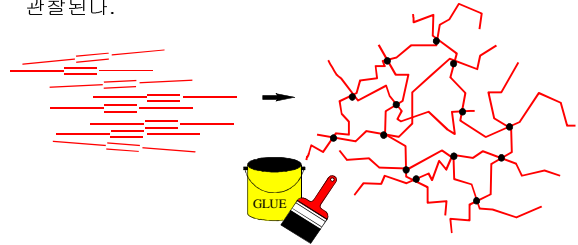
열경화성 고분자의 측정



열경화성 고분자



열경화성 고분자는 비가역적으로(가교; **cross-link**) 반응한다. **A+B**는 가교 반응할 때(큐어; **cure**) 발열한다(**exothermic**). 반응이 끝난 것을 다시 가열하면 **Tg**만 관찰된다.



DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

92



큐어링; 의미

- 큐어링은 작은 분자들이 비정질이며 가교된 고분자 구조로 성장하는 과정이다. 이 과정이 끝나면 열경화성 플라스틱(**thermosetting plastics**)이 된다.
 - 발열 과정
 - 어떤 것은 대단히 복잡한 과정임.
 - 온도를 바꿔 가면서, 또는 등온 과정으로 관찰 가능

"DSC는 아마도 열경화성 재료를 분석하는 열분석 방법 중 가장 널리 쓰일 것이다. DSC로는 화학적 전환 과정의 범위와 속도, **Tg**, **vitrification**, 큐어 특성 상수, **aging**과 관련된 엔탈피 완화(**enthalpy relaxation**)도 측정 가능하다..." R. Bruce Prime, *Thermosets, Thermal Characterization of Polymeric materials*.

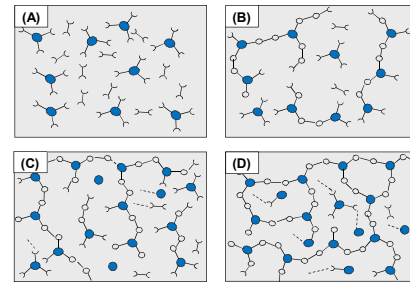
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

93



큐어링; 미세 구조



— R. Bruce Prime, *Thermosets, Thermal Characterization of Polymeric materials*

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

94



열경화성 고분자

- 큐어링은 다음의 많은 물리적 성질을 관찰하면 알 수 있다.
 - 반응열(Heat of reaction)
 - Cp(Heat capacity)
 - 점도(Viscosity)
 - 탄성률(Modulus)
 - 기타
- **T_g**
- 잔류 큐어(Residual Cure)

DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

95



DSC 측정; 권장사항

- 시료 중량: **10~15 mg**
- 팬 선택:
 - Solids – crimped aluminum
 - Liquids – hermetic aluminum
- DSC method: 가열/냉각/가열 @ **10 °C/min**
 - 첫 번째 가열
 - 열분해 전에 정지(why?)
 - Tg와 잔류 큐어를 측정
 - 냉각
 - 필요하면 급속냉각
 - 두 번째 가열
 - Tg ; 완전히 큐어링이 끝난 시료
 - 필요하면 등온도 가능(특히 MDSC에서)

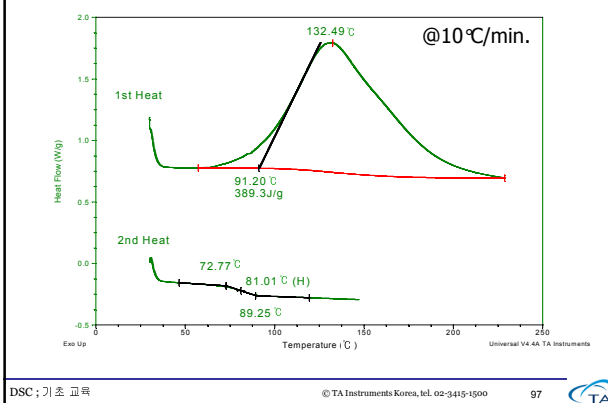
DSC ; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

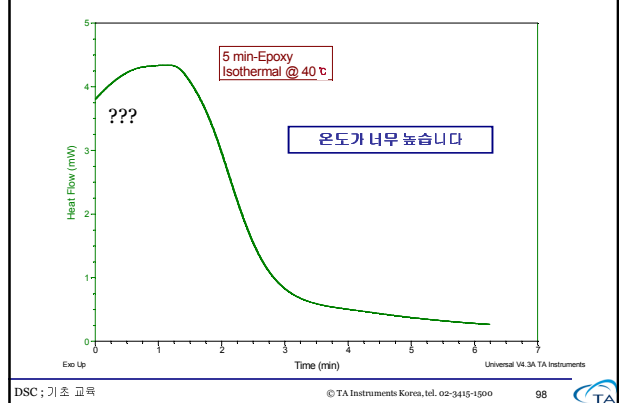
96



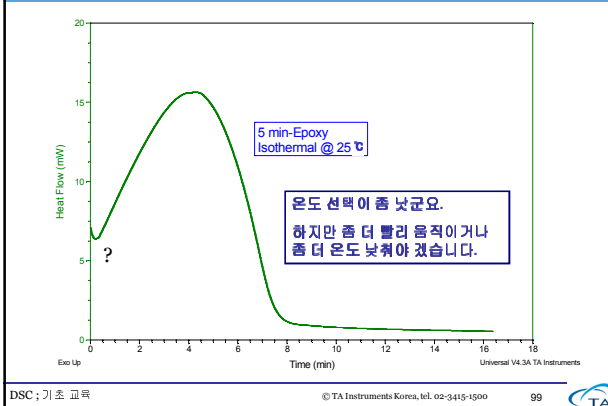
큐어링; DSC 가열 도중 발생



열경화성 물질의 큐어링



열경화성 물질의 큐어링

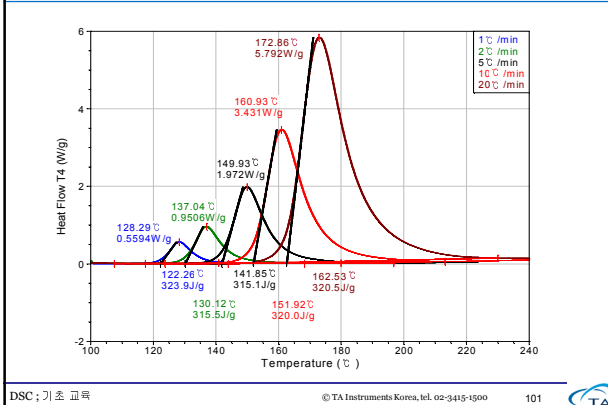


큐어링; 젤화(gelation)

- **젤화점(Gel Point)** – “급격하고 비가역적으로, 점성 유체에서 탄성 젤 또는 고무로 바뀌는 지점. 이 점에서 실질적인 분자량은 무한이 된다.”
R. Bruce Prime, *Thermosets, Thermal Characterization of Polymeric Materials*.
- DSC는 젤화점에는 민감하지 않음
- 젤화 과정은 큐어링 반응에는 영향을 주지 않는다. 젤화점을 지나도 반응은 계속 진행된다.

DSC; 기초 교육 © TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500 100

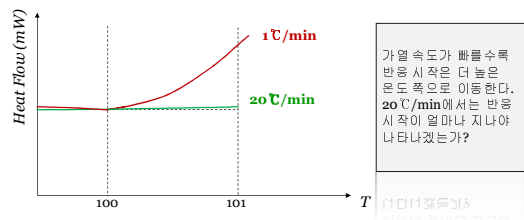
큐어링; 가열 속도 의존성



큐어링; 가열 속도 효과 분석

At 100 °C; heat flow 1 mW

	100 → 101 °C	Heat (mJ)
1 °C /min	1 min	60
20 °C /min	1/20 min (3 sec)	3



큐어 비율 계산; DSC

- 반응 전혀 안 되었을 때의, 반응 엔탈피(Enthalpy)를 구해야 함 (100% 반응열)
 - 보통 큐어 전의 재료를 DSC에서 같은 조건으로 측정
- 큐어링이 끝나거나 부분적으로 된 시료를 DSC에서 측정

$$\% \text{ Cure} = 1 - (\Delta H \text{ Residual Cure} / \Delta H \text{ Full Cure}) * 100$$

$$\% \text{ Uncured} = (\Delta H \text{ Residual Cure} / \Delta H \text{ Full Cure}) * 100$$

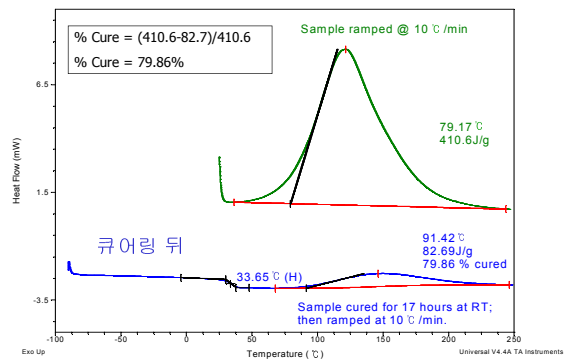
DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

103



큐어링; 큐어링 정도 계산 - Epoxy



DSC; 기초 교육

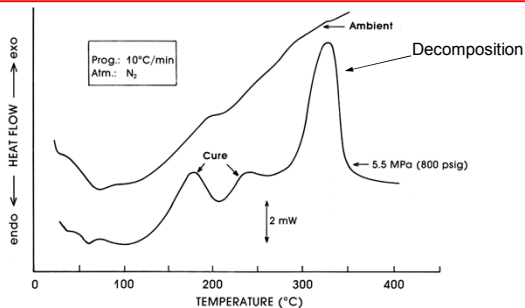
© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

104



페놀 수지 - 압력의 효과

상압에서는 반응물인 water가 증발하기 때문에 큐어링 과정이 보이지 않는다. 만약에 압력을 가하면?



DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

105



▷ **E' Onset**; 셋 중 가장 낮은 온도. 역학적 강도와 연관

▷ **E" Peak**; 셋 중 가운데임.
분자 주쇄(main chain)의 부분 운동이라는 Tg의 근본 원인에 가장 잘 일치함

▷ **tanδ Peak**; 셋 중 가장 높은 온도.
유리 상태와 고무 상태 가운데의 '가죽 같은(leather-like)' 상태를 잘 묘사함

Reference: Turi, Edith A. Thermal Characterization of Polymeric Materials, Second Edition, Volume I, Academic Press, Brooklyn, New York, P.980.

cf. DSC; Cp(정압 몰비열) 변화

TMA; 열팽창률 변화

감도; DSC < MDSC ≅ TMA ≪ DMA

[back](#)

DSC; 기초 교육

© TA Instruments Korea, tel. 02-3415-1500

106

