

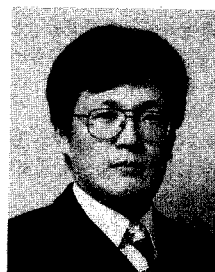
Temperature Modulated DSC의 원리 및 응용

도 중 광 · 이 상 현 · 송 현 훈

1. 서 론

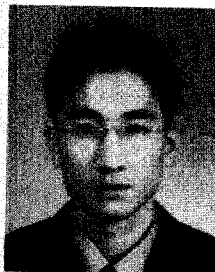
DSC(Differential Scanning Calorimeter)는 지난 30년 넘게 사용되어온 열분석 기술로서 물질의 물리·화학적 전이현상이 발생할 때 흡수하거나 방출하는 열량을 측정하는 기기이다. 이 측정법은 흡열반응과 발열반응을 포함한 물리적 화학적 변화들에 대한 정량·정성적인 정보를 제공한다. 그러므로 DSC는 여러 무기물질들 뿐만 아니라 유기화합물들과 고분자 물질들의 물성 분석에 가장 널리 사용되어온 열분석 기술이다. 특히 열에 의한 공정이 필수적인 고분자재료에서는 열적특성을 파악하는 수단으로 가장 널리 이용하는 방법이다. DSC가 널리 사용된 데에는 상용장비의 보급이 일반화됨으로써 이루어졌다. 그리고 이 측정법은 측정시간이 짧고 시편 제조가 간단하며, 고체와 액체 등의 모든 재료에 적용 가능하다. 또한 넓은 측정 온도범위와 정량분석이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 이러한

DSC도 몇 가지 단점을 지니고 있는데 가장 큰 문제는 baseline의 안정화가 매우 어려우며 이것이 측정값에 크게 영향을 끼치는 것이다. DSC는 측정조건, 분위기 등에 따라 특성이 달리 나타나므로 동일조건을 유지시키는 것이 무엇보다도 중요하다. 예를 들면, 승온속도에 따라 분해능과 감도가 민감하게 반응하는데, 일반적으로 승온속도를 느리게 하면 분해능은 향상되지만 감도가 떨어지고, 빠르게 하면 감도는 향상되지만 분해능은 떨어진다. 또한 복합적으



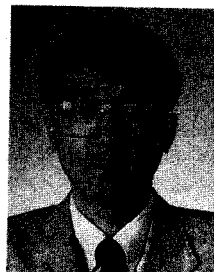
이상현

1982 경북대학교 전자공학과(학사)
1986 경북대학교 전자공학과(석사)
1994 동경대학 시스템양자공학과(박사)
1987~ 현재 한국표준과학연구원 양자표준부



도중광

1998 한남대학교 고분자학과(학사)
1999~ 한남대학교 고분자공학과
현재 석사 재학중



송현훈

1973 서울대학교 섬유공학과(학사)
1978 서울대학교 섬유공학과(석사)
1986 미국 쉐넬리대학교 재료공학과(박사)
1987~ 1989 MIT(Post-doc)
1989~ UDRI/미국공군연구소
1993 (Project Leader)
1993~ 한남대학교 화공·고분자공학부
현재 부교수

Temperature Modulated DSC: Theoretical Background and Applications

한남대학교 고분자공학과(Jung-Kwang Doe and Hyun Hoon Song, Department of Polymer Science and Engineering, Hannam University, Daejeon 301-791, Korea)

한국표준과학연구원(Sang-Hyun Lee, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600, Korea)

로 나타난 많은 전이현상들을 해석하기 어려울 때가 있으며 비열을 등온과정이나 반응하는 동안은 측정할 수 없다. 이러한 몇 가지 단점을 보완한 것이 Temperature Modulated DSC(TM-DSC)이다. TM-DSC는 열적인 현상들에 대한 reversing과 non-reversing 성분을 분리해 낼 수 있으며, 이것은 일반 DSC에서 얻을 수 있는 정보뿐만 아니라 일반 DSC로는 알기 어려운 새로운 정보를 제공하고, 또한 시료의 비열을 직접 측정할 수도 있다.

최근 TA사에서 소개된 Modulated DSC(MDSC)는 일반적인 DSC 승온에 AC-Calorimeter에서 사용되는 온도 변조를 중첩시킨 방법이다. 이 방법은 DSC의 높은 정확도와 AC-Calorimeter의 높은 분해능을 살린 것으로, 이론적으로 열보상 DSC 뿐만 아니라 DTA에도 적용될 수 있으며, 제조회사에 따라 Oscillating DSC(Seiko Instruments Inc.), Alternating DSC(Mettler-Toledo Inc.), Dynamic DSC(Perkin-Elmer Corp.) 등 각기 다른 제품명으로 출시되고 있다. 이런 여러 용어들이 기존 DSC와 구별하기 위해 사용되었지만, 기본 원리는 서로 비슷하다. Dr. Mike Reading에 의해 이런 여러 이름들을 통합해서 TM-DSC라는 공동명(일반명)을 사용하자는 제의가 최근에 제안되었다.¹ 본 논문에서는 TA사의 MDSC를 중심으로 설명을 하고자 한다.

2. TM-DSC의 원리 및 장치²⁻⁵

TM-DSC의 원리를 이해하기 위해 종래의 DSC에 대한 기초적인 이론을 이해하는 것이 필요하다. DSC에는 열유속형과 입력보상형의 2가지 형식이 있는데, 열유속형은 DTA를 정량화한 것으로 같은 열류를 주고 기준물질과 측정물질의 온도차이를 측정하여 열량으로 정량화한 정량화 DTA라 부르기도 한다. 입력보상형은 Perkin Elmer 특허기술로 기준물질과 측정물질의 온도차이가 항상 "0"이 되도록 입력되는 열량을 조절하는 방식으로 직접 열량을 구하는 방식이다. TA사의 MDSC는 열유속형이므로 여기서도 열유속형 DSC에 대하여 간단히 살펴볼도록 하겠다. **그림 1**에 열유속형 DSC 셀(cell)의 간단한 모형을 나타내었다. 열유속형 DSC는 측정시료와 기준시료의 용기가 같은 열원에 의해 가열되고 이때의 온도차이를 측정하는 것이며 이때 셀의 구성

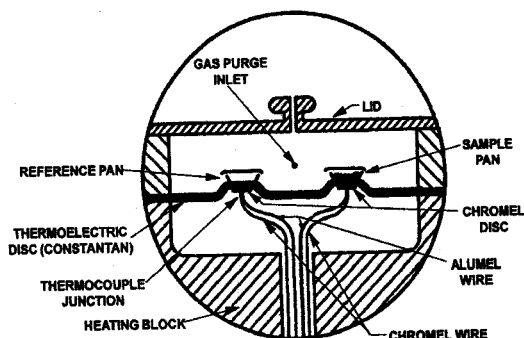


그림 1. Heat flux DSC schematic.

품(시료, 시료용기, 기준시료용기 및 열원 등)들 사이에 온도변화가 거의 없다고 가정한다. DSC에서 측정시료와 비활성인 기준시료 사이의 열류(heat flow) 차이는 시간, 온도, 압력 등이 제어된 환경 하에서 시간과 온도의 함수로서 측정된다. 측정시료와 기준시료 사이의 온도차이는 다음의 식과 같은 관계에 의해 열류로 변환된다.

$$dQ = (T_s - T_r)/R = dT/R \quad (1)$$

여기서 dQ 는 열용량이고, T_s 는 시료의 온도, T_r 은 기준 물질의 온도, 그리고 R 은 셀의 열저항이다. 식 (1)을 근거로 하여 dQ 가 heat sink에서 시료로 흘러 들어간다. 정상상태(steady state)에서는 dT 가 일정하며, 시료의 변화가 시작되면 dT 에 비례하여 dQ 는 증가 또는 감소하므로 dT 와 dQ 로부터 시료의 발열량과 흡열량을 구할 수 있다.

TM-DSC에서도 기존의 열유속형 DSC와 동일한 구조를 가진다. 그러나 TM-DSC는 선형적인 가열(냉각)속도 하나만을 가지고 작동하는 것이 아니라 **그림 2**에 보여진 것처럼 가열속도에 변화를 주기 위해 선형적인 승온에 사인파의 온도 변조가 더해진 것이다. 이것은 마치 하나의 시료에 기존 DSC의 선형적인 느린 가열과 사인파로 변화하는 빠른 가열의 두 실험을 동시에 하는 것과 같은 효과를 발생시키며, 따라서 감도와 분해능을 동시에 향상시킬 수 있다.

DSC의 신호로부터 열류는 'kinetic에 대한 응답'과 'heat capacity에 대한 응답'이 합쳐져 나타난다. 즉, 이 신호는 시료로부터 heat capacity성분과 kinetic성분에 대한 함수이다. 일반적으로, 비가역적인 'kinetic event'의 발생과 그 양은 절대온도에 의존하며, 가역적인 'heat capacity'는 가열속도에 비례

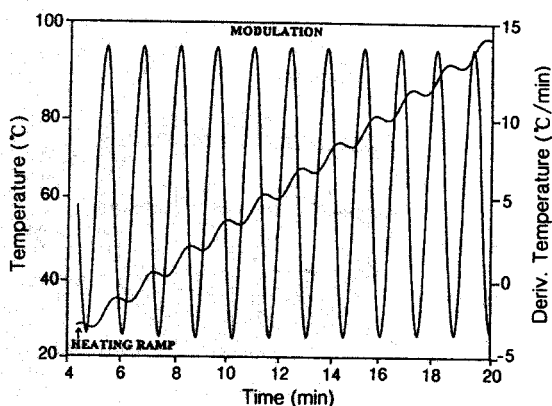


그림 2. TM-DSC heating profile.

하는 경향이 있다. 그 결과 열류는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$dQ/dt = C_p \cdot dT/dt + f(t, T) \quad (2)$$

여기서 Q 는 열에너지이고, C_p 는 heat capacity, T 는 절대온도, t 는 시간 그리고 $f(t, T)$ 는 어떤 물리·화학적 현상들에 대한 kinetic 응답을 시간과 온도의 함수로 나타낸 것이다.

어떤 물리·화학적 반응이 없는 시료의 선형적인 가열에 의해 나타나는 열류에 대한 신호는 heat capacity에 의해 나타내게 된다. 화학적 반응과 같은 어떤 변화가 동반될 때 그 결과로서 나타나는 열류 신호는 heat capacity에 관련된 열류와 화학적 변화에 관련된 열류의 조합으로 나타난다. 이것은 전자가 가역적이고 후자가 비가역적이라는 두 가지 현상들로부터 기인하는 에너지의 성질에 기본적인 차이가 있다. TM-DSC는 이 두 가지 과정들을 분리해 낼 수 있는 반면 기존 DSC의 열류 신호는 이 두 가지 과정이 합해져서 나타내게 된다. 합해진 열류 신호는 선형적인 승온과 변조된 승온의 응답 특성으로부터 구해낼 수 있다. 즉, TM-DSC의 경우에 변조된 온도는 다음과 같이 표현된다.

$$T = T_0 + qt + A_T \sin(wt) \quad (3)$$

여기서 T_0 는 초기온도이고, w 는 변조주파수로 $2\pi/p$ 로 나타내며 p 는 주기를 나타낸다. 그리고 q 는 선형적인 승온속도이며, A_T 는 변조된 온도의 진폭이다. 위의 식 (2)를 시간에 대해 미분을 하면 다음과 같다.

$$dT/dt = q + A_T \cdot w \cdot \cos(wt) \quad (4)$$

위의 식 (2)을 다시 정리하면 다음 식으로 나타낼 수가 있다.

$$dQ/dt = C_p(q + A_T \cdot w \cdot \cos(wt)) + f'(t, T) + A_K \sin(wt) \quad (5)$$

여기서 $f'(t, T)$ 는 사인파의 온도변조에 대한 영향을 뺀 kinetic 함수로서 온도변조가 없는 응답특성이고, A_K 는 사인파 온도변조의 kinetic 응답에 대한 진폭, 그리고 $(q + A_T \cdot w \cdot \cos(wt))$ 은 측정된 승온속도 (dT/dt)와 같다. 그러므로 열류 신호는 A_T , w 그리고 A_K 의 값에 의존하는 주기적 성분을 포함할 것이라는 사실을 예상할 수 있다. Kinetic 요소에 기여하는 $f'(t, T) + A_K \sin(wt)$ 은 단지 비가역적인 엔탈피 과정 동안에 발생하지만 heat capacity에 기여하는 $C_p(q + A_T \cdot w \cdot \cos(wt))$ 은 항상 나타난다. 여기서 변조된 열류를 평균하여 계산하면 기존 DSC에서의 열류와 동등한 연속적인 열류 신호가 얻어지며, 이것은 TM-DSC에서 total heat flow로 사용된다. 그리고 비열(C_p)은 q 와 A_T 그리고 w 을 측정함으로써 결정할 수 있다. 이 total heat flow와 비열은 뒤에서 더 자세히 다룰 것이다.

TM-DSC의 이론과 이 기술로부터 얻은 자료를 해석하기 위해서는 아래와 같은 가정과 여러 가지 요구사항들이 있다. 먼저, 시료의 양이 적고 얇아야 하며 가열·냉각하는 과정동안 열전도도가 아주 좋아야 한다. 또한 pan과 plate 사이에 열 접촉이 좋아야 된다. 열류는 어떤 지연도 없이 동시에 응답하는 이상적인 장치에 의해 측정되며 가열과 냉각이 주기적인 어떤 hysteresis도 없이 완벽하게 가역적이라는 가정이 요구된다. 하지만, 실제 칼로리미터는 위에서 언급된 이상적인 조건을 만족하지 못하며 실제 측정된 열류와 이상적인 열류 사이에 차이가 발생한다. 그럼에도 불구하고 이 모델은 TM-DSC 실험으로부터 얻어진 자료에 대한 해석의 첫 번째 접근으로써 적당하다고 알려져 있다.

TM-DSC 측정에서 가장 널리 연구되어온 급냉시킨 PET 시료의 변조된 열류와 가열속도 그리고 total, reversing, non-reversing heat flow 신호들이 그림 3-4에 나타나 있다. 이 자료는 표준 가열속도가 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 변조주기가 50초 그리고 변조진폭이 $\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 얻어진 것이다. 유리전이현상은 re-

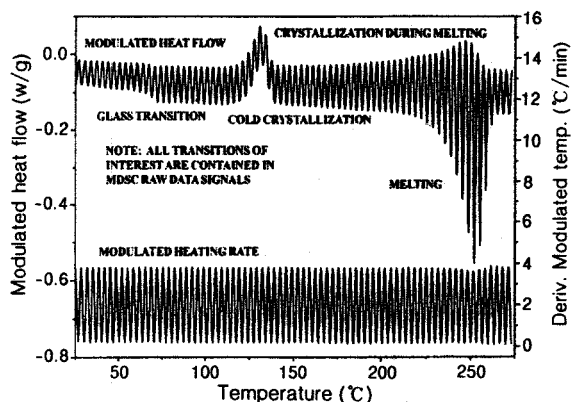


그림 3. TM-DSC raw signals of the quenched PET.

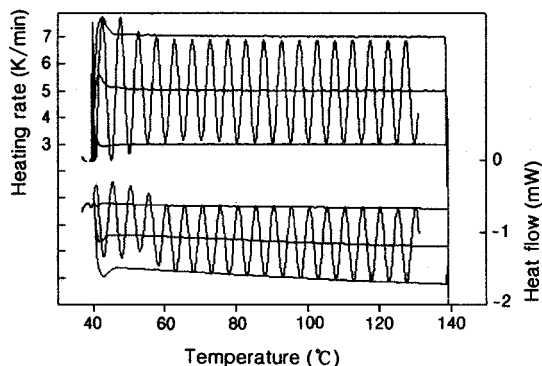


그림 5. Comparison DSC-TMDSC.

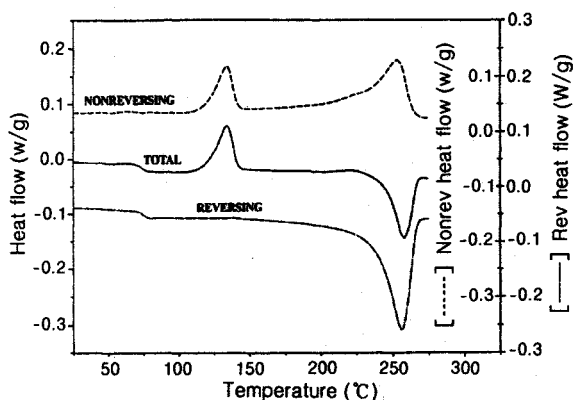


그림 4. TM-DSC deconvoluted curve of quenched PET showing the total, reversing, and non-reversing heat flow signals.

versing heat flow 신호에서 관찰되고, 재결정화는 non-reversing heat flow 신호에서 나타난다.

2.1 TM-DSC Operating Conditions⁸⁻⁸

기존 DSC와 비교할때 TM-DSC의 경우 많은 측정조건 변수들이 있으며 즉 시료의 양, 용기의 선택, 승온속도, 변조주파수와 진폭에 따라 측정결과가 달라진다. 이 변수들을 조합하여 최적 조건을 선택하는 것이 아주 중요하며 경우에 따라서는 전혀 다른 결과가 얻어질 수도 있다. 이런 변수들 중에서 승온속도와 변조주기 그리고 변조진폭에 대해 간단히 살펴보면 다음과 같다.

TM-DSC 실험에서 TA사의 underlying heating rate은 기존 DSC의 승온속도와 같은 의미이다. 일반적으로 기존 DSC의 승온속도는 10~20 °C/min 인데 비해 TM-DSC의 승온속도는 1~5 °C/min로 느린 승온을 한다. 승온속도는 모든 열적인 현상들

의 합을 나타내는 total heat flow 신호를 발생시킨다. Total heat flow 측정의 정확도와 정밀도는 주어진 승온속도에 따라 달라지게 된다. 대부분 가역적인 전이들에 대한 DSC 감도는 최대 승온속도에 대한 함수이며 큰 진폭변조는 순간적인 빠른 승온속도를 만들어 내고 이것이 열류의 감도를 향상시킨다. 그리고 느린 underlying heating rate는 열류의 측정 분해능을 향상시킨다. 그러므로 높은 진폭변조와 느린 승온속도를 조합하면 감도와 분해능을 동시에 향상시킬 수 있다. 변조에 대해 이해하기 위해서는 측정 중 어떤 한 점에서의 실제 가열속도에 대한 이해가 요구된다. 식 (4)는 변조 승온속도를 나타내는 식으로서, 이때 최대 승온속도(q_{max})와 최소 승온속도(q_{min})는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$q_{max} = q + A_T \frac{2\pi}{p} \quad (6)$$

$$q_{min} = q - A_T \frac{2\pi}{p} \quad (7)$$

동적인 승온속도의 평균은 간단히 q 로 나타내는데 이것은 대칭적인 변조 평균이 영(zero)이기 때문이다. 그림 5는 TM-DSC의 승온속도와 열류곡선 위에 일반 DSC의 승온속도와 열류곡선을 겹쳐놓은 것이다. 여기서 p 는 60 s, A_T 는 0.318 °C이다. TM-DSC의 승온속도는 최대 7 °C/min부터 3 °C/min까지 연속적으로 변하면서 평균 승온속도가 5 °C/min을 나타낸다. 또 정상상태에 도달하는 시간이 TM-DSC가 DSC보다 더 오래 걸린다. 그림 6은 7가지의 다른 승온속도의 종류를 보여 주고 있다. 시료가 평형상태를 유지하는 한 위의 7가지의 경우 모두 같은 결과를 보인다. 이 승온속도는 heat-cool과

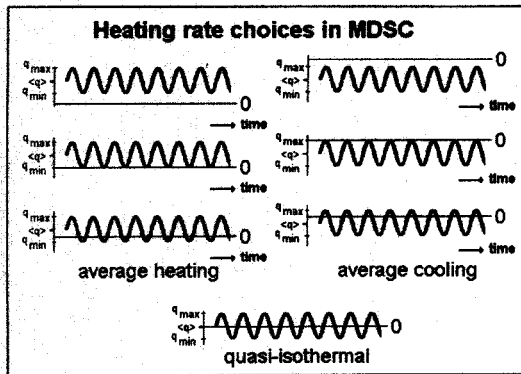


그림 6. Heating rate choices in TM-DSC.

heat-only의 두 가지 모드로 사용할 수 있는데 heat-cool 모드는 약한 전이현상 측정에 이용할 수 있으며 유리전이나 비열의 측정에 사용된다. 반면, heat-only 모드는 특별한 경우의 조건으로 용해나 용해와 결정화가 동시에 일어나는 현상을 연구하는데 사용된다. 이 모드는 변조온도가 결코 감소하지 않는다는 것을 나타내는 것으로 시료가 냉각되지 않음을 의미한다. 그래서 용해과정 동안의 재결정화와 같은 현상을 분리해 낼 수 있다. 승온속도가 주기적으로 영(zero)으로 됨으로써 heat capacity 성분(reversing component)에 대한 기여는 없어지고 kinetic 성분(non-reversing component)만이 관찰된다. 이 관계는 식 (2)로부터도 알 수 있다.

TM-DSC에서 변조주기는 10초부터 사용할 수 있으나 대부분의 시료들이 이러한 빠른 변조속도를 따라갈 수 없다. 이 변조주기는 측정하고자 하는 시료의 양과 비열 그리고 열전도도 등에 따라 다르며 대부분의 시료들은 50초 이상의 변조주기를 가져야 한다. 간단한 실험을 통하여 시료에 적합한 최소의 주기를 결정할 수 있는데, 즉 일정한 진폭과 온도에서 주기만 바뀌가며 비열을 측정하였을 때 비열이 감소하거나 증가하지 않고 일정하게 유지되는 최소의 주기를 선택하면 된다. 보통 40~100초 사이의 변조주기를 사용하며 시료가 변조된 온도를 따라가기 위해선 충분한 시간을 가져야 하지만 전이현상이 지속되는 구간에서는 적어도 4~6회 정도의 변조가 이루어져야 한다. 이것은 heat capacity와 관계된 현상으로부터 kinetic 현상을 효과적으로 분리하기 위해 요구되는 것이다. 변조주기와 승온속도를 결정한 후에 변조진폭을 선택해야 하는데, 변조진폭이 크면 감도가 더 좋아진다. 시료의 양이 열적인 평형상태에

쉽게 도달할 정도로 충분히 적으면 비열값은 진폭에 무관하게 된다. 변조진폭은 대개 $\pm 0.5 \sim \pm 2.0$ °C사이의 값을 취한다. 이 외에도 셀(cell)의 냉각능력은 주어진 주기에서 변조진폭의 크기를 결정하게 한다. 변조주기 동안 셀을 충분히 냉각할 수 없다면 변조된 사인파의 열류가 변형되어 나타나며 열전도도가 높은 purge gas(helium)를 사용하면 짧은 주기에서 더 큰 변조진폭을 할 수 있다. 비어있는 용기(pan)를 가지고 측정하고자 하는 변조진폭과 주기에서 실행시켰을 때 어떤 뒤틀림(distortion)도 발생하지 않아야 한다.

TM-DSC의 보정은 기존 DSC의 baseline, 온도, 열량 보정 외에 비열에 대한 보정(heat capacity calibration)을 해주면 된다. 비열 보정 계수는 시료의 비열을 정확히 측정할 수 있도록 해주고 total, reversing, non-reversing heat flow를 계산하고 분리할 수 있게 한다. 비열 보정은 이미 비열을 알고 있는 표준물질(sapphire)을 사용해 시료의 측정 조건과 같은 조건으로 측정한다. 이때 측정치와 문헌치의 비가 비열 보정 계수가 된다.

2.2 Heat Capacity⁹⁻¹³

TM-DSC 실험으로부터 우리가 원하는 정보를 얻기 위해서는 먼저 비열(specific heat capacity)을 구해야 한다. 비열을 구하기 위한 간략한 수학적 방법은 다음과 같다. 변조된 온도는 선형적으로 증가한 온도와 quasi-isothermal 변조 온도가 기초가 되어 수학적으로 분리가 가능하며 온도와 열류의 두 quasi-isothermal 변조곡선은 어떤 주어진 점에서 변조에 대한 진폭을 계산하는데 사용된다. 이때 최대 진폭들은 비열의 계산에 사용된다. TM-DSC의 기본이 되는 방정식인 아래의 식은 비열을 구하기 위해 사용된다.

$$(C_s - C_r) = \frac{A_d}{A_{Ts}} \sqrt{\left(\frac{K}{\omega}\right)^2 + C_r^2} \quad (8)$$

여기서 C_s 는 시료의 비열이고 C_r 는 기준시료의 비열이다. 그리고 A_d 는 시료의 열류에 대한 진폭을 나타내고 A_{Ts} 는 시료 온도의 진폭이며 K 는 보정상수(calibration constant)이다. 식 (8)에서 만약 C_r 이 영(zero)라면 C_s 는 다음과 같이 간단히 표현할 수 있다.

$$C_s = \frac{KA_d}{\omega A_{Ts}} \quad (9)$$

이것은 DSC의 기준시료에 어떤 빈 용기도 놓지 않았을 때의 식을 나타낸 것이다. 측정된 C_p 는 대개 시료의 비열 (mC_p)과 빈 용기의 비열 (C')이 합쳐져서 나타난다.

$$mC_p = \frac{A_d}{A_{Ts}} \sqrt{\left(\frac{K}{\omega}\right)^2 + C'^2} \quad (10)$$

m 은 시료의 질량, C_p 는 시료의 비열, C' 는 빈 용기의 비열을 나타낸다. 이때 빈 용기에 대한 영향을 보정하여 준 것이 비열 보정상수(heat capacity calibration constant)이며 보정상수는 변조주파수 뿐만 아니라 빈 용기의 비열에도 의존한다. 물론 만약, 주파수와 용기가 같다면 그들의 결합된 영향은 보정상수에 포함될 수 있다. 그리고 다음의 간단한 방정식으로 다시 쓸 수 있다.

$$mC_p = \frac{A_d}{A_{Ts}} K' \quad (11)$$

여기서 K' 는 ω 와 C' 에 따라 변하는 보정상수이지만 위의 식 (10)에서의 K 는 ω 와 C' 에 무관한 보정상수이다. TM-DSC의 장점은 quasi-isothermal 상태에서 비열을 측정하는 것이 가능하다는 것이며 실제 측정은 프로그램에 의해 정해진 온도를 유지하면서 승온을 $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 연속적으로 변화시키면서 측정한다. 이때 비열은 각각의 측정온도에서 연속적으로 얻을 수 있다.

2.3 TM-DSC로부터 얻을 수 있는 정보¹¹⁻¹³

변조된 열류로부터 얻을 수 있는 정보는 total, reversing, non-reversing으로 나눌 수 있다. 이 중에서 total heat flow는 변조된 열류 신호를 평균함으로써 얻어지며(total heat flow=modulated heat flow에 대한 산술평균) 기존 DSC에서 얻어지는 통상의 열류와 동일한 의미를 가진다. 한편 reversing heat flow는 total heat flow 중에서 heat capacity 성분을 나타내는 것으로 비열(C_p)에 평균 승온 속도 (q)를 곱하여 얻어진다(reversing heat flow = $C_p \times q$). Total heat flow를 reversing과 non-reversing으로 분리하는 기준은 열역학적인 가역성에 근거하기보다는 heat capacity의 변화에 따라 분리되는데, 이때 reversing 성분에서 나타나는 전이들이 대개 그들의 측정 시간과 온도에 대해 열역학적으로 가역적인 상태이다. Non-reversing heat flow

표 1. DSC Measured Transitions

Transition	Characteristic
Heat Capacity	Reversing
Glass Transition	Frequency Dependent
Melting	Freq. & Amp. Dependent
Cold Crystallization	Non-reversing
Relaxation	Non-reversing
Curing	Non-reversing
Evaporation	Non-reversing
Decomposition	Non-reversing

는 total heat flow 중 kinetic 성분을 나타내며 total heat flow에서 reversing heat flow를 뺀으로써 얻는다(non-reversing heat flow=total heat flow-reversing heat flow). Non-reversing 성분에는 heat capacity 성분을 제외한 그 밖의 모든 heat flow 신호를 포함한다. 이 신호에서 보여지는 전이들은 일반적으로 측정 시간과 온도에 열역학적으로 비가역적인 경향이 있다. 물질의 전이현상과 가역성에 대하여 표 1에 나타내었다.

3. TM-DSC의 고분자재의 응용¹⁶⁻²¹

TM-DSC는 다양한 측정방법을 이용하여 일반 DSC에서 얻을 수 있는 정보뿐만 아니라 일반 DSC로는 알기 어려운 새로운 정보를 제공하고 있다. 유리전이와 함께 결정화나 이완현상들이 복합적으로 나타난 다든지 아니면 용해와 재결정화가 동시에 일어나는 현상을 분리할 수 있다. 그 밖에도 많은 정보를 얻을 수 있으며, 그 결과 물질의 구조와 거동을 이해하는데 많은 도움을 주고 있다. TM-DSC를 이용하여 얻은 자료들 중에서 고분자 물질의 열분석에 대해 발표된 논문을 예를 들어 TM-DSC의 응용 예를 간단히 소개하고자 한다.

먼저 PC(polycarbonate)와 무정형 PET의 이중층 필름에서 PC의 유리전이온도와 PET의 결정화현상을 분리해낼 수 있다. 그림 7은 PC와 무정형 PET의 이중층 필름에 대한 TM-DSC의 열분석 곡선을 나타낸 것이다. 이 곡선은 130°C 와 150°C 사이의 온도 범위에서 PC의 유리전이 현상과 PET의 결정화 현상이 겹쳐서 나타나게 된다. 기존의 DSC로는 이 두 현상이 복합적으로 나타나기 때문에 결과를 해석하기가 어렵지만 TM-DSC로 측정할 경우 이 두 현상을 분리해 낼 수 있기 때문에 DSC보다 좀 더 향상된 결과를

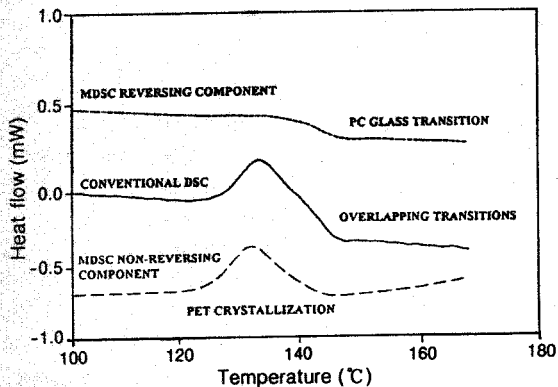


그림 7. A comparison of the reversing and non-reversing heat flow signals, and the total heat flow signal for a mixture of polycarbonate and polyethylene terephthalate.

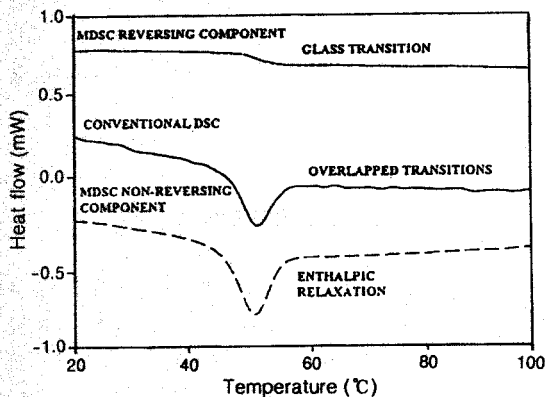


그림 8. Epoxy composite T_g by TM-DSC.

얻을 수가 있다. PC의 유리전이온도(T_g)는 TM-DSC의 reversing 성분에서 구하고, 무정형 PET의 결정화에 의한 발열 현상은 non-reversing 성분에서 구할 수 있다.

유리전이로부터 엔탈피 이완현상을 분리해 낼 수도 있다. 이완현상은 열 이력을 가지고 있는 시료를 가열하는 동안 이 열 이력에 대한 영향이 나타나는 것으로 이러한 용력들의 해방이 유리전이 영역에서 작은 흡열의 이완현상으로서 나타난다. 그림 8은 B-stage 에폭시의 유리전이와 엔탈피 이완에 대한 TM-DSC 곡선을 나타낸 것이다. 여기서 엔탈피 이완은 non-reversing 성분에서 얻어지고 유리전이 현상은 reversing 성분에서 얻어지는데, 이 둘을 분리함으로써 현상을 보다 명확히 설명할 수 있다. 이완 흡열 피크와 같은 열 이력에 대한 영향은 측정하기 전에 시료를 전처

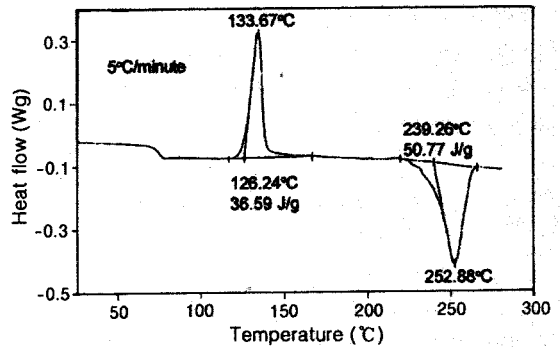


그림 9. The measurement of initial crystallinity of a sample of quenched cooled PET by DSC.

리(T_g 위까지 가열 후 서서히 냉각)함으로써 제거할 수 있으며 시료에 따라서 냉각속도의 영향으로 이완현상이 발생할 수도 있다.

TM-DSC는 고분자의 초기 결정화도를 보다 더 정확하게 구할 수 있다. 초기 결정화도는 시료가 처음에 가지고 있는 결정의 양을 나타내며 DSC를 이용하여 결정화도를 측정할 수 있다. 하지만, DSC는 가열하는 동안 고분자에서 발생하는 모든 열적인 현상의 전체의 양을 측정하며 따라서 만일 용해와 결정화같은 전이현상들이 겹쳐져서 나타나게 되면, 이 개개의 전이들이 보이지 않을 수도 있고 정확한 계산을 할 수 없게 된다. 그림 9를 보면 PET를 DSC로 측정한 열분석 곡선이 나타나 있다. 이것은 PET 시료를 -100 °C로 급냉시킨 후 다시 가열시킨 곡선을 나타낸 것이다. 여기서 세 가지 전이 현상들이 관찰되는데, 먼저 75 °C근방에서 나타나는 유리전이 현상은 무정형 구조의 존재를 나타내고, 그리고 126 °C에서의 발열 피크는 이 무정형 물질이 결정으로 변화되는 부분이다. 마지막으로 239 °C는 결정의 용해가 일어나는 온도이다. 결정화와 용해의 엔탈피를 비교해 보면, 약간의 결정구조가 급냉시킨 후에도 존재함을 알 수 있다(즉 $50.77 - 36.59 = 14.18 \text{ J/g}$). 그러나 이 결과는 급냉시킨 PET 시료 내에 어떤 결정성도 보이지 않는다는 X-선 회절 실험 결과와 차이를 보이고 있다. 반면, 급냉시킨 동일한 PET 시료의 TM-DSC 측정결과가 그림 10에 나타나 있다. 여기서 total heat flow는 그림 9에서 보여진 일반 DSC의 heat flow와 같은 정보를 보여준다. Reversing heat flow에선 원래 있던 결정과 가열과정에서 새로 생긴 결정들이 모두 용해하는 흡열 거동을 나타내고 non-reversing heat flow는 가열과정

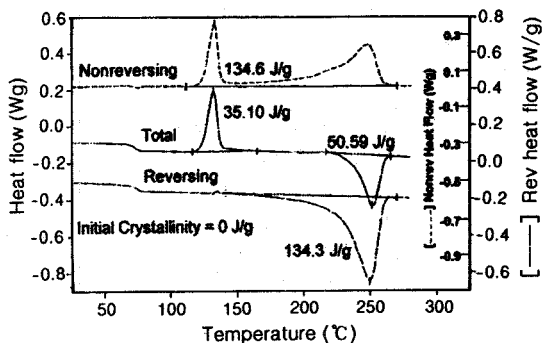


그림 10. The measurement of initial crystallinity of a sample of quenched cooled PET by TM-DSC.

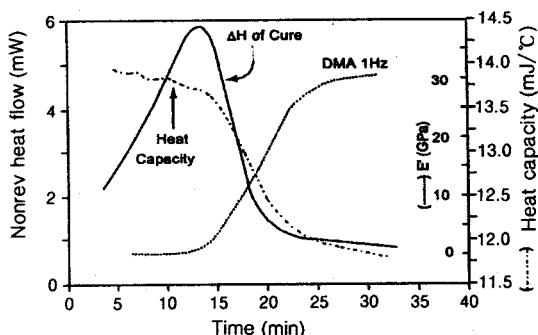


그림 11. Isothermal thermoset curing by TM-DSC.

동안의 분자들의 재배열 및 재결정 등에 의한 발열 거동을 나타낸다. Reversing 성분의 흡열 엔탈피는 134.3 J/g, non-reversing 성분의 발열 엔탈피는 134.6 J/g이다. 여기서 이들의 합이 거의 0 J/g인 것을 알 수가 있다. 따라서 급냉시킨 PET시료에는 어떤 결정성도 나타나지 않음을 알 수 있다. 이것은 X-선 회절 실험과 같은 결과를 나타낸다. 위의 결과에서 보듯이 TM-DSC를 이용하여 열가소성 고분자들의 정확한 결정화도를 측정할 수 있다. 지금까지 설명한 것 이외에 더 많은 정보들을 TM-DSC를 사용해 얻을 수 있다. 일반 DSC로 비열을 측정하고자 하는 경우 보통 세 번의 측정(빈 용기, 표준시료(sapphire: SRM720), 측정시료)이 이루어져야 하지만 TM-DSC는 비열계수를 넣어 주기 때문에 한번의 측정으로도 가능하며 더욱이 전이과정 동안의 비열 변화를 측정할 수도 있다. 그림 11은 열경화성 수지인 에폭시의 등온경화 과정 동안에 발생하는 비열의 변화를 보여주는 것이다.

4. 결 론

지금까지 TM-DSC에 관한 간단한 개념을 비롯해서 이와 연관된 이론, 측정방법 및 그 응용을 살펴 보았다. TM-DSC는 감도와 분해능을 동시에 향상시킬 수 있으며, reversing과 non-reversing성분을 분리해냄으로써 감춰진 현상들을 탐지해 낼 수 있는 고분자의 열분석에 있어 잠재력이 매우 큰 유용한 분석 기술이다. 이 새로운 기술은 여러 가지 열적인 현상들을 보다 명확하게 밝힘으로써 이해를 넓히는 장점이 있으나 유용한 데이터를 얻기 위해선 다른 열분석 기술의 이론보다 더 정교한 이해가 요구되고, 많은 실험적인 변수들이 있어 훨씬 복잡한 기술이다. 그리고 TM-DSC의 데이터 해석 또한 그리 간단하지가 않다. TM-DSC의 맹목적인 사용은 여러 가지 오류를 가져온다는 점이 속속 밝혀지고 있다. 하지만, 이 기술은 지난 수십 년 동안의 열분석에서 가장 흥미로운 기술혁신으로 불려지고 있는 매우 중요하고 관심있는 기술이다. 이러한 TM-DSC의 응용범위를 넓히기 위해선 실험 변수들의 정밀한 조사와 결과에 대한 세밀한 분석이 요구된다. 더 자세한 내용은 참고문헌을 참조하기 바란다.

참 고 문 헌

1. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, "Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science", 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1999.
2. Vincent B. F. Mathot, "Calorimetry and Thermal Analysis of Polymer", Hanser Publications, Cincinnati, 1993.
3. M. Reading, D. Elliott, and V. L. Hill, *J. Therm. Anal.*, **40**, 949 (1993).
4. A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer*, **39**, 5093 (1998).
5. J. E. K. Schawe and G. W. Hohne, *J. Therm. Anal.*, **46**, 893 (1996).
6. N. J. Coleman and D. Q. M. Craig, *Int. J. Pharm.*, **135**, 13 (1996).
7. S. R. Sauerbrunn and R. L. Blaine, *Proc. 23rd NATAS Conf.*, 57 (1994).
8. P. S. Gill and J. A. Foreman, *Proc. 23rd NATAS Conf.*, 51 (1994).
9. T. Ozawa and K. Kanari, *Thermochim. Acta*, **288**, 39 (1996).
10. M. Varma-Nair, B. Wunderlich, J. J. Balogh, and H. Aldrich, *Proc. 23rd NATAS Conf.*, 26 (1994).

11. B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.*, **48**, 207 (1997).
12. B. Wunderlich, A. Boller, and C. Schick, *Proc. 23rd NATAS Conf.*, 464 (1994).
13. M. Reading, *Proc. 25th NATAS Conf.*, 622 (1997).
14. B. Wunderlich, Y. Jin, and A. Boller, *Thermochim. Acta*, **238**, 277 (1994).
15. I. Okazaki and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **30**, 1758 (1997).
16. G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, and B. Van Mele, *Thermochim. Acta*, **268**, 121 (1996).
17. P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, *J. Therm. Anal.*, **40**, 931 (1993).
18. S. R. Sauerbrunn, P. S. Gill, and C. L. Marozzi, *Proc. 22nd NATAS Conf.*, 313 (1993).
19. Y. Jin, J. Bonilla, G. Lin, J. Morgan, L. McCracken, and J. Carnahan, *J. Therm. Anal.*, **46**, 1047 (1996).
20. L. C. Thomas, J. Cattiaux, and M. Chahinian, *Spectra. Anal.*, **28**, 31 (1997).
21. S. Sauerbrunn and L. Thomas, *Amer. Lab.*, **27**, 19 (1995).