

## DSC 열분석의 해석

DSC의 원리는 시료(sample)와 불활성 기준물질(inert reference)에 동일한 온도프로그램을 가하여 시료로부터 발생하는 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정하는 것입니다.

열유속(Heat flow)이란, 가해진(또는 전도된) 전력(transmitted power)에 상응하며 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위를 갖습니다. 이 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW•s나 mJ로 표시되며 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(enthalpy) 변화에 상응합니다.

이때 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 endothermic이며 에너지를 방출하면 이 과정을 exothermic이라 하게 됩니다.

DSC로 측정할 수 있는 거동을 endothermic과 exothermic으로 구분해서 써보자면 아래와 같습니다.

### Endothermic

- 용융(fusion 혹은 melting): 용융열( $\Delta H$ ), melting point( $T_m$ ),
- 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ ),
- Evaporation

### Exothermic

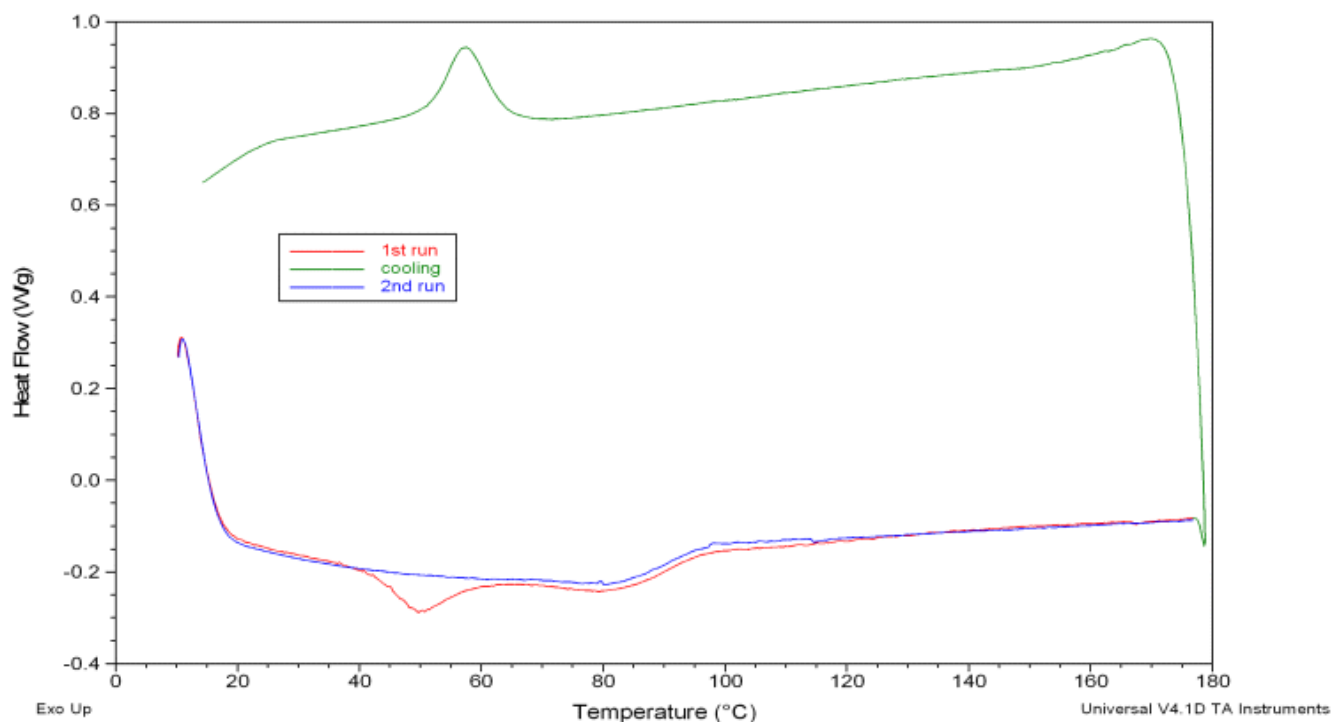
- 결정화(crystallization): 결정화열, 결정화차수(degree of cryatallization), 결정화온도( $T_c$ ),
- 경화(curing): 경화도(degree of cure), 경화열, postcuring,

### 아울러

- solid-solid transition,
- polymorphism,
- oxidation: Oxidation Induction Time(OIT, 산화도입기),
- thermal stability,
- purity(순도),
- identification,
- 화학반응(chemical reaction) 거동,

- 비열(specific heat)등을 구할 수 있습니다.

그리고 DSC에 의한 비열 측정이 의미하는 바는, 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )에서 발생하는 열용량(heat capacity)의 변화를 읽어 baseline shift로써 유리전이를 측정할 수 있음을 가리키며 재료의 유리전이를 읽는데 가장 보편적인 방법으로 사용되는 열분석 기술이 DSC에 해당한다고 할 수 있습니다.



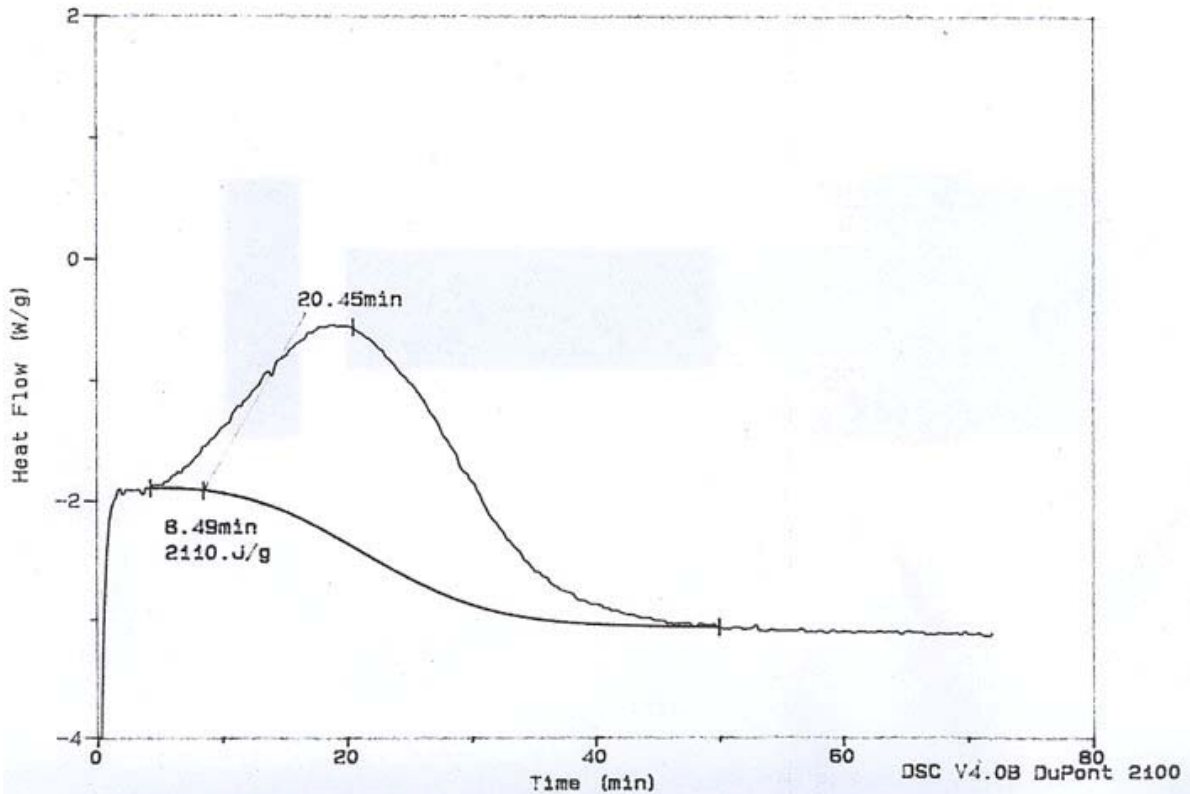
1. 1st run 50°C 근처에서 나타나는 peak은 재료의 enthalpy relaxation (완화현상) 때문입니다. 완화현상은 a)재료를 열처리한 온도에서 또는 b)재료를 오랜 시간 저장해 두었을 때 나타납니다. 이는 가열 시 제거되고 보시는 바와 같이 2nd run에서는 나타나지 않습니다. 완화현상(enthalpy relaxation)은 사람이 오랫동안 서 있으면 피로해지는 것과 같이 재료 또한 마찬가지이며 결국 relaxation으로 표현되는 것입니다.

2. 80°C 부근에서 baseline이 올라가는 건 아니고 DSC 기기의 분해능이 낮아 melting peak이 정확히 나타나지 않은 겁니다. 즉, 60°C~100°C 걸쳐 재료가 용융한 것입니다. 재료가 녹았다는 증거는 cooling 시 발생된 발열픽-냉각 시 결정화가 증거입니다. 재료에 결정이 함유되어 있는 경우 결정은 a)가열 시 용융, b)냉각 시 결정화를 합니다.

Sample: EPOXY Resin  
Size: 1.8300 mg  
Method: STADARD  
Comment: 100°/Iso 70min N2 PUREG

DSC

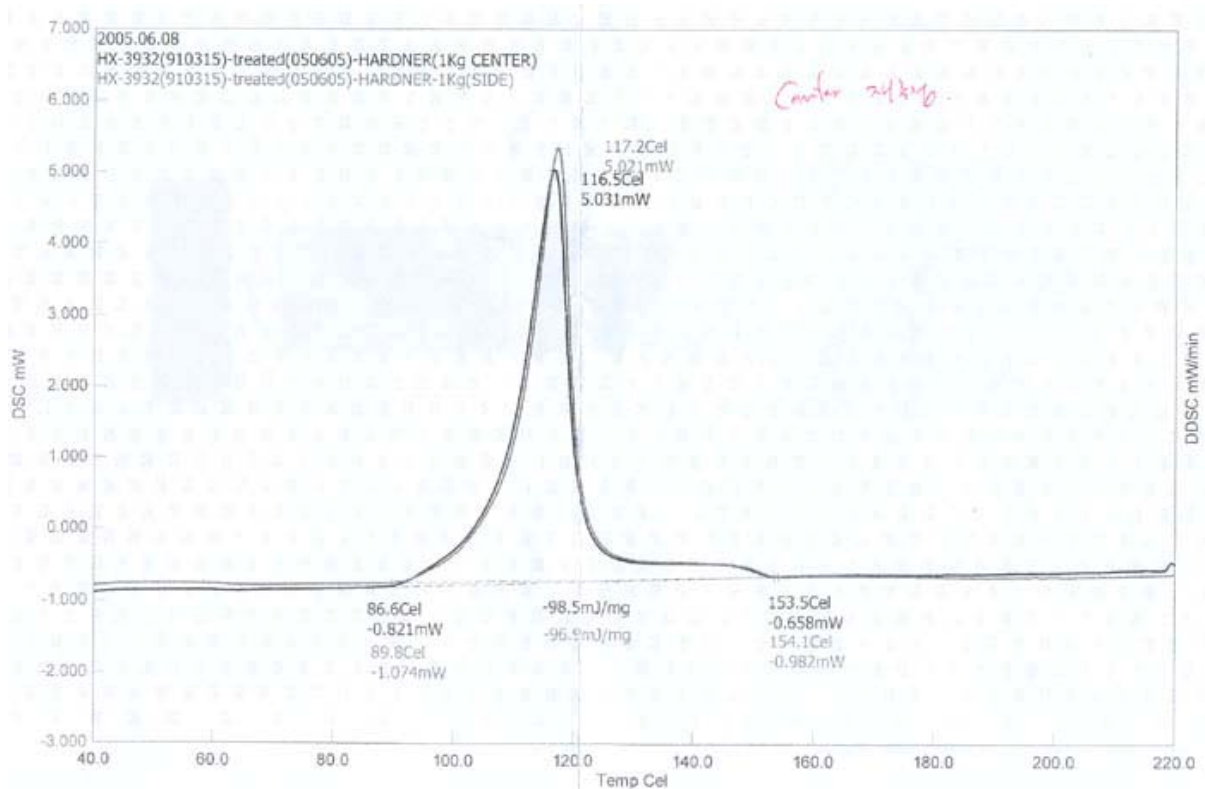
File: EPOXY-227.001  
Operator: LEE.D.H  
Run Date: 23-Jun-05 10:15



시작온도인 100℃에 이르면서 재료가 경화를 이미 진행하고 있기 때문에 측정시작과 함께 heat flow가 많아져서 baseline이 높게 시작된겁니다. 온도를 90℃, 80℃로 낮춰 보시면 flat한 baseline으로 시작하실 수 있을 겁니다.

경화픽 면적 2,110 J/g을 이용해서 경화도를 측정할 수 있습니다

## DSC 결과의 해석시 고려할 사항



먼저 동일한 공정으로 제작된 재료의 반복적 측정 시 재료의 균질성과 기기의 오차율, 재현성에 따라 약간의 차이는 발생할 수 있습니다. DSC 결과 해석에 대하여 문답식으로 글을 작성합니다.

1. 개시온도나 종결온도가 온도차이가 몇도 이상이 의미가 있는 것인지?

---> Standard라 생각하는 재료의 데이터와 허용오차에 따르므로 이는 실험과 재료에 기준에 따라 다릅니다. 직접 결정하실 문제입니다.

2. 개시온도, 종결온도, 반응열, 최대peak 온도 중에서 가장 중점적으로 봐야 할 것은 무엇인지?

---> 개시온도와 반응열입니다. 개시온도는 경화온도이며 반응열은 경화열이기 때문입니다.

3. 이 그래프의 결과를 통해 경화가 되었는지 그렇지 않은지를 판단할 수있는지?

---> 경화되지 않은 시료를 DSC로 가열하면 경화됩니다. 이 실험 직후에 시료를 그대로 둔채 다시 실험해 보세요. 혹시 두번째 실험에서 경화 픽이 발생되면 처음 가열했을 때 완전경화되지 않았다는 걸 알 수 있습니다. 이런 실험은 공정상의 온도와 동일한 온도로 가열해보는 실험에서 매우 유익합니다.

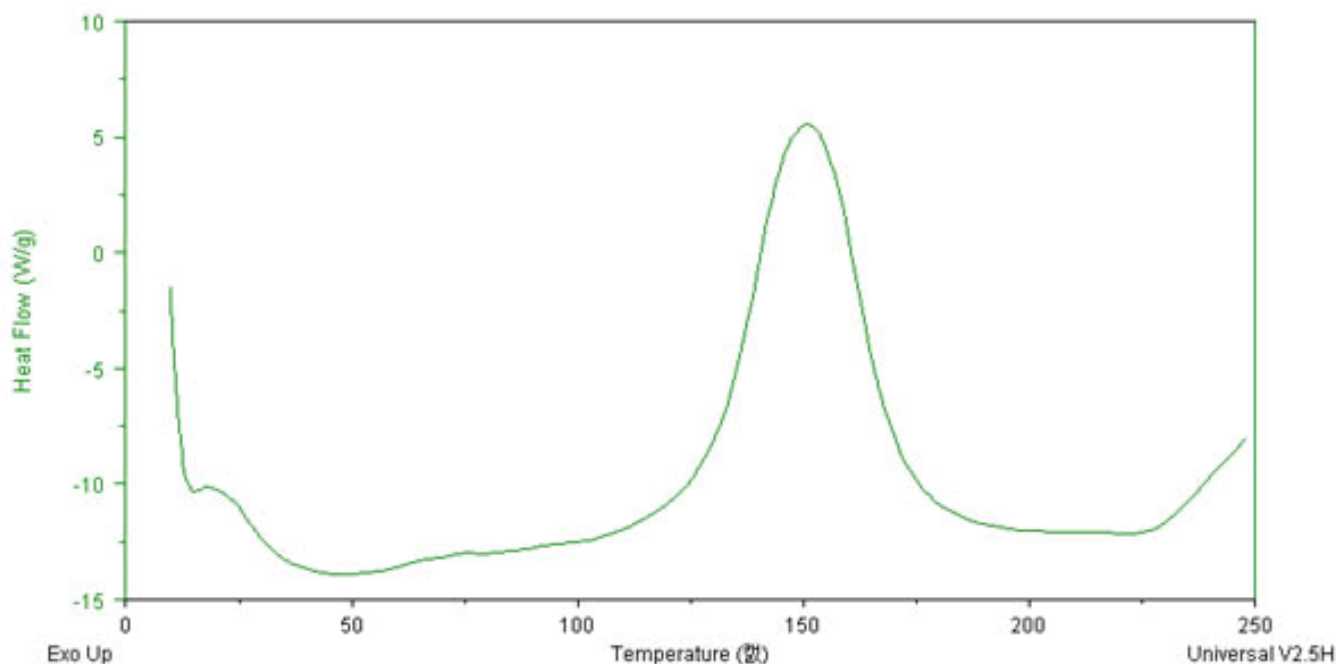
4. 궁극적으로 DSC결과를 통해 제가 사용한 경화제의 전처리 조건에 따른 그래프로 경화제의 안정성/계속적 사용가능여부를 알수 있는지?

---> DSC 실험으로 경화제의 안정성 여부는 판단하기는 어려우나 경화제의 양과 종류에 따른 경화정도는 확인할 수 있습니다.

5. 개시온도, 종결온도, 최대반응온도 결과와 경화제의 저장안정성을 연관시킬 수 있는지?

---> 부연설명이 좀 필요하겠습니다.

## DSC로 경화도 분석



시료의 조성은 silica 70~80%에 epoxy를 주제로하고 phenol을 경화제로 하며, 촉매및 기타 첨가제가 소량 혼용된 배합이며, 첨부 그림과 같은 경화 반응을 보입니다.

>이 시료에 대하여 다음 각각의 공정후 curing %(혹은 전환율)을 측정하고 싶은데 DSC로 어떻게 측정할 수 있나요?

이 시료에 대하여 다음 각각의 공정후 curing %(혹은 전환율)을 측정하고 싶은데 DSC로 어떻게 측정할 수 있나요?

- >1. Mixed Raw Material
- >2. 1의 원료를 80~120℃ Kneading 후(B stage상태)
- >3. 2의 시료를 175℃에서 고압 Molding 하여 60sec cure후
- >4. 3의 시료를 175℃ oven에서 4시간 cure(bake) 후
- >5. 4의 시료를 150℃ oven에서 24시간 bake 후

경화도를 측정하고자 하시면 임의의 승온속도(예, 10℃/min)로 가열한 시료의 postcuring heat  $\Delta H$ (경화열; 일반적으로 exothermic curing peak의 면적, J/g)을 경화되지 않은 시료의 total curing enthalpy  $\Delta H_{tot}$ 와 비교해서 경화도(degree of cure)  $\alpha$ 를 계산 할 수 있습니다. 즉, 1의  $\Delta H$ (100℃~200℃ 구간의 경화열 J/g)로 2~5의  $\Delta H$ 를 각각 나누면 연구하고자 하는 경화도(%)를 계산할 수 있습니다.