

시차주사열량계 (DSC, Differential Scanning Calorimeter)

(주)연진코퍼레이션 김진표

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

시차주사열량계 (DSC)는 시료와 불활성 기준물질 (inert reference)에 동일한 온도프로그램을 가하여 시료로부터 발생하는 열유속 차이 (difference in heat flow)를 측정한다. 즉, 측정된 열유속 차이를 이용해 온도와 시간의 함수로써 재료의 엔탈피 변화(enthalpy change)를 측정함으로써,

- Glass transition temperature (유리전이온도, T_g)
- Specific heat capacity (비열)
- Temperature of fusion (용융점, T_m)
- Heat of fusion (용융열, ΔH)
- Crystallinity, degree of crystallization (결정화도)
- Melting behavior, fraction melted (용융거동)
- Temperature of crystallization (결정화 온도, T_c)
- Heat of crystallization (결정화열, ΔH)
- Cold crystallization (재결정화)
- Chemical reaction (화학반응)
- Curing (경화), degree of cure (경화도), 경화열 (ΔH), post-curing
- Polymorphism (change of crystal modification), mesophase transition, solid-solid transition
- Evaporation, desorption (moisture), vaporization, sublimation
- Thermal decomposition (pyrolysis, depolymerization)
- Thermal stability (열안정성)
- Lambda transition
- Oxidative degradation, oxidation stability (산화안정성), Oxidation Induction Time (OIT, 산화도입기)
- Purity (순도)등의

재료물성을 측정 분석하는데 매우 유용하게 이용된다.

연구목표

Part I.

1. DSC 측정 원리
 - 1.1. 기본원리 (Basic theory)
 - 1.2. DSC 응용분야 (Application)
 - 1.3. DSC 측정 곡선 (Review of DSC curves)

Part II.

2. DSC 측정 곡선 해석 (Curve interpretation)
 - 2.1. Dynamic curve interpretation
 - 2.2. Isothermal curve interpretation
3. DSC 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. DSC 응용 기법 (Advanced DSC)
 - 4.1. Temperature Modulated DSC
 - 4.2. High Pressure DSC
 - 4.3. UV-DSC
 - 4.4. Chemiluminescence DSC
5. 제조사별 비교
6. Summary

- 본 문 -

Part I.

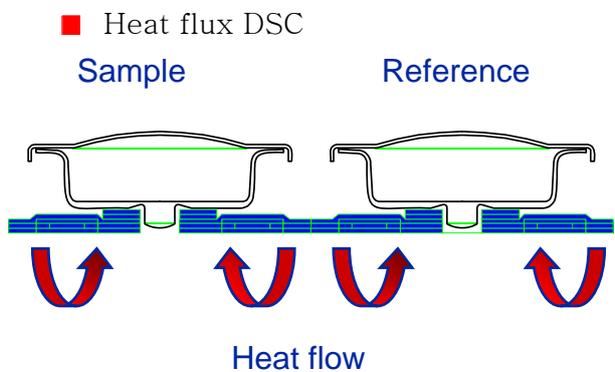
1. DSC 측정 원리

1.1. 기본원리 (Basic theory)

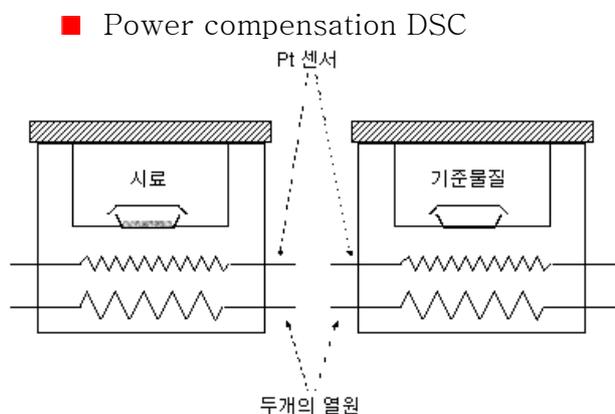
열유속 (Heat flow)은 가해진 (또는 전도된) 전력 (transmitted power)에 상당하며 와트 (W; Watt)나 밀리وات (mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피 (enthalpy) 변화에 상당한다. 즉, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 endothermic (흡열반응)이며 에너지를 방출하면 exothermic (발열반응)이라 한다.

시판되고 있는 상용화된 DSC는 열유속을 이용한 Heat Flux DSC와 열보상을 이용한 Power Compensation DSC가 있다. Heat Flux DSC에서는 하나의 가열로(furnace)에서 시료와 기준물질이 이상적으로 동일한 pan에 각각 놓여져 열손실(thermal loss)과 pan의 영향이 효과적으로 보상되는 장점이 있다. 가열로의 크기가 열보상 DSC에 비해 크다.

Power Compensation DSC는 두개의 가열로로 구성되어 있어 시료셀(sample furnace)이 기준셀(reference furnace)의 환경과 다를 수 있다. 각각의 가열로 크기가 열유속 DSC에 비해 작다. 급냉 (quenching) 시 유리하다.



Measures the difference of heat flow to sample and to reference side using one single furnace. Measures sample and reference temperature using single or multiple thermocouples (thermopile).



Measures the difference of heat flow between sample side and reference side using two separate small furnaces. Measures sample and reference temperature with platinum resistance thermometer

1.2. DSC 응용분야 (Application)

DSC는 엔탈피 변화 (enthalpy changes)와 전이에 의해 발생하는 열적거동 (thermal effects)에 대해 다양한 정보를 제공하며 DSC를 이용해,

- Glass transition temperature (유리전이온도, T_g)
- Specific heat capacity (비열)
- Temperature of fusion (용융점, T_m)
- Heat of fusion (용융열, ΔH)
- Crystallinity, degree of crystallization (결정화도)
- Melting behavior, fraction melted (용융거동)
- Temperature of crystallization (결정화 온도, T_c)
- Heat of crystallization (결정화열, ΔH)
- Cold crystallization (재결정화)
- Chemical reaction (화학반응)
- Curing (경화), degree of cure (경화도), 경화열 (ΔH), post-curing
- Polymorphism (change of crystal modification), mesophase transition, solid-solid transition
- Evaporation, desorption (moisture), vaporization, sublimation
- Thermal decomposition (pyrolysis, depolymerization)
- Thermal stability (열안정성)
- Lambda transition
- Oxidative degradation, oxidation stability (산화안정성), Oxidation Induction Time (OIT, 산화도입기)
- Purity (순도) 등의 열적 거동 (Thermal effects)을 분석할 수 있다.

DSC에 의한 비열 측정이 의미하는 바는, 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)에서 발생하는 열용량 (heat capacity)의 변화 읽어 baseline shift로써 유리전이를 측정할 수 있음을 가리킨다. 따라서 재료의 유리전이를 읽는데 가장 보편적인 방법으로 사용되는 분석기술은 DSC에 해당한다.

보통 DSC는 동적 (dynamic) 선형온도 프로그램을 이용하게 되는데 시료와 기준물질(또는 불활성 pan)을 일정한 속도로 승온/냉각(dynamic)하거나 어떤 온도를 일정시간 유지시키는 등온(isothermal) 실험이 이루어 진다. 종종 여러 온도로 구성된 온도프로그램이나 온도 세그먼트(temperature segment)가 서로 연결되어 완전한 온도프로그램을 이룬다.

1.3. DSC 측정 곡선 (Review of DSC curves)

그림 1.1. 고분자의 DSC curve

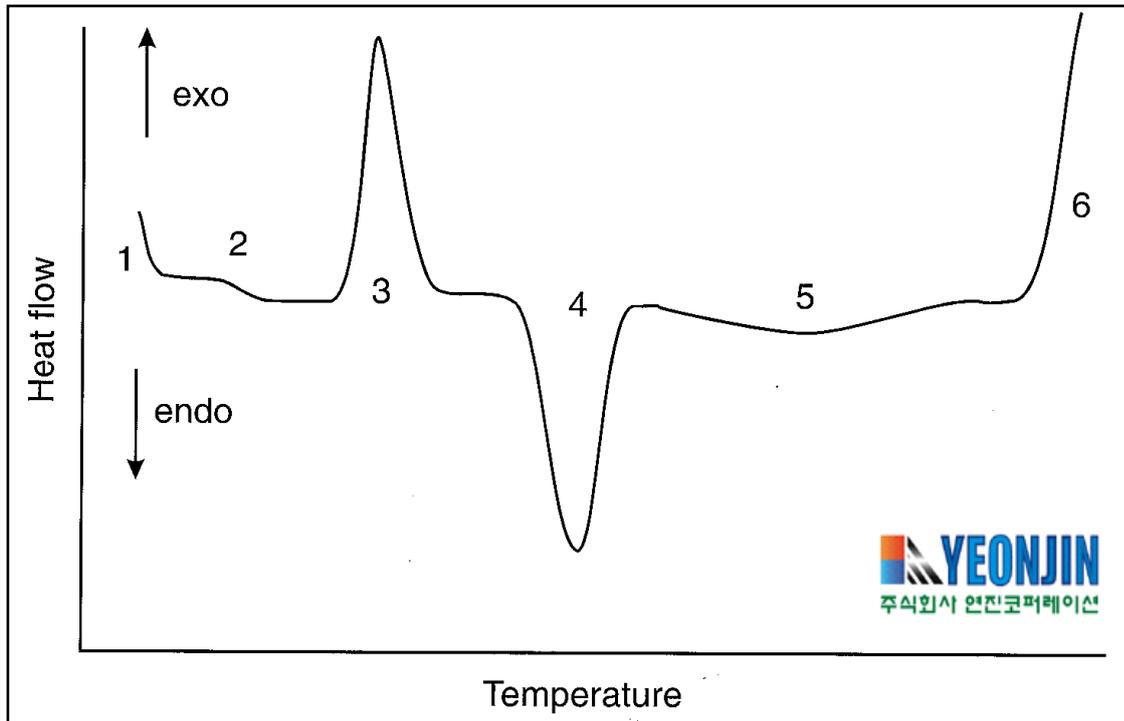


그림 1.1. 고분자의 DSC curve

1. initial startup deflection
2. glass transition
3. crystallization
4. melting
5. vaporization
6. decomposition

실험의 시작과 함께 curve는 deflection(1)을 보인다. 이 영역에서는 가열 조건이 stand-by의 등온상태(isothermal)에서 선형승온모드로 급격히 바뀌면서 과도전류(transient)에 의해 startup deflection이 발생하는 것이다. Startup deflection 이후에 시료는 설정된 속도로 가열된다. Startup deflection은 시료의 열용량(heat capacity)과 사용된 승온속도에 따라 다르기 때문에 중요하다. 유리전이 시 시료의 비열(heat capacity)이 증가하고 endothermic step(baseline shift)(2)이 관찰된다. 결정화 과정(3)은 exothermic으로 향하며 peak의 면적은 결정화 엔탈피에 해당된다. 결정의 용융은 endothermic peak으로 나타난다. 화학반응(chemical reaction)은 관계된 반응형태에 따라 exothermic 또는 endothermic peak으로 나타나게 되어있다. 용매와 같은 휘발성 물질이 시료에 존재하는 경우 용매의 증발에 의해 endothermic peak(5)이 관찰된다. 결과적으로 시료의 질량은 적어지게 된다. 이러한 peak으로써 실험 전후의 시료 무게를 측정하거나 다른 종류의 pan을 이용해 더욱 많은 정보를 얻을 수 있다. Open pan과는 반대로 완전 밀폐된 pan(hermetically sealed pan)을 사용하면 시료의 증발이 억제된다. 끝으로 재료는 고온에서 분해(decomposition)된다.

참고로 실험에 사용된 purge gas type은 관계된 반응에 중요한 영향을 준다. 실험은 다른 환경에서 수행될 수도 있다. 통상 불활성 분위기(inert; N₂, Ar, He)이나 산화환경(air, O₂)이 사용된다. 어떤 경우에는 실험 도중에 하나의 환경에서 다른 환경으로 gas를 바꿔 주기도 한다.

전이(transition)와 반응(reaction)은 시료를 가열-냉각 후 동일한 시료를 재차 실험함으로써 구별이 가능하다. 경화(curing)와 같은 화학반응은 비가역적이며 결정의 용융은 가역적

이라 할 수 있다. 따라서 thermoplastic의 열이력 (thermal history)과 완화현상(enthalpy relaxation)은 반복 실험을 통해 제거되며 본래의 결정 peak을 얻을 수 있게 되는 것이다.

그림 1.2. 결정성 약물의 DSC curve

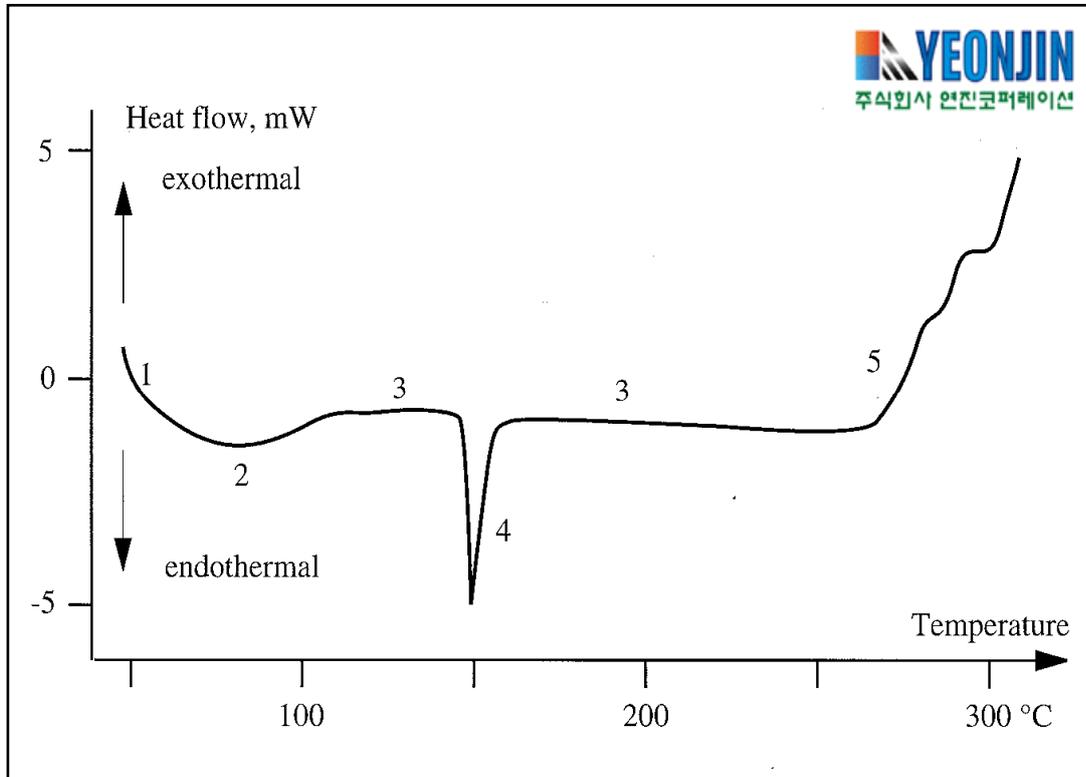


그림 1.2. 결정성 약물의 DSC curve

1. 시료의 열용량 변화에 의한 initial deflection
2. 수분의 증발
3. no thermal effects
4. melting peak
5. 공기 중에서의 산화(oxidation onset)

그림 1.3. 식품(edible fat)의 DSC curve

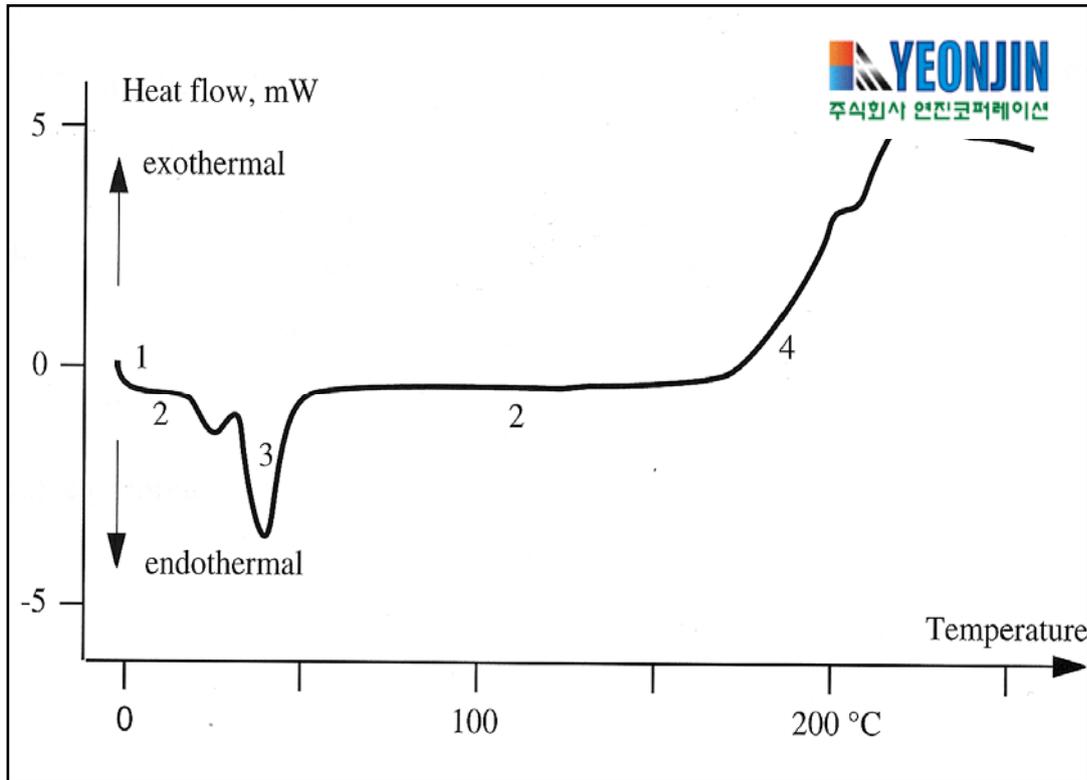


그림 1.3. 식품 (edible fat)의 DSC curve

1. 시료의 열용량에 상당하는 initial deflection
2. no thermal effects
3. melting peak
4. oxidation onset

Part II.

2. DSC 측정 곡선 해석 (Curve interpretation)

- 2.1. Dynamic curve interpretation
- 2.2. Isothermal curve interpretation

3. DSC 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. DSC 응용 기법 (Advanced DSC)

- 4.1. Temperature Modulated DSC

- 4.2. High Pressure DSC
- 4.3. UV-DSC (Photocalorimeter)
- 4.4. Chemiluminescence DSC (Microscopy DSC)

5. 제조사별 비교

6. Summary

Copyright© YEONJIN Corp. Scientifics
Phone: 02)2675-0508, Seoul, Korea
<http://www.yeonjin.com>