



최성신

세종대학교 화학과

시차주사열량법(DSC)을 이용한 고무 소재의 분석 기법

1. 서론

고체 상태의 물질이 액체 상태로 변하는 온도를 녹는점이라 하고, 액체 상태 물질이 기체 상태로 변하는 온도를 끓는점이라 한다. 녹는 과정과 끓는 과정은 에너지 흡수가 필요한 흡열(endothermic) 과정이다. 이와는 반대로 액체 상태 물질이 고체 상태로 변하는 온도를 어는점이라 하며, 이는 외부로 열을 방출하는 발열(exothermic) 과정이다. 녹는점, 끓는점, 어는점은 물질마다 다르게 나타나는 물질의 고유 특성이다. 이러한 온도에 따른 물질의 상태 변화를 측정할 수 있는 분석 방법으로 시차주사열량법(differential scanning calorimetry, DSC)을 대표적으로 들 수 있다. DSC를 이용하면 정확한 녹는점, 끓는점, 어는점의 측정은 물론이고 녹음열(융해열, 용융열), 기화열, 응고열도 측정할 수 있다.

고분자 물질의 경우 끓는점은 나타나지 않으나, 결정성 고분자의 경우에는 녹는점(T_m)과 결정화 온도(crystallization temperature, T_c)가 특징적으로 나타나는데 이를 DSC로 분석할 수 있다. 또한 용융열(heat of fusion, ΔH_f)과 결정화열(heat of crystallization, ΔH_c)도 DSC를 이용하면 구할 수 있다. 고분자의 비결정질(amorphous) 영역에서는 딱딱한 상태에서 물러지는 상태로 변하는 온도 구간이 존재하며 이를 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)라 한다. 유리

목차

1. 서론
2. DSC의 원리
3. 분석 조건 조절 효과
4. 분석 예
5. 참고문헌

전이 온도는 고분자 소재의 중요한 특징 중 하나이며, DSC를 이용하여 이를 측정할 수 있다.

DSC는 기본적으로 시료의 열 출입을 측정하는 분석 방법으로 특정 온도에서 일어나는 화학 반응을 흡열 반응과 발열 반응으로 측정이 가능하다. 본 총설에서는 시료 물질(sample)과 기준 물질(reference)을 조절된 온도 프로그램 하에서 가열 혹은 냉각하면서 두 물질에 흘러 들어가는 열량의 차이를 시료 온도의 함수로 측정하는 방법인 DSC의 원리와 고무 소재 분석의 응용에 대해 소개한다. DSC를 이용하면, 고무의 종류를 구별할 수 있으며 유리전이 온도의 측정으로 고무 소재의 저온 특성을 평가할 수 있다. 또한 녹는점과 용융열을 분석하여 고무 소재의 결정 특성을 평가할 수 있으며, 고무 배합물의 가교 특성도 분석할 수 있다.

2. DSC의 원리

DSC의 기본 원리는 특정 온도에서 시료 물질과 기준 물질에 흘러 들어가는 열량의 차이를 비교하여 온도의 함수로 나타내는 것이다. TGA는 온도를 올리는 승온 조건이나 일정 시간 특정 온도를 유지하는 등온 조건만 사용할 수 있으나, DSC는 온도를 올리는 가열 과정과 온도를 내리는 냉각 과정을 모두 적용할 수 있다. DSC는 시료 용기, 가열기, 온도계, 전력조절 장치, 기체 주입 장치, 데이터 처리장치 등으로 구성되어 있다. DSC는 가열 방식에 따라 전력보상(power compensated) DSC와 열흐름(heat flux) DSC로 나눌 수 있다. 기기 상의 큰 차이점은 가열기의 개수로 전력보상 DSC는 가열기가 2개인 반면 열흐름 DSC는 가열기가 1개이다.

DSC 시료 용기는 보통 알루미늄으로 제조하며 용기와 뚜껑으로 구성되어 있으며 (그림 1), 시료를 용기에 넣은 후 뚜껑을 덮어 밀봉한다. 분석 온도 구간에서 휘발성 물질이 발생하거나 온도가 상승하면서 용기 내 압력이 크게 증가할 수 있으므로 가스 배출을 위해 뚜껑에 구멍을 내준다. 기준 물질은 분석 온도 구간에서 상태 변화나 화학 반응이 일어나지 않아야 하며 기타 다른 요인에 의해 전이나 흡



그림 1. DSC용 시료 용기. 출처: TA instruments사와 DSC Consumables 사.

열 반응 혹은 발열 반응 등이 일어나지 않아야 한다. 보통 비열을 알고 있는 알루미늄이나 기준 물질로 사용하나, 유리 구슬이나 빈 용기를 사용하기도 한다. 뚜껑을 포함한 DSC 시료 용기의 무게를 측정하고 시료를 넣고 밀봉한 후 숨구멍을 내준 다음 전체 무게를 측정하여 시료 무게를 기록한다.

전력보상 DSC는 시료 물질과 기준 물질을 두 개의 다른 가열기로 가열하면서 이 물질들의 온도를 직선적으로 증가(혹은 감소) 시키면서 두 온도가 항상 같아 지도록 조절한다 (그림 2). 전기로는 작고, 가볍고, 가열/냉각 속도가 빨라 평형에 빨리 도달한다. 두 개의 전기로에 있는 백금 저항 온도계로 두 물질의 온도를 지속적으로 측정한다. 백금 저항 온도계로 측정된 시료 물질과 기준 물질의 온도를 비교하여 전기로의 입력 전력을 조절함으로써 두 물질의 온도를 동일하게 조정한다. 그 결과 나타난 입력 전력의 차를 기록하여 온도에 따른 열량의 차이로 나타낸다. 열흐름 DSC는 하나의 가열기를 사용하며 시료 물질과 기준 물질에 흘러 들어가는 열 흐름의 차이를 시료의 온도를 직선적으로 증가(혹은 감소) 시키면서 측정한다 (그림 3). 시료 물질과 기준 물질에 흘러 들어간 열의 차이를 열전쌍 (thermocouple)으로 측정하여 기록한다. 전력보상 DSC와 열흐름 DSC의 기기 장치는 다르지만 동일한 정보를 제공해 준다.

DSC 분석 결과 얻은 데이터는 일반적으로 그림 4와 같이 가로축(x-축)은 온도로 세로축(y-축)은 열흐름(heat flux)으로 표기하며, 이를 열분석도(thermogram)라 한다. 세로축은 열흐름으로 나타내고 수치를 표기하기도 하지만, 간단히 'Exo' (exothermic, 발열)와 화살표(발열 방향) 혹은 'Endo' (endothermic, 흡열)와 화살

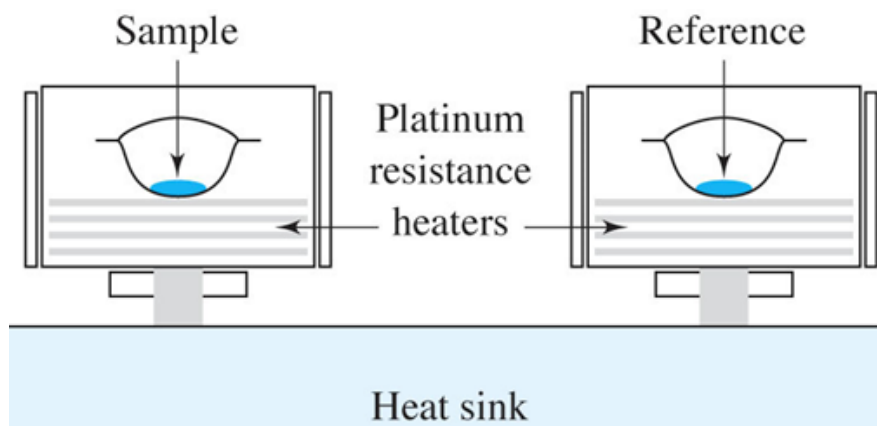


그림 2. 전력보상 DSC의 개념도. 출처: D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 6th Ed. p. 901, Thomson, USA, 2007.

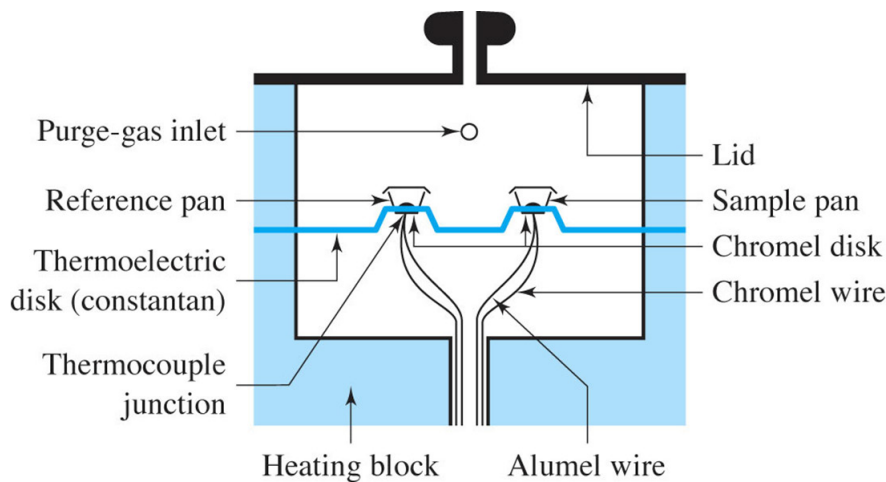


그림 3. 열흐름 DSC의 개념도. 출처: D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 6th Ed. p. 901, Thomson, USA, 2007.

표(흡열 방향)로 표기하기도 한다. 그림 4에는 열흐름 양이 세로축 위로 올라갈수록 증가하는 것으로 나타내어 화살표 위쪽 방향이 발열을 뜻하지만, 경우에 따라서는 열흐름 양을 세로축 위로 올라갈수록 감소하는 것으로 나타내어 화살표 위쪽 방향이 흡열을 뜻하는 것으로 표기하기도 하므로 DSC 열분석도를 해석할 때 세로축이 어떻게 표현되었는지 먼저 잘 살펴야 한다.

그림 4에는 DSC 열분석도에 나타나는 대표적인 3가지 변화인 전이(transition), 발열(exothermic), 흡열(endothermic)을 나타내었다. 전이 과정은 열흐름의 기울기가 갑자기 변하는 것으로 나타난다. 대표적인 전이가 유리전이(glass transition)로 고분자의 경우 비결정질 영역의 고분자 사슬이 움직임이 거의 없다가 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)에 도달하면 고분자 사슬이 회전 운동을 할 수 있을 정도로 부드러워진다. 발열 과정의 대표적인 경우는 결정화이며, 흡열 과정의 대표적인 경우는 용융 과정이라 할 수 있다. 결정화 온도와 녹는점은 해당 봉우리 꼭지점을 그 값으로 정하기도 하고, 결정화나 용융이 시작되는 온도를 그 값으로 결정하기도 한다. 결정화나 용융이 시작되는 온도는 봉우리의 연장선이 바탕선(base line)과 만나는 점으로 시작점(onset)이라 한다. 유리전이 온도는 시작점을 그 값으로 정하기도 하고 유리전이 구간의 중간점을 그 값으로 삼기도 한다.

용융열(heat of fusion)과 결정화열(heat of crystallization)과 같은 반응열(heat of reaction, enthalpy change, ΔH)은 봉우리 면적(peak area)과 시료의 무게를 이용하여 계산할 수 있다. 봉우리 면적은 가로축 시간(s)과 세로축 열량($W = J/s$)

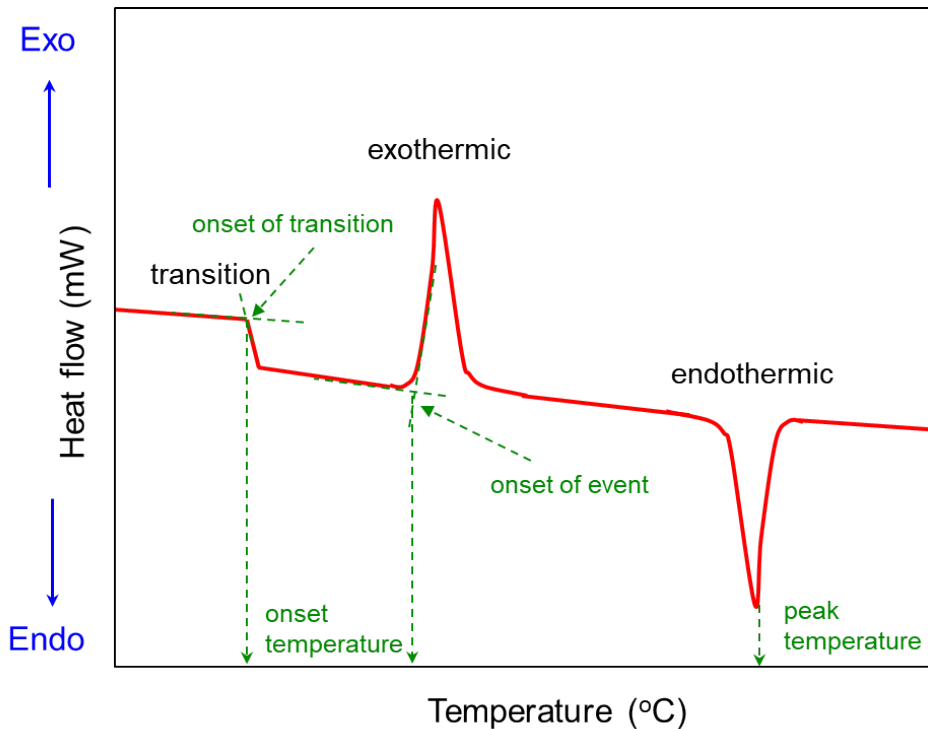


그림 4. 전형적인 DSC 열분석도의 예.

의 곱으로 단위는 “J”이 된다. 시료의 양이 많을수록 반응열은 커지므로, 봉우리 면적을 시료의 무게로 나누어주면 반응열을 단위 무게당의 값인 “J/g”으로 구할 수 있다. 순물질인 경우에는 시료의 무게를 몰 수로 변환하면 몰 당 반응열인 “J/mol”로 구할 수 있다.

3. 분석 조건 조절 효과

DSC는 분석 조건에 따라 열분석도가 달라질 수 있다. 대표적으로 저온에서 시작하여 고온에서 마치는 가열 과정과 역으로 고온에서 시작해서 저온에서 마치는 냉각 과정에서 얻은 결과는 매우 다르다. 승온 속도나 냉각 속도를 달리하면 DSC 분석 결과는 다르게 나타난다. 이외에도 시료의 양이 달라져도 DSC 열분석도의 결과가 다르게 나타난다.

DSC 분석에서 주로 사용하는 분석 조건은 승온시키면서 분석물의 상태 변화를 관찰하는 것이다. 상온에서 시작하여 250°C까지 온도를 올리면서 얻은 poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)의 DSC 열분석도를 그림 5에 나타내었다. 결정이 있는 고분자의 경우 녹는점(T_m)과 용융열(녹음열, ΔH_m)을 DSC 분석을 통해 얻을 수 있다. EVA는 ethylene과 vinyl acetate의 공중합체로 ethylene

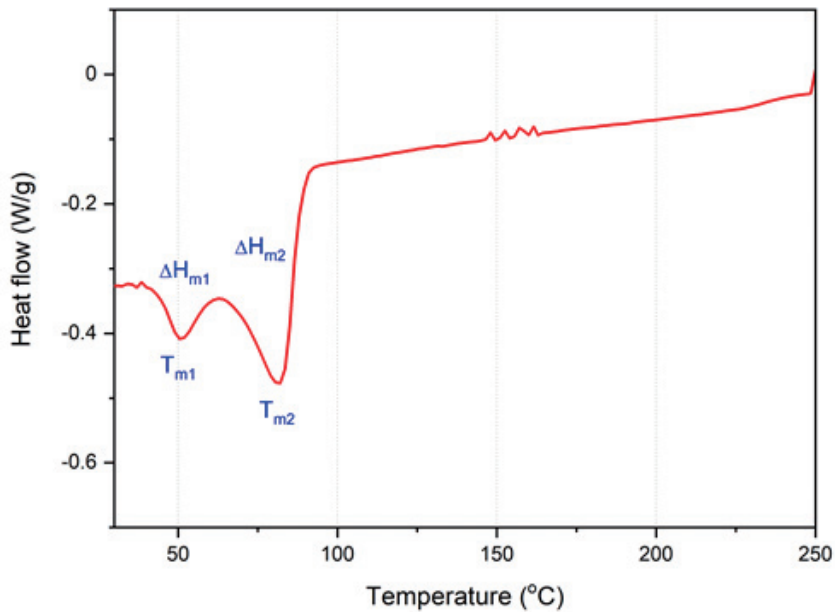


그림 5. EVA의 가열 DSC 열분석도.

sequence에서 결정이 형성된다. 그림 5에서는 50°C 부근과 80°C 부근에서 나타난 2가지 결정에 대한 녹는점과 용융열에 대한 정보를 얻을 수 있다.

완전히 용융된 상태의 고분자 소재를 냉각시키면 결정화 거동을 관찰할 수 있다. 250°C에서 0°C까지 온도를 내리면서 냉각 과정에서 얻은 EVA의 DSC 열분석도를 그림 6에 나타내었다. 250°C에서는 EVA의 결정이 모두 녹아 있는 상태로 온도를 낮추면 결정이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 2개의 결정화 온도(T_c)와 결정화열(ΔH_c)이 나타난 것을 알 수 있다. 결정은 70°C 부근과 40°C 부근에서 형성되는 것을 볼 수 있으며, 고온에서 상대적으로 결정 형성이 더 활발히 일어나는 것을 알 수 있다.

고분자 소재를 가열하면 분석 당시 시료에 있는 결정 상태의 특성(T_m 과 ΔH_m)을 관찰할 수 있으며, 결정이 완전히 용융된 상태의 고온에서 서서히 냉각시키면 결정화 거동을 관찰할 수 있다. 서서히 냉각시킨 고분자 소재에는 새로운 결정이 생성되었으므로, 이들의 결정 특성은 2차 가열을 진행함으로써 분석할 수 있다. EVA를 상온에서 250°C까지 가열한 후 서서히 냉각시킨 후 다시 2차 가열한 연속 DSC 열분석도 그림 7에 나타내었다. 1차 가열 DSC 열분석도와 2차 가열 DSC 열분석도에 다소 차이가 있는 것을 발견할 수 있다. 1차 가열 DSC 열분석도에서는 2개의 용융 구간이 나타났으나, 2차 가열 DSC 열분석도에서는 저온 영역에서의

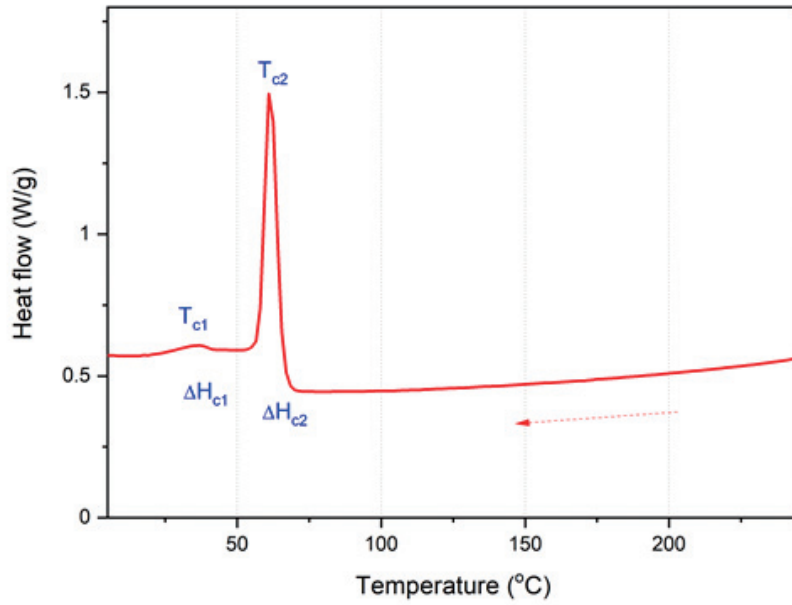


그림 6. EVA의 냉각 DSC 열분석도. 시작 온도는 250°C이다.

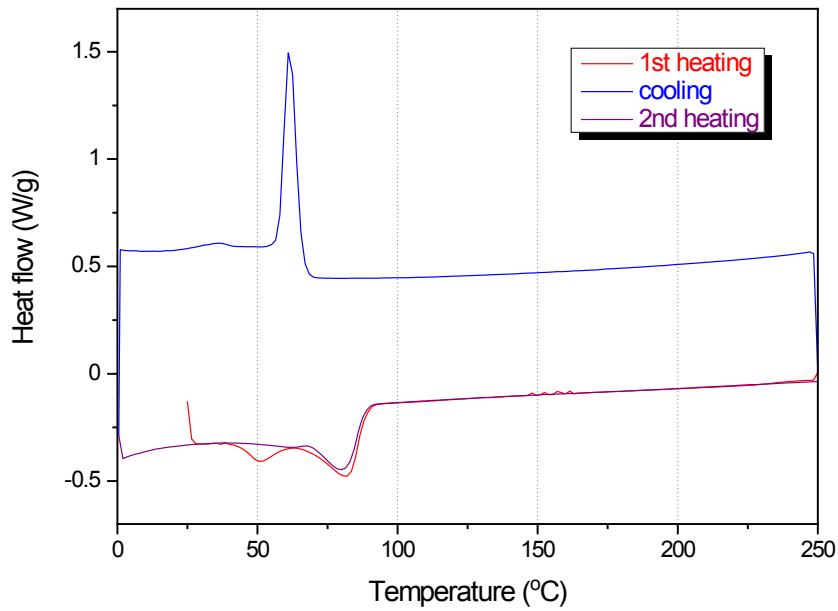


그림 7. EVA의 가열-냉각-가열 DSC 열분석도. 출처: *Polym. Test.*, 90, 106706 (2020).

용융 거동은 나타나지 않고 1개의 녹는점만 나타났으며 녹는점의 위치와 용융열도 다소 다르게 나타났다.

DSC 분석에서 승온 속도 혹은 냉각 속도를 달리하면 DSC 열분석도가 다르게 나타난다. 그림 8은 니트로셀룰로오스를 승온 속도를 달리하여 분석한 DSC 열분

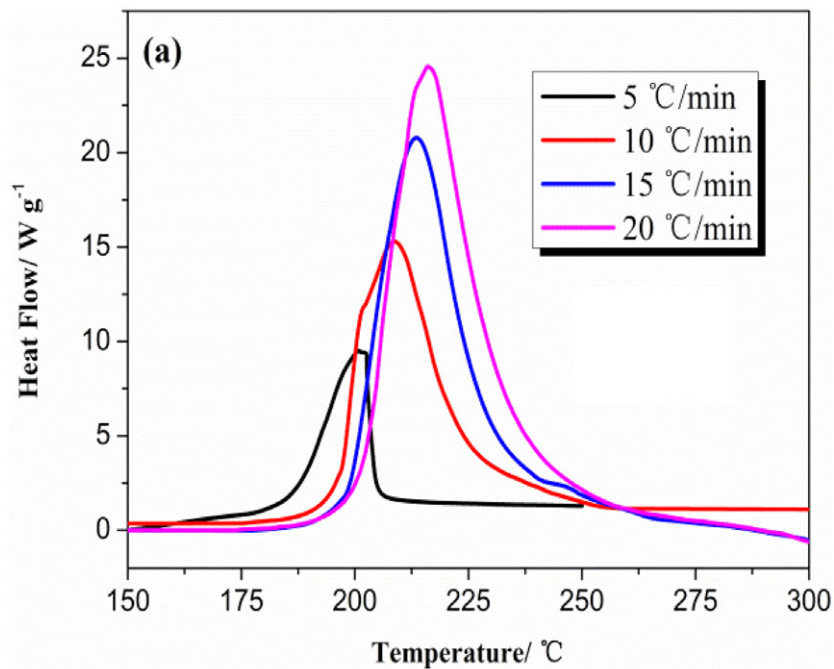


그림 8. 승온 속도에 따른 니트로셀룰로우스의 DSC 열분석도의 변화. 출처: *J. Hazard. Mater.*, 340, 202 (2017).

석도의 변화를 나타낸 것이다. 승온 속도가 빠를수록 녹는점은 높게 나타나고 용융열도 더 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 승온 속도가 빠를수록 전이나 상태 변화가 일어나는 지점의 온도가 높게 나타난다. 이는 승온 속도가 빨라지면 시료에 전달되는 실제 온도는 측정 온도에 비해 더 낮아지기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서 적절한 승온 속도를 설정하는 것이 중요하다.

4. 분석 예

고무 소재는 대부분 유리전이온도가 매우 낮기 때문에, 고무 소재를 DSC로 분석하는 경우에는 대부분 영하 수십도 정도의 매우 낮은 온도에서 시작하는 것이 일반적이다. 고무 배합물을 DSC로 분석하면, 온도가 올라가면서 가장 먼저 영하의 온도에서 유리전이가 나타난다. 영상의 온도 구간에 접어들면 결정화가 일어날 수 있는 환경이면 먼저 결정화 현상이 나타나고, 이후에 용융 구간이 나타난다. 계속해서 온도를 올리면 가교 반응(curing, crosslinking, vulcanization)이 발열 반응으로 나타난다. 가교 반응 구간은 미반응 가교제 성분이 시료에 존재해야 나타나며 고무의 종류와 가교 시스템에 따라 결정화 구간 이전에 나타날 수도 있다. 이후 고온에서 산소가 존재하면 산화 반응에 대한 발열 거동이 나타날 것이며, 산소가 없는 경우에는 고분자 주쇄의 열분해에 의한 흡열 반응이 나타날 것이

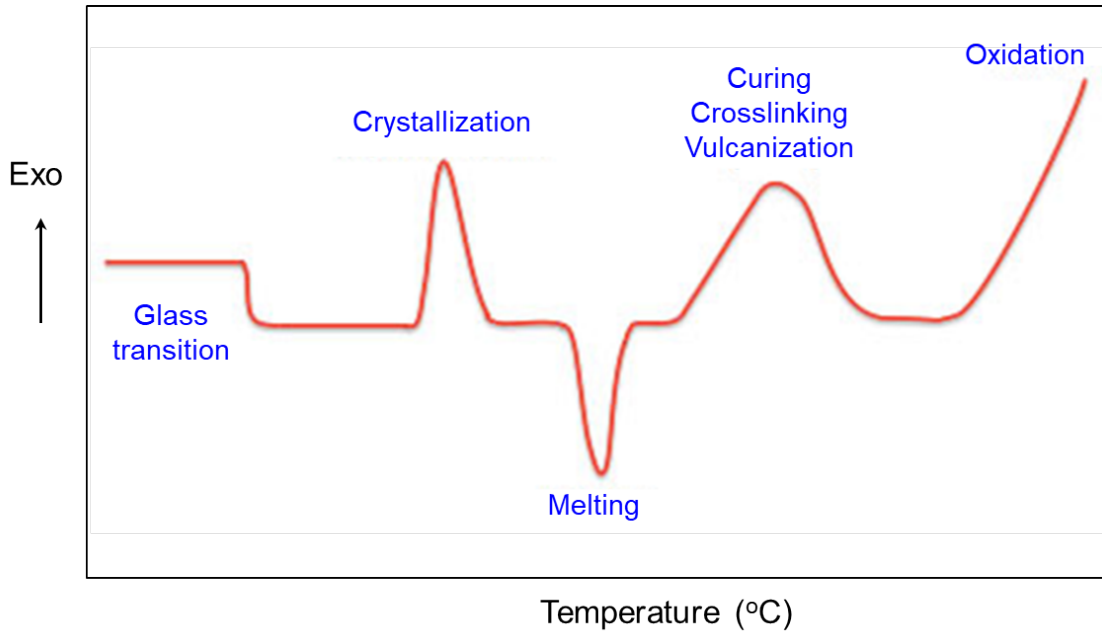


그림 9. 고무 배합물이나 가교물의 전형적인 DSC 열분석도.

다. 이에 대한 것을 그림 9에 나타내었다.

DSC를 이용한 고무 소재의 분석에서 가장 널리 측정하는 특성이 유리전이 거동이다. 그림 10에 에폭시화 천연고무(epoxidized natural rubber, ENR), 천연고무(NR), 폴리락틱산(poly(lactic acid), PLA)을 DSC로 분석하여 유리전이 온도를 측정된 결과이다. NR의 에폭시화에 의해 유리전이 온도가 -65.2°C 에서 -22.0°C 로 크게 상승한 것을 알 수 있다. 고무 소재의 유리전이 온도가 높아진다는 것은 저온 특성이 나빠진다는 것을 의미한다.

고무 종류에 따라 유리전이 온도가 다르므로 DSC를 이용하여 각종 고무의 유리전이 온도를 분석하여 저온 특성을 예측할 수 있다. 그림 11에 실리콘 고무(silicone rubber), NR, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(ethylene-propylene-diene rubber, EPDM), 클로로프렌 고무(chloroprene rubber, CR), 에멀전 스티렌-부타디엔 고무(emulsion styrene-butadiene rubber, E-SBR), 용액 스티렌-부타디엔 고무(solution (or liquid) styrene-butadiene rubber, S-SBR (or L-SBR)), 아크릴니트릴-부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber, NBR)의 DSC 열분석도를 제시하였다. 실리콘 고무의 유리전이 온도가 -100°C 이하로 다른 고무들에 비해 월등히 저온 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 고무 종류에 따른 유리전이 온도 순서는 NR < E-SBR, EPDM < CR < NBR < S-SBR (L-SBR) 이나 공중합체

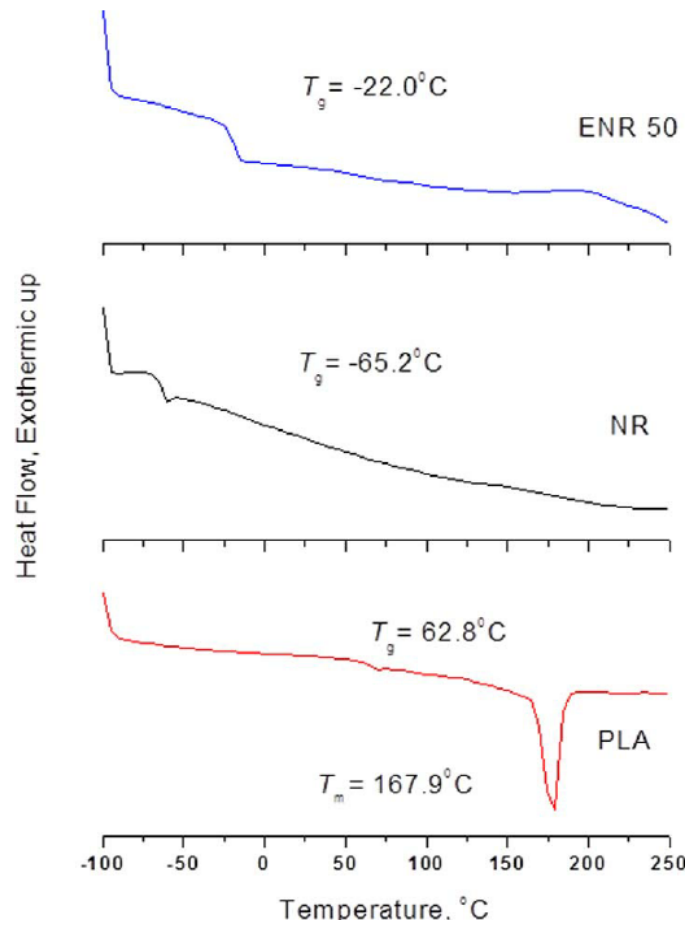


그림 10. DSC를 이용한 ENR, NR, PLA의 유리전이 온도 분석 결과. 출처: *J. Elast. Plast.*, 46, 338 (2014).

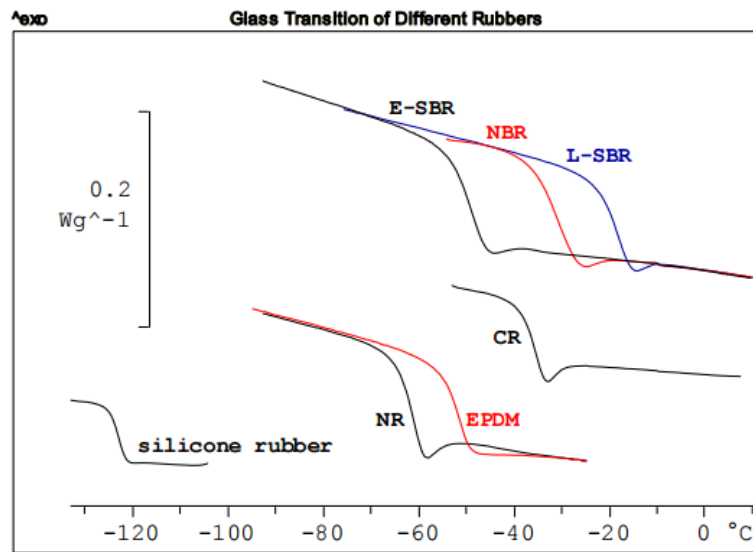


그림 11. DSC를 이용한 다양한 고무의 유리전이 온도 분석 결과. 출처: https://www.mt.com/ca/fr/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB431.html.

인 SBR, EPDM, NBR은 미세구조에 따라 유리전이 온도가 달라진다.

고무 소재에서 가교밀도는 제품의 물리적·화학적 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 가교밀도가 증가할수록 고무 사슬의 움직임이 더 제약된다. 따라서 가교밀도가 증가하면 고무 소재의 유리전이 온도가 높아진다. 그림 12는 황 함량을 달리한 가교 시스템을 적용하여 제조한 SBR 가황물의 DSC 분석 결과이다. SBR1, SBR2, SBR3, SBR4로 갈수록 황 함량이 높은 시험편이다. DSC 열분석도에서 얻은 유리전이 온도를 황 함량의 함수로 도식한 것을 함께 제시하였다. 유리전이 온

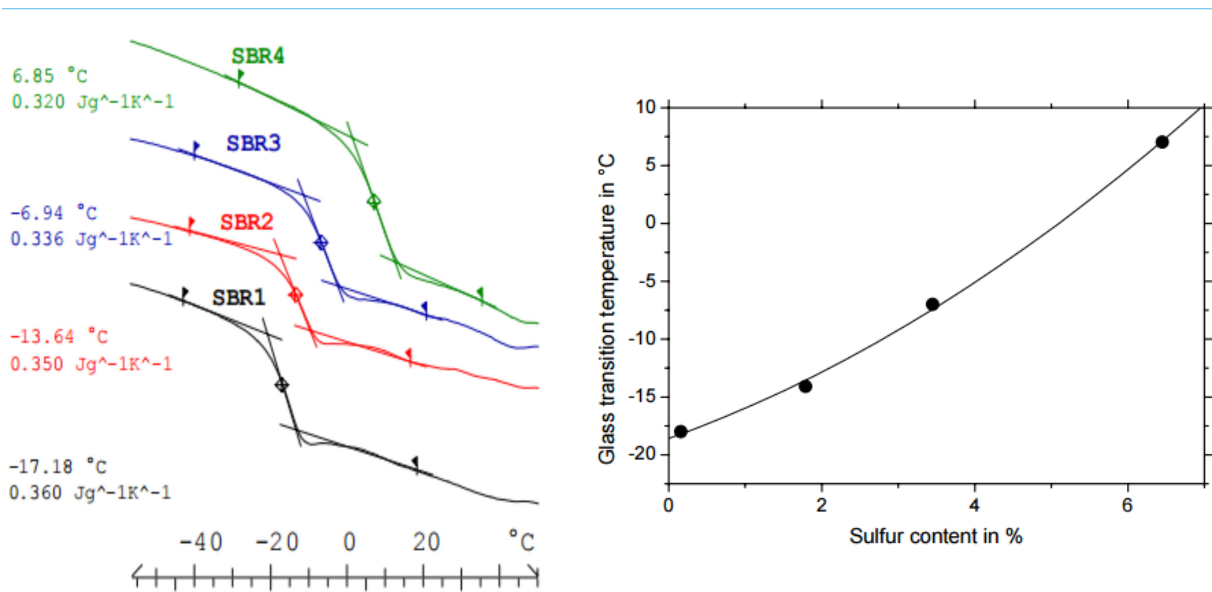


그림 12. 황 함량에 따른 SBR 가교물의 DSC 열분석도 변화(왼쪽)와 황 함량에 따른 유리전이 온도의 변화(오른쪽). 출처: https://www.mt.com/kr/ko/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB444.html.

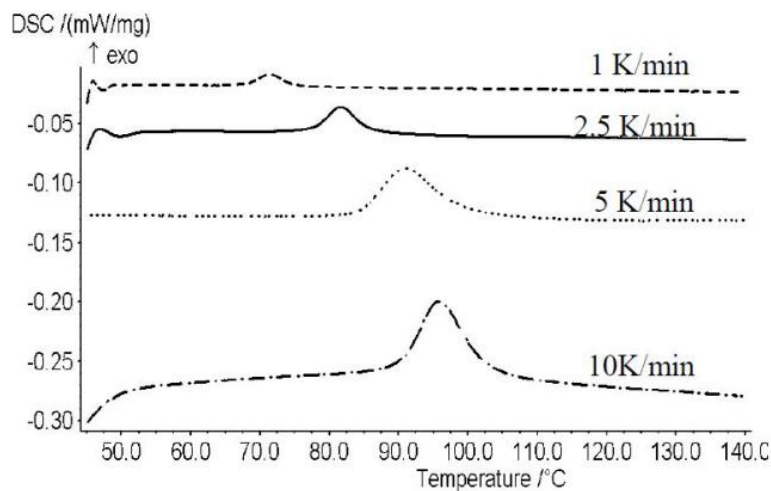


그림 13. 승온 속도에 따른 액상 실리콘 고무의 가교 거동에 대한 DSC 열분석도. 출처: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5810>.

도는 황 함량이 증가할수록 직선적으로 증가하는 것을 보여준다.

그림 13은 액상 실리콘 고무의 가교 거동을 DSC로 분석한 것으로 승온 속도에 따라 피크점과 반응열이 다르게 나타나는 것을 볼 수 있다. 앞의 분석 조건에 따른 DSC 열분석도의 변화(그림 8)와 마찬가지로 승온 속도가 빠를수록 시료의 실제 온도와 기록 온도의 차이가 커지고 열 전달이 제대로 이루어지지 않기 때문에 승온 속도가 증가할수록 피크점이 고온으로 이동하고 반응열이 더 크게 나타난다. 따라서 시료 간 DSC 분석 결과를 비교할 때에는 반드시 승온 속도를 확인하고 승온 속도가 같은 것끼리 비교해야 해석에 오류를 줄일 수 있다. 가능하면 시료의 양도 거의 동일하게 맞추는 것이 해석의 오류를 좀더 줄일 수 있는 방법이다.

EVA 소재에는 보통 과산화물(peroxide)에 의한 가교를 적용하며 과산화디쿠릴(dicumyl peroxide, DCP)이 대표적으로 사용하는 과산화물 가교제이다. DCP 함량이 다른 EVA 가교물의 DSC 열분석도를 그림 14에 제시하였으며, 이를 바탕으로 DCP 함량에 따른 EVA 가교물의 용융열 변화를 도식하여 그림 15에 나타내었다. DCP 함량이 증가할수록 용융열이 감소한다는 것은 가교 결합에 의해 결정 형성이 방해된다는 것을 의미한다. 이와 같이 DSC 분석을 이용하면 고무 소재 완제품의 결정 특성도 평가할 수 있다.

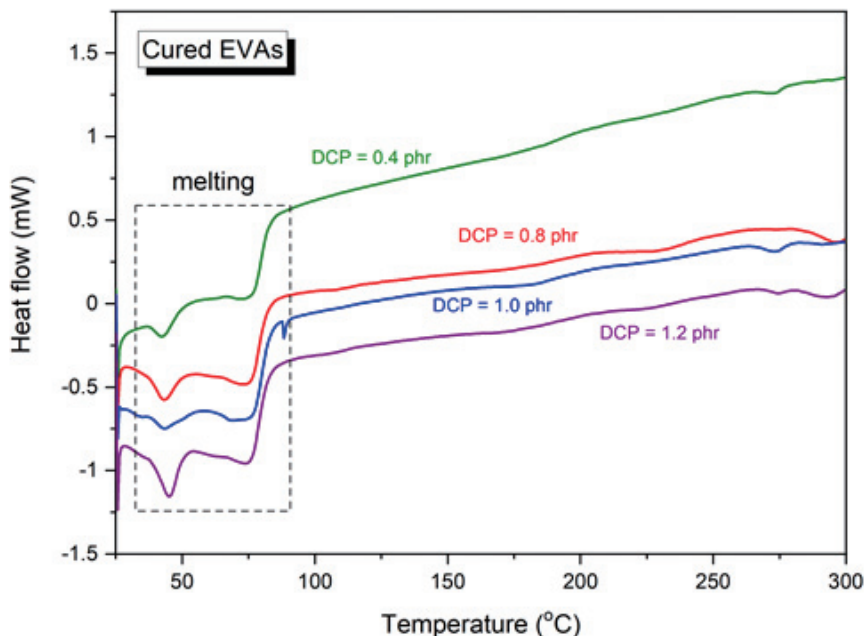


그림 14. 가교제 DCP 함량이 다른 EVA 가교물의 DSC 열분석도.

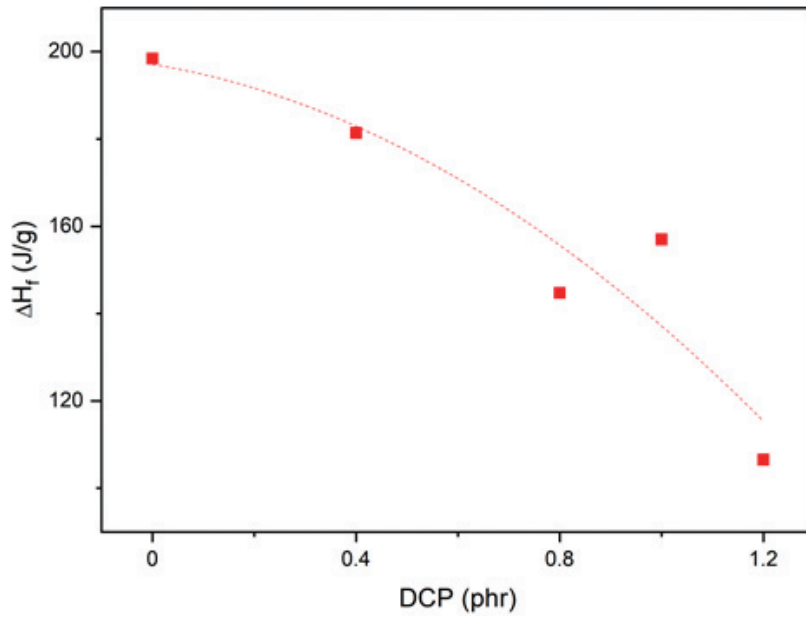


그림 15. DCP 함량에 따른 EVA 가교물의 용융열 변화.

5. 참고문헌

1. 최성신, “열중량분석법(TGA)을 이용한 고무 소재의 분석 기법”, *고무기술지*, 21, 189 (2020).
2. D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 6th Ed., Thomson, USA, 2007.
3. S.-S. Choi and Y. Y. Chung, "Simple analytical method for determination of microstructures of poly(ethylene-co-vinyl acetate) using the melting points", *Polym. Test.*, 90, 106706 (2020).
4. Y He, Y. He, J. Liu, P. Li, M. Chen, R. Wei, and J. Wang, "Experimental study on the thermal decomposition and combustion characteristics of nitrocellulose with different alcohol humectants", *J. Hazard. Mater.*, 340, 202 (2017).
5. M. Bijarimi, S. Ahmad, and R. Rasid, "Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized natural rubber blends", *J. Elast. Plast.*, 46, 338 (2014).
6. "Comparison of glass transitions by DSC", Mettler Toledo Co., https://www.mt.com/ca/fr/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB431.html.
7. "DSC Measurements of differently vulcanized SBR elastomers", Mettler

Toledo Co., [https://www.mt.com/kr/ko/home/supportive_content/matchar_apps/4 MatChar_HB444.html](https://www.mt.com/kr/ko/home/supportive_content/matchar_apps/4_MatChar_HB444.html).

8. “Comparison of the vulcanization of liquid silicone rubber and highconsistency rubber”, Azo Materials Co., <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5810>.