

Principles and Application of DSC

2014. 06. 02

Gyeong Ae Lee

UNIST Central Research Facilities (UCRF)



장비 이용 수칙 및 장비 상태 확인

UCRF 홈페이지 장비 예약 캘린더 위 공지 사항 항상 확인!!

Calibration중(11.12~11.14)

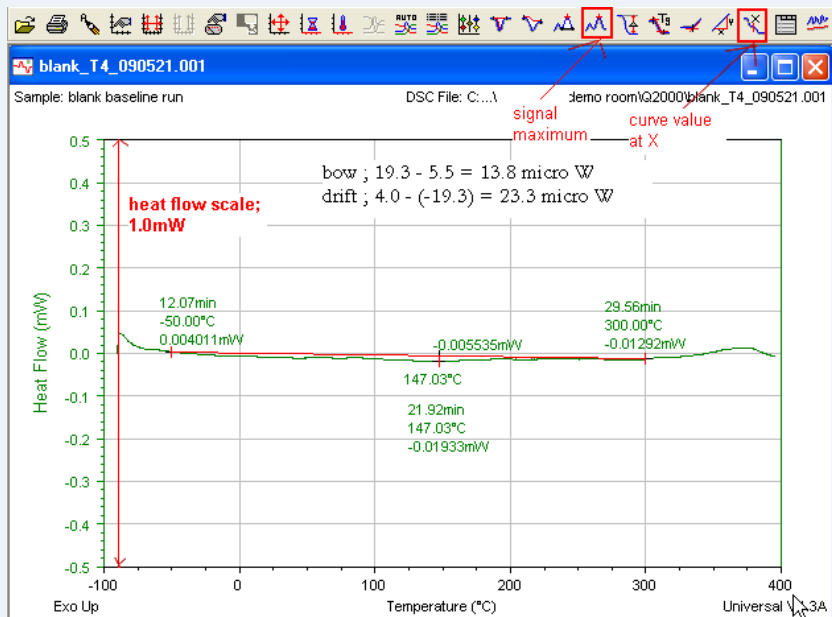
Cell 내에서 샘플의 decomposition, sublimation.. 금지입니다.

Volatile물질 다룰 때 장비관리자에게 미리 말씀해 주세요. 불이행시 장비이용불가

Calibration temp range: -80~400°C (2013.10.16 기준)

Baseline drift: 0.2554mW (2013.10.17 기준)

1. 매달 두번째 화, 수, 목요일(all night)은 장비 Calibration(약 3일 소요)으로 예약하실 수 없습니다. (홈페이지에 예약해도 사용불가_calib 도중에 측정을 하면 calib가 더 길어질 수 있습니다.)
2. Self user 교육을 받으신 분은 충분히 연습(self user 권한 있는 분과 동행) 후, test를 위해 장비 담당자에게 연락주세요.
3. Self user가 아닌 분들의 장비 사용을 금지합니다.(잘은 고장의 원인이 됩니다.)
4. 장비에 어떤 문제가 있는 것으로 의심되면 꼭 장비담당자에게 연락부탁드립니다. ^^ (4163)



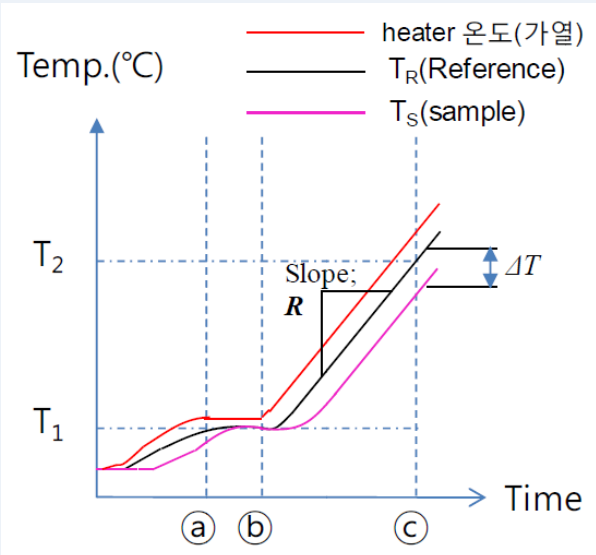
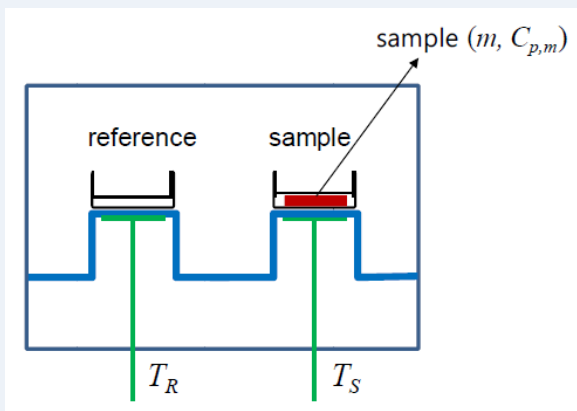
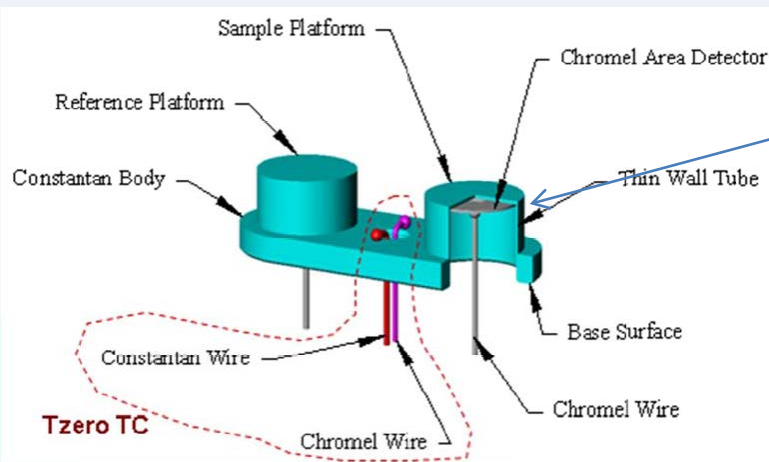
Drift; 해당 온도 범위에서 최고 수치와 최저 수치의 차이

DSC Cell의 구조와 온도 측정

DSC

- **Differential Scanning Calorimetry**

- 물질의 전이 현상과 관련된 **Heat flow**을 시간과 온도의 함수로 측정



$$q = \frac{dH}{dt} = \frac{T_R - T_S}{R} = \frac{-\Delta T}{R}$$

- DSC의 지배방정식

Isobaric heat capacity

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

$$\frac{dH}{dt} = \text{DSC 열적 신호}$$

known

$$C_p ; \text{시료의 열용량} \\ [= \text{시료의 비열} \times \text{시료 중량}]$$

unknown

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

known

unknown

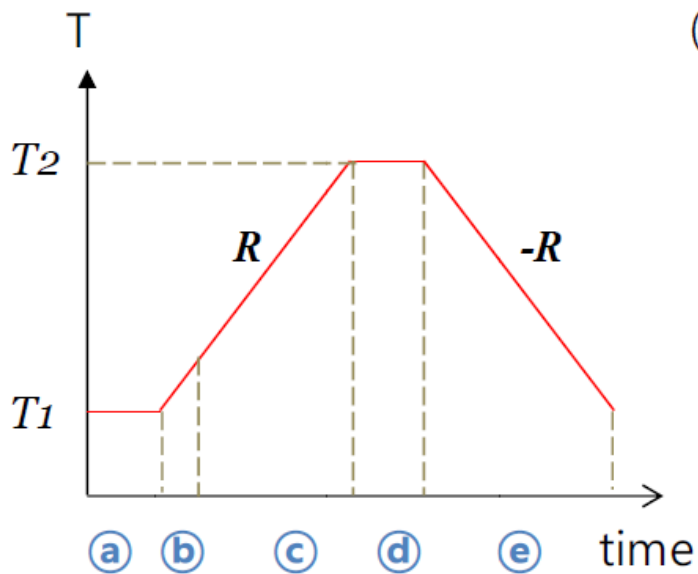
$$\frac{dT}{dt} = \text{가열 속도}$$

$$f(T, t) ; \text{시간에 의존하는 열 흐름} \\ (\text{kinetic factor})$$

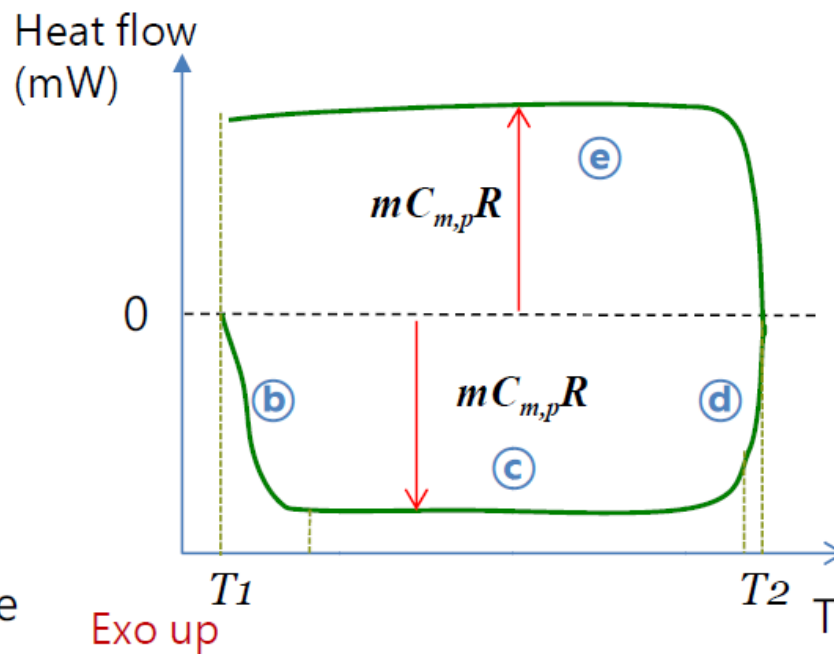
$$\frac{dH}{dt} = m C_{p, m}(T) R$$

Method & Signal

- ㉠ T1에서 isothermal
- ㉡ ㉢ T2까지 가열 속도 R로 ramp
- ㉣ T2에서 충분한 시간 동안 isothermal
- ㉤ T1까지 속도 R로 cooling



(1) 온도 프로그램



Exo up

(2) DSC chart



Performance & Applications

Performance

- Temperature Range Ambient to 725 °C With cooling accessories -90 to 725 °C
- Baseline Curvature (Tzero; -50 to 300 °C) 10 μ W

Applications

- Glass transition
- Stress relaxation
- Melting points & boiling points
- Crystallization time & temperature
- Percent crystallinity
- Heats of fusion and reaction
- Specific heat
- Oxidative stability
- Rate of cure
- Degree of cure
- Reaction kinetics
- Purity
- Thermal stability
- Sublimation

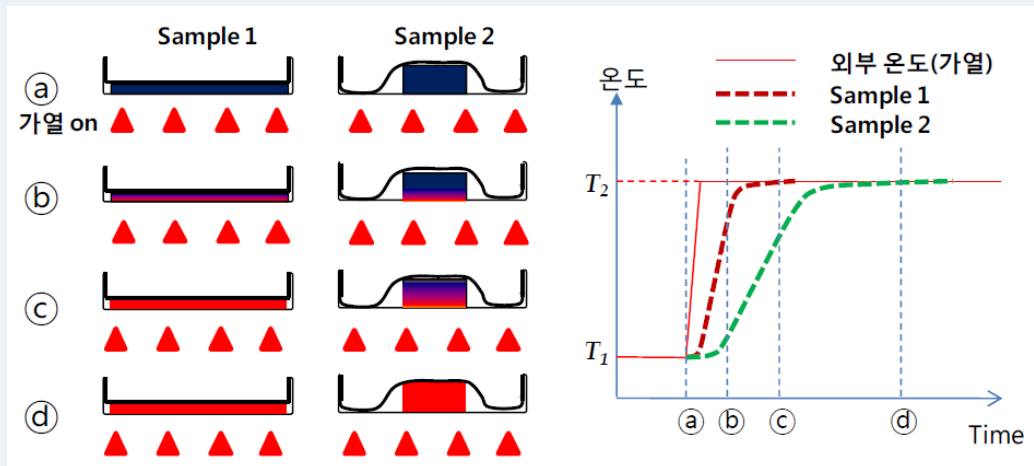
Sample preparation

Sampling

- Powder, film, liquid
- Thermal history 문제로 시료의 변형을 최소화하며 잘라야 함



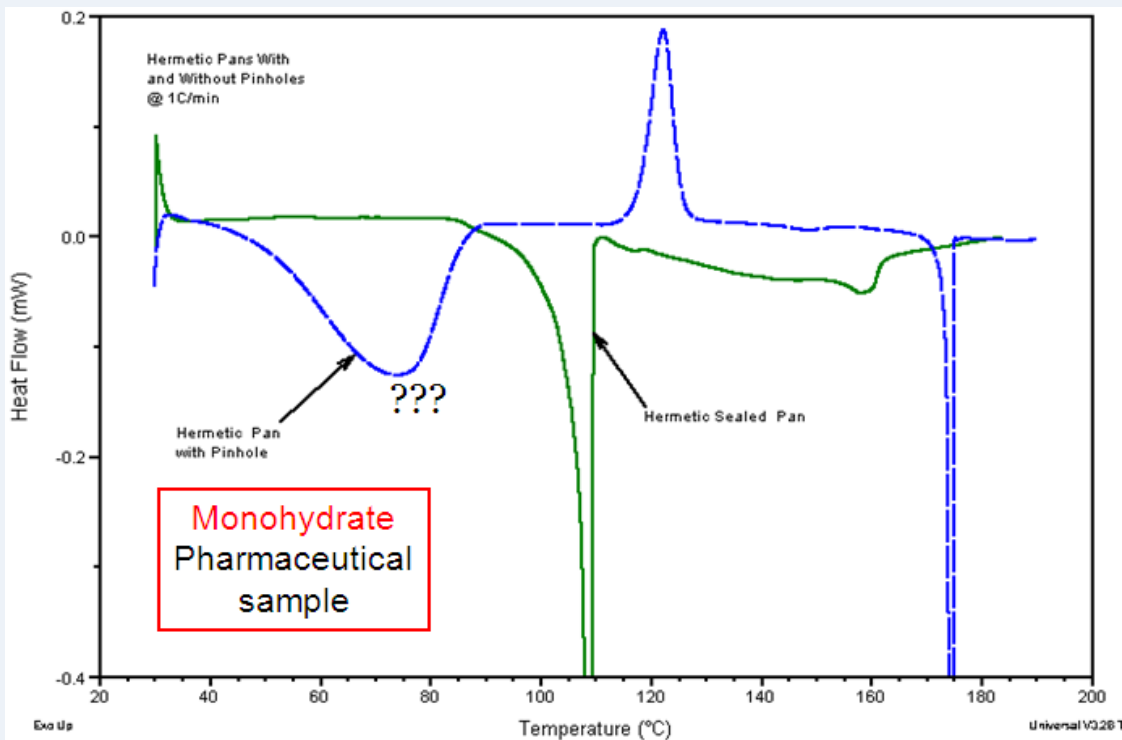
- 측정 도중에 **heat flow 값이 1.0~10mW** 변화도록 양을 조절 (시료 중량을 최소로 하는 것이 best)



Sample preparation

Pan 선택

- 휘발 성분이 거의 없거나 휘발 되도 상관 없으면; **Tzero low mass**
- 휘발을 최대한 지연시키고 싶으면; **Tzero hermetic (max. 3기압)**
- 휘발 성분 함량이 꽤 높을 때, 휘발 속도를 지연시키고 싶으면; **Pinhole hermetic**
- 절대 휘발되면 안 될 경우; **High-volume pan or high-pressure pan**



| 종류 | 온도 범위(°C) | 주 용도 |
|---|------------|---|
| Aluminum, Non-Hermetic | -180 ~ 600 | Sample 과 Thermal Contact 이 우수함으로 일반적으로 가장 많이 사용되며 Solid 용으로 주로 사용됨 |
| Aluminum, Hermetic | -180 ~ 600 | 액상이나, 수분이 많거나, 휘발성 시료에 주로 사용되며 3기압까지 견딜 |
| Coated-Aluminum, Hermetic | -180 ~ 600 | fluorophosphate compound 로 코팅되어 있어 Aluminum pan 과 반응하는 시료에 주로 사용되며, 50°C 이상에서 aqueous solution 사용시 견함(코팅물질이 알루미늄과 수분의 반응을 방지함) |
| Aluminum, Solid Fat Index(SFI) | -180 ~ 600 | 액상 시료의 표면적을 일정하게 유지 시켜주므로(Open pan 상태에서) 시료의 표면적에 의해 영향을 받는 실험, 촉산의 안정성 실험 등에 쓰임(액체의 경우 표면적에 의해 용기에 닿을 때 표면적이 각각 달라짐으로 산소와 접촉하는 면적에 따라 실험 결과가 달라질 수 있음) |
| Gold | -180 ~ 725 | 600°C 이상, 알루미늄과 반응하는 시료 |
| Platinum | -180 ~ 725 | 태양을 축적으로 사용하는 실험에 주로 사용됨. |
| Copper | -180 ~ 725 | 구리 전선을 거쳐서 OIT(Oxidation Induction Time) 실험 및 열안정성 실험 |
| Graphite | -180 ~ 725 | 융착과 반응하는 시료(예 Aluminum 의 Melting)에 사용 |
| Aluminum, Hermetic with Pin Hole | -180 ~ 600 | Pan 의 두께에 Laser 로 뚫은 미세한 구멍이 있음. Boiling point 등(휘발성시료의 휘발/증발을 일정하게 유지.) |
| Large Volume(100L) Pan, Stainless Steel | -100 ~ 250 | 110 μL, 주로 식료(인분의 소화반응), 의약품과 같이 수분을 다량 포함하며 시료량이 많아, 반응 측정이 용이한 시료에 사용. 내압 600 psi 까지 견딜. 전용 Accessory Kit 가 필요함. 재질 302 SST |
| High Pressure Pan | -180 ~ 300 | 35 μL, 내압 1450 psi 까지 견딜. 분쇄된 물을 측정하고자 할 경우 유용함. 전용 Accessory Kit 가 필요함. |

- DSC pans

Max temp. 정하기

- 먼저 TGA부터 측정.

중량 감소 1%되는 점 nor decomposition

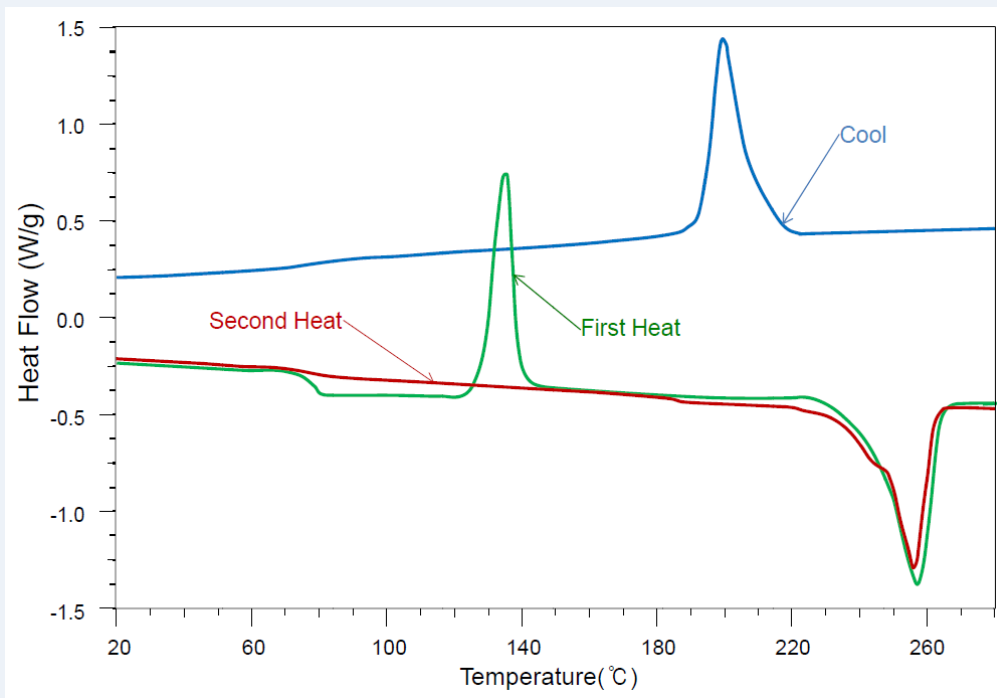
Method;

- **“heat-cool-reheat” cycle** Experiment

- First heat; data가 재료와 unknown thermal history에 영향을 받음

- Cool; data가 결정화 특성과 known thermal history에 영향을 받음

- Second heat; known thermal history의 함수로 data가 나옴

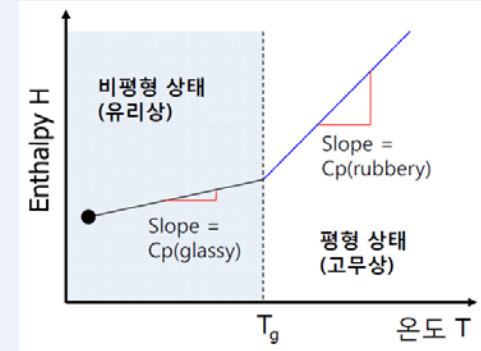
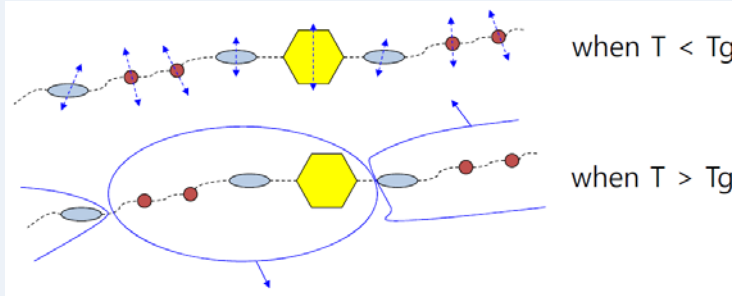


- thermoplastics

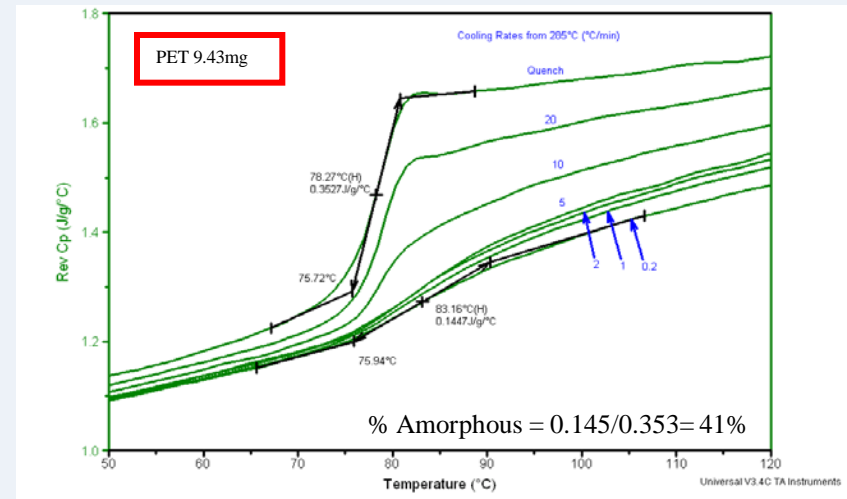
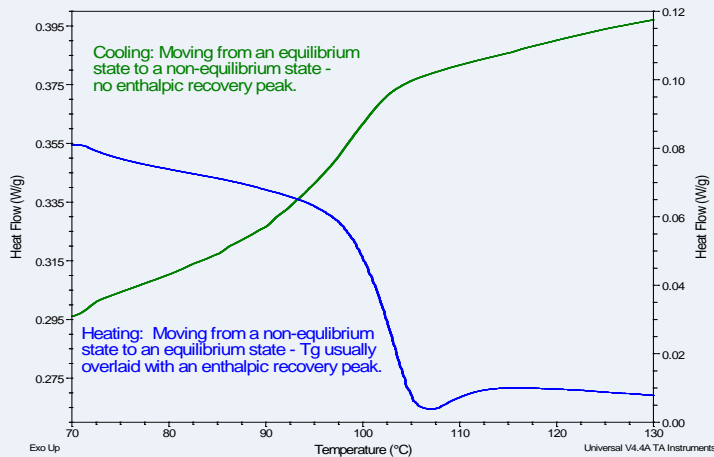
DSC Method segment list

| Segment | 설명 |
|---|---|
|  Abort next segment on limit | • 특정 지정 조건이 되면 다음 step으로 넘어감 |
|  Air Cool | • Cell 안으로 압축 공기를 통하게 함. 600도 이하에서만 작동 |
|  Data storage | • 실험 중 signal을 raw data file에 저장하느냐 마느냐 결정 |
|  Equilibrate | • Furnace를 입력한 특정 온도까지 가열하거나 냉각 (데이터 저장을 개시하지 않음) |
|  External event | • 외부 Accessory(대표적으로 냉각장치인 RCS)를 켜고 끄는 것. |
|  Flow Rate | • 실험 중 gas의 유량을 바꿈 |
|  Gas selection | • 실험 중 gas의 종류를 바꿈 |
|  Increment temperature | • 지정된 온도로 올리고 equilibrate가 됨 |
|  Initial temperature | • Furnace를 지정한 온도까지 바꾸고, 이 온도에서 안정시킨 다음에 실험이 Resume key(toolbar나 menu의)를 눌러 다시 진행될 때까지 온도를 그대로 유지 (데이터 저장을 개시하지 않음) |
|  Isothermal | • 앞 segment에서 지정한 온도를 일정 시간 유지 |
|  Jump | • 온도를 지정 수치로 바꿔줌(빠르게) (데이터 저장을 개시하지 않음) |
|  Mark end of cycle | • Universal Analysis 2000에서 특정 segment별로 결과를 분리해서 보여줌 |
|  Ramp | • 지정한 온도까지 시간에 따라 직선으로 온도를 올려줌 $T=Rt+C$ 에서 R값 |
|  Repeat | • 지정한 번호의 segment부터 이 명령이 있는 하나 전의 segment까지 지정한 수만큼 반복 |
|  Repeat until | • 하나나 그 이상의 segment를 지정해 준 마지막 온도에 도달하거나 지나갈 때까지 반복 |
|  Sampling interval | • Sampling rate를 지정, 단 단위가 'sec/point'기 때문에 sampling rate의 역수 |
|  Step | • 지정한 시간 안에 지정한 숫자만큼 온도를 'jump'시켜 최종온도까지 도달 (자동적으로 data 저장) |
|  Zero heat flow | • 5분의 isothermal 시간의 맨 끝에 heat flow 신호의 절대값이 0이 되도록 함. |

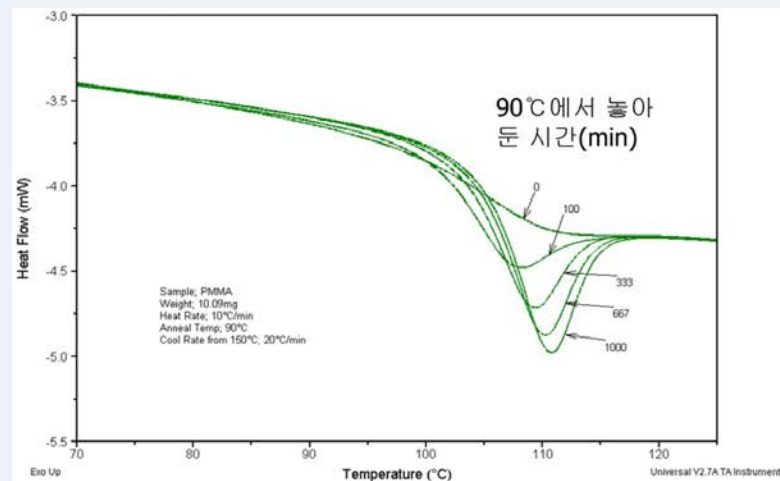
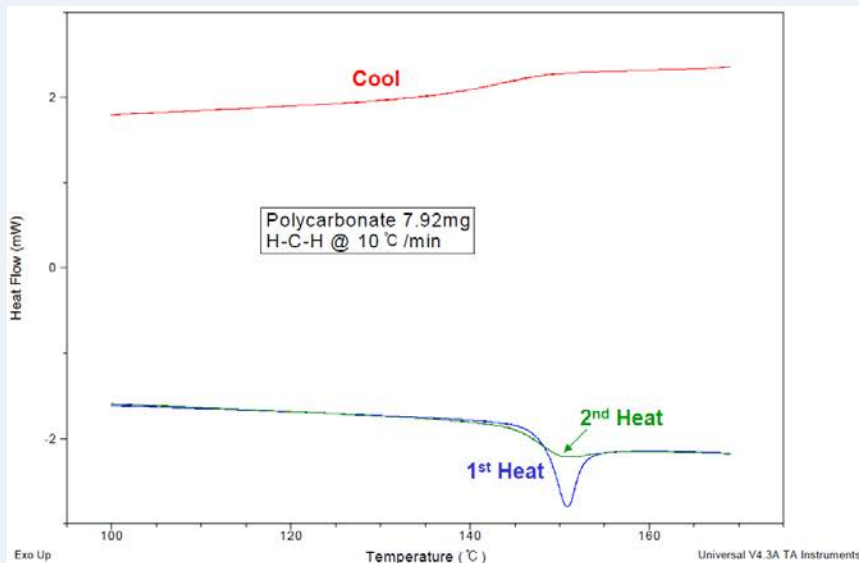
Glass transition



- 온도 상승에 의한 sample의 열운동 patten의 변화 -> **Cp변화**
- Step transition
- **Amorphous phase**가 glassy phase(비평형)와 rubbery phase(평형)사이를 **가역적**으로 전환하는 현상



Stress relaxation



-PMMS

- Tg와 함께 나타난다.
- First heating 때만 나타나고, 한 번 Tg 이상으로 올라간 후 사라진다.
- Annealing time이 길수록 잘 나타나거나, Tg 부근으로 온도를 올려 두면 더 빨리 나타난다.

-> Tg는 냉각 때 잡는 것이 일반적

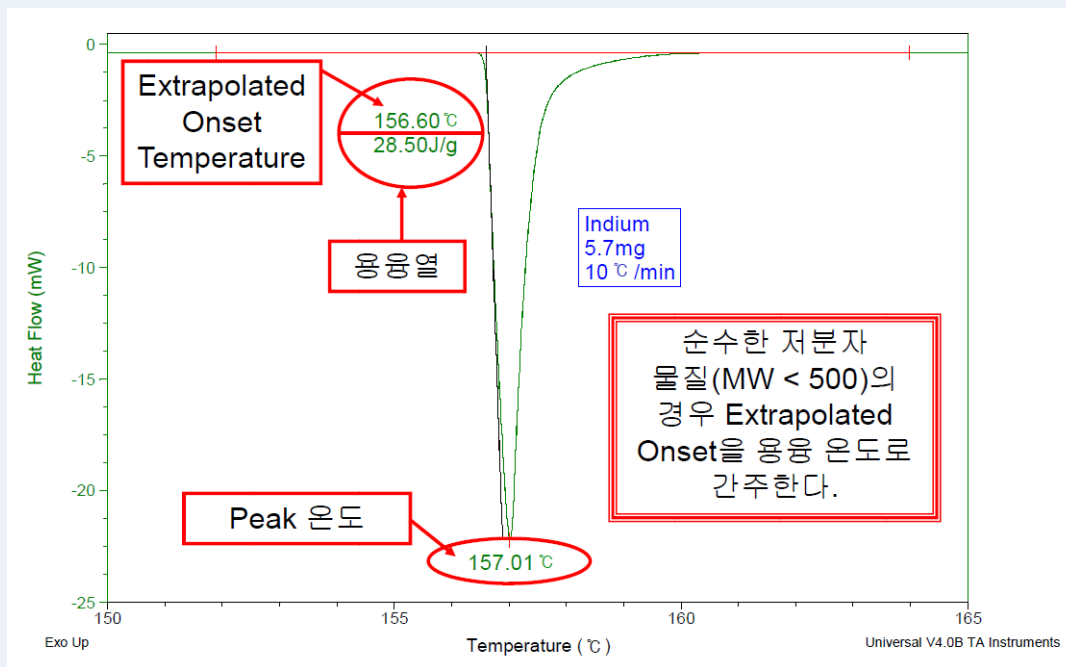
Melting

- Endothermic reaction
- **Crystalline phase**
- Melting은 peak에서 다 끝남



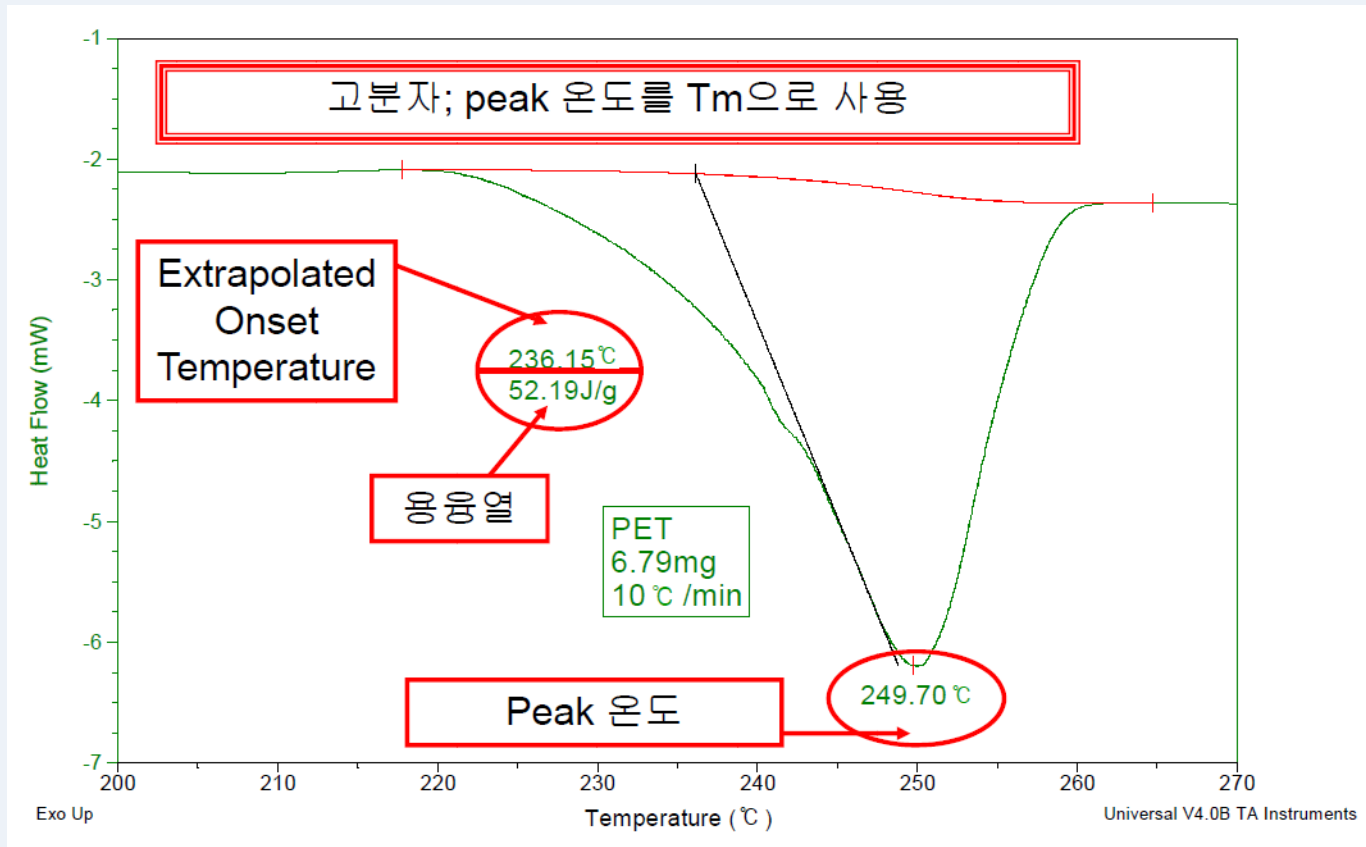
저분자

- Cp=∞ at Tm
- **Onset temp.**를 Tm



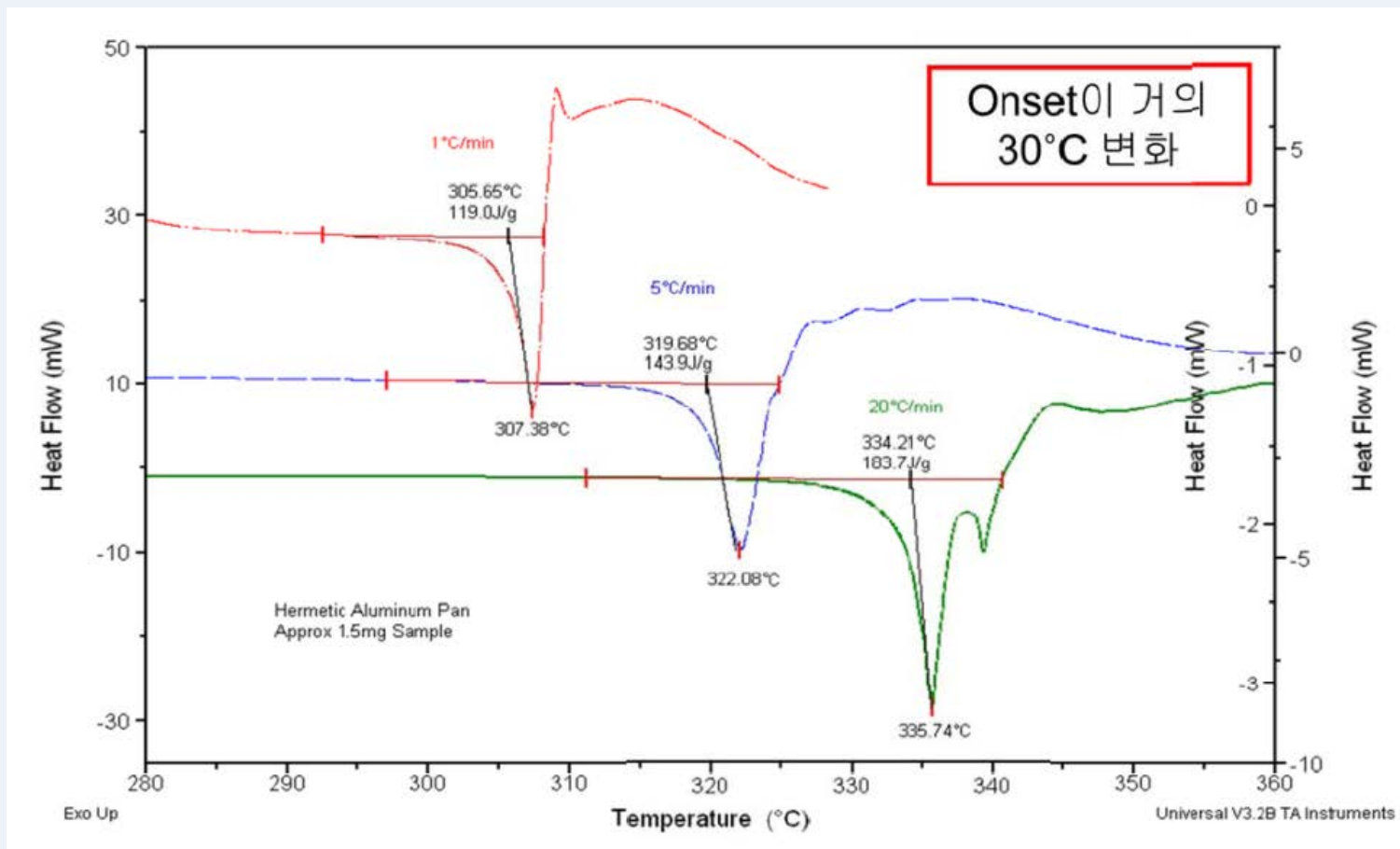
고분자

- $C_p < \infty$
- T_m 은 peak temp.
- Heat of fusion = 적분면적



Thermal decomposition

- Heating rate 영향이 매우 큼
- 흡열 이후 급격한 baseline 변화



Crystallization

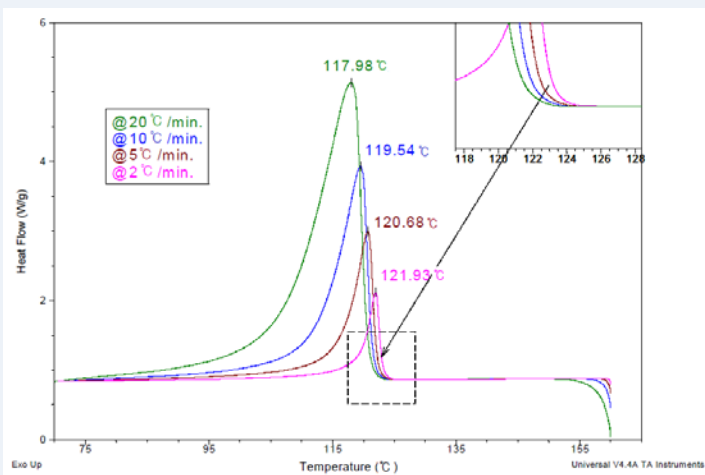
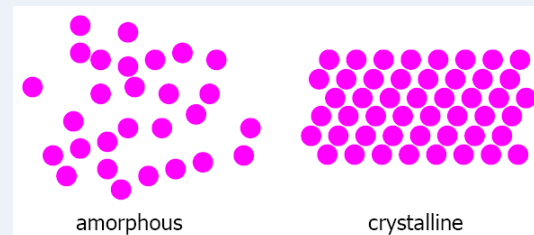
- Exothermic reaction

결정화 과정

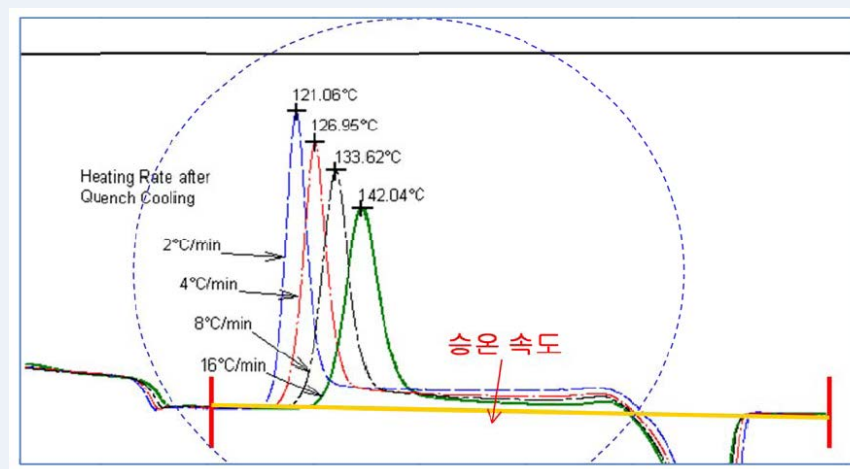
- Seed or nucleant 생성 -> nuclei growth; kinetic process

- **승온 결정화**; 고체의 비정질 구조가 규칙적으로 전환

- **냉각 결정화**; 액체의 (비정질) 구조가 규칙적 구조를 가진 고체로 변화



- HDPE



- PET

Degree of crystallization

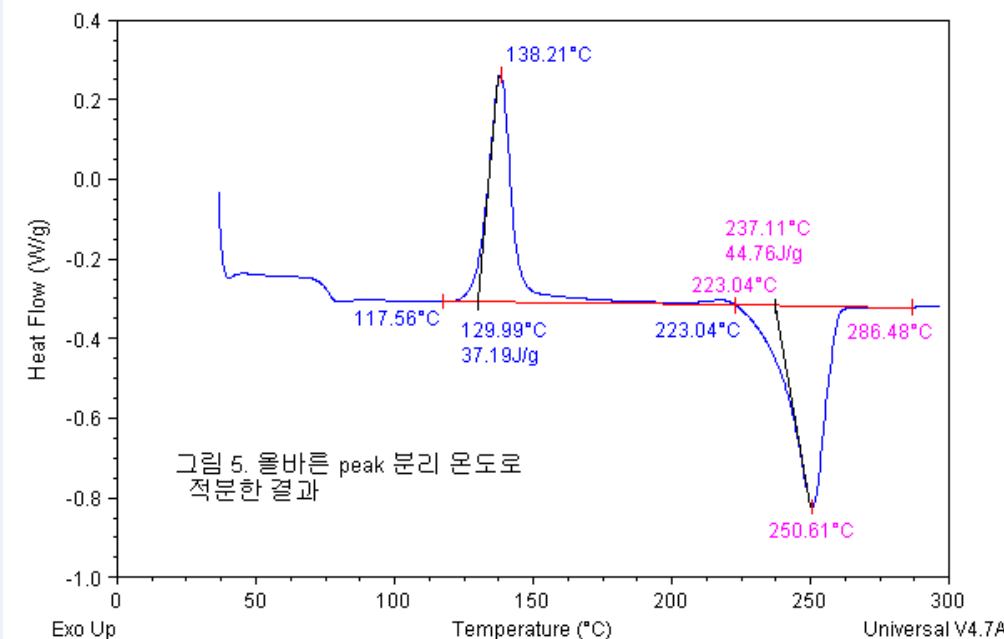
- Sample의 초기 결정화도 = 용융 때 녹은 결정화도 - 용융 직전까지 추가로 결정화된 결정화도

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

- PET 초기 결정화도(%) = (44.76J/g)/1.4-(37.19J/g)/1.4=7.57J/g/1.4=5.4(%)

Sample: PET (Quenched from the Melt)

DSC File: C:\TA\DATA\DSC\DSC-PET.001



Poly(ethylene terephthalate) (PET)

Summary

| | Tg | dCp | Tm | dHf | SHG | So | Theta1 | Theta3 | Ns | Cp |
|-----|-----|------------|-------|------|------|-----|--------|--------|----|---------|
| (c) | - | - | 553 | 26.9 | X | 0 | 586 | 54 | 15 | 1.0-10 |
| (a) | 342 | 77.0 (4+1) | - | - | X | 22 | 586 | 44 | 15 | 1.0-590 |
| PET | 6 | 6 | 10,43 | 10 | 8,57 | 33* | 30 | 30 | 30 | 8,29 |

Explanations

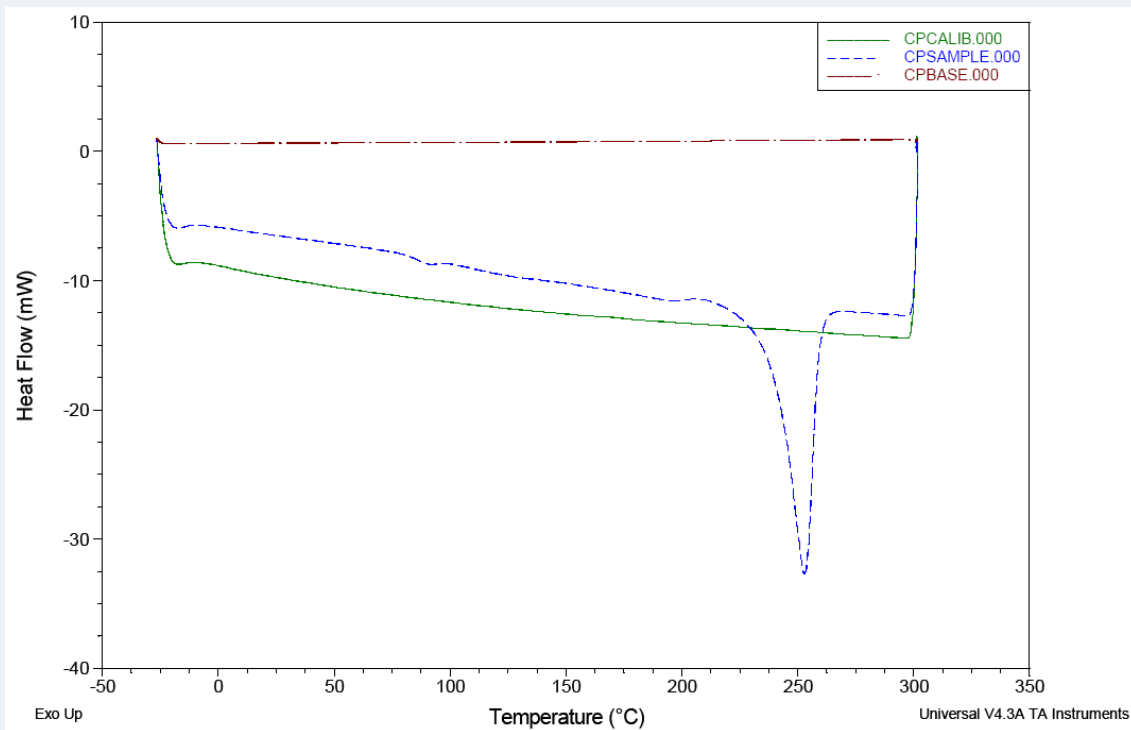
The data are separated into

- [Cp Experimental and Calculated -Crystalline](#)
- [Cp Experimental and Calculated -Amorphous](#)
- [Cp, H,S,G -Crystalline](#)
- [Cp, H,S,G -Amorphous](#)
- [Cp Figure, H,S,G Figure](#) These are picture files and may need some time to load
- [References](#)

- ATHAS database

측정

- **Empty pan**; 비열을 구하고자 하는 실험 조건과 **동일한 조건의 Method**로 실험 앞과 뒤에 isothermal 10min
- **표준 시료**; 보통 sapphire
- **Sample**; 20mg(polymer), 30mg(metal)



- Calibration; 비열상수

① Calculation of measured sapphire's C_p
$$C_{p, \text{sapphire}; \text{measured}}(T) = \frac{W_{\text{sapphire}}(T) - W_{\text{baseline}}(T)}{m_{\text{sapphire}}\Delta T}$$

(W; heat flow)

② Polynomial regression $C_{p, \text{sapphire}; \text{exact}}(T)$

③ 비열상수 계산
$$E(T) = \frac{C_{p, \text{sapphire}; \text{exact}}(T)}{C_{p, \text{sapphire}; \text{measured}}(T)}$$

부록 2 | Sapphire의 Cp 값

| ℃ | K | J/g℃ | ℃ | K | J/g℃ | ℃ | K | J/g℃ |
|---------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|
| -183.15 | 90 | 0.0949 | 46.85 | 320 | 0.8188 | 286.85 | 560 | 1.0817 |
| -173.15 | 100 | 0.1261 | 56.85 | 330 | 0.8373 | 296.85 | 570 | 1.0876 |
| -163.15 | 110 | 0.1603 | 66.85 | 340 | 0.8548 | 306.85 | 580 | 1.0932 |
| -153.15 | 120 | 0.1968 | 76.85 | 350 | 0.8713 | 316.85 | 590 | 1.0987 |
| -143.15 | 130 | 0.2349 | 86.85 | 360 | 0.8871 | 326.85 | 600 | 1.1038 |
| -133.15 | 140 | 0.2739 | 96.85 | 370 | 0.9020 | 336.85 | 610 | 1.1089 |
| -123.15 | 150 | 0.3134 | 106.85 | 380 | 0.9161 | 346.85 | 620 | 1.1137 |
| -113.15 | 160 | 0.3526 | 116.85 | 390 | 0.9296 | 356.85 | 630 | 1.1183 |
| -103.15 | 170 | 0.3913 | 126.85 | 400 | 0.9423 | 366.85 | 640 | 1.1228 |
| -93.15 | 180 | 0.4291 | 136.85 | 410 | 0.9545 | 376.85 | 650 | 1.1271 |
| -83.15 | 190 | 0.4659 | 146.85 | 420 | 0.9660 | 386.85 | 660 | 1.1313 |
| -73.15 | 200 | 0.5014 | 156.85 | 430 | 0.9770 | 396.85 | 670 | 1.1353 |
| -63.15 | 210 | 0.5356 | 166.85 | 440 | 0.9875 | 406.85 | 680 | 1.1393 |

④ Calculation of measured sample's C_p
$$C_{p, \text{sample}; \text{measured}}(T) = \frac{W_{\text{sample}}(T) - W_{\text{baseline}}(T)}{m_{\text{sample}}\Delta T}$$

⑤ Calculation of exact sample's C_p
$$C_{p, \text{sample}; \text{exact}}(T) = E(T) \times C_{p, \text{sample}; \text{measured}}(T)$$



Applications; Heat capacity

cp-calculation [호환 모드] - Microsoft Excel

홈 삽입 페이지 레이아웃 수식 데이터 검토 보기 Acrobat

표준 나뭇 보통 좋음 경고문
계산 메모 설명 텍스트 셀 확인 연결된 셀

F231 = (A231+273.15)/1000

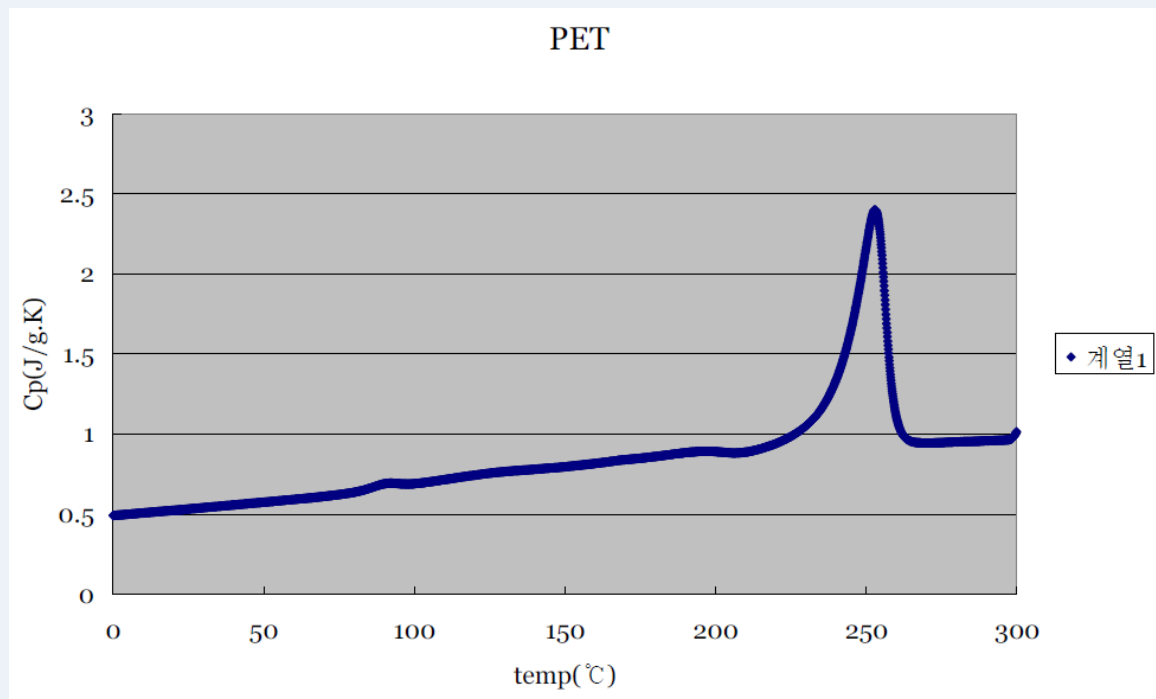
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|---|------------------|------------------|------------------|--|----------------|--|--|--------------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------|---------------|-------------------------------|--|--|--|--|
| 1 | | | | | | 298K 이상 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | [다음 기초 수치 입력] | | | | | | t = temperature (K) / 1000 | | | A | B | C | D | E | | | | | |
| 3 | | | | | | | Cp° = A + B*t + C*t ² + D*t ³ + E/t ² | | | 102.429 | 38.7498 | -15.9109 | 2.628181 | -3.007551 | | | | | |
| 4 | sapphire mass(mg) | | 62.589 | | | | sapphire ; alpha form data from NIST | | | | | | | | | | | | |
| 5 | sample mass(mg) | | 30.61 | | | | MW(sapphi | 101.9613 | | | | | | | | | | | |
| 6 | temperature increment(°C) | | 0.1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | 298K 이하 | Cp = -28.41289812446 t ³ + 12.19157933416 t ² + 2.06098163686 t - 0.17356145599 R2 = 0.99988919465 | | | | | | | | | | | |
| 8 | [UA program에서 얻은 column 수치를 paste] | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | Temperature baseline(blank) sapphire ref. sample | | | | | | K/1000 | sapphire | sapphire-sa | sapphire | theo/real | | sample - bl | sample | Cp calculation results | | | | |
| 11 | | Heat Flow | Heat Flow | Heat Flow | | | Cp (exact value) | heat flow | cp (got) | (비열 상수) | | heat flow | cp(got) | J/g.K | | | | | |
| 12 | °C | mW | mW | mW | | | J/g.K | | | | | | | | | | | | |
| 253 | 24 | 0.6343 | -9.72 | -6.488 | | 0.29715 | 0.7698612 | -10.3543 | -1.654332 | -0.465361 | | -7.1223 | -2.326789 | 1.082796 | | | | | |
| 254 | 24.1 | 0.6345 | -9.723 | -6.49 | | 0.29725 | 0.7700391 | -10.3575 | -1.654844 | -0.465324 | | -7.1245 | -2.327507 | 1.083046 | | | | | |
| 255 | 24.2 | 0.6346 | -9.726 | -6.493 | | 0.29735 | 0.7702167 | -10.3606 | -1.655339 | -0.465292 | | -7.1276 | -2.32852 | 1.0834429 | | | | | |
| 256 | 24.3 | 0.6347 | -9.729 | -6.495 | | 0.29745 | 0.7703941 | -10.3637 | -1.655834 | -0.46526 | | -7.1297 | -2.329206 | 1.0836874 | | | | | |
| 257 | 24.4 | 0.6348 | -9.731 | -6.498 | | 0.29755 | 0.7705711 | -10.3658 | -1.65617 | -0.465273 | | -7.1328 | -2.330219 | 1.0841881 | | | | | |
| 258 | 24.5 | 0.6349 | -9.735 | -6.5 | | 0.29765 | 0.770748 | -10.3699 | -1.656825 | -0.465196 | | -7.1349 | -2.330905 | 1.0843273 | | | | | |
| 259 | 24.6 | 0.635 | -9.738 | -6.503 | | 0.29775 | 0.7709245 | -10.373 | -1.65732 | -0.465163 | | -7.138 | -2.331918 | 1.0847226 | | | | | |
| 260 | 24.7 | 0.635 | -9.742 | -6.506 | | 0.29785 | 0.7711008 | -10.377 | -1.657959 | -0.46509 | | -7.141 | -2.332898 | 1.0850083 | | | | | |
| 261 | 24.8 | 0.6351 | -9.744 | -6.508 | | 0.29795 | 0.7712768 | -10.3791 | -1.658295 | -0.465102 | | -7.1431 | -2.333584 | 1.0853555 | | | | | |
| 262 | 24.9 | 0.6352 | -9.747 | -6.51 | | 0.29805 | 0.7714526 | -10.3822 | -1.65879 | -0.46507 | | -7.1452 | -2.33427 | 1.0855977 | | | | | |
| 263 | 25 | 0.6353 | -9.751 | -6.512 | | 0.29815 | 0.7728845 | -10.3863 | -1.659445 | -0.465749 | | -7.1473 | -2.334956 | 1.087503 | | | | | |
| 264 | 25.1 | 0.6353 | -9.754 | -6.514 | | 0.29825 | 0.7731364 | -10.3893 | -1.659924 | -0.465766 | | -7.1493 | -2.335609 | 1.0878475 | | | | | |
| 265 | 25.2 | 0.6354 | -9.757 | -6.517 | | 0.29835 | 0.773388 | -10.3924 | -1.66042 | -0.465779 | | -7.1524 | -2.336622 | 1.0883487 | | | | | |
| 266 | 25.3 | 0.6356 | -9.76 | -6.519 | | 0.29845 | 0.7736394 | -10.3956 | -1.660931 | -0.465787 | | -7.1546 | -2.337341 | 1.0887022 | | | | | |
| 267 | 25.4 | 0.6357 | -9.764 | -6.522 | | 0.29855 | 0.7738906 | -10.3997 | -1.661586 | -0.465754 | | -7.1577 | -2.338353 | 1.089098 | | | | | |
| 268 | 25.5 | 0.6358 | -9.767 | -6.524 | | 0.29865 | 0.7741416 | -10.4028 | -1.662081 | -0.465766 | | -7.1598 | -2.33904 | 1.089446 | | | | | |
| 269 | 25.6 | 0.6358 | -9.77 | -6.526 | | 0.29875 | 0.7743923 | -10.4058 | -1.662561 | -0.465783 | | -7.1618 | -2.339693 | 1.089789 | | | | | |
| 270 | 25.7 | 0.636 | -9.773 | -6.529 | | 0.29885 | 0.7746428 | -10.409 | -1.663072 | -0.46579 | | -7.165 | -2.340738 | 1.0902934 | | | | | |
| 271 | 25.8 | 0.6361 | -9.776 | -6.531 | | 0.29895 | 0.7748931 | -10.4121 | -1.663567 | -0.465802 | | -7.1671 | -2.34124 | 1.0906405 | | | | | |
| 272 | 25.9 | 0.6361 | -9.779 | -6.534 | | 0.29905 | 0.7751432 | -10.4151 | -1.664046 | -0.465818 | | -7.1701 | -2.342404 | 1.0911347 | | | | | |
| 273 | 26 | 0.6362 | -9.782 | -6.536 | | 0.29915 | 0.775393 | -10.4182 | -1.664542 | -0.46583 | | -7.1722 | -2.34309 | 1.0914812 | | | | | |
| 274 | 26.1 | 0.6363 | -9.785 | -6.538 | | 0.29925 | 0.7756426 | -10.4213 | -1.665037 | -0.465841 | | -7.1743 | -2.343777 | 1.0918274 | | | | | |
| 275 | 26.2 | 0.6364 | -9.789 | -6.541 | | 0.29935 | 0.775892 | -10.4254 | -1.665692 | -0.465808 | | -7.1774 | -2.344789 | 1.0922207 | | | | | |
| 276 | 26.3 | 0.6365 | -9.792 | -6.544 | | 0.29945 | 0.7761412 | -10.4285 | -1.666187 | -0.465819 | | -7.1805 | -2.345802 | 1.0927184 | | | | | |
| 277 | 26.4 | 0.6366 | -9.795 | -6.546 | | 0.29955 | 0.7763901 | -10.4316 | -1.666683 | -0.46583 | | -7.1826 | -2.346488 | 1.0930636 | | | | | |
| 278 | 26.5 | 0.6367 | -9.799 | -6.548 | | 0.29965 | 0.7766388 | -10.4357 | -1.667338 | -0.465796 | | -7.1847 | -2.347174 | 1.0933038 | | | | | |
| 279 | 26.6 | 0.6368 | -9.802 | -6.551 | | 0.29975 | 0.7768873 | -10.4388 | -1.667833 | -0.465806 | | -7.1878 | -2.348187 | 1.0938005 | | | | | |
| 280 | 26.7 | 0.6369 | -9.805 | -6.553 | | 0.29985 | 0.7771356 | -10.4419 | -1.668328 | -0.465817 | | -7.1899 | -2.348873 | 1.0941448 | | | | | |
| 281 | 26.8 | 0.637 | -9.808 | -6.556 | | 0.29995 | 0.7773837 | -10.445 | -1.668824 | -0.465827 | | -7.193 | -2.349886 | 1.094641 | | | | | |
| 282 | 26.9 | 0.6371 | -9.812 | -6.558 | | 0.30005 | 0.7776315 | -10.4491 | -1.669479 | -0.465793 | | -7.1951 | -2.350572 | 1.0948799 | | | | | |

사용 방법 data: 입력 /sapphire/ Cp graph NIST database values

준비

$$C_{p, \text{ sample}; \text{ exact}}(T) = C_{p, \text{ sapphire}; \text{ exact}}(T) \frac{W_{\text{sample}}(T) - W_{\text{baseline}}(T)}{W_{\text{sapphire}}(T) - W_{\text{baseline}}(T)} \frac{m_{\text{sapphire}}}{m_{\text{sample}}}$$

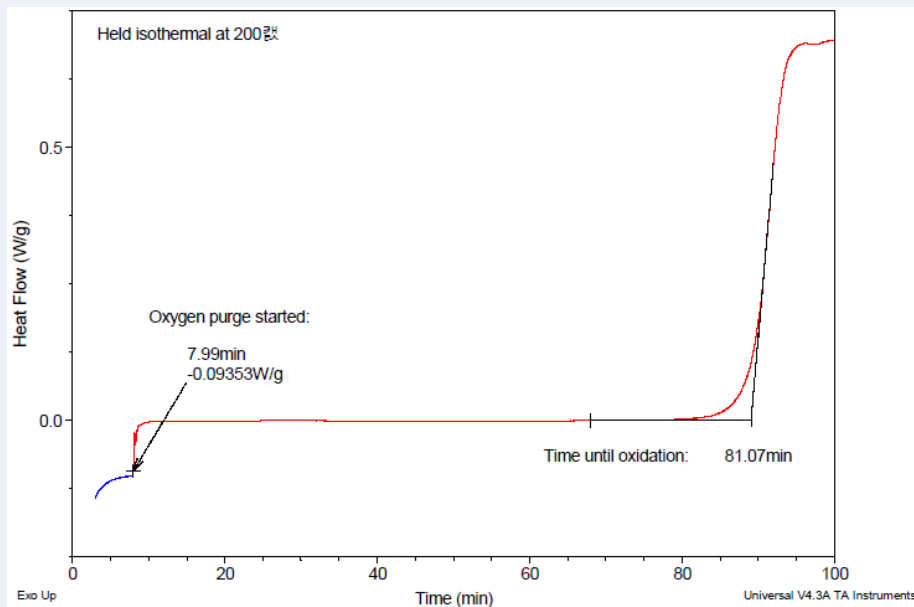
Cp data



Oxidation Induction time

- 특정 환경에서 시료가 산화되기 시작할 때까지 필요한 시간을 알 수 있음
- Extrapolated onset point time

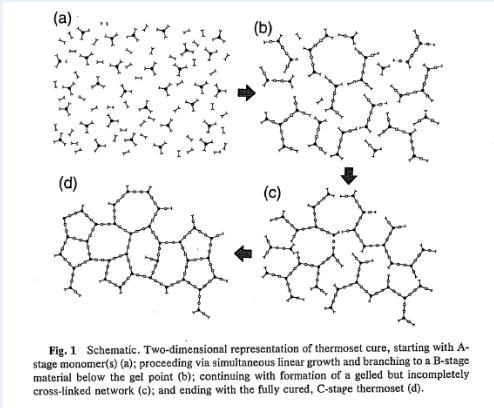
| # | Running Segment Description |
|---|------------------------------------|
| 1 | ↕↗ Equilibrate at 50.00 °C |
| 2 | ↕↗ Ramp 10.000 °C/min to 200.00 °C |
| 3 | ↕↗ Isothermal for 5.00 min |
| 4 | ↕↗ Select gas 2 |
| 5 | ✓ Mark end of cycle 0 |
| 6 | ↕↗ Isothermal for 100.00 min |



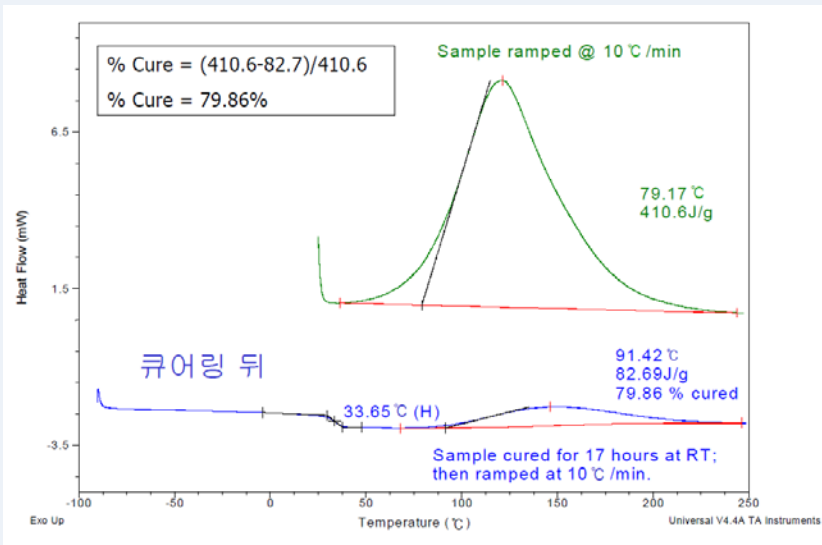
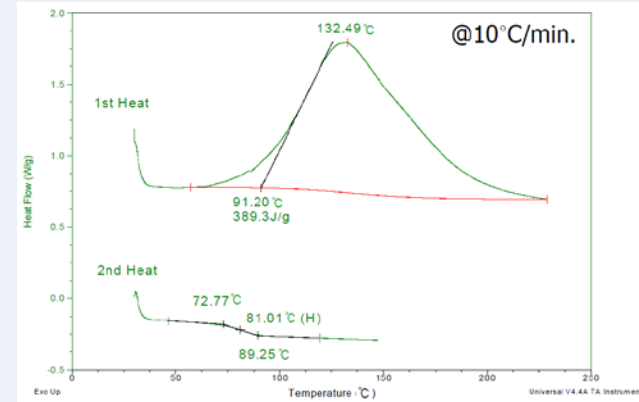
• 실험 시 주의 사항

- Lid를 덮지 않음(O₂에 잘 접촉해야 하기 때문)
- Sample의 표면적과 모양을 일정하게 맞춰야 함
- (대체로 샘플량은 10mg가 바람직)
- 실험 초 cell내 air를 없애기 위해 200ml/min으로 N₂ 흘려줌
- Pan 선택; pan의 급속산화물은 시료의 산화 반응에서 촉매로 작용할 수 있음
 - >Cu pan나 alodine coated pan은 촉매 활성이 있어 OIT값이 짧아지는 경향이 있음

Cure



- Thermosets
- Exothermic reaction
- Irreversible reaction



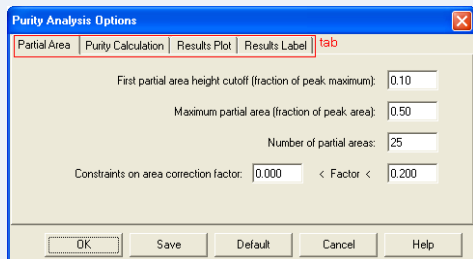
Cure fraction

- % cure = $(\text{full-residual}) / \text{full} * 100$

- epoxy

Purity

- 순도 측정에 대한 이론은 열역학적으로 2성분 혼합물의 공용 혼합물(eutectic mixture)에 대한 이론에 근거



Purity Analysis Options

Partial Area | Purity Calculation | Results Plot | Results Label | **tab**

First partial area height cutoff (fraction of peak maximum): 0.10

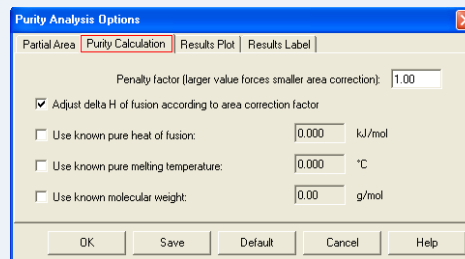
Maximum partial area (fraction of peak area): 0.50

Number of partial areas: 25

Constraints on area correction factor: 0.000 < Factor < 0.200

OK Save Default Cancel Help

- Partial area; 일정 온도 변화가 있을 때 sample이 얼마나 더 녹는가를 해석하여 순도를 구함 (일정 온도 변화=온도 변화 구간)



Purity Analysis Options

Partial Area | **Purity Calculation** | Results Plot | Results Label

Penalty factor (larger value forces smaller area correction): 1.00

Adjust delta H of fusion according to area correction factor

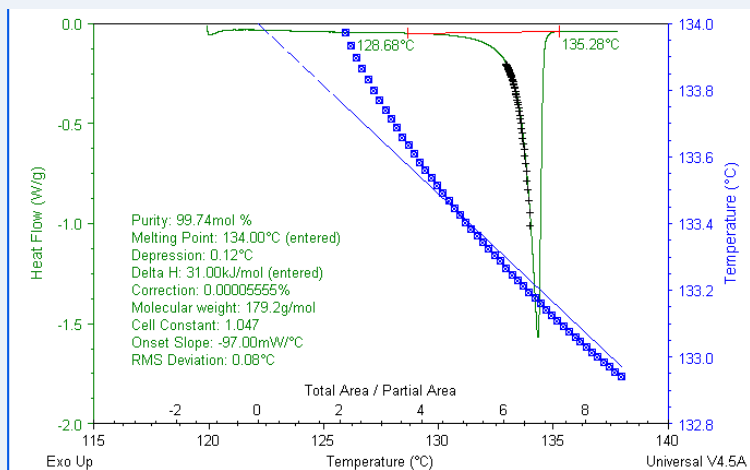
Use known pure heat of fusion: 0.000 kJ/mol

Use known pure melting temperature: 0.000 °C

Use known molecular weight: 0.00 g/mol

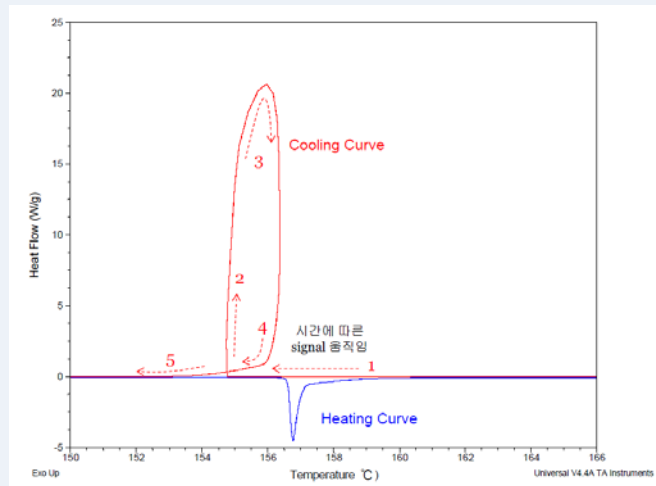
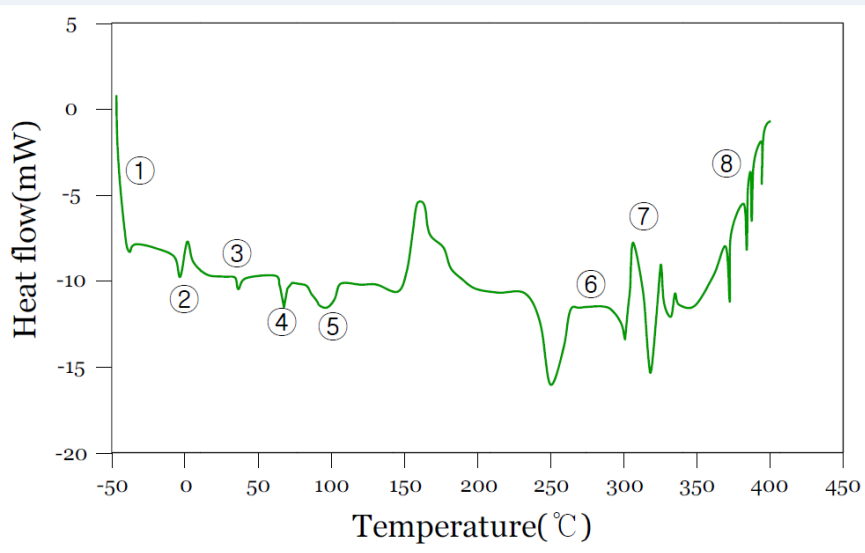
OK Save Default Cancel Help

- Purity calculation; Main component의 Tm, 용융엔탈피, 분자량 입력



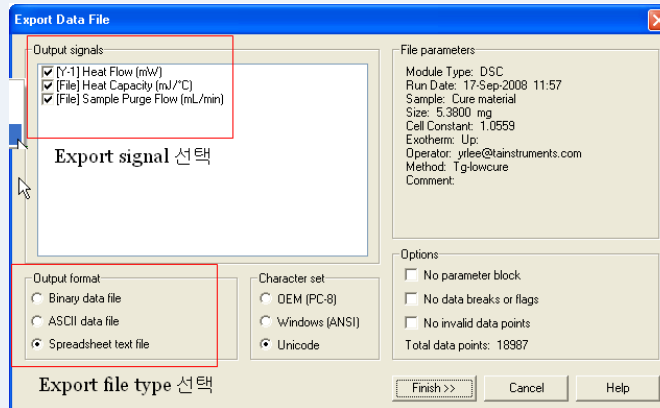
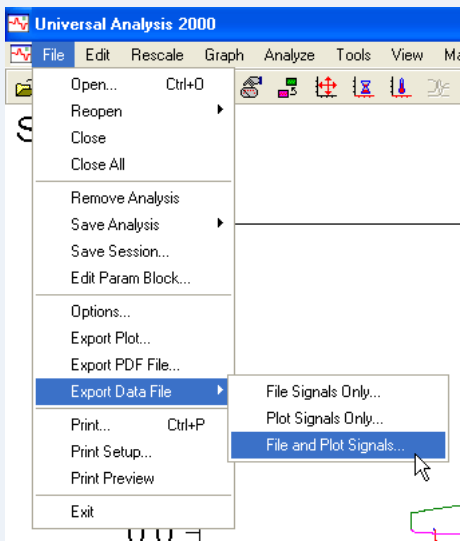
- '잘 계산된 결과 graph'는 그림에 네모 mark의 직선과 동그라미 mark가 '점근하는' 모양임

Unexpected peak or signal의 전형적인 유형들



- ② 0°C 주변의 이상한 peak -> lid가 완전히 닫히지 않았거나, purge gas에 수분이 함유
- ③ 온도에 한정되지 않는 이상 peak -> sample의 움직임
- ⑧ 발열 과정에서 보이는 날카로운 흡열 peak -> leak
- ⑨ 냉각 과정에서 보이는 이상한 발열 peak -> supercooling

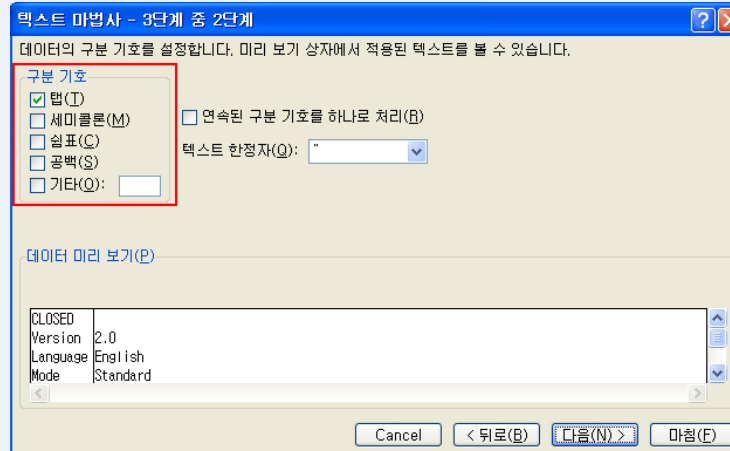
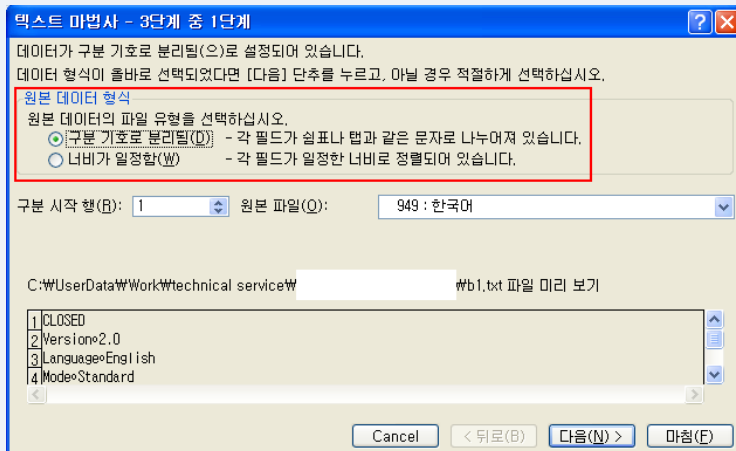
Text export

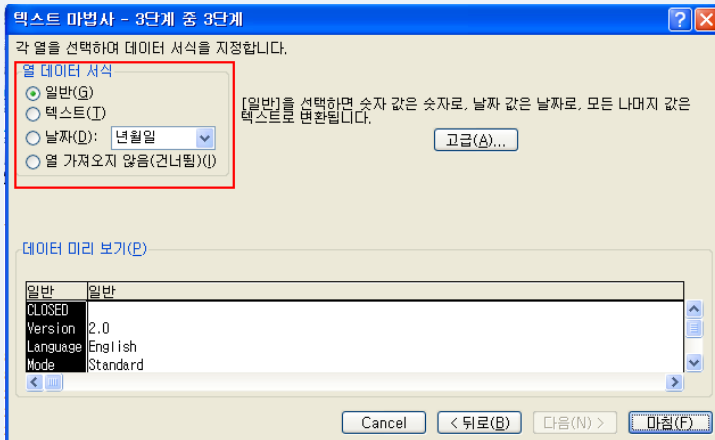


Finish -> Storage

- 저장 경로에 한글 사용 금지

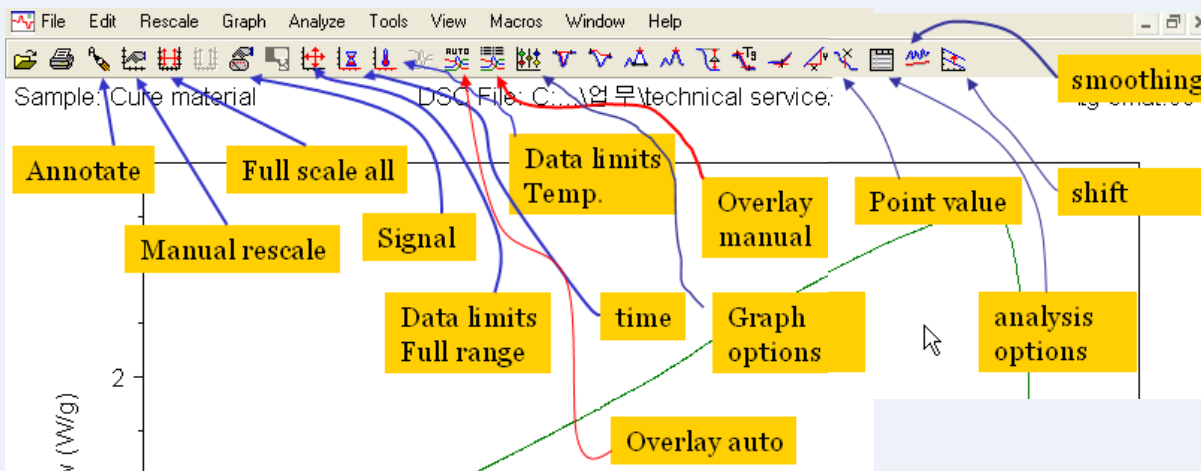
Text import at spreadsheet program



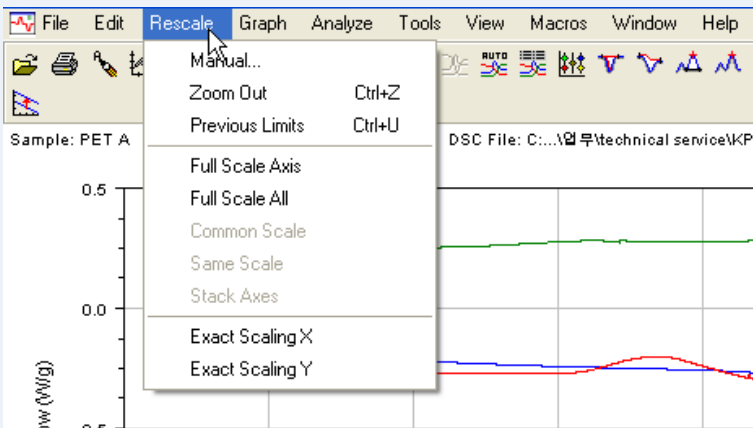


| A | B | C | D | E | F | G | H |
|----|--------------|--------------------------------------|---------------|---|----------|---|---------|
| 40 | AutoAnly Off | | | | | | |
| 41 | MacroFile | | | | | | |
| 42 | Nslq | 5 | 저장된 signal 종류 | | | | |
| 43 | Sig1 | Time (min) | | | | | |
| 44 | Sig2 | Temperature (°C) | | | | | |
| 45 | Sig3 | Heat Flow (mW) | | | | | |
| 46 | Sig4 | Heat Capacity (mJ/°C) | | | | | |
| 47 | Sig5 | Sample Purge Flow (mL/min) | | | | | |
| 48 | Date | ##### | | | | | |
| 49 | Time | 9:45:17 | | | | | |
| 50 | OrgMeth1: | Equilibrate at -50.00 °C | | | | | |
| 51 | OrgMeth2: | Isothermal for 5.00 min | | | | | |
| 52 | OrgMeth3: | Mark end of cycle 0 | | | | | |
| 53 | OrgMeth4: | Ramp 2.00 °C/min to 200.00 °C | | | | | |
| 54 | OrgMeth5: | Isothermal for 3.00 min | | | | | |
| 55 | OrgMeth6: | Mark end of cycle 0 | | | | | |
| 56 | OrgMeth7: | Equilibrate at -55.00 °C | | | | | |
| 57 | OrgMeth8: | Isothermal for 5.00 min | | | | | |
| 58 | OrgMeth9: | Mark end of cycle 0 | | | | | |
| 59 | OrgMeth10: | Ramp 2.00 °C/min to 200.00 °C | | | | | |
| 60 | OrgFile | C:\#UserData\Work\technical service# | | | | | wb1.001 |
| 61 | StartOfData | | | | | | |
| 62 | 3.33E-04 | -50.1495 | 0.070734 | 0 | 50.00789 | | |
| 63 | 0.010333 | -50.1477 | 0.070678 | 0 | 49.99142 | | |
| 64 | 0.025333 | -50.1443 | 0.070613 | 0 | 50.00567 | | |
| 65 | 0.040333 | -50.1409 | 0.070579 | 0 | 50.00546 | | |
| 66 | 0.055333 | -50.1376 | 0.070571 | 0 | 50.001 | | |
| 67 | 0.068667 | -50.1363 | 0.070577 | 0 | 49.9964 | | |
| 68 | 0.083667 | -50.1339 | 0.070597 | 0 | 49.99846 | | |
| 69 | 0.098667 | -50.1313 | 0.070631 | 0 | 50.00698 | | |
| 70 | 0.112 | -50.1289 | 0.070675 | 0 | 49.9901 | | |

Tool bar & pop up메뉴

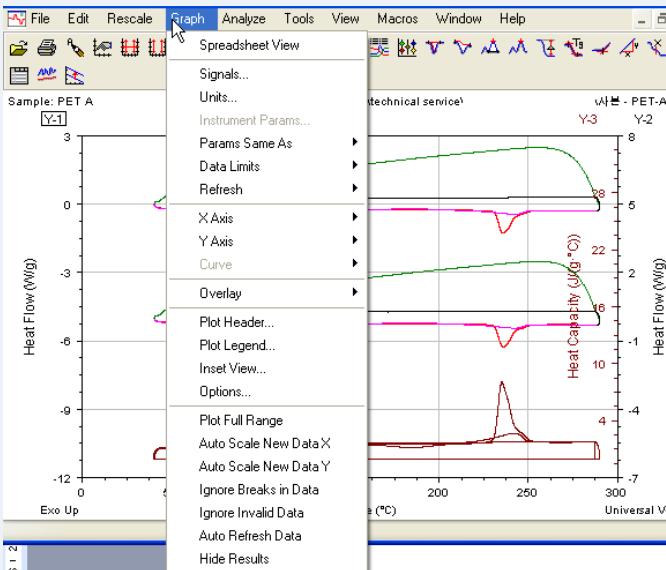


Rescale

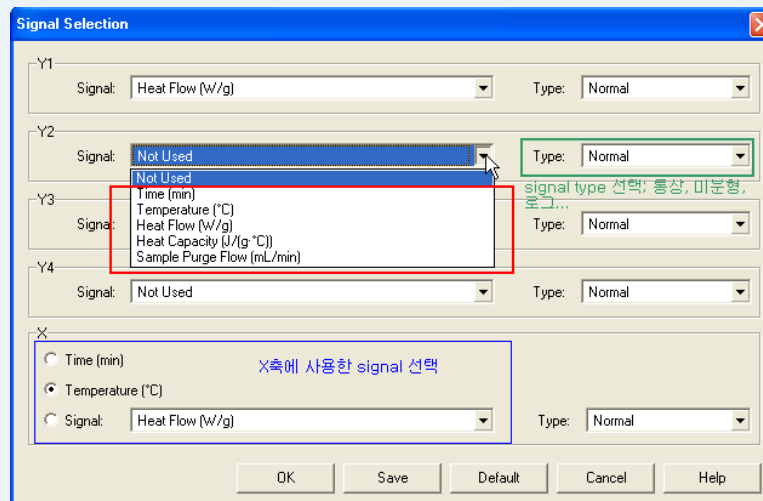


- **Manual;** 손으로 입력하여 스케일 조정
- **Full scale axis;** 적절한 범위를 자동으로 맞춘다.
- **Full scale all;** 모든 축에 대해 한 번에 Full scale axis 수행
- **Common scale;** Y축 여러 개를 동일한 scale로 조정
- **Stack axis;** 다른 그래프들이 차지하는 공간을 겹치지 않게 표시

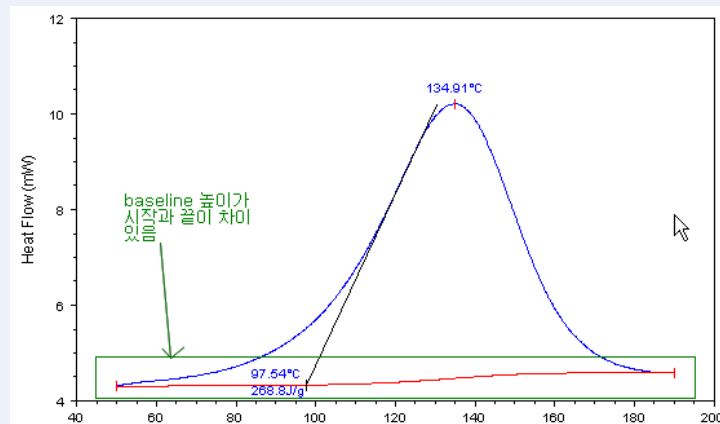
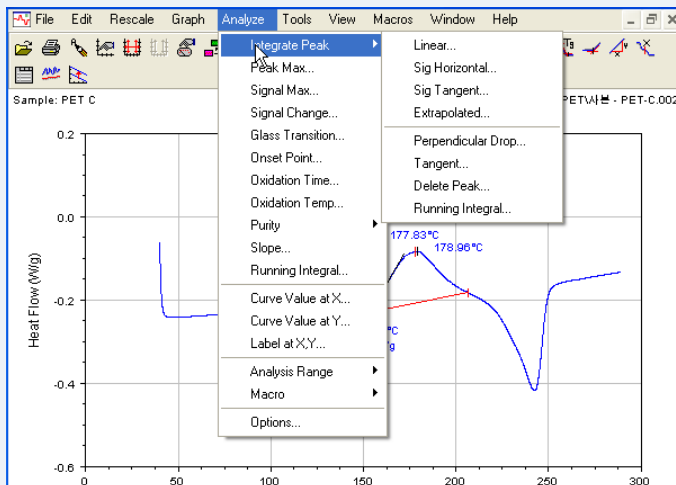
Graph



Signal



Analyze

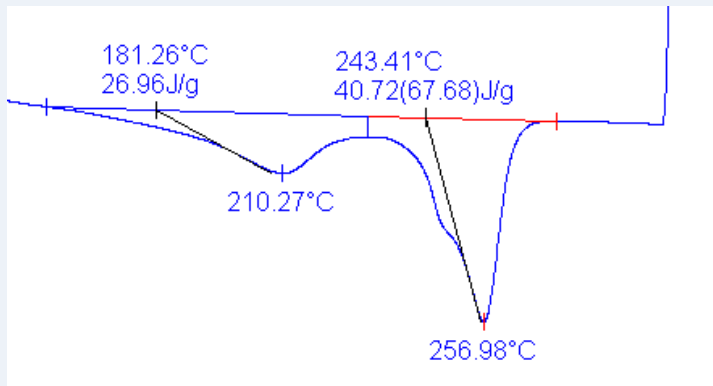


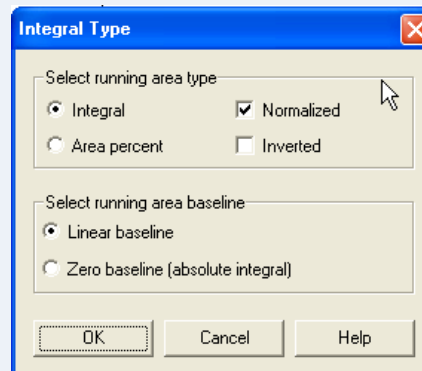
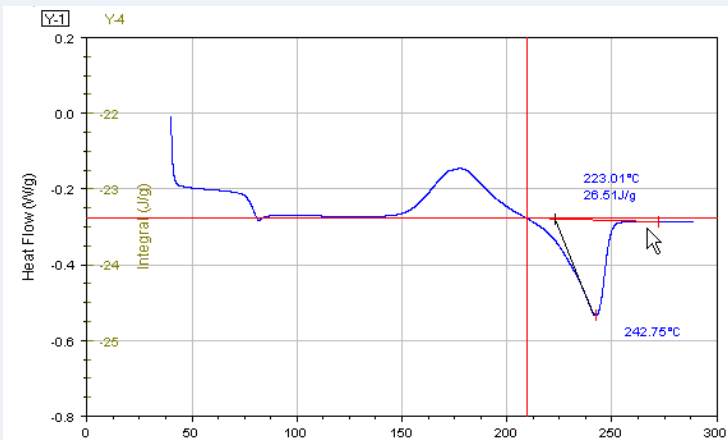
Integrate Peak

-**Linear**; 가장 흔히 사용. Baseline을 직선으로 잡는다.

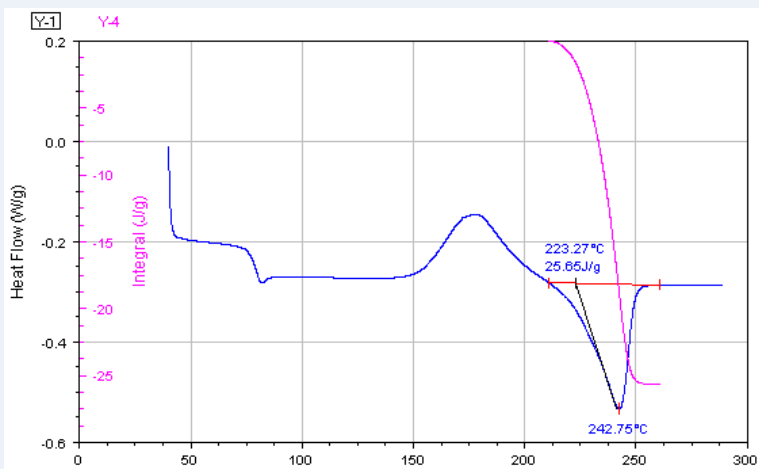
-**Sig Horizontal**; Peak가 시작되는 점과 끝나는 점이 다를 때 사용.

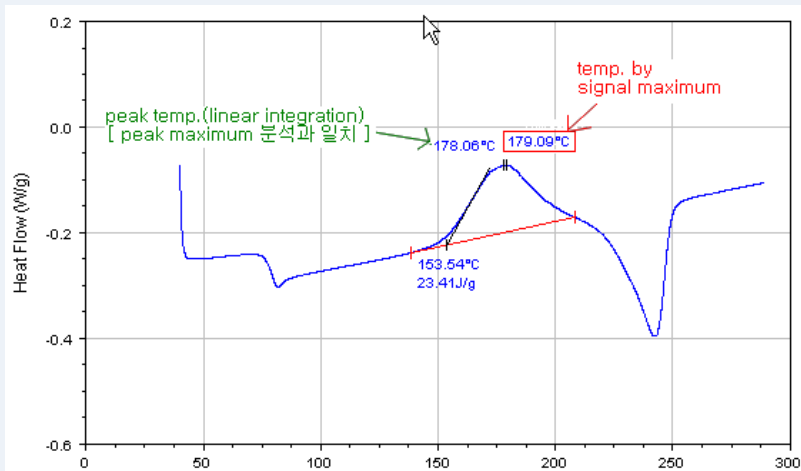
-**Perpendicular drop**; Peak 두 개 이상이 붙은 것처럼 보일 때 분리하여 적분값을 보임.





- Running integral;** Peak를 누적적(accumulative)결과를 보고 싶을 때 사용. (ex. Curing에서 반응 진행을 확인...) 방법; 보통을 적분 과정을 거침->(Analyze)running integral...을 선택
- >marker 두 개 나타남->enter or 우클릭(pop-up메뉴_accept limits 선택)->위 왼쪽 그림의 option box뜸
- >default or zero baseline을 선택하면 시작점의 signal을 기준으로 적분 시작





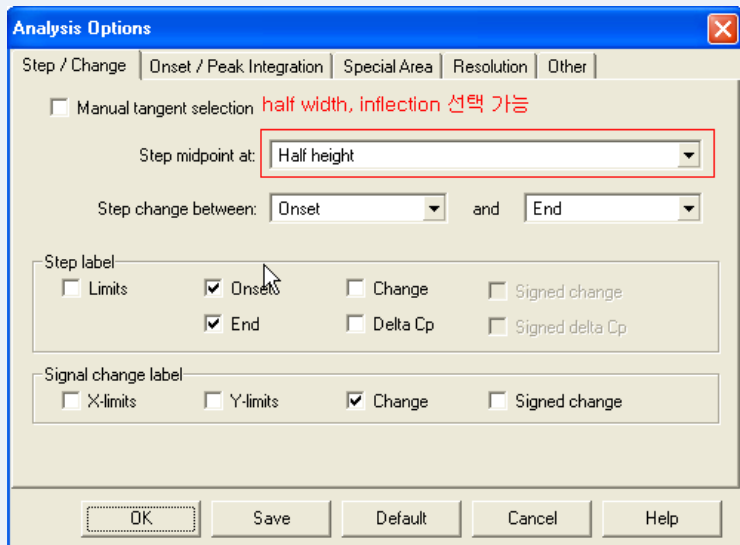
-Integrate peak, peak maximum, signal maximum

; Integrate peak과 peak maximum으로 peak point를 찾을 때 값이 같음.

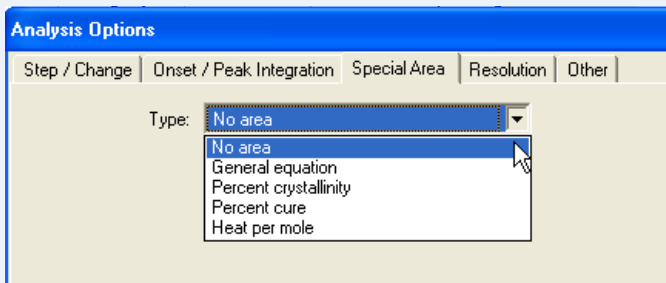
But signal maximum은 항상 똑같지는 않음

-> 앞의 두 개는 baseline 기울기와 같은 접선을 그어서 만나는 점이 peak point지만, signal maximum은 단지 signal이 가장 큰 점이기에 때문

Analysis options

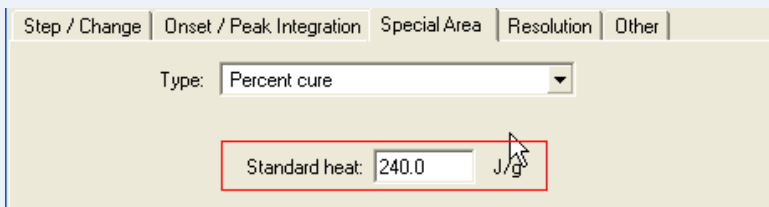


Tg를 측정하는 세 가지 option 중 선택

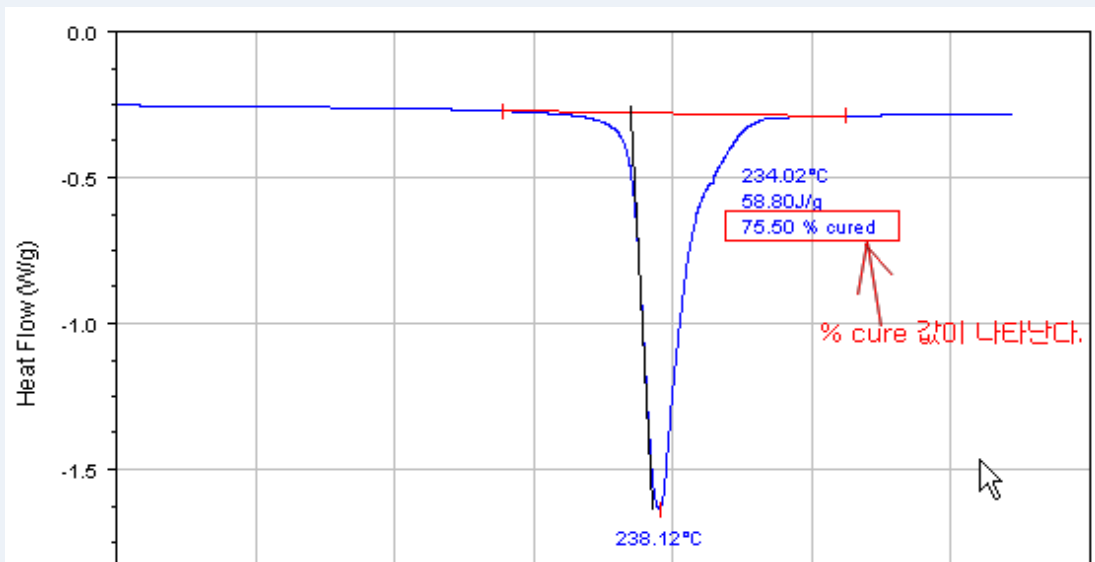


-**Special area**; 특정 흡열/발열 peak 수치와 sample의 peak 흡열/발열량을 비교

-> 결정화도, curing 진행률, 몰당 발열량 등을 입력하면 나오는 용융/발열 peak를 적분하면서 입력치와 비교

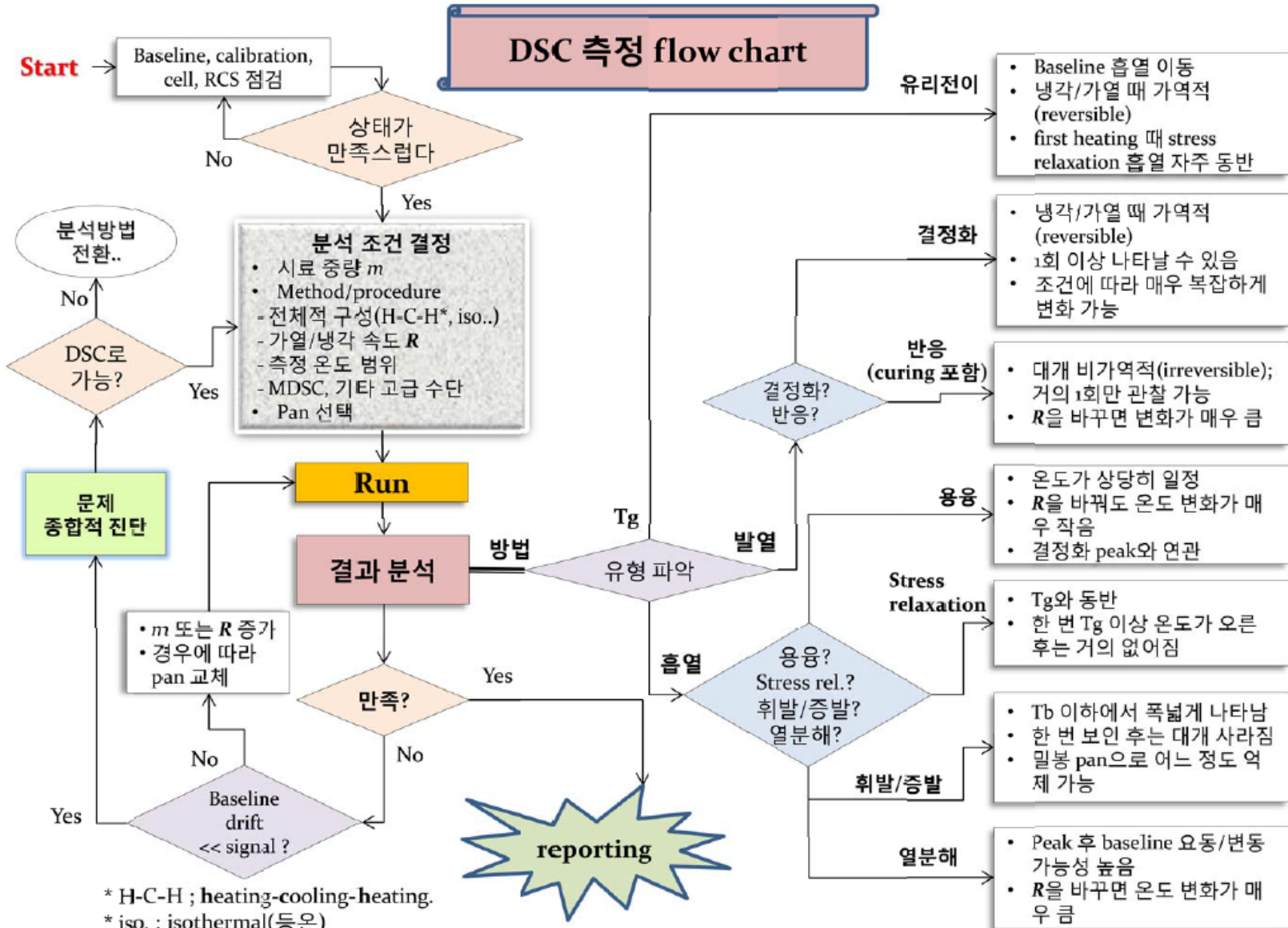


Ex. Percent cure를 선택->standard heat을 입력하는 항에 원료를 100% curing할 때 나오는 열량 240J/g로 가정하고 240을 입력



측정 algorithm

DSC 측정 flow chart



[Flow chart for DSC]

* H-C-H ; heating-cooling-heating.
* iso. ; isothermal(등온)



울산과학기술대학교 연구지원본부 운영지침

- 제정 2012.9.26, 지침 제 44호
- 개정 2012.00.00. 지침 제 00호

- 제1장 총칙

- 제1조(목적) 이 지침은 「연구지원본부 운영규정」제9조에 의하여 울산과학기술대학교 연구지원본부(이하 “연구지원본부”라 한다)의 운영에 필요한 세부 사항을 정함을 목적으로 한다.

- 제2조(적용범위) 이 지침은 본 대학교의 교수, 대학원생, 학부생, 연구원 및 연구지원본부 수시 출입자, 그리고 장비 담당자에게 적용된다.

- 제3조(용어의 정의) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음 각 호와 같다.
- 1. “자율 사용”이라 함은, 본 대학교에 소속된 교직원 또는 학생 중에서 연구지원본부에서 정한 절차를 따라 자율 사용 자격을 얻은 자가, 장비담당자의 도움 없이 독립적으로 장비를 이용하는 것을 말한다.
- 2. “자율 사용자”라 함은, 제1호의 “자율 사용”에 관한 자격을 얻은 자를 말한다.
- 3. “분석 및 공정 의뢰”라 함은, 연구지원본부의 공용장비를 이용하여 시험분석 또는 공정의 결과를 얻기 위하여 장비담당자에게 일련의 분석 및 공정 과정을 의뢰하는 것을 말한다.

- 제2장 운영관리

- 제4조(출입관리) ① 연구지원본부의 각 실 중 출입 제한이 있는 실험실의 출입 권한을 얻기 위해서는 신청서를 작성하여 지도교수와 연구지원본부의 담당자의 승인을 득한 후 등록해야 한다.
- ② 장비 유지관리 및 보수의 목적으로 출입하고자 하는 경우, 담당자의 동행 또는 승인 하에 출입해야 한다.
- ③ 출입자 안전 교육이 필요한 실험실은 실별로 정한 별도의 교육을 선행하여 실시한 후 출입을 허가한다.

- 제5조(분석 및 공정 의뢰) ① 연구지원본부에서 지원 가능한 분석 및 공정에 대한 의뢰는 의뢰자와 장비 담당자간 사전에 직접 협의한다.
- ② 분석 및 공정을 의뢰하는 자는 담당자가 장비 또는 시설의 정상적인 작동과 안전을 유지하는데 필요한 정보 및 연구 내용을 파악할 수 있도록 협조하여야 한다.
- ③ 분석 및 공정 서비스는 선착순 응대하는 것을 기본 방침으로 하며, 장비 점검 및 수리 등 특이사항 발생 시에는 장비 담당자의 판단에 따라 의뢰 내용을 유보 또는 취소할 수 있다.

- ④ 의뢰자로부터의 특별한 요청이 없을 경우, 각 담당자는 의뢰 결과를 통보한 날로부터 7일을 초과한 시점에 시료를 폐기할 수 있고 3개월을 초과한 시점에 분석 및 공정 서비스 결과물 또는 결과 데이터를 폐기할 수 있다.
- 제6조(자율 사용 자격) ① 자율 사용 자격을 취득할 수 있는 자는 본 대학교에 소속된 대학원생, 연구원, 교수, 그리고 지도 교수의 승인을 얻은 학부생으로 제한한다.
- ② 자율 사용 자격은 각 실험실 별로 정한 조건(안전 교육, 장비 사용 교육, 평가 등)을 만족시키는 자에게 부여한다.
- ③ 자율 사용자 명단은 6개월마다 갱신하여 연구지원본부 홈페이지에 공지된다.
- ④ 장비 사용 최소 횟수(최근 6개월간 10회) 미만일 경우 또는 장비 담당자의 판단에 의하여 자격이 취소될 수 있으며, 자격이 취소되었을 경우 담당자와 협의 후 재교육을 통하여 자격 부여가 가능하다.
- 제7조(자율 사용자의 의무) ① 자율 사용자는 장비 사용시 교육 받은 내용을 준수하고, 특이사항 발생시 담당자와 반드시 협의하며 연구 장비·시설의 작동과 안전 유지에 협조하여야 한다.
- ② 자율 사용자는 해당 장비의 이용기간 동안 본인의 부주의로 발생한 사고, 기기 손상, 고장 및 분실 등에 대해 책임을 지고 보상한다.
- ③ 장비 사용 예약의 취소 기한은 예약한 사용 시간의 시작 시점으로부터 24시간 전 까지이며, 예약 취소를 원할 때는 반드시 장비 담당자에게 메일 또는 전화로 연락을 취해야 한다.
- ④ 장비를 예약하여 사용하던 중에 예약 시간을 초과하여 장비 사용을 계속하기 원할 때는, 예약 시간 종료 전에 담당자에게 반드시 연락을 취하여 가능여부를 확인하고 초과 시간 예약 후 장비를 사용해야 한다.
- ⑤ 야간 또는 장비 담당자의 정규 근무시간(평일 09:00~18:00)이 아닌 때에 장비 사용 후에는 소등·출입문단속·주변 정리 등을 확인하고 퇴실한다.
- 제8조(자율 사용 제한) ① 연구지원본부는 사용자 다수의 편의와 쾌적한 연구환경 유지 및 사용자의 장비 사용 의식 수준 제고를 위하여 사용자에게 제재를 가할 수 있다.
- ② 제1항의 제재 기준은 별표1「공용장비 사용자 벌점 부과 및 조치 기준」에 따른다.
- 제9조(시험분석료 청구) ① 분석 및 공정 의뢰자 또는 자율 사용자에게 분석 및 공정 종료 후 익월에 시험분석료 청구서를 발송하며, 시험분석료는 계좌로만 납입할 수 있다.
- ② 분석 및 공정 의뢰자와 자율 사용자는 「연구지원본부 운영규정」제8조에 정한 시험분석료 기준에 의하여 청구되는 금액을 소정의 절차를 따라 납부할 의무를 가진다.
- ③ 「연구지원본부 운영규정」제8조에 정한 시험분석료 기준은 의뢰 또는 사용 전에 의뢰자 또는 사용자에게 제공될 수 있다.
- ④ 최초 의뢰 또는 사용시에는 사업자 등록증 및 통장 사본을 연구지원본부 행정실에 송부하여야 한다.
- ⑤ 사업자 등록증의 변경이 있을 시 미리 행정 담당자에게 변경 사실을 고지하고 사본을 송부하여야 한다.
- ⑥ 시험분석료 청구서는 연구지원본부 행정실에서 발급하며, 청구서 송부 시점으로부터 1개월 이내에 납부하여야 한다. 납부가 연체되는 경우, 연구지원본부는 해당 사용자 및 연구실에 서비스 지원을 중단할 수 있다.



울산과학기술대학교 연구지원본부 운영지침

- ⑦ 분석 및 공정 의뢰자의 실수로 인해 분석 및 공정 과정에 소요되는 시간이 증가한 경우 시험분석료를 추가로 청구할 수 있다.
- 제10조(기타) 이 지침의 시행에 필요한 기타 세부 사항은 각 실별 규정에 따른다.
- 부칙(2012.9.26)
- 이 지침은 공포일로부터 시행한다.
- 부칙(2012.00.00)
- 이 지침은 공포일로부터 시행한다.

*Thank you for
your attention*