

수소 환경하에서의 고압시차주사 열량계를 이용한 고분자재료의 유리전이온도 평가

김대호 · 이상현[†]

한국표준과학연구원

Evaluation of Polymer Glass Transition Temperature Using HP-DSC in Hydrogen Atmosphere

DAEHO KIM, SANGHYUN LEE[†]

Korea Research Institute of Standards and Science, 267 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

[†]Corresponding author :
leesh@kriss.re.kr

Received 19 April, 2021

Revised 26 April, 2021

Accepted 27 April, 2021

Abstract >> Evaluation of the thermal properties of a polymer is important for application of hydrogen infrastructure. This study describes the process of measurement of the glass transition temperature using high-pressure differential scanning calorimeter (HP-DSC) in hydrogen condition. Pressure stability of HP-DSC was evaluated up to 8 MPa in hydrogen gas and temperature calibration was carried out in the range from -92°C to 232°C using the reference materials. Glass transition temperature of commercial EPDM polymer was measured at 0.2, 2, 3, 5 MPa in hydrogen condition.

Key words : Glass transition temperature(유리전이온도), High-pressure differential scanning calorimeter(고압시차주사열량계, HP-DSC), Pressure stability(압력 안정도), Temperature calibration(온도교정), EPDM rubber (EPDM 고무)

1. 서론

수소스테이션과 수소인프라 부문의 국제 규격 및 표준 선점이 가속화 되고 있는 상황에서 신소재 개발, 물성 평가 기술력 확보와 측정 서비스 보급을 위한 노력이 요구되고 있다¹⁻³⁾. 특히, 수소스테이션에서 사용되는 부품과 재료의 수소취화 특성 개선을 위해 열화특성의 신뢰성 있는 평가가 요구되고, 이를 위한

고압 수소 환경하에서 열물성 측정 평가를 위한 핵심기술이 점점 중요해지고 있다. 고압 수소 환경하에서 사용되는 고분자재료는 실링재료, 가스켓, 오링 등이 있으며 고압용으로 사용되는 ethylene propylene diene monomer (EPDM), nitrile-butadiene rubber (NBR), high density polyethylene (HDPE), polytetrafluoroethylene (PTFE)의 고분자재료는 온도에 민감하게 반응하는 특성을 가지고 있으므로 수소스테이

선에서의 사용온도 영역인 -50°C to 85°C 에서의 열물성 평가는 필수적이라 할 수 있다. 또한 저온특성이 반영되는 고분자재료의 유리전이온도(glass transition temperature)는 재료의 종류별, 설계요소마다 다르기 때문에 이에 따른 적합성 있는 평가기술이 요구된다. 국외에서의 연구 사례로는 수소설비에 적용되는 실링재에 대해 일본 규슈대학을 중심으로 기계-열 물성 연구가 많이 수행되었으며^{4,6)}, 미국의 샌디아 국립연구소(Sandia National Laboratories)는 오링재료에 대해 수소 영향에 관한 열물성 연구를 진행하여 고압환경에서의 수소충전에 따른 유리전이온도와 열분해온도를 결과를 보고하고 있다^{7,9)}.

본 연구에서는 고압시차주사열량계(high-pressure differential scanning calorimeter, HP-DSC)를 사용하여 수소스테이션용 고분자재료인 EPDM을 대상으로 수소가압환경에서 유리전이온도를 평가한 내용을 보고한다. 기존 연구들에서는 별도의 챔버나 저장용기에서 수소충전을 진행한 이후 상온에 노출시키면서 꺼낸 후 열물성을 측정하는 연구들이 보고되고 있지만 본 연구에서는 수소 환경의 챔버에서 가압을 유지하는 상태에서 온도를 올리며 열량을 측정하는 차별점이 있다. 본 실험에 앞서 먼저 시차주사열량계의 챔버를 대기압 ~ 8 MPa 범위에서 수소 환경으로 가압하여 측정온도범위에서의 실시간(in-situ) 압력제어를 확인하였다. 또한 유리전이온도의 정확한 평가를 위해 온도교정 물질을 사용하여 측정 온도범위에서

의 온도교정을 수행하였으며, EPDM을 사용해 0.2, 2, 3, 5 MPa 수소분위기에서의 유리전이온도 측정 결과를 제시하였다.

2. 실험

2.1 HP-DSC

시차주사열량계란 시험물질과 기준물질이 동일하게 제어된 온도 프로그램 하에서 정해진 환경하에서 온도와 시간에 따라 시험물질과 기준물질에 의해 발생하는 열전달률 차이를 측정하여 물질의 유리전이온도, 비열, 용점 등을 측정하는 장치이다(Fig. 1).

실험에 사용된 고압시차주사열량계는 NETZSCH 사(Selb, Germany)의 DSC 204 HP Phoenix 상용 장치이며, -50°C to 450°C 의 온도범위에서 15 MPa까지 가압이 가능하다. 분위기 가스로 N_2 , Ar, He, H_2 의 고순도 고압가스를 사용할 수 있으며, 장비의 승온속도 가능 범위는 0.01-100 K/min이고 주로 1-20 K/min의 범위에서 가장 많이 사용된다. DSC는 Fig. 2와 같이 대칭 형태 구조로 되어있으며, 백금/로듐(Pt/Rd)이나 알루미늄(Al) 도가니를 사용하여 시험물질 위치에 측정대상 재료를 넣고, 기준물질에는 열용량을 알고 있는 물질을 넣거나 비워둔 상태에서 실험을 진행한다.

다음으로 장치의 핵심부인 가스 압력 패널부에 관해 설명하겠다(Fig. 3). 고압 압력 패널은 2군데의 입

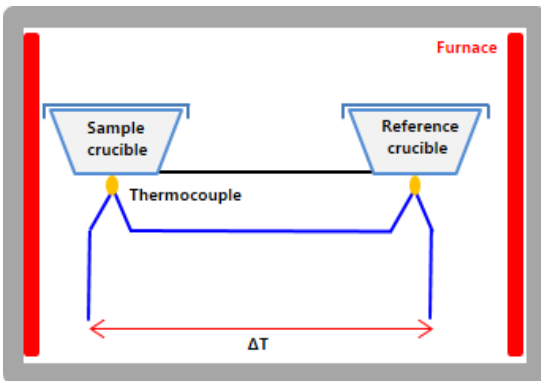


Fig. 1. DSC concept diagram

(Sample/Reference) crucible position

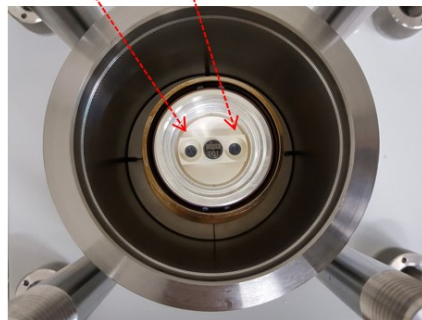


Fig. 2. Top view of DSC crucible position

력부가 있다. 하나는 수소가스 전용라인으로 구성하였고, 다른 하나는 N₂, Ar, He 등의 비활성가스의 라인으로 구성된다. 2개의 입력 포트는 압력 컨트롤러를 통한 압력 조절과 가스 유량 컨트롤러를 통한 가스 양의 조절이 모두 가능하다. 출력 포트에도 압력 컨트롤러가 설치되어 있어, 입출력의 양방향 압력제어가 가능하도록 되었으며, 배출밸브를 통해 강제 배출이 가능하도록 설치되어 있다. 특별히 고압 수소 환경에서의 실험을 위해서 DSC 장비의 안정적 운용이 필수적이며 또한 적합한 수소안전 시설이 확보되어야 한다. 이에 따라 장비의 수소전용 가스라인을 설치하였고, 장비의 챔버로부터 흘러 나가는 배기 가스를 위한 단독 배출라인을 설치하였다. 또한 배출라인에 가스의 역류 현상을 방지하기 위한 체크밸브를 설치하였다.

HP-DSC의 고압 안정도 실험을 진행하였다. 수소 bomb의 최대 압력은 약 12 MPa이지만, 장치까지 연결되는 튜브라인을 통해 라인 압력 손실이 발생하며, 이때의 최대 압력 조건으로 가능한 8 MPa에서의 고압 안정도를 평가하였다. 수소가스 챔버 분위기에서 액체질소를 사용하여 DSC 챔버의 온도를 -70°C까지 낮추었고, 이때의 온도로 15분간 안정화 한 후 10 K/min의 속도로 승온시키며 450°C까지 온도를 올리며 압력안정도를 측정하였다.

2.2 온도교정

유리전이온도의 정확한 평가를 위해 DSC의 온도 교정이 매우 중요하다. 교정물질을 사용하여 물질의

상변화 시에 발생하는 용해온도(melting temperature)를 측정하여 문헌값과 비교를 통해 교정을 수행한다. 본 연구에서 요구되는 유리전이온도의 평가를 위해 저온 영역을 포함하여 온도교정을 진행하였다. Fig. 4는 주석을 사용한 용해온도를 측정했을 때의 결과를 보여준다. 온도교정을 위해 사용된 물질과 용해 온도는 다음과 같다: 시클로펜탄(cyclopentane, -93.43°C), 물(water, 0.0°C), 인듐(indium, 156.6°C), 주석(tin, 231.93°C). 온도교정물질을 DSC 도가니에 수 mg 수준으로 시험물질에 넣은 후 1, 3, 5, 10 K/min 승온속도 범위에서 각 물질의 용해 온도를 측정하게 된다. 이때 상변화가 일어나는 온도는 DSC 신호의 기준선(baseline)과 기울기의 최대점의 연장선과 만나는 교차점(onset)이 되며 승온속도에 따른 용해 온도 그래프의 외삽온도 즉, y절편에 해당하는 온도만큼 교정이 된다¹⁰⁾. 결과 및 고찰에서 그래프와 함께 살펴보기로 한다.

2.3 EPDM 고분자재료

실험에 사용된 EPDM 고분자재료는 독일 K사의

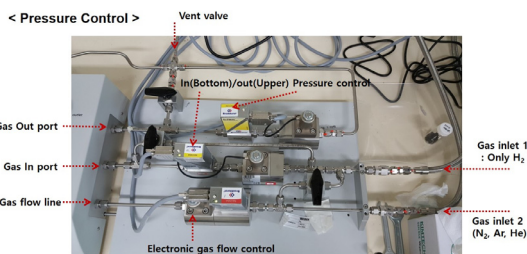


Fig. 3. Gas pressure control unit of HP-DSC

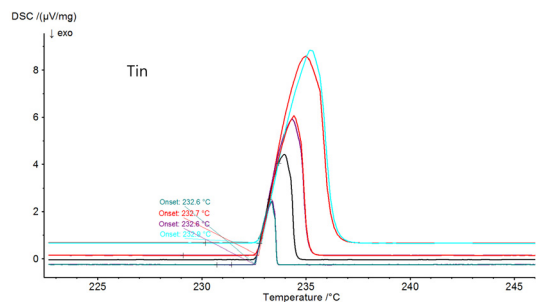


Fig. 4. Example of melting temperature graph of tin

Table 1. Chemical composition of EPDM sample

Chemical names	Function	wt.%
Ethylene propylene rubber	Polymer	58.0
Carbon black	Filler-reinforcing	34.0
Zinc oxide	Curing agent	3.0
Dicumyl peroxide	Curing agent	5.0

상용제품을 대상으로 하였다. EPDM의 화학조성은 Table 1과 같다. Ethylene propylene rubber의 고분자 함량이 58 wt.%로 주를 이루며 필러로 사용된 검은 색 분말인 carbon black 34 wt.%가 첨가되었다. 이 밖에 zinc oxide와 dicumyl peroxide가 첨가된 소재이다.

2.4 유리전이온도 측정

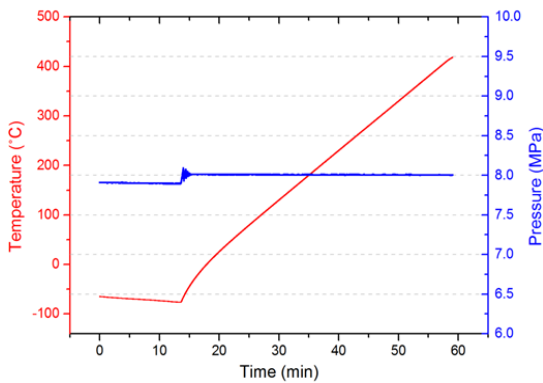
상용 EPDM의 유리전이온도 측정을 위해 시료는 DSC의 시험물질 용기에 삽입될 수 있도록 알갱이 형태로 잘랐으며 이때의 무게는 약 50 mg이다. 액체 질소를 사용하여 -100°C까지 시료의 온도를 낮춘 후 30분간 등온 조건으로 유지 후 승온속도 3 K/min

으로 130°C까지 올리면서 측정을 진행하였다. 실험은 고순도 수소 환경 분위기에서 진행되었으며 가압 조건은 0.2, 2, 3, 5 MPa의 4가지 압력범위에서 진행되었다.

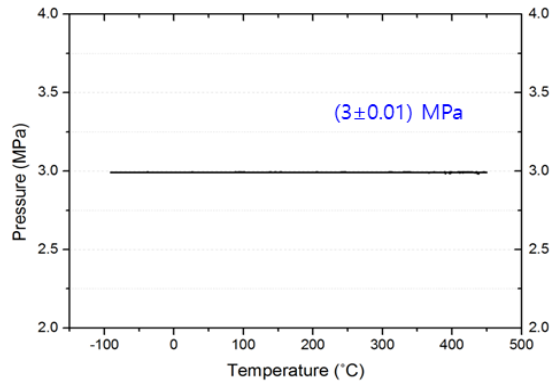
3. 결과 및 고찰

3.1 HP-DSC의 수소가압 안정도 평가

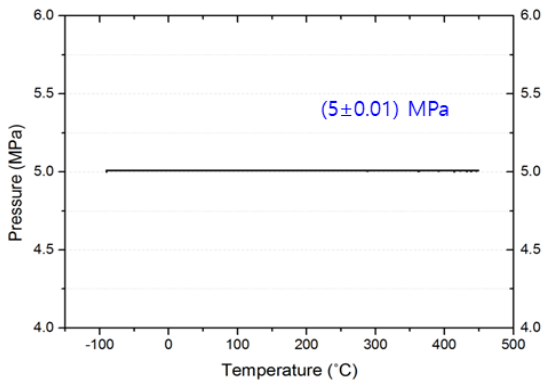
고순도 수소가스 분위기에서 고압 안정도를 확인하였다. Fig. 5에서는 -70°C to 450°C 온도범위에서 승온속도 10 K/min에 대해 3, 5, 8 MPa 조건에서 수소 환경의 고압 안정도를 나타내고 있다. 압력이 낮을수록 챔버의 온도도 더 낮은 온도에서 안정화가



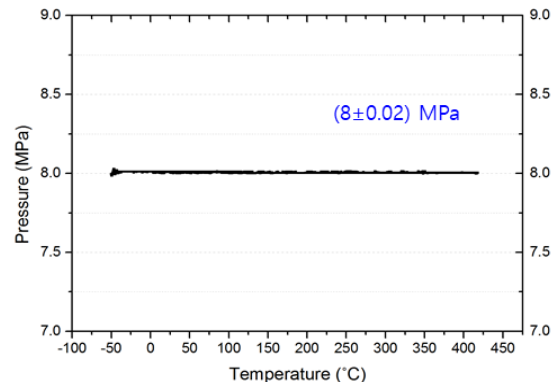
(a) Time versus temperature and pressure



(b) 3 MPa



(c) 5 MPa



(d) 8 MPa

Fig. 5. Pressure stability on HP-DSC

가능하다. 실험 결과 3, 5 MPa의 경우 ± 0.01 MPa의 범위에서 압력정밀 제어가 가능하였고, 8 MPa의 경우 ± 0.02 MPa의 범위에서 압력제어가 가능하였다. 본 실험 결과를 통해 HP-DSC에서 고분자 재료의 압력에 따른 열적 거동을 평가하기에 충분히 압력제어가 가능함을 확인하였다.

3.2 온도교정 결과

Fig. 6의 그래프 결과와 같이 온도 교정을 수행하였으며 3차 polynomial fitting을 통해 보정식을 도출하였다. -93°C to 232°C 의 온도 범위에서 온도교정이 이루어졌으며, 이때 ΔT_{corr} 는 기준 문헌값에서 측정값

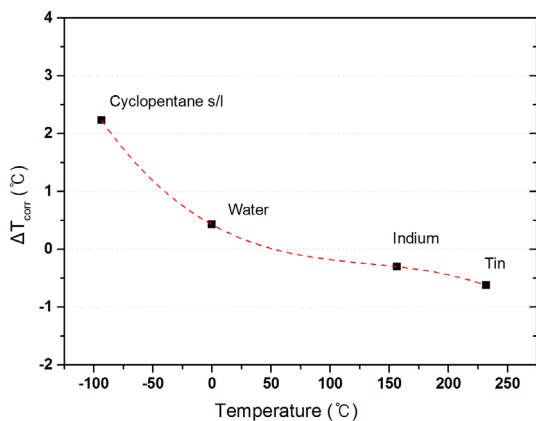


Fig. 6. Temperature calibration of HP-DSC

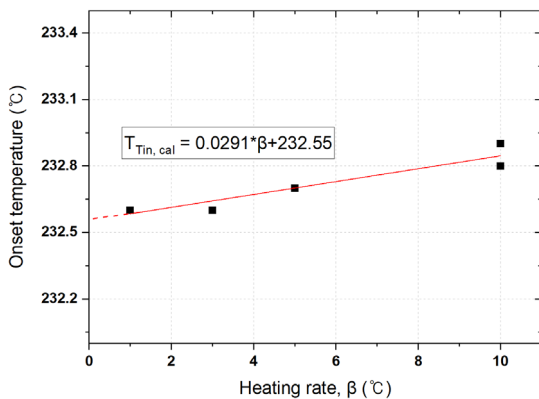


Fig. 7. The results of melting temperature of tin versus heating rate at 1, 3, 5, 10 K/min

을 빼준 값으로서 ΔT_{corr} 만큼의 온도교정이 진행되었다. 저온영역에서는 약 2°C , 상온 이상의 영역에서는 약 -1°C 의 온도교정 결과를 보인다. Fig. 7의 주석 측정 결과의 예에서 보는 것처럼 1, 3, 5, 10 K/min의 승온속도에서 용점을 측정하고, 1차 선형 외삽을 통해 교정된 온도를 얻는다. 각 교정물질에 따라 2-6회 반복 측정하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다. 온도교정 ΔT_{corr} 에 따른 표준불확도는 반복 측정에 온도불확도를 나타낸다. EPDM 고무계열의 유리전이온도는 저온영역에서 나타나기 때문에 저온에서의 온도교정은 결과는 필수적으로 요구되는 실험 결과이다.

Table 2. The results of temperature calibration and standard uncertainty using reference material

Calibration material (°C)	ΔT_{corr} (°C)	Standard uncertainty (°C)
Cyclopentane (-93.4)	2.232	0.048
Water (0.0)	0.428	0.009
Indium (156.6)	-0.302	0.018
Tin (231.9)	-0.622	0.026

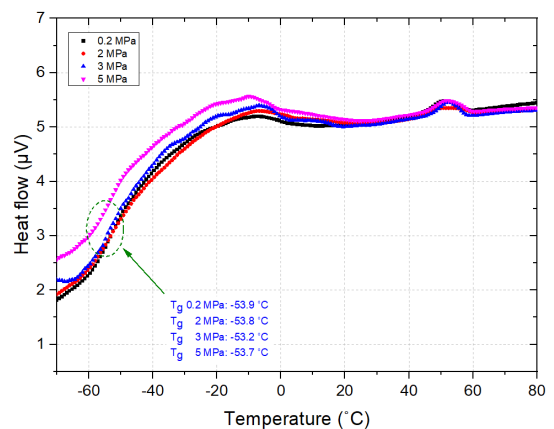


Fig. 8. Glass transition temperature of EPDM in hydrogen pressure

3.3 수소 환경하에서의 EPDM의 유리전이온도 측정

EPDM의 HP-DSC를 사용한 수소 환경 0.2, 2, 3, 5 MPa에서의 유리전이온도 측정 결과 그래프는 Fig. 8과 같다. DSC 측정을 통한 유리전이온도는 온도 변화에 따른 열전달률의 기울기가 변하는 변곡점 즉, 흡열-발열 반응의 경향이 달라지는 점에서 나타난다. 이는 고무소재가 저온에서 딱딱하게 굳는 안정한 결정성(crystalline)의 특성을 보이다가 유리전이온도 이후에 무정형(amorphous) 상태의 고무로 변화하는 것과 같다. EPDM의 유리전이온도는 약 -50°C 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있는데, 본 실험 결과에 따르면 -53.9°C to -53.2°C 에서 유리전이 특성거동을 보임을 알 수 있다. 압력 변화에 따라 유리전이온도의 변화는 0.7°C 범위 내에서 달라지면서 큰 변화폭을 보이고 있지는 않는다. 이는 수소가압 환경 5 MPa 이하에서는 유리전이온도가 크게 달라지지 않음을 확인하였으며, 미국 샌디아국립연구소의 관련 연구에 따르면 고분자 Buna N 오링 재료를 수소 가압조건에서 100 MPa로 충전 후 상압으로 20 cycle을 반복하는 극한 상황에서 유리전이온도가 3°C 낮아지는 것을 보고하고 있다⁹⁾.

반면에 일반적으로 수소스테이션의 최저 사용온도가 -50°C 이상이므로 본 연구에서 사용한 재료는 안전하게 사용 가능한 온도로 사료된다. 실링재의 유리전이온도가 -50°C 보다 더 낮은 온도가 되는 것이 더 바람직하다고 여겨진다. 약 50°C 부근에서는 공통적으로 전이 특성을 보이는데, 이는 고무배합에 따른 성분에서 기인한다. 본 연구 결과는 수소가압 상태로 압력이 유지-제어되는 조건에서 승온에 따른 시료의 유리전이온도 측정 결과를 실험적으로 제시한 것으로 의미를 갖는다고 할 수 있다. 수소 환경의 가압 조건으로 평가된 고무재료의 열특성 평가 실험은 향후 NBR, HDPE, PTFE 등의 수소스테이션용 실링재료 뿐 아니라 고분자재료가 적용되는 다양한 응용분야에 적용이 가능하며 다양한 가스분위기로 실험이 확대될 계획이다.

4. 결 론

고압시차주사 열량계를 사용하여 수소 환경의 가압조건에서 유리전이온도 측정 절차를 마련하였으며 상용 EPDM을 통한 측정으로 그 결과를 제시하였다.

1) HP-DSC의 수소가스 분위기의 가압 조건 3, 5, 8 MPa에서의 가압 안정도를 확인하는 실험하였다. 가압상태가 유지되는 조건에서 실시간 온도를 변화시킬 수 있음을 확인하였다.

2) -93°C to 232°C 범위에서 온도교정을 수행함으로써 유리전이온도 측정 결과의 신뢰성을 높일 수 있는 실험을 진행하였다.

3) 상용 EPDM을 통한 0.2, 2, 3, 5 MPa 수소 환경 가압 조건에서의 유리전이온도 측정 결과를 제시하였다. 본 연구에서 사용한 EPDM은 유리전이온도가 약 -53°C 로 수소용복합스테이션에 사용하기 적합한 것으로 사료된다.

4) 향후 NBR, HDPE, PTFE 등과 같은 다양한 고분자재료의 응용처와 다양한 가스분위기로의 측정실험이 확대될 계획이다.

후 기

본 연구는 한국표준과학연구원 ‘수소스테이션 신뢰성 평가기술 개발(21011088)’ 과제의 지원을 받아 진행되었습니다.

References

1. D. Y. Pyo, Y. H. Kim, and O. T. Lim, "A study on safety assessment of hydrogen station", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 30, No. 6, 2019, pp. 499-504, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.6.499>.
2. C. Chae, S. Kang, H. Kim, S. Chae, and Y. Kim, "Evaluation of influential factors of hydrogen fueling protocol by modeling and simulation", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 30, No. 6, 2019 pp. 513-522, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.6.513>.
3. D. H. Kim, S. H. Park, Y. J. Ku, P. J. Kim, and Y. S. Huh, "A study on analysis of operation data monitoring based on demonstration of hydrogen refueling station", Trans Korean

- Hydrogen New Energy Soc, Vol. 30, No. 6, 2019, pp. 505-512, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.6.505>.
4. A. Dawson, M. Rides, and J. Nottay, "The effect of pressure on the thermal conductivity of polymer melts", *Polymer Testing*, Vol. 25, No. 2, 2006, pp. 268-275, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.10.001>.
 5. J. Yamabe and S. Nishimura, "Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 4, 2009, pp. 1977-1989, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.105>.
 6. J. Pionteck, "Determination of pressure dependence of polymer phase transitions by pVT analysis", *Polymers*, Vol. 10, No. 6, 2018, pp. 578, doi: <https://doi.org/10.3390/polym10060578>.
 7. M. Maciejewska and M. Zaborski, "Thermal analysis and mechanical methods applied to studying properties of SBR compounds containing ionic liquids", *Polymer Testing*, Vol. 61, 2017, pp. 349-363, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.05.041>.
 8. W. N. dos Santos, J. A. de Sousa, and R. Gregorio Jr, "Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures", *Polymer Testing*, Vol. 32, No. 5, 2013, pp. 987-994, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.007>.
 9. N. C. Menon, A. M. Kruienza, K. J. Alvine, C. San Marchi, A. Nissen, and K. Brooks, "Behaviour of polymers in high pressure environments as applicable to the hydrogen infrastructure", *Proceedings of the ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference. Volume 6B: Materials and Fabrication*, 2016, pp. 1-16, doi: <https://doi.org/10.1115/PVP2016-63713>.
 10. G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, and H. J. Flammersheim, "Differential scanning calorimetry", Springer Science & Business Media, Germany, 2003.