

نویسنده

پدرام ملائکه^۱

pedrammalaekheh@yahoo.com

گرماسنجی روبشی تفاضلی با رویکردی کاربردی

واژه‌های کلیدی

تجزیه حرارتی، گرماسنجی روبشی تفاضلی، جریان حرارتی، ظرف آزمون، داده‌های آزمون.



چکیده

از جمله پرکاربردترین روش‌های تجزیه حرارتی، گرماسنجی روبشی تفاضلی^۲ است که از نظر طراحی فرآیندها و تعیین خواص محصولات اهمیت زیادی دارد. طبق نظر کنفدراسیون بین‌المللی تجزیه حرارتی و گرماسنجی^۳، گرماسنجی روبشی تفاضلی یک روش تجزیه حرارتی است که طی آن نمونه‌ای که در معرض تغییر دمای کنترل شده قرار دارد، چگونگی تغییر خواص حرارتی آن به‌عنوان تابعی از دما، بطور پیوسته اندازه‌گیری می‌شود. در این مقاله، به کلیات این روش به علاوه کاربردهای گسترده آن پرداخته، سپس گرماسنج DSC و عوامل آن معرفی شده و در ادامه شناسایی پلیمرها، انتخاب ظروف آزمون مناسب هر نمونه به تفکیک انواع نمونه و همین‌طور ظروف آزمون برای آزمون‌های ویژه، داده‌های آزمون، بهبود و بهینه‌سازی آنها با ارائه نتایج یک پژوهش انجام شده با کاربرد روش بهینه‌سازی تاگوچی، روش‌های نوین DSC و انواع دستگاه‌های مرتبط، بررسی خواهد شد. از نتایج کاربرد روش تاگوچی می‌توان به شناخت سرعت پویش مطلوب، نوع ظرف آزمون مناسب، نوع و دبی گاز عملگر مصرفی، گرادیان دمایی ایجاد شونده و نقش مدت زمان لازم برای عبور حرارت از دیواره ظرف و شناساگر در دقت اعداد اندازه‌گیری شده و قدرت نتایج اشاره کرد.

هدف از گرماسنجی، اندازه‌گیری حرارت بوده و اندازه‌گیری حرارت نیز به معنی تبادل حرارت است. تجزیه و اندازه‌گیری‌های حرارتی از اواسط قرن هجدهم میلادی در حال انجام است. گرماسنجی روبشی تفاضلی به معنی سنجش و اندازه‌گیری تغییر تفاوت در نرخ جریان حرارتی به نمونه و به یک نمونه مرجع است در حالی که آنها تحت یک برنامه دمایی کنترل شده باشند [۱].

به لحاظ تاریخی تحولات دمایی در مواد، اولین بار بطور جدی در صنعت سرامیک در سال‌های ۱۸۰۰ با استفاده از تجزیه حرارتی تفاضلی^۴ مورد مطالعه قرار گرفت. این کار ابتدایی با قرار دادن یک ترمومتر در ماده و حرارت‌دهی آن در آن، انجام شد. مشکلات جدی و اساسی در این کار وجود داشت و قرار دادن ترمومتر اغلب تکرارپذیر نبود. این موضوع از طریق بهبودی که بوئرسما^۵ در تجزیه‌گر حرارتی تفاضلی با ترموکوپل ثابت انجام داد، حل شد. تجهیزاتی از این دست امروزه نیز رایج هستند که تجزیه‌گر حرارتی تفاضلی بوئرسما^۶ نامیده می‌شوند [۲]. در سال ۱۹۰۴ ثبات حساس به نور توسط سالادین^۷ توسعه یافت که با استفاده از آن تفاضل دمایی ماده مرجع و دمایی نمونه در مقابل دمایی نمونه در هر لحظه ثبت می‌شد [۳].

در دهه ۱۹۶۰، مایک اونیل^۸ از شرکت پرکین المر^۹ اولین DSC دارای محفظه کوره دوگانه با توان کنترل شده را برای اندازه‌گیری جریان حرارتی، حرکت گرما به داخل و خارج نمونه بطور مستقیم، تهیه کرد. این ابزار از یک حلقه و مدار پس‌خور برای نگهداری نمونه در یک دمای تنظیم شده استفاده می‌کرد در حالی که توان مورد نیاز برای انجام این کار را در مقابل یک محفظه کوره مرجع محاسبه می‌کرد. این موضوع اجازه می‌داد تا کنترل بسیار دقیقی از دما، اندازه‌گیری بسیار دقیق آنتالپی و ظرفیت حرارتی و اجرای فرآیند هم‌دما صحیح و واقعی صورت پذیرد. بدلیل سنجش مستقیم دما با این ابزار، اغلب آن را DSC جریان حرارتی^{۱۰} می‌نامند.

یک Boersma DTA می‌تواند با تنظیم‌های صحیح برای محاسبه جریان حرارتی بکار رود و علاوه بر آن، با روش DSC به کار گرفته شود. این کار با اندازه‌گیری اختلاف‌های دمایی و یا شار حرارتی و تغییرات بین نمونه و مرجع انجام می‌شود. این ابزارها گاهی اوقات دستگاه‌های DSC شار حرارتی^{۱۱} نامیده می‌شوند [۴].

گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

گرماسنجی روبشی تفاضلی روش تجزیه حرارتی است که چگونگی تغییر ظرفیت حرارتی در فشار ثابت^{۱۲} را با دما پایش می‌کند. یک نمونه با جرم مشخص گرم یا سرد شده و تغییرات ظرفیت حرارتی آن با تغییرات در جریان حرارتی دنبال می‌شود. این موضوع اجازه به بررسی و ردیابی تحولاتی مثل ذوب، دمای انتقال حرارتی، تغییرات فازی و پخت را می‌دهد. بزرگترین فایده DSC، سرعت و سهولت کار با آن است که می‌تواند برای دیدن تحولات در مواد به کار رود. در هنگام کار با مواد پلیمری از هر نوعی، دانستن دمای انتقال شیشه‌ای^{۱۳} برای درک درستی از ماده مهم است. در بلورهای مایع، فلزات، داروها و مواد آلی خالص، شما می‌توانید تغییرات فازی یا چند شکل بودن را ببینید و درجه خلوص را در مواد مطالعه کنید. همچنین اگر شما موادی را فرآیند یا تقطیر می‌کنید، دانستن ظرفیت حرارتی مواد و تغییرات میزان گرما (آنتالپی) می‌تواند برای محاسبه اینکه چگونه فرآیند شما اجرا شود، به کار رود [۴].

گرماسنج روبشی تفاضلی ابزاری اساسی و مهم در تجزیه حرارتی است. اطلاعاتی که این ابزارها تولید می‌کنند برای درک رفتار بلوری و آمورف، انتقالات و حالات گذار چند شکلی و یوتکتیک، پخت و درجه آن و بسیاری خواص مواد دیگر

که برای طراحی، ساخت و آزمون محصولات به کار می‌روند، کاربرد دارد [۴].

ظرفیت حرارتی در فشار ثابت (Cp)

ظرفیت حرارتی مقدار انرژی است که یک واحد جرم می‌تواند نگه داشته و حفظ کند. تمام مواد افزایش در ظرفیت حرارتی را با دما نشان می‌دهند. همان‌طور که ظرفیت حرارتی با دما افزایش می‌یابد، منحنی آزمون DSC یک نمونه واقعی باید یک شیب خفیف و ملایم به سمت بالا را به سوی یک دمای بالاتر نشان دهد. همچنین یک تغییر پله‌ای در خط مبنا در طی فرآیند ذوب وجود دارد که به دلایل بالاتر بودن ظرفیت حرارتی یک ماده مذاب نسبت به یک ماده جامد است. طبیعتاً یک پیک قوی این ویژگی‌ها را کوچک جلوه خواهد داد [۴].

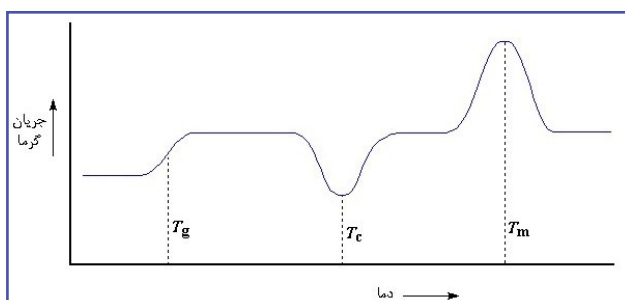
اهمیت اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)

دمای انتقال شیشه‌ای به‌عنوان نقطه ذوب یک ماده آمورف نامیده می‌شود. مواد آمورف ساختاری تصادفی دارند. در بعضی نقاط انرژی کافی در ماده وجود دارد تا قابل تحرک و حرکت

انتقال شیشه‌ای، کریستالیزاسیون و ذوب را نشان می‌دهد. مقادیر این عوامل در مراجع مختلف برای پلیمرهای گوناگون آورده شده است [۴].

جدول ۱: تحولات و تغییرات در صنعت [۴].

نوع صنعت	تحول و تغییر حالت	هدف
دارو	Tg	دمای انبارش و نگهداری و خراب شدن، محتوای آمورف
	Cp	شرایط فرایندی
	Tm	گونه‌های پلی مورفیک، خلوص، کنترل کیفیت
پلیمر	Tg	نمایانگر خواص ماده، کنترل کیفیت تاثیر افزودنی‌ها
	Tm	فرایندپذیری پلیمر، تاریخچه حرارتی
	گرمازا	نرخ واکنش‌ها، پخت مواد، باقیمانده پخت
	Cp	انرژی لازم برای فرایند
	T_c^{15}	زمان‌های کریستالیزاسیون مجدد، سینتیک
غذا	Tg	دمای انبارش و نگهداری، خواص
	Tm	دمای فرایندپذیری



شکل ۱: دماهای انتقال شیشه‌ای، کریستالیزاسیون و ذوب در منحنی DSC [۳].

راهنمایی برای انتخاب ظروف آزمون نمونه گرماسنجی رویشی تفاضلی

سنجش DSC نیازمند آن است که نمونه‌ها در ظرف آزمون نمونه، برای پیشگیری از تماس مستقیم بین نمونه و محفظه کوره و یا حسگر محصور شوند. زیرا اگر نمونه‌ها در تماس با محفظه کوره و یا حسگر قرار گیرند، مشکلاتی می‌تواند در خط

باشد. در مقایسه با افزایش خط مبنا مقدار منصفانه‌ای انرژی برای این کار لازم است البته کمتر از انرژی نقطه ذوب مورد نیاز است. این انرژی عموماً به صورت یک تغییر پله‌ای در خط مبنای دستگاه نمایان می‌شود که به صورت بالا رفتن در دستگاه‌های جریان حرارتی و پایین رفتن در دستگاه‌های شار حرارتی است. در پلیمرهای نیمه‌بلوری و غیربلوری از هر نوعی دمای انتقال شیشه‌ای بهترین نمایانگر خواص مواد است. چنانکه تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای به درجات مختلف پلیمری شدن و یا اصلاحات توسط افزودنی‌ها و تغییر خواص فیزیکی مواد وابسته است. به‌طور مشابه، خواص مواد نیز در بالاتر از نقطه Tg به‌طور چشم‌گیری تغییر می‌یابد [۴].

سنجش فرآیند ذوب با DSC

اندازه‌گیری نقطه ذوب با استفاده از تجهیز DSC، دمای ذوب را از یک سیستم بسیار دقیق و تنظیم شده می‌دهد. وقتی نقطه ذوب در تجهیز DSC اندازه‌گیری می‌شود، دستگاه تنها نقطه ابتدایی و شروع ذوب^{۱۴} را به ما نمی‌دهد بلکه علاوه بر آن دمای پیک را که برای مواد آلی، معادل ذوب کامل و انرژی که تحول ذوب نیاز دارد تا انجام پذیرد، ارائه می‌کند. این انرژی، آنتالپی تحول و تغییر حالت است و با درجه تبلور و میزان بلوری بودن مواد مرتبط است. استانداردهای ICTAC می‌گویند که شما باید نقطه شروع پیک ذوب را به‌عنوان نقطه ذوب برای فلزات، مواد آلی و مواد مشابه و اما مقدار پیک را برای پلیمرها در نظر گرفته و به کار ببرید. اضافه بر آن شما می‌توانید با استفاده از آنتالپی ذوب هر دو درجه بلوری بودن و خلوص مواد را تخمین بزنید [۴].

جدول (۱) انواع تحولات که با استفاده از DSC شناسایی می‌شود را به تفکیک صنعت و کاربرد آن نشان می‌دهد.

شناسایی پلیمرها با استفاده از DSC

DSC روشی است که جریان گرما از نمونه را به‌عنوان تابعی از درجه حرارت و یا زمان اندازه‌گیری می‌کند. این روش اجازه می‌دهد تا تحولات فیزیکی و واکنش‌های شیمیایی به‌صورت کمی اندازه‌گیری شوند. در دستگاه DSC، دو جایگاه وجود دارد. یکی برای قرار دادن نمونه آزمون و دیگری برای شاهد که معمولاً هوا است. به هر دو جایگاه مقداری انرژی گسیل می‌شود تا هر دو در دمایی ثابت باقی بمانند. بنابراین، اگر در نمونه مورد نظر پدیده‌ای گرمازا (کریستالیزاسیون) یا گرماگیر (ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای) اتفاق بیفتد، برای یکسان کردن دمای نمونه با شاهد، مقداری انرژی به نمونه داده شده یا گرفته می‌شود. بدین صورت مقدار انرژی واکنش گرمازا یا گرماگیر بر حسب تابعی از دما رسم می‌شود. تصویر (۱) دمای

این ظروف آزمون نمونه در عمل یک اتوکلاو کوچک هستند که شامل یک پایه، یک واشر و یک درپوش بوده و با جنس فولاد ضدزنگ، فولاد ضدزنگ با روکش طلا و تیتانیوم با واشرهای از جنس مشابه موجود هستند. ظروف آزمون فشار بالا تنها ظروف آزمون قابل استفاده مجدد قابل ارائه هستند، تمامی ظروف آزمون دیگر غیرقابل بازیافت هستند به استثناء ظروف آزمون استاندارد با جنس طلا و آلومینا که می‌توانند تمیز و دوباره استفاده شوند. با در نظر گرفتن جرم این ظروف آزمون، نرخ گرمایش نباید از $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ فراتر رود.

اندازه‌گیری‌های ویژه و پیشنهادات

■ ■ ■ سنجش گرمای نهان تبخیر

به دلیل تبخیر مایعات در تمام دماها، تنها راه محاسبه گرمای نهان تبخیر، استفاده از ظروف آزمون نمونه سبک، نمونه بردار خودکار با درپوش‌های منفذدار و پرس معمولی است.

■ ■ ■ آزمون زمان القاء اکسایش^{۱۶} و مقایسه دو نوع ظرف آزمون برای انجام آن

بهترین راه حل استفاده از ظروف آزمون آلومینیوم استاندارد بدون درپوش است. آزمون زمان القاء اکسایش می‌تواند در ظروف آزمون آلومینیوم استاندارد و یا در ظروف آزمون مسی روباز براساس استاندارد ASTM D 3895 انجام پذیرد و مشخص شود. اندازه‌گیری OIT پلی اتیلن دانسیته بالا یا سنگین^{۱۷} نشان می‌دهد که در شرایط ایزوترمال اکسیداسیون آن تقریباً ۲۳ دقیقه زودتر در ظرف آزمون مسی نسبت به نوع آلومینیومی شروع شده است [۶].

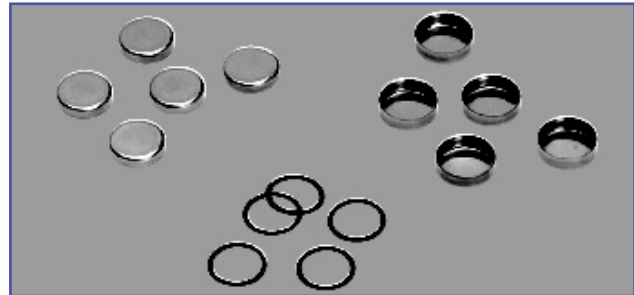
■ ■ ■ اندازه‌گیری در ظروف دارای قابلیت تحمل فشار بالا

برنامه کاربردی بسیار معمول، آزمون اکسیداسیون تحت فشار است. در این مورد محفظه کوره تحت فشار بوده و فشار به نمونه محصور شده وارد می‌شود. ظرف آزمون نباید به صورت کامل محصور و درزبندی شده باشد و باید به جابجایی گاز اجازه داده شود. ظروف آزمون نمونه برای استفاده در این مورد، ظروف آزمون آلومینیوم استاندارد برای جامدات و یا ظروف آزمون سبک آلومینیوم برای نمونه‌بردار خودکار با درپوش‌های منفذدار برای مایعات هستند [۵].

■ ■ ■ در نظر گرفتن شکل و مقدار نمونه

زمانی که از ظروف آزمون استاندارد و جامدات استفاده می‌شود، بهتر است از قطعات بسیار کوچک که روی کف ظرف آزمون توزیع شده‌اند و یا از فیلم‌های باریک استفاده و سعی

مینا رخ دهد یا محفظه انجام آزمون تحت تاثیر قرار گرفته و به محفظه کوره و یا حسگر خسارت وارد کند و در بدترین حالت محفظه کوره و یا حسگر از بین خواهد رفت [۵]. ظروف آزمون براساس ماهیت نمونه‌های آزمون، دسته‌بندی می‌شوند. تصویر (۲) درپوش، ظروف آزمون و درزبند آنها را نشان می‌دهد.



شکل ۲: درپوش، ظرف آزمون و درزبند برای دستگاه DSC [۵].

جامدات و پودرها (غیرقابل تجزیه، تصعید و تبخیر شدن)

ظروف آزمون و درپوش‌های آلومینیومی استاندارد می‌تواند برای جامدات و پودرهایی که در محدوده دمایی 170°C تا 600°C تجزیه نمی‌شوند و به جوش نمی‌آیند، به کار رود. آنها در محدوده بالای 600°C نباید استفاده شوند، چرا که به محدوده ذوب آلومینیوم نزدیک می‌شوند. این ظروف آزمون همچنین می‌توانند برای فلزات و برای مواد غیرآلی در صورتی که با آلومینیوم واکنش ندهند، به کار رود. ظروف آزمون استاندارد برای مایعات به دلیل تبخیر پیوسته آنها مناسب نیستند. علاوه بر آن ظروف آزمون استاندارد برای گازها یا مواد کرم شکل مناسب نیستند چون آنها می‌توانند به خاطر سیالیت زیاد از ظروف آزمون سرریز شده و بیرون بریزند. در صورت عدم امکان کاربرد ظروف آلومینیومی باید از ظروف آزمون استاندارد و درپوش‌های از جنس مس، طلا، گرافیت و آلومینا استفاده شود [۵].

جامدات، پودرها (آنهايي که تجزیه، تصعید و تبخیر می‌شوند)، مایعات

به منظور جلوگیری از تجزیه، تصعید، تبخیر باید از ظروف آزمون آلومینیوم سبک که محدوده وسیعی از ابعاد، حجم‌ها و فشارها دارند، استفاده کنیم. آزمون‌هایی وجود دارند که انجام آنها نیازمند دستیابی به فشارهای بالا و تحمل چنین فشارهایی از سوی ظروف آزمون هستند، برای مثال دگرگون ساختن خواص فیزیکی و فیزیولوژیکی پروتئین‌ها با حرارت در محلول آب. در این موارد پیشنهاد می‌شود که ظرف آزمون نمونه از جنس فولاد ضدزنگ با حجم زیاد استفاده شود [۵].

استاندارد با حجم ۴۰ ml همراه با درپوش بود. نمونه‌ها ۲ فوم پلی‌اتیلن بدون حفره بودند که به صورت قرصی شکل از نقاط نزدیک به هم تهیه شده بودند. دانسیته نمونه‌های مورد بررسی به شرح جدول (۲) بود.

جدول ۲: دانسیته نمونه‌های مورد بررسی [۷].

ردیف	مشخصات نمونه	دانسیته نمونه kg/m ³
۱	LDPE	۹۰/۷
۲	LDPE-EVA	۸۷/۶
۳	PA (film)	۱۲۷۲

اندازه‌گیری DSC به صورت حرارت‌دهی از -40°C تا 200°C (فوم) یا -40°C تا 320°C (پلی آمید) بود. آزمایش‌های مقدماتی بدین شکل انجام شد که فوم‌های LDPE-EVA سه مرتبه در شرایط یکسان (۲/۵ mg از نمونه، نرخ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و دبی نیتروژن $100\text{ ml}/\text{min}$) مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. دمای پیک LDPE و گرمای ذوب محاسبه شدند. نتایج با سطح اطمینان ۹۵ درصد بدست آمدند.

تجدیدپذیری گرمای ذوب، به اندازه کافی برای توصیف نمونه‌ها مناسب نبود. به این دلیل یک پروژه بهبود یافته برای شناسایی عوامل اندازه‌گیری که روی تجدیدپذیری تاثیر می‌گذارند و در نتیجه باید بهینه‌سازی شوند، انجام پذیرفت.

روش تاگوچی^{۱۹}

روش تاگوچی برای تشخیص و شناسایی عوامل بهینه برای گرمای ذوب و دمای پیک با اندازه‌گیری‌های به نسبت کم استفاده شد. روش تاگوچی تاثیر تمام عوامل را روی یک فرآیند محاسبه می‌کند [۸]. در این مورد این عوامل از تمام عوامل ممکن که می‌تواند اندازه‌گیری را تحت تاثیر قرار دهد تشکیل شده‌است، آنها به ۲ گروه تقسیم می‌شوند:

۱. عوامل کنترلی، آنهایی که می‌تواند تحت کنترل کامل قرار گیرد؛ مانند نرخ حرارت‌دهی و غیره.
۲. عوامل اختلال مانند آنهایی که تاثیرات ناخواسته مثل انتقال حرارت غیرتجدیدپذیر بین ظرف آزمون و نمونه و یا تغییرات در دمای محیط دارند. عوامل تاثیرگذار مختلفی در برنامه‌های کاری تیم آنالیز حرارتی کار شد (جدول ۳).

فواید انحصاری آن این واقعیت است که بعد از بهینه‌سازی تاگوچی، اندازه‌گیری‌ها بسیار قوی هستند؛ به عنوان مثال، نتایج نسبت به عوامل خارجی مثل تغییرات در شرایط محیطی، نسبتاً غیرحساس هستند (تصویر ۳). هر نوع فرآیندی می‌تواند با این روش بهینه شود [۹].

بعد از اینکه تمام عوامل شناسایی شدند، مقادیر منطقی به حداقل ۲ گروه از عوامل به شکل جدول (۴) باید اختصاص داده می‌شد:

شود که بیشتر از نصف ارتفاع ظرف آزمون پر نشود. وقتی که از ظروف آزمون آلومینیوم سبک با درپوش‌های منفذدار استفاده می‌شود، از یک اندازه کوچکتر نمونه برای پیشگیری از سرریز آن از منفذ درپوش که می‌تواند در حین ذوب رخ دهد، استفاده شود. همچنین زمانی که از ظروف آزمون آلومینیوم سبک دارای درزبند استفاده می‌شود، باید با نمونه پر شود تا از حضور هوای محبوس که می‌تواند باعث تغییر شکل ظرف آزمون در اثر انبساط بدلیل افزایش دما شود جلوگیری کند [۵].

بدست آوردن داده‌های خوب

در آغاز، دانستن اینکه داده‌های خوب به چه داده‌هایی اطلاق می‌شود برای بدست آوردن آنها مهم است. داده‌های خوب نیازمند حداقل یک تنظیم معتبر با استانداردهای مناسب، یک خط مبنای صاف و تفکیک منطقی پیک نمونه از هر اختلالی که در خط مبنا وجود دارد بوده و باید داده‌ها تکرارپذیر و تجدیدپذیر نیز باشند. انجام تنظیم به این معنی است که دستگاه با استانداردهای شناخته شده تنظیم و بررسی شده و مقادیر منطقی ارائه می‌دهد. خط مبنا باید صاف، فاقد برجستگی یا لبه، یک خط تخت و تکرارپذیر باشد [۴].

بهبود دادن داده‌ها و بهینه‌سازی شرایط اندازه‌گیری DSC

چندین راه برای بهبود یک سیگنال ضعیف وجود دارد. می‌توان مقدار نمونه را افزایش داد، می‌توان نمونه مشابه را با سرعت بیشتری آزمون کرد و یا از یکی از روش‌های پیشرفته‌تر استفاده کرد که در ادامه توضیح داده می‌شود. البته باید به خاطر داشت که اگر سائز نمونه یا نرخ پویش و یا هر دو را افزایش دهیم، تفکیک‌پذیری در داده‌ها کاهش می‌یابد. یک نمونه بزرگتر بطور ایده‌آل باید در نرخ پایین‌تر آزمون شود و آزمون نمونه در نرخ‌های بالاتر نیاز به مقدار کمتری از آن دارد. هر دو اینها به ما کمک می‌کند چرا که جریان حرارتی تابع جرم نمونه و نرخ پویش آن است. در برخی موارد یک ظرف آزمون تخصصی‌تر می‌تواند پاسخ مناسبی ارائه دهد [۴].

شرح و نتایج پژوهش بهبود داده‌ها و بهینه‌سازی شرایط اندازه‌گیری DSC در ادامه آمده است. پلیمرهای نیمه‌بلوری، معمولاً توسط منحنی‌های حرارتی DSC توصیف می‌شوند و مقادیر عددی بدست آمده شامل دمای پیک و مساحت پیک (گرمای ذوب) است. نتایج تا حدودی به عوامل اندازه‌گیری واقعی به کار رفته، بستگی دارد. اما حتی در شرایط ظاهراً یکسان، اختلافات معینی در نتایج می‌تواند مشاهده شود. هدف از این کار، تعیین عوامل بهینه اندازه‌گیری با استفاده از یک گروه از اندازه‌گیری‌های ظریف بود [۷].

جزئیات تجربی روش شامل کاربرد استاندارد ISO 11357-1, 1999 به عنوان مبنای اندازه‌گیری‌ها، دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی معین^{۱۸} و ظرف آزمون آلومینیومی

اندازه‌گیری‌های DSC بعداً برای محاسبه بهینه‌سازی تاگوچی بر مبنای نتایج انجام شد. در حقیقت یک اندازه‌گیری کلی ۲۴ واحدی باید برای بهینه‌سازی انجام می‌شد که طبیعتاً در مقایسه با هزاران ترکیب ممکن یک عدد کوچک است. اندازه‌گیری‌ها به فوم LDPE و PA66 محدود شده بودند، چون خواص حرارتی آنها به اندازه کافی متفاوت بودند تا تضمین کنند نتایج می‌تواند برای انواع نمونه‌های متفاوت نیز به کار رود. با استفاده از روش تاگوچی، عواملی همچون وزن نمونه، نوع گاز پاک کننده و نرخ حرارت‌دهی، به‌عنوان آنهایی که بیشترین تاثیر را بر نتایج داشتند، شناسایی شدند. همچنین عواملی شامل وزن نمونه، نیتروژن به‌عنوان گاز پاک کننده، نرخ جریان گاز پاک کننده، نرخ حرارت‌دهی، تنظیم دمایی ۴ نقطه‌ای، تنظیم جریان حرارتی ۳ نقطه‌ای نیز برای بهینه‌سازی شناسایی شدند. در مقام مقایسه تاثیر تمام عوامل دیگر کوچک و جزئی بود.

به‌عنوان یک آزمون تصدیق کننده، فوم LDPE-EVA سه مرتبه در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. تجدیدپذیری منحنی‌های DSC در عمل بهتر بود. عوامل بطور اصلی انتخاب شده بودند و سطح اطمینان برای گرمای ذوب به ۲/۵ درصد بهبود یافت. روش تاگوچی، عواملی که روی اندازه‌گیری تاثیر دارند را شناسایی و وزن‌سنجی می‌کند. درک بهتر این عوامل اجازه می‌دهد شرایط اندازه‌گیری بهینه شود. دقت گرمای ذوب بطور چشم‌گیری بهبود یافت. در کنار این، اندازه‌گیری به‌طور چشم‌گیری قوی‌تر بود.

DSC فشار بالا ۲۰

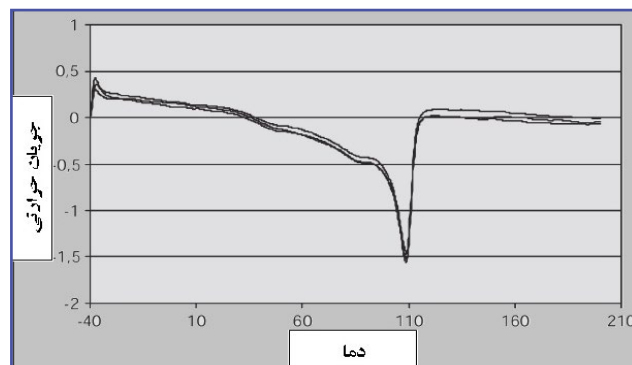
HPDSC چندین کاربرد دارد. انجام راحت و سریع آزمون پایداری در برابر اکسیداسیون در فشارهای اتمسفری و انجام واکنش‌های دارای یک محصول جانبی و جلوگیری از ایجاد کف در نمونه که فشار بالا این مورد را سرکوب می‌کند. همین‌طور برخی سینتیک واکنش‌ها توسط فشار تحت تاثیر قرار می‌گیرد و اجرای واکنش تحت فشار کنترل شده برای مطالعه این تاثیر لازم است. نهایتاً تحولاتی مثل Tg و نقطه جوش نسبت به فشار واکنش نشان می‌دهند و عملکرد DSC تحت فشار به شما اجازه می‌دهد که این فرآیندها را مطالعه کنید و برای نقاط جوش، فشار بخار نمونه را نیز محاسبه کنید [۴].

DSC نوری یا DSC فرابنفش ۲۱

UV-DSC برای اجازه دادن به نمونه برای قرارگیری در معرض تابش نور فرابنفش در حین آزمون، تجهیز شده‌است، همچنین اجازه می‌دهد تا مطالعه سیستم‌های درمانی و بهبود

جدول ۳: گام‌های فرآیند و عواملی که آنها را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۷]

عوامل اختلال	عوامل کنترل	مرحله فرآیند
تاریخچه ترمودینامیکی نمونه	-	ثبت نمونه
-	زمان راه‌اندازی	روشن کردن DSC
-	محدوده دما، تنظیم دما، تنظیم جریان حرارتی	تنظیم
تغییر در نمونه نسبت به فشار و یا آلودگی	هندسه نمونه	برش نمونه
خطا به دلیل نوسان دما یا خطای خواندن	نوع ترازو (کوچک-نیمه کوچک یا آنالیتیک)	سنجش وزن
تمیز بودن، نوع ظرف آزمون مرجع	نوع ظرف آزمون	ظرف آزمون
الحاق ظرف آزمون و درپوش محفظه کوره به‌صورت دستی، خطاها، اختلالات مکانیکی	محدوده دمایی، نرخ حرارت دهی، نوع گاز خالص و دبی آن، نوع درپوش محفظه کوره (DSC30)، ذخیره‌سازی داده‌های اندازه‌گیری	انجام اندازه‌گیری و سنجش
ندارد	محدوده دمایی، نوع خط مبنا	ارزیابی



شکل ۳: سه منحنی DSC مربوط به فوم LDPE-EVA که در شرایط بهینه اندازه‌گیری شده‌است [۷].

جدول ۴: گام‌های فرآیند و عواملی که آنها را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۷]

عوامل کنترلی	سطح ۱	سطح ۲
	نقطه ۳ (In, Zn, Pb), تنظیم دما، (محدوده) ۱۰۰...+۵۰۰ °C	نقطه ۴ (n - اکتان، آب، In, Zn), ۱۰۰...+۵۰۰ °C
	نقطه (In) تنظیم جریان حرارتی	نقطه ۳ (In, Zn, n-اکتان)
	ندارد	۱ ساعت
	سطح تخت	سطح دلخواه
	درپوش محفظه کوره	تخت
	۱۰ K/min	۵ K/min
	۲ mg	۱۰ mg
	گاز پاک کننده	هوا
	۱۲۰ ml/min	۶۰ ml/min
	نزدیک پیک براساس (ISO11357) حدوده انتگرال	دورتر (در هر دو طرف) به میزان ۱۰ °C

کریستالیزاسیون سرد پلیمرها، همگی به خوبی تخریب حرارتی مواد آلی ممکن خواهد بود [۴ و ۱۰].

روش‌های پیوندی (اتصال با دیگر دستگاه‌ها) که با DSC کار می‌کنند

DSC به‌طور معمول دارای امکان اتصال به سایر دستگاه‌ها و اصطلاحاً پیوندی نیست اما به‌صورت پیوندی استفاده شده‌است. گرماسنج روبشی تفاضلی مادون قرمز^{۲۵} برای بررسی حلال‌های استخراج‌کننده از داروها به کار رفته است در حالی که گرماسنج روبشی تفاضلی همراه با طیف‌سنج جرمی^{۲۶} برای بررسی ترکیبات سنگ‌ها و اجرام آسمانی استفاده شده‌است. DSC همچنین با طیف‌سنج مادون قرمز همراه با تبدیل فوریه^{۲۷} میکروسکوپی برای بررسی تغییرات در یک نمونه حین آزمون DSC متصل شده‌است. روش کار پیوندی که بسیار امیدوار کننده بود، گرماسنجی روبشی تفاضلی همراه با طیف‌سنجی رامان^{۲۸} است که در آن نمونه با لیزر رامان تحت تابش قرار می‌گیرد و هم‌زمان در قسمت و مقطع DSC آزمون می‌شود. بدلیل طبیعت طیف‌سنج رامان، بطور ایده‌آل برای این موضوع مناسب است، به طوری که نیاز به هیچ طیف بازتابی و یا کاربرد یک سلول مسیر انتقال ویژه ندارد. DSC Raman پتانسیل بسیار زیادی برای مطالعه مواد پلی مورفیک، کریستالیزاسیون مجدد پلیمری، حرکات زنجیره‌ای در دمای انتقال شیشه‌ای و برای پلیمرهای پیوند هیدروژنی دارد [۴].

بررسی سازگاری استانداردهای (مواد) مرجع و مواد سازنده ظروف آزمون

جدول (۵) به موضوع واکنش احتمالی ظروف آزمون نمونه و مواد مرجع مورد استفاده در دستگاه‌های DSC پرداخته است [۱۱].

نمادها

- O = آب‌بندی و درزبندی ظروف آزمون به راحتی ممکن نیست.
- + = هیچ اثری بر دمای ذوب انتظار نمی‌رود، بدون انحلال‌پذیری.
- = مذاب، ماده ظرف آزمون را حل می‌کند، دمای ذوب تغییر بیشتری می‌یابد.
- * = فرآیندهای انحلال جزئی با تغییر ناچیز دمای ذوب ممکن هستند.
- X = ظرف آزمون ذوب می‌شود.
- ? = سازگاری نامشخص است.

دهنده مبتنی بر تابش نور فرا بنفش در DSC انجام شود. علاوه بر آن UV-DSC برای مطالعه تجزیه مواد تحت تابش نور فرابنفش به کار می‌رود. می‌توان سینتیک را برای مدل‌سازی تخریب با استفاده از نور فرابنفش به کار برد. بدلیل وجود شدت‌های بالا از نور فرابنفش انجام آزمون‌های تسریع یافته نیز ممکن است [۴].

انجام مطالعات سینتیک با DSC

مطالعات سینتیک در یک DSC می‌تواند با استفاده از روش‌های پویا کردن انجام شود، به شکلی که نمونه در یک شیب صعودی دمایی حرارت داده می‌شود یا به‌طور ایزوترم، در دمای معینی نگه داشته می‌شود. در مورد شیب صعودی دمایی، نرخ افزایش دما باید به سریع‌ترین حالت ممکن باشد تا تاثیر این مرحله تغییر دما را کاهش دهد. فایده استفاده از DSC برای مطالعات سینتیک، گرایش آن به سریع‌تر بودن نسبت به روش‌های دیگر است [۴ و ۱۰].

DSC دمای تعدیل یافته^{۲۲}

MTDSC اصطلاحی عمومی برای روش‌های DSC است که یک نرخ گرمایش یا سرمایش غیرخطی برای نمونه به کار می‌برد تا داده‌های ترمودینامیکی را از سینتیکی جدا کند. در DSC از نوع پویا مرحله‌ای^{۲۳}، این مورد با اعمال یک سری گام‌های کوچک گرمایش (یا سرمایش) که توسط یک مرحله هم دما دنبال می‌شوند، انجام می‌شود. این مسئله اجازه می‌دهد که شما اطلاعات را به یک منحنی Cp تعادلی که واکنش ترمودینامیکی نمونه را نشان می‌دهد و یک خط مبنا با سینتیک ثابت که واکنش سینتیک را نشان می‌دهد، تفکیک کنید و این موارد جداگانه محاسبه می‌شوند. این روش اختلالات سینتیکی مثل جهش آنتالپی را از تحولات و یا تداخل Tg را از پخت هم دما حذف می‌کند [۴ و ۱۰].

DSC پویا سریع^{۲۴}

Hyper DSC و یا FDSC اصطلاح عمومی برای روش‌های DSC است که نرخ‌های گرمایش خیلی بالا را برای نمونه به کار می‌برند تا حساسیت را افزایش دهند و یا رفتار سینتیک را محبوس سازند. نرخ‌های گرمایش و پویا سریع در محدوده ۱۰۰ C/min تا ۳۰۰ C/min اعمال می‌شود و واکنش DSC به تحولات ضعیف افزایش می‌یابد. به این ترتیب مشاهده سطوح خیلی پایین مواد آمورف در داروها، اندازه‌گیری مقادیر کوچک محصولات طبیعی، انجماد ترکیبات گرماسخت، مهار

جدول ۵: بررسی و کاربرد نوع ظرف آزمون و واکنش احتمالی آن با ماده مرجع [۱۱].

مواد سازنده ظروف آزمون	مواد مرجع تنظیم										
	سیکلوپنتان	آر	گالیم	ایندیم	قلع	سرب	روی	سولفات لیتیم	آلومینیوم	نقره	طلا
کرنوم، Al_2O_3	O	O	+	+	+	+	+	+	+	+	+
نیتريد بورون، BN	O	O	+	+	+	+	+	+	+	?	?
گرافیت، C	O	O	+	+	+	+	+	+	+	+	-
شیشه سیلیکاتی	+	+	+	+	+	+	?	+	-	X	X
شیشه کوارتز، SiO_2	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
آلومینیوم	+	*	-	+	-	+	-	+	X	X	X
آلومینیوم اکسید	+	+	+	+	+	+	+	+	X	X	X
نقره، Ag	+	+	-	-	-	-	-	?	-	X	X
طلا، Au	+	+	*	*	-	-	-	+	-	-	X
نیکل، Ni	+	+	*	*	*	*	*	?	-	+	-
آهن، Fe	+	*	*	+	*	+	-	?	-	+	-
فولاد ضدزنگ	+	+	*	+	*	+	-	?	-	+	-
پلاتینیوم، Pt	+	+	*	*	-	-	-	+	-	-	-
مولیبدنیوم، Mo	+	+	*	?	*	?	*	?	?	?	-
تنتالوم، Ta	+	+	?	+	?	?	?	+	-	+	-
تنگستن، W	O	O	*	?	?	*	+	?	*	+	+

برای تنظیم دستگاه باید حداقل از سه استاندارد مرجع استفاده کرد. برای انجام تنظیم دقیق تر باید برای هر یک از مواد مرجع عملیات را تکرار کرد و نرخ گرمادهی و محدوده آن را تغییر داد [۱۴].

دمای انتقال شیشه‌ای یا Tg، تغییر خواص جامد به مایع ویسکوالاستیک است [۱۵]. می‌توان با یک نمونه مواد معتبر و یا استاندارد مرجع و گرمایش و سرمایش آن در دو مرحله متوالی منحنی‌های حاصله را برای موضوع تضمین کیفیت به کار برد. همچنین حرارت‌دهی و ذوب مجدد نمونه بعد از سرد کردن پیشنهاد می‌شود زیرا اطلاعات مفیدی ارائه می‌دهد و ذوب اولیه تنها یک شکل بسته از نمونه را ارائه می‌کند که بیشتر برای تبادل حرارتی با مبدل مفید است [۱۶].

روش تاگوچی، عوامل موثر بر اندازه‌گیری را شناسایی و وزن‌سنجی می‌کند. سرعت پویس، نوع ظرف آزمون، نوع و میزان جریان گاز، گرادیان دمایی و زمان لازم برای عبور گرما از دیواره ظرف آزمون نمونه و شناساگر در اختلاف دمایی نمونه مواد مرجع و آزمون موثر هستند. درک بهتر این عوامل اجازه می‌دهد تا شرایط اندازه‌گیری بهینه شوند. دقت روش‌ها به‌طور چشم‌گیری بهبود یابد و اندازه‌گیری‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای قدرتمند شوند.

نکات کاربردی و ویژه مربوط به عملکرد دستگاه DSC و استفاده از آن به‌صورت ذیل جمع‌بندی شد.

تجهیزات کنترل گازهای ورودی آزمون در پشت دستگاه باید به‌صورت دوره‌ای کنترل شود. دبی گازهای مصرفی برای انجام یک آزمون مشخص با شرکت چند نوع گاز مختلف، باید یکسان باشد تا اختلالی در سیگنال ایجاد نشود. استفاده از بالاترین وزن نمونه به معنی انتخاب کمترین اثر حرارتی است؛ همچنین با افزایش نرخ حرارت‌دهی به کار رفته محدوده دمایی نیز برای سنجش ذوب افزایش می‌یابد. دمای اولیه آزمون باید چند درجه پایین‌تر از دمای محیط تعریف شود تا در سیگنال پایداری حاصل شود و به مدت حداقل ۳۰۰ ثانیه ادامه یابد تا طی یک فرآیند هم‌دما دستگاه به پایداری برسد [۱۲].

دمای ایمنی تعریف شده برای دستگاه حداقل ۲۰ درجه بالاتر از محدوده کاری در نظر گرفته شود. در صورت استفاده از ظروف آزمون کوچکتر و با ارتفاع کمتر، زمان پاسخ کمتر بوده و به دقت نتایج کم‌ک شایانی می‌کند به علاوه کف ظرف آزمون مصرفی باید کاملاً صاف و مسطح باشد تا دستگاه نتایج دقیقی ارائه دهد. برای تمیز کردن حسگر و مبدل و همچنین ظروف آزمون، می‌توان آزمون را با ظروف خالی و بدون نمونه انجام داد [۱۳].

نتیجه‌گیری

پی نوشت

۱. کارشناس ارشد مهندسی مکانیک، شرکت صنایع پلاستیک جهاد زمزم مشهد
2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)
3. International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)
4. Differential Thermal Analysis (DTA)
5. S.L. Boersma
6. Boersma DTA
7. Saladin
8. Mike O'Neil
9. Perkin Elmer
10. Heat Flow DSC
11. Heat Flux DSC
12. Specific Heat in Constant Pressure (Cp)
13. Glass Transition Temperature(Tg)
14. Melting Temperature(Tm)
15. Crystallization Temperature(Tc)
16. Oxidation Induction Time(OIT)
17. High Density Poly Ethylene(HDPE)
20. DSC 30 Mettler Toledo
21. Taguchi
22. High Pressure Differential Scanning Calorimeter (HPDSC)
23. Ultra Violet Differential Scanning Calorimeter (UVDSC)
24. Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry (MTDSC)
25. Step Scan
26. Hyper Red Differential Scanning Calorimeter (Hyper DSC) or Fast Differential Scanning Calorimeter (FDSC)
27. Infra-Red Differential Scanning Calorimeter (DSCIR)
28. Mass Spectrometer Differential Scanning Calorimeter (MSDSC)
29. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
30. Raman Spectroscopy Differential Scanning Calorimetry (Raman DSC)

مراجع

- [1] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., Differential Scanning Calorimetry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2nd revised and enlarged ed., 1-8, and 2003.
- [2] Gabbott P., the Principles and Applications of Thermal Analysis, Wiley-Blackwell: London, England, 1st ed., 1-50, 2008.
- [۳] طلوعی شهره، «گرماسنجی روبشی تفاضلی و کاربرد آن در شناسایی پلیمرها»، ژورنال علوم و فناوری پلیمر، شماره ۱۰، صفحه ۲۵۸-۲۷۱، ۱۳۷۵.
- [4] Frequently Asked Questions, Differential Scanning Calorimetry (DSC), a Beginner's Guide, PerkinElmer, Inc., 2014.
- [5] Thermal Analysis, Technical Note, Guide to Selection of Differential Scanning Calorimetry (DSC) Sample Pans, PerkinElmer, Inc., 2014.
- [6] Application Sheet, DSC Accessories, Special Crucibles for OIT Tests, Influence of the Crucible on the Oxidative-Induction Time (OIT), NETZSCH-Gerätebau GmbH, 2013.
- [7] Thermal Analysis Application, METTLER TOLEDO Thermal Analysis User Com 14, Optimization of DSC measurement Conditions, Mettler-Toledo AG, Analytical CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland, 2010.
- [8] Roy R., A Primer on the Taguchi Method, Society of Manufacturing Engineers: Michigan, USA, 2nd ed., 1-247, 2010.
- [9] Ross P. J., Taguchi Techniques for Quality Engineering. Loss Function, Orthogonal Experiment, Parameters and Tolerance Design, McGraw-Hill, USA, 2nd ed., 1-329, 2005.
- [10] Thermal Analysis in Practice "Tips and Hints", Introductory Handbook, Volume 2, Mettler-Toledo GmbH, Analytical Sonnenbergstrasse 74 CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland, 2016.
- [11] Commenga H.K. et al, "The temperature Calibration of scanning calorimeters.Part2: Calibration substances", Thermochemica acta Journal, 219, 333-342, 1993.
- [12] DSC131, Commissioning Utilizations, A/DSC131-1A, SETARAM, 7, rue de l'Oratoire F-69300 CALUIRE, France, 2006.
- [13] DSC 131 EVO, Putting into Service, Applications, F/DSC131EVO-1A, SETARAM, 7, rue de l'Oratoire F-69300 CALUIRE, France, 2015.
- [14] Standard Terminology Relating to Performance Validation in Thermal Analysis, ASTM Standard, E 2161, 2008.
- [15] Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology, ASTM Standard, E 473, 2008.
- [16] SETSOFT2000, User's Manual, SETARAM, Ver1.3, 2004.