

گرماسنجی روبشی تفاضلی و کاربرد آن در شناسایی پلیمرها

Differential Scanning Calorimetry and its Applications
in the Identification of Polymers.

مهندس شهره طلوعی

مقدمه

تجزیه گرمایی شامل مجموعه‌ای از روشهاست که در آن خواص فیزیکی نمونه به عنوان تابعی از دما به طور پیوسته اندازه‌گیری می‌شود و این در حالی است که نمونه در معرض تغییر دمای کنترل شده‌ای قرار می‌گیرد [1].

گرچه در دهه‌های اخیر، روشهای تجزیه گرمایی پیشرفته‌ای زیادی کرده است، لکن ریشه تاریخی آن به زمانهای دورتر برمی‌گردد. کاربرد این روش در صنایع هوایی و دارویی بسیار متنوع است و همچنین می‌تواند در بررسی انواع مختلف مواد آلی، غیرآلی، پلاستیکی، فلزی، سرامیکی و شیشه‌ای کارایی لازم را داشته باشد.

چگونگی تأثیر گرما بر مواد، همواره مورد توجه بشر بوده است. تاریخ توسعه وسایل اندازه‌گیری دما مانند زوج گرمایی، گرماسنج مقاومتی و تفسنج نوری به قرن هیجده میلادی برمی‌گردد. اولین بار در سال ۱۸۸۹، توسط یک متالورژیست انگلیسی، روش اندازه‌گیری تفاضلی دما پیشنهاد گردید، در این روش دمای نمونه با یک ماده مرجع خنثی مقایسه

واژه‌های کلیدی:

تجزیه گرمایی، گرماسنجی، جذب گرما، شار گرمایی، آنتالپی

یکی از بهترین و مناسبترین روشها برای بررسی رفتار گرمایی مواد، استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) است. در این روش نمونه در معرض تغییر دمای کنترل شده‌ای قرار می‌گیرد و چگونگی تغییر خواص فیزیکی آن به عنوان تابعی از دما به طور پیوسته اندازه‌گیری می‌شود. در این مقاله ابتدا به شرح مختصری از طرح کلی دستگاه DSC پرداخته سپس مطالبی در زمینه اصول کار سیستمهای گرمایی ارائه خواهد شد. همچنین چگونگی تهیه نمونه مناسب از مواد پلیمری برای بررسی توسط دستگاه DSC و تفسیر پیک حاصل از آن مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

روشهای DSC در مطالعه و بررسی سیستمهای پلیمری کاربردهای بسیار متنوعی دارد. برای مثال در اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای، نقطه ذوب، دمای تجزیه، گرمای انحلال، انرژی فعالسازی و انرژیهای انتقال حالت جامد روش مناسبی است. DSC برای اندازه‌گیری گرمای ویژه، ضریب رسانندگی گرمایی، میزان خلوص نمونه‌های جامد و تعیین درجه بلورینگی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد و علاوه بر آن می‌تواند اطلاعاتی در زمینه سینتیک واکنشها فراهم آورد.

Key Words:

Thermal analysis, Calorimetry, Heat absorption, Heat flux, Enthalpy

می‌شد (در محدوده دمایی مورد آزمایش هیچ‌گونه پدیده حرارتی درون ماده مرجع اتفاق نمی‌افتد).

در سال ۱۹۰۴ ثبات حساس به نور توسط سالادین (Saladin) توسعه یافت که توسط آن می‌شد دمای $T_s - T_r$ را در مقابل T ثبت کند که T_s ، T_r و T_0 به ترتیب دمای ماده مرجع، دمای نمونه و دمای نمونه در هر لحظه می‌باشند.

در دهه ۱۹۶۰ گرماسنجی روبشی تفاضلی توسط واتسون (Watson) و همکارانش تکامل یافت. به نظر می‌رسد که نیاز واضحی متخصصین شیمی پلیمر در این زمینه باعث توسعه روشهای گرمایی و به‌وجود آمدن دستگاههای جدید شده است.

روشهای پنج‌گانه گرمایی عبارتند از:

— دماسنجی (Thermometry)

— دیلاتومتری (Dilatometry)

— انواع مختلف تجزیه ترمومکانیکی

— گرماسنجی مانند تجزیه گرمایی تفاضلی (Differential Thermal

Analysis, DTA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (Differential

Scanning Calorimetry, DSC)

— تجزیه گرما وزن سنجی (Thermal Gravimetry Analysis, TGA)

از میان این روشها مورد ۴ و ۵ توسعه و گسترش کاربردی زیادی

پیدا کرده‌اند.

بسیاری از مقالات کلاسیک در زمینه TGA، DTA و DSC در

رساله‌های توسط کالینزو و ندلانت (Collins, Wendlandt) در سال ۱۹۷۶

جمع‌آوری شده است.

وقتی که یک ماده تحت تأثیر تغییر حالت فیزیکی مساند ذوب،

انتقال از یک شکل بلوری به شکل دیگر آن قرار می‌گیرد یا هنگامی که

وارد یک واکنش شیمیایی می‌شود گرما را جذب یا آزاد می‌کند. با افزایش

دما، شروع بسیاری از فرایندهای پیش‌گفته به آسانی امکان‌پذیر می‌گردد.

برای تعیین آنتالی چنین فرایندهایی، گرماسنجهای روبشی

تفاضلی جدیدی طراحی شده‌اند که اساس کار آنها اندازه‌گیری میزان

جریان گرمایی لازم است تا بتوان همواره دمای ماده نمونه و مرجع را

یکسان نگهداشت ($\Delta T = 0$). در این روشها دما با سرعت از پیش تعیین

شده‌ای تغییر می‌کند و گستره گرمایی معینی را می‌پیماید.

همچنین این دستگاهها می‌توانند برای اندازه‌گیری ظرفیت

گرمایی، ضریب رسانندگی گرمایی و خلوص نمونه‌های جامد مورد استفاده

قرار گیرد و علاوه بر آن اطلاعاتی را نیز در زمینه سینتیک واکنشها فراهم

آورند [2, 3].

اساس کار سیستمهای گرمایی تفاضلی

از آنجا که اشتباهایی در استفاده از اصطلاحهای DTA و DSC

پیش می‌آید، آیوپاک از نقطه نظر نامگذاری، تعریفی برای آنها ارائه کرده

است [4]. در این مقاله به شرح مختصر اصول سیستمهای گرمایی تفاضلی، به ویژه نظریه گرماسنجی روبشی تفاضلی می‌پردازیم.

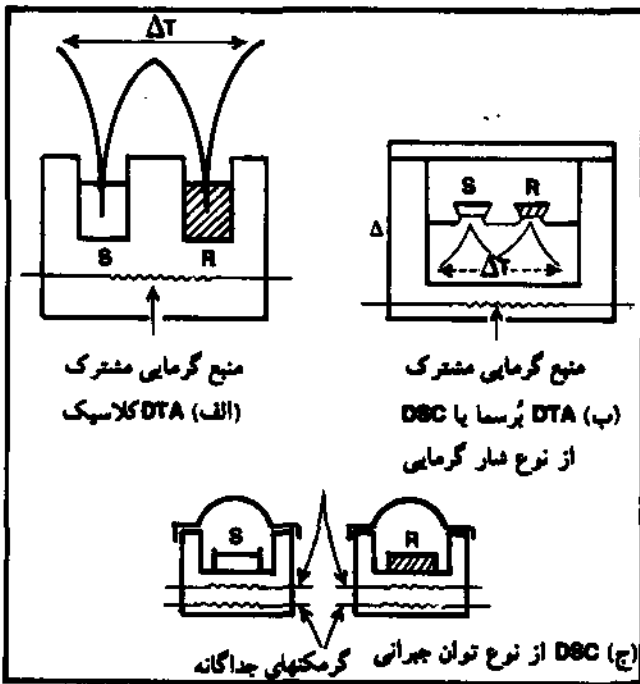
هدف از سیستمهای گرمایی تفاضلی ثبت تغییرات آنتالی است که به ماده مرجع و نمونه گرماده می‌شود. این سیستمها به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارت‌اند از:

الف — DTA کلاسیک

ب — DSC از نوع شار گرمایی یا DTA بُرسما (Boersma)

ج — DSC از نوع توان جبرانی (Power Compensation DSC)

طرحی از این سیستمها در شکل ۱ ارائه شده است [2].



شکل ۱ — طرحی از سه نوع مختلف سیستمهای آنالیز گرمایی [2]

اینک به شرح مختصری درباره‌ی طرح کلی دستگاه DSC می‌پردازیم.

این دستگاه شامل ۴ بخش است:

الف — مدل اصلی DSC

ب — برنامه‌ریز حرارتی

ج — تقویت‌کننده جریان مستقیم (DC)

د — ثبات

توضیح کاملی از بخشهای نامبرده در زیر ارائه می‌گردد.

الف — مدل اصلی DSC

نمونه درون بوتله آلومینیومی یا پلاتینی قرار می‌گیرد و دمای آن

به‌طور پیوسته با دمای ماده مرجع خنثی مقایسه می‌گردد. اختلاف دما توسط

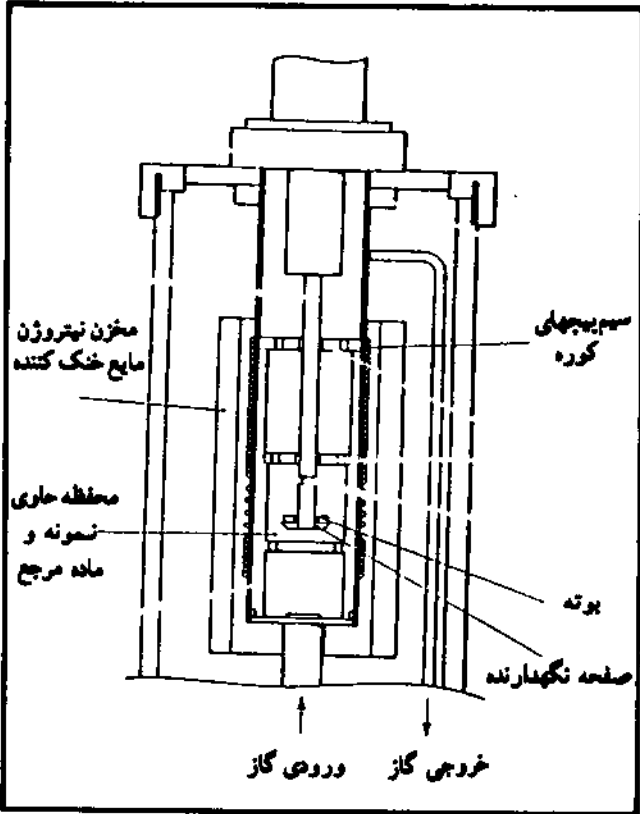
زوج گرمایی که در زیر صفحه نگهدارنده نمونه تعبیه شده است

اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۲).

می‌سازد. با استفاده از گازهای خنثی می‌توان محیط نمونه را از وجود گازهای احتمالی یا مواد فرار عاری کرد. در شکل ۴ محل ورود و خروج گاز خنثی نشان داده شده است.

ب - برنامه‌ریز حرارتی

برنامه‌ریز حرارتی، ریز داده پردازشی است که برای کنترل دقیق دما طراحی شده است و در وضعیتی می‌تواند برنامه‌ریزی شود که تغییرات خطی دما را با زمان ایجاد کند و نمونه را در یک محدوده حرارتی قرار دهد. سرعت گرم کردن و سرد کردن معمولاً به $^{\circ}C/min$ بیان می‌شود و وقتی



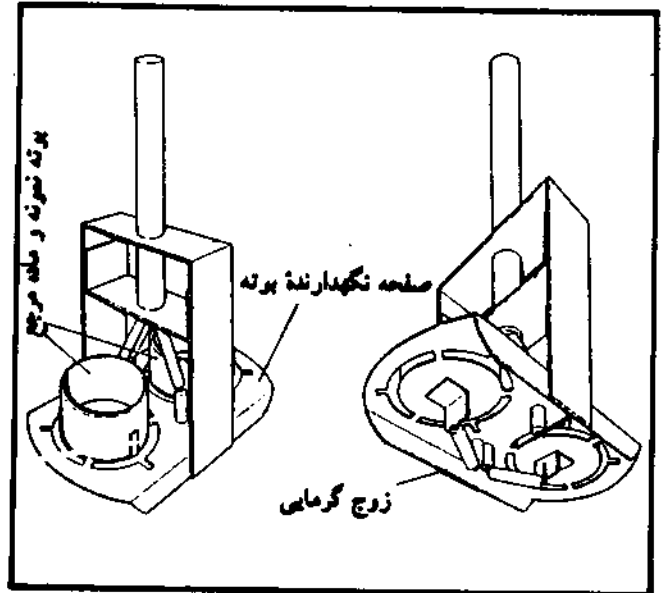
شکل ۴ - برقی طولی کوره مدل STA-625 [5]

نمونه در حالت هم‌دما بررسی می‌گردد، دمای مورد نظر و زمان آزمایش قابل برنامه‌ریزی است. معمولاً برنامه‌ریز حرارتی همراه با یک سیستم کسب اطلاعات و به یک مدار میانجی متصل است.

ج - تقویت کننده DC

تقویت کننده DC علامت اختلاف دما، ΔT ، را از طریق اتصال بین زوج گرمایی و صفحات نمونه و ماده مرجع دریافت و سپس آن را تقویت می‌کند.

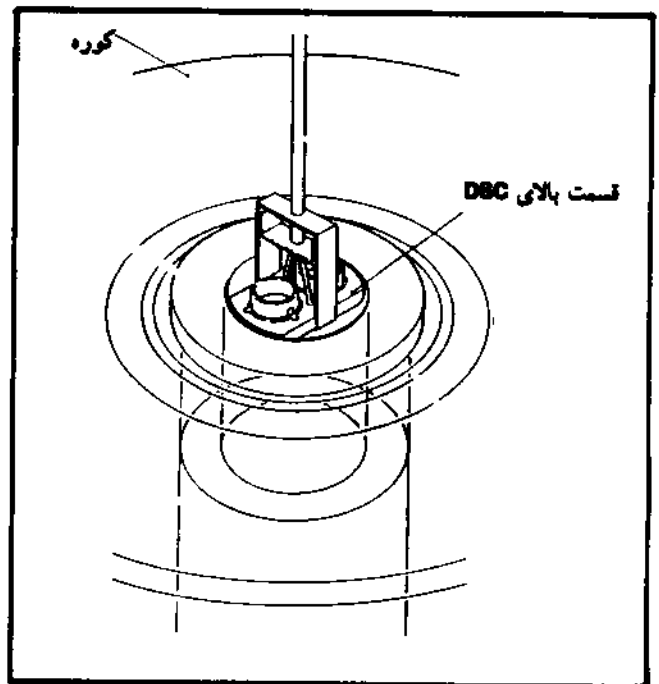
اگر اطلاعات $DTA(\Delta T)$ مد نظر باشد خروجی مستقیماً به بیانی از نوع پتانسیل سنجی یا به سیستم کسب اطلاعات منتقل می‌شود. در مورد



شکل ۲ - قسمت بالایی DSC مدل STA-625 [5] (Stanton - Redcroft Thermal Analyser)

با توجه به نوع طراحی دستگاه، مجموعه نمونه و ماده مرجع درون یک کوره قرار می‌گیرند یا توسط دو گرم‌کن جداگانه گرم می‌شوند (شکل ۳).

بدنه کوره معمولاً توسط نیتروژن مایع تا دمای زیر محیط خنک می‌شود و بررسی رفتار حرارتی نمونه‌ها را در دمای پایین امکان‌پذیر



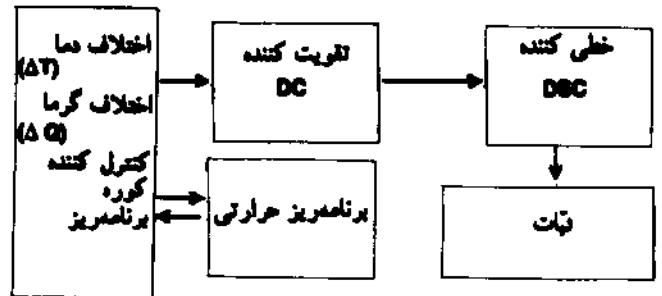
شکل ۳ - نحوه قرار گرفتن قسمت بالایی DSC درون کوره مدل STA-625 [5]

اطلاعات DSC، خروجی مستقیماً به خطی کننده DSC وارد می‌شود و پس از تقویت خارج می‌گردد. اطلاعات خروجی معادل باشدت آزادماسازی یا جذب گرما می‌باشد و بیان کننده تغییرات آنتالپی نسبت به زمان است (dH/dt).

نتایج به ثبات پتانسیل سنجی یا سیستم کسب اطلاعات انتقال می‌یابد. در مواردی که دستگاه DSC حاوی دو گرمکن جداگانه باشد، خروجی دستگاه اختلاف توان ورودی به نمونه و مرجع به شرطی خواهد بود که $\Delta T = 0$ باشد.

د - ثبات

اطلاعات خروجی از دستگاه توسط ثبات یا با استفاده از سیستم کسب اطلاعات جمع‌آوری می‌گردد. این سیستم حاوی یک مدار میانجی و صفحه نشان دهنده و ترسیم کننده است. پس از آشنایی با قسمت‌های مختلف دستگاه DSC، می‌توان طرح کلی دستگاه را بصورت زیر نشان داد [5].



DTA کلاسیک و برسا (DSC نوع شار گرمایی)

در DTA کلاسیک و برسا، نمونه و مرجع توسط منبع گرمایی واحدی گرم می‌شوند (شکل ۱). دما توسط عنصرهای حساس جایگذاری شده درون ماده مرجع و نمونه اندازه‌گیری می‌شود (کلاسیک) یا عنصر حساس به‌طور مستقیم در اتصال با بوت‌ها حاوی مواد است (برسا). با استفاده از یک ثبات معمولاً اختلاف دمای بین نمونه و ماده مرجع ($\Delta T = T_s - T_r$) در مقابل زمان رسم می‌گردد. میزان ΔT در زمان معین متناسب است با الف) تغییرات آنتالپی ب) ظرفیت گرمایی ج) مقاومت گرمایی در مقابل جریان گرما (R).

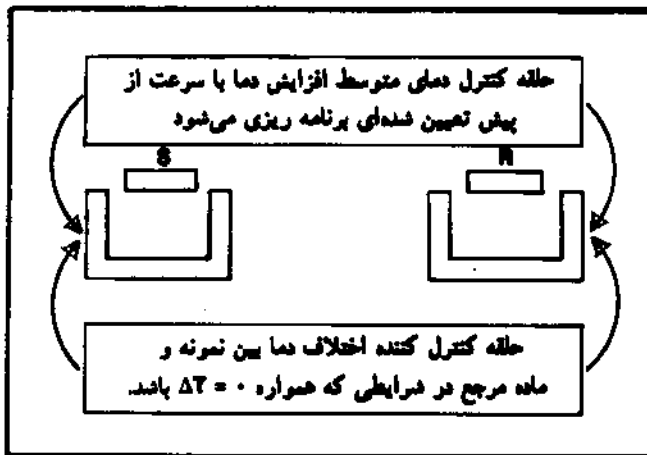
در نتیجه در DSC از نوع شار گرمایی، ΔT به تغییرات آنتالپی مربوط می‌گردد و اطلاعات گرماسنجی حاصل می‌شود.

لازمه حساسیت بالای دستگاه، پایین بودن مقدار R است. متأسفانه مقدار R بستگی به ماهیت نمونه، روش جایگذاری نمونه در بوت‌ها و میزان اتصال گرمایی بین بوت‌ها و نگهدارنده دارد. بنابراین R با دما تغییر می‌کند. در روش برسا با جایگذاری عنصر حساس گرمایی بر روی بوت‌ها سعی شده است که تأثیر متغیرها بر مقاومت گرمایی ایجاد شده به حداقل

ممکن برسد. در نتیجه وابستگی علامت خروجی به خواص گرمایی نمونه کمتر می‌شود اما در این صورت سیستم کندتر پاسخ می‌دهد [2].

DSC از نوع توان جبرانی

اساس کار DSC از نوع توان جبرانی بر این است که نمونه و ماده مرجع به‌طور جداگانه گرم می‌شوند (شکل ۱). سیستم به دو حلقه کنترل جداگانه تقسیم می‌شود که به‌طور شمایسی در شکل ۵ نشان داده شده است. یکی از حلقه‌ها دمای متوسط T_p را کنترل می‌کند. T_p دمایی است که توسط برنامه‌ریز گرمایی و طبق برنامه از پیش تعیین شده‌ای به مجموعه داده می‌شود. حلقه دومی اختلاف دمای بین نمونه و مرجع را کنترل می‌کند (به دلیل وقوع واکنش گرماگیر یا گرماده در نمونه) و توان ورودی را به گونه‌ای تنظیم می‌کند که این اختلاف از بین برود (همواره $\Delta T = 0$ است). در نتیجه با تنظیم خودکار توان گرم کننده، دمای نگهدارنده نمونه و مرجع به‌طور پیوسته یکسان خواهد بود. علامت خروجی متناسب با اختلاف بین میزان توان ورودی به نمونه و مرجع، $\frac{dH}{dt}$ (تغییرات جزئی آنتالپی نسبت به زمان)، است.



شکل ۵ - طرحی از حلقه‌های کنترل DSC [2]

شکل ۶ گرمانگاشت گرمایی تفاضلی dH/dt را در مقابل دمای T (با زمان t) نشان می‌دهد.

در روش گرماسنجی روبشی تفاضلی سعی بر این است که جرم نمونه و مرجع در یک حداقل نگهداشته شود تا در حد امکان مقاومت گرمایی کاهش یابد. پاسخ سیستم بستگی به مقاومت گرمایی R، بین نگهدارنده‌ها و محیط دارد و تغییر نمونه اثری بر مقاومت R نخواهد داشت (شکل ۷).

همچنین در نمونه‌هایی با وزن کم که در تماس نزدیک با بوت‌ها حاوی نمونه می‌باشند و در سرعت روبش متوسط، مقاومت گرمایی نمونه و بوت‌ها، R، در مقایسه با مقاومت گرمایی بوت‌ها و نگهدارنده، R_0 ، بسیار ناچیز است. در گرماسنجی روبشی تفاضلی، تأثیر مقدار R_0 بر $\frac{dH}{dt}$ مورد

سپس برسد.

برای پر کردن بوتنه با نمونه‌های مایع از سرنگ تزریق استفاده می‌شود. در نمونه‌برداری لازم است به توصیه‌های زیر توجه گردد. الف - نمونه باید به مقدار کم و در حدود ۵۰-۲۰ mg انتخاب شود و بهتر است با مقدار کمی از ماده رقیق کننده رقیق شود. غالباً ماده رقیق کننده از نوع ماده مرجع انتخاب می‌گردد.

ب - با به حداقل رساندن نمونه و افزایش بازدهی انتقال گرما از نمونه به زوج گرمایی می‌توان به حداکثر حساسیت و قدرت تفکیک رسید. ج - کوچک بودن اندازه ذرات باعث افزایش مساحت سطح می‌شود و در نتیجه پیکهای انتقال را به دماهای پایین جابه‌جا می‌کند. جرم مخصوص نمونه بر میزان رسانندگی گرمایی اثر دارد و هر چه مقدار آن بیشتر باشد. میزان رسانندگی گرمایی زیادتر می‌شود. وقتی نمونه در محیط گازی بررسی می‌شود یا هنگامی که محصولات گازی تشکیل می‌گردند، میزان فشردگی نمونه عامل بسیار مهمی است.

د - ماده مرجع به گونه‌ای انتخاب شود تا اختلاف دما بین نمونه و ماده مرجع به حداقل ممکن برسد [5,6].

کاربرد روشهای DSC در مطالعات و پژوهشهای پلیمری

عموماً کاربرد روش DSC را می‌توان در اندازه‌گیری پارامترهای زیر خلاصه کرد:

- دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)

- نقطه ذوب (T_m)

- دمای تجزیه (T_d)

روش DSC در اندازه‌گیری مستقیم انرژی جذب شده و آزاد شده نیز به کار می‌رود:

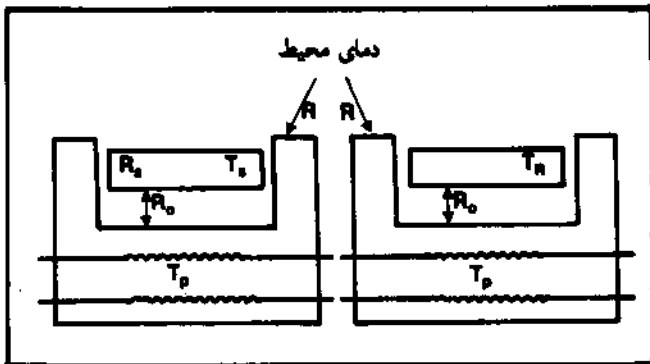
- گرمای ذوب

- گرمای تبخیر

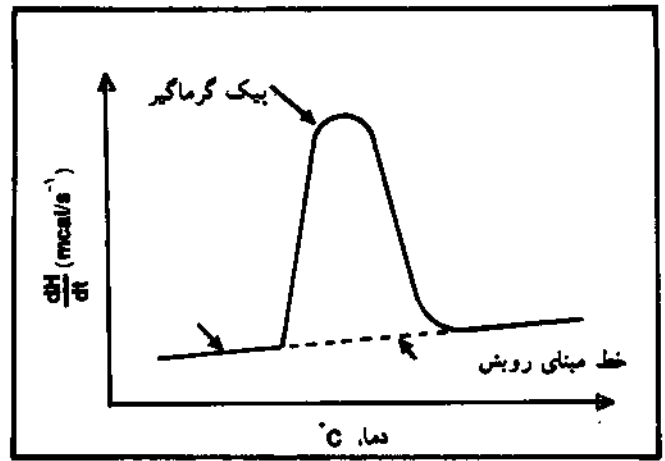
- گرمای بلورینگی

- گرمای واکنش (شامل پلیمر شدن، اکسایش و احتراق)

- گرمای تجزیه (هیدروژن زدایی)



شکل ۷ - مقاومت گرمایی در سیستمهای DSC [2]



شکل ۶ - نمونه‌ای از گرما نگاشت DSC [2]

بررسی قرار گرفته و نشان داده شده است که در پیک ذوب یک ماده خالص (شکل A)، شیب انحنای قبل از نقطه اوج توسط رابطه (dT_p/dt) بدست می‌آید. در این رابطه dT_p/dt سرعت رویش برنامریزی شده است. گرچه تغییر R_0 بر شکل پیک اثر می‌گذارد، لکن سطح زیر پیک بدون تغییر باقی می‌ماند. زمانی که R_0 صفر باشد پیک کاملاً تیز است، در نتیجه در طراحی سیستمهای پیش گفته به حداقل رساندن میزان R_0 به منظور بالا بردن دقت و حساسیت دستگاه اهمیت زیادی دارد [2].

روش نمونه گذاری

بسته به شرایط دمایی و جنس نمونه‌ها، نوع و جنس بوتنه‌های مورد استفاده فرق می‌کند. در دمای زیر 500°C ، جنس بوتنه به کسار رفته آلومینیومی است. در مورد نمونه‌های فرار بهتر است از بوتنه‌های دارای درپوش استفاده شود. در دمای بالای 500°C یا در نمونه‌هایی که امکان واکنش شیمیایی با بوتنه‌های آلومینیومی را داشته باشند از ظروف پلاتینی استفاده می‌شود. محیطی که مجموعه نگهدارنده‌های نمونه و مرجع در آن جای دارند می‌تواند توسط گاز خنثی از هوا و مواد فرار عاری شود. دستگاه DSC می‌تواند نمونه‌ها را در حالت مایع و جامد شناسایی کند.

نمونه‌های جامد معمولاً به شکل پودر، بلور، دانه یا فیلمهای پلیمری می‌باشند. در نمونه‌های فیلمی، نمونه را می‌توان با بریدن قسمت‌هایی از فیلم مربوط تهیه کرد. پلیمرهای جامد توسط چاقو یا تیغه برش به اجزای کوچکی تقسیم و درون بوتنه به گونه‌ای جایگذاری می‌شوند تا کاملاً سطح آن را بپوشانند. اگر در حین گرمایش نمونه، محصولات فراری تشکیل شوند، باید سوراخی را روی درپوش بوتنه برای خروج آنها ایجاد کرد. در مورد نمونه‌های الیاف، از آنجا که این مواد غالباً برای ایجاد جرم مخصوص مطلوب به راحتی کنار یکدیگر قرار نمی‌گیرند، لازم است قبل از انتقال به بوتنه آنها را بین ورقه‌های فلزی تحت فشار قرار داد و

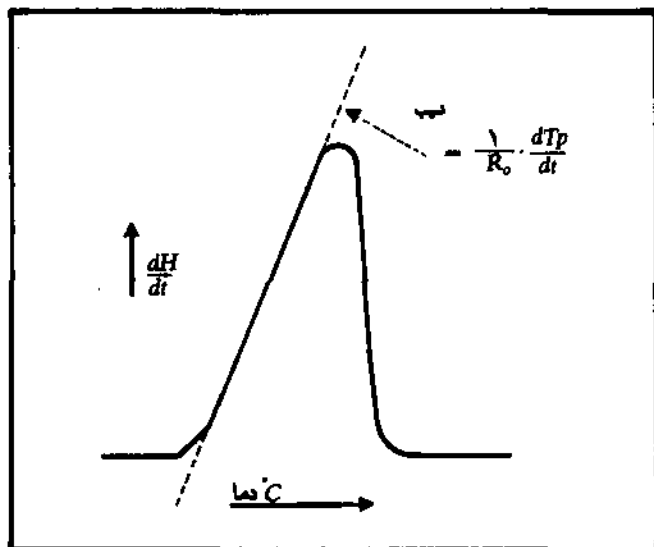
تفسیر منحنیهای DSC

مشکل عمده در بسیاری از آزمایشهای تجزیه گرمایی، انطباق نتایج ثبت شده با پدیده‌های گرمایی است که درون نمونه اتفاق می‌افتد. در بسیاری از موارد، آزمایش TGA تکمیل کننده نتایج منحنی DSC خواهد بود. در صورتی که آزمایش همزمان و ارتباط دادن مستقیم نتایج DSC و TGA امکان پذیر نباشد، انجام هر یک از آزمایشها در شرایط یکسان (اندازه نمونه، سرعت آزمایش و محیط آزمایش) ضروری خواهد بود.

روش مفید دیگر برای تطبیق پیکهای گرماگیر و گرماده با پدیده‌های گرمایی انجام شده، سرد کردن یا گرم کردن مجدد نمونه است که مشخص کننده برگشت پذیری پدیده مزبور خواهد بود. به عنوان مثال معمولاً پدیده‌های گرما ده برگشت ناپذیرند در صورتی که پدیده‌های گرماگیر مثل ذوب برگشت پذیرند.

روشهای کلی تفسیر آزمایشهای DSC به طور خلاصه در جدول ۱ آمده است. برای تکمیل نتایج به سایر روشها دستگامی نیز اشاره شده است.

منحنی DSC یک نمونه پلیمری در شکل ۹ نشان داده شده است. اغلب پلیمرها، با سرد کردن ناگهانی (quenching) از حالت مذاب به دماهای پایینتر شکل می‌گیرند و به حالت شیشه‌ای در می‌آیند. انتقال از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیک مانند (دمای انتقال شیشه‌ای) مثالی از انتقال فزاد درجه دوم (second order phase transition) است. بنابراین انتقالها با تغییر در ظرفیت گرمایی همراه است و هیچ گونه تسفیری در



شکل ۸ - گرمانگاشت ذوب ایندیم با خلوص ۹۹/۹۹٪ [2]

- گرمای انحلال
- گرمای جذب (واجذبی)
- گرمای ویژه
- انرژی فعالسازی
- آنترپی انتقال*
- انرژیهای انتقال حالت جامد*** [3]

جدول ۱ - تفسیر آزمایشهای DSC [6]

نابوستگی	پیک		خصوصیت منحنی	
	گرما ده	گرماگیر	جهت	
خیر	بله	خیر	بله	برگشت پذیر
-	-	معمولی	خیر	بهنای پیک
-	خیر	بله	خیر	افت وزنی (TG)
-	خیر	خیر	خیر	گاز خارج شده (EGD/EGA)***
انتقال شیشه‌ای نقص الکترونی	تجزیه (اکسایش)	تهدر پلیمر بعضی از انتقالهای جامد	هیدروژن زدایی تجزیه	تفسیر احتمالی
کنترل بهات	TMA**** DMA****	XRD	XRD**** طیف سنجی	آزمونهای تکمیل کننده

* رهایی گاز خارج شده (Evolved Gas Detection)

** تجزیه گاز خارج شده (Evolved Gas Analysis)

*** تفرق سنج اشعه ایکس (X-ray Diffractometer)

**** تجزیه گرمایی - مکانیکی (Thermomechanical Analysis)

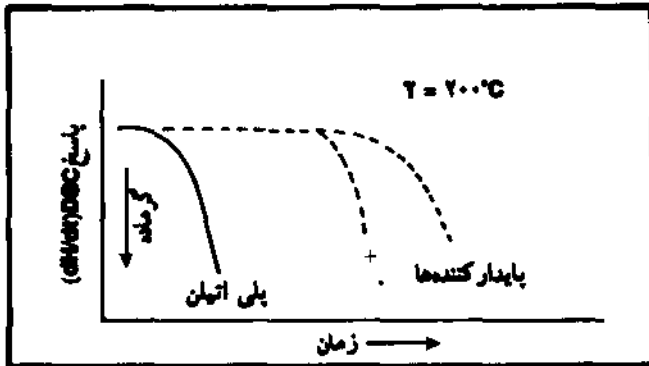
***** تجزیه دینامیکی - مکانیکی (Dynamic Mechanical Analysis)

* entropies of transition

** solid - state transition energies

از دست دادن مواد فرار است. در دمای بالا و در حدود 230°C رزین به صورت گرماگیری تجزیه می‌شود و کاهش وزن ۲۹٪ مربوط به گرم نمودن نمونه تا دمای 600°C است [5].

تخریب یا اکسایش پلیمرها ممکن است با استفاده از DSC و در شرایط هم‌دمای مورد مطالعه قرار گیرد. شکل ۱۱ اثر پایدارکننده‌ها را روی اکسایش پلی اتیلن در دمای 200°C نشان می‌دهد.

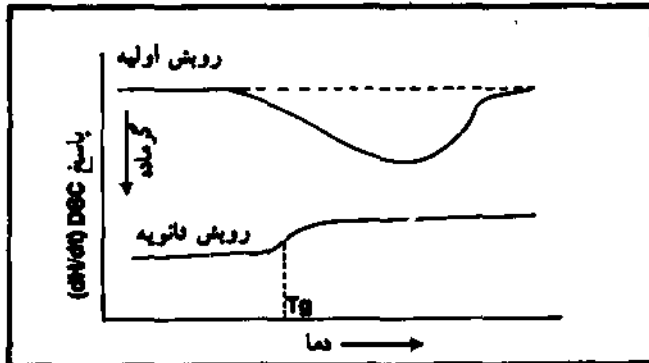


شکل ۱۱ - تأثیر پایدارکننده‌ها بر اکسایش پلی اتیلن، با استفاده از DSC در شرایط هم‌دمای [5]

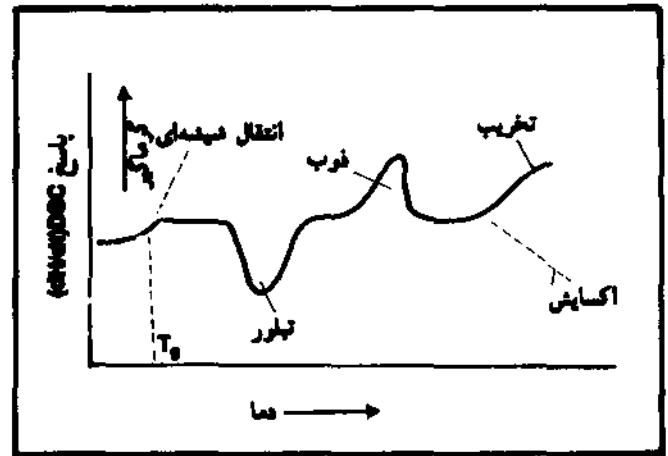
مثالی از کاربرد DSC در بررسی تکمیل پخت رزین اپوکسی در شکل ۱۲ آمده است. دومین روبش هیچ‌گونه ناحیه گرمادهی را نشان نمی‌دهد و نشانگر دمای انتقال شیشه‌ای رزین پخت شده است [6].

تعیین خط مبنا و جنبه‌های کیفی منحنی DSC

در منحنی DSC، تعیین خط مبنا به آسانی امکان‌پذیر نیست. جابه‌جایی اولیه خط مبنا از محور صفر ناشی از نامتناسب بودن خواص گرمایی نمونه و ماده مرجع و همچنین عدم تسقارن در ساختمان نگهدارنده‌های مرجع و نمونه است. در این شرایط معمولاً خط مبنا ی شیب‌داری ایجاد می‌شود. بعد از انجام یک پدیده گرمایی، مثل ذوب، تبلور و غیره، اگر خواص گرمایی نمونه در دمای بالا متفاوت از خواص آن در دمای پایین باشد در آن صورت پاسخ DSC، مقدار گرمای تفاضلی، بر خط



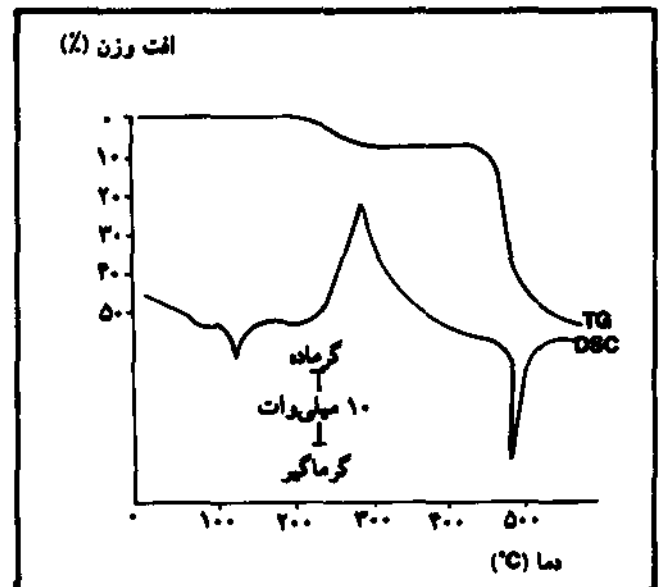
شکل ۱۲ - پخت رزین اپوکسی [6]



شکل ۹ - منحنی DSC یک نمونه پلیمری [8]

انتالی آنها مشاهده نمی‌شود. در نتیجه در منحنی DSC، انتقال به صورت یک ناپیوستگی در خط مبنا (baseline) مشاهده می‌شود. زمانی که دما به آرامی افزایش می‌یابد در ناحیه قبل از ذوب ممکن است پلیمر دوباره تبلور شود و بیک گرمادهی را نشان دهد. در دماهای بالاتر با توجه به محیط اطراف پلیمر، نمونه اکسید یا تخریب می‌گردد [6].

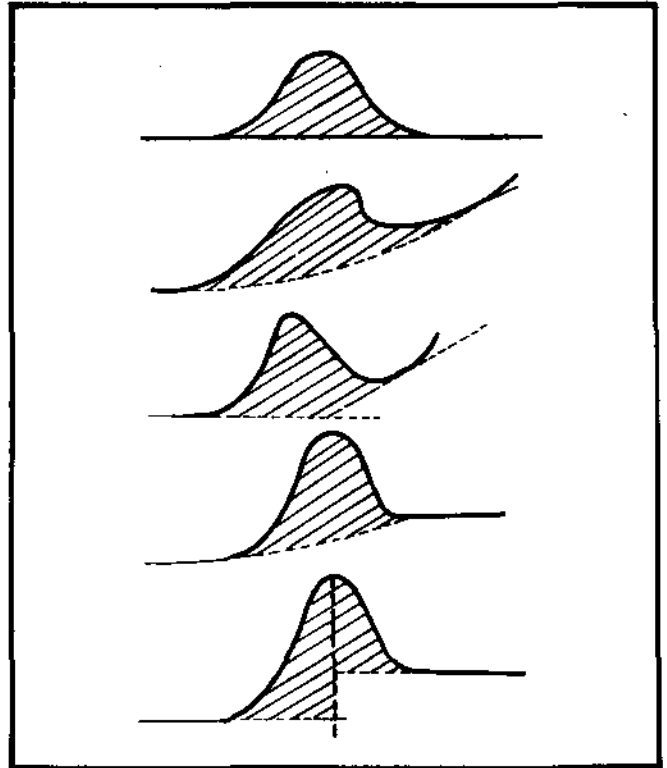
شکل ۱۰ نتایج آزمایش رزین پلی اِپسید پخت نشده را نشان می‌دهد. نمونه رزین به وزن ۱۰ میلی‌گرم و سرعت گرمایش $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ است. نمونه درون یک بوته آلومینیومی و در محیط نیتروژن با سرعت عبور گاز حدود $50\text{ ml}/\text{min}$ قرار دارد و تا دمای 600°C گرم شده است. منحنی DSC دمای انتقال 55°C را نشان می‌دهد و منحنی در دمای 121°C بیک کوچک ذوب را دنبال می‌کند. بیک گرماده پخت در دمای 283°C ظاهر شده است و در منحنی TG افت وزنی ۷٪ مشاهده می‌شود که به دلیل



شکل ۱۰ - منحنی TG-DSC رزین پلی اِپسید پخت نشده [7]

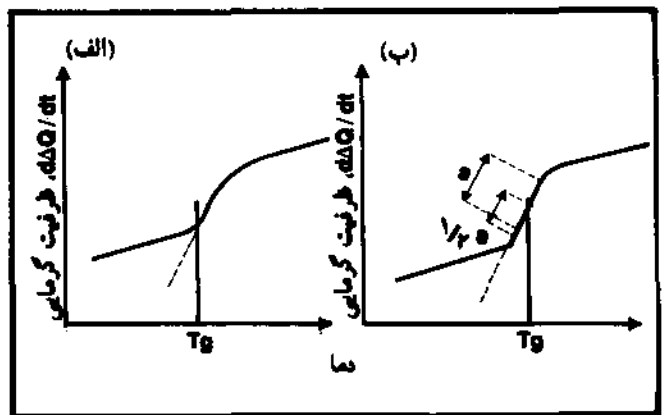
مبنای اولیه منطبق نخواهد شد. روشهای بسیاری در ارتباط با ترسیم خط مبنا پیشنهاد شده است (شکل ۱۳).

زمانی که شکل کلی منحنی مشخص باشد یا به عبارت دیگر، تفاوت میان پیک و ناپیوستگی قابل تشخیص باشد، می توان خط مبنا را به آسانی تعیین کرد. برای روشن شدن جهت گرمایی یا گرمادهی پیک، آن را با پیک ذوب ماده استاندارد مقایسه می کنند.



شکل ۱۳ - ساده ترین روشهای برون یابی خط مبنا [8]

تغییر شدید در شیب یا موقعیت خط مبنا دلالت بر انتقال درجه دوم دارد. در دمای انتقال شیشه ای پلیمرها، تغییرات آنتالپی برابر با صفر است و فقط ظرفیت گرمایی تغییر می کند. در روش مورد استفاده در تعیین T_g به ترتیب زیر است (شکل ۱۴).



شکل ۱۴ - تعیین T_g به روش (الف) و (ب) [1]

الف - T_g از محل تقاطع امتداد خط مبنا و امتداد انحراف منحنی به دست می آید.

ب - T_g از نقطه عطف انحراف منحنی حاصل می شود. بعد از تعیین خط مبنا مناسب، سطح گرمایی و یا گرماده توسط روشهای زیر تعیین می گردد:

- ۱ - شمارش مربها
 - ۲ - توزین بریده سطح زیر منحنی و مقایسه آن با وزن واحد سطح
 - ۳ - پلانیمتری (planimetry)
 - ۴ - رقمی کردن و انتگرالگیری عددی
 - ۵ - انتگرالگیری الکترونیک یا مکانیکی
- سپس در پدیده های گرمایی رویداده، سطح اندازه گیری شده، A ، متناسب با تغییرات آنتالپی، ΔH ، فرض می شود.

$$\Delta H = A \times K/m$$

m جرم نمونه و K ضریب درجه بندی می باشد که بستگی به شکل هندسی و میزان رسانندگی گرمایی سیستم نمونه و مرجع دارد. این ضریب توسط ارتباط میان تغییرات آنتالپی ماده استاندارد و سطح زیر منحنی پیک اندازه گیری شده، تعیین می گردد. معمولاً جهت درجه بندی از ذوب ماده خالصی مانند ایندیم استفاده می شود. در مورد DSC از نوع شار گرمایی، ضریب K بستگی زیادی به دما دارد و بنابراین درجه بندی باید در محدوده کامل دمایی دستگاه انجام گیرد. مزیت عمده DSC از نوع توان جبرانی در مستقل بودن ثابت K از دما می باشد و درجه بندی به مراتب آسانتر است.

در جدولهای ۲ و ۳ به ترتیب دمای انتقال و آنتالپی مواد استاندارد ارائه شده است. خواص گرمایی استانداردها در دماهای انتقال آنها باید تا حد امکان به نمونه مورد آزمایش نزدیک باشند [1, 6]

جدول ۲ - مواد استاندارد ارائه شده جهت درجه بندی [8]

ماده	دمای انتقال (°C)	ماده	دمای انتقال (°C)
KNO_3	۱۲۷۷	K_2SO_4	۵۸۲
$KClO_4$	۲۹۹/۵	K_2CrO_4	۶۶۵
Ag_2SO_4	۴۱۲	$BaCO_3$	۸۱۰
BiO_3 (کوارتز)	۵۷۳	$SrCO_3$	۹۲۵

جدول ۳ - درجه بندی آنتالپی (و دما) [8]

ماده	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب (°K)	آنتالپی ذوب (cal/g)	آنتالپی ذوب (J/g)
ایندیم	۱۵۶/۲	۴۲۹/۶	۶/۸۰	۲۸/۵
قلع	۲۳۱/۹	۵۰۵/۱	۱۲/۴۰ ± ۰/۰۱	۶۰/۲۵ ± ۰/۰۲
سرب	۳۲۷/۲	۶۰۰/۶	۵/۲۵ ± ۰/۰۱	۲۲/۸۰ ± ۰/۰۲
روی	۲۱۹/۵	۴۹۲/۷	۲/۵۹ ± ۰/۰۱	۱۰/۸۴ ± ۰/۰۲
آلومینیوم	۹۶۰/۲	۹۳۳/۶	۹/۲۹ ± ۰/۰۳	۳۹/۷ ± ۱

DSC می تواند برای اندازه گیری گرمای ویژه مواد مورد استفاده قرار گیرد.

طبق اصول ترمودینامیک، طرح کلی میزان گرمای ویژه به شکل زیر است:

$$\Delta H = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta S = m \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT \quad (1)$$

C_p ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، m جرم نمونه، ΔS تغییرات آنترپی، T دمای ماده و T_1 و T_2 دمای نمونه در محدوده دمایی مورد بررسی است.

وقتی نمونه در معرض افزایش خطی دما قرار گیرد، شدت جریان گرمایی لازم برای افزایش دمای نمونه متناسب با گرمای ویژه آن است. با در نظر گرفتن شدت جریان گرمایی به عنوان تابعی از دما برای یک نمونه و مقایسه آن با یک ماده استاندارد در شرایط مشابه، می توان گرمای ویژه را به دست آورد [2].

در غیبت نمونه، یعنی وقتی که بوتمه های خالی روی هر دو نگهدارنده موجود باشند، خط مبنای DSC به صورت افقی خواهد بود. هنگامی که نگهدارنده های نمونه و مرجع ضرایب انتشار (emissivities) متفاوتی داشته باشند شیبی در خط مبنای مشاهده می گردد. بنابراین لازم است قبل از انجام آزمایش مجموعه نگهدارنده ها توسط گرمایش در محیط هوا تمیز شوند، زیرا به علت وجود ذرات ریز و آلودگی ممکن است نگهدارنده ها دارای ضرایب انتشار مختلفی باشند [6].

غالباً بوتمه های آلومینیومی در نگهدارنده های مرجع و نمونه جایگذاری می شوند. در دمای پایین خط مبنای همدمایت می شود و سپس دما افزایش می یابد. آن گاه در دماهای بالاتر نیز یک خط مبنای همدمایت می گردد. این دو خط مبنای همدمایت برای درون پایی خط مبنای مورد استفاده قرار می گیرد (شکل ۱۵). این آزمایش با نمونه شناخته شده ای که درون

بوته نمونه جای گرفته است تکرار می گردد و dH/dt در مقابل زمان ثبت می شود. به علت جذب گرما توسط نمونه، جا به جایی قلم اتفاق می افتد و آن گاه می توان نوشت.

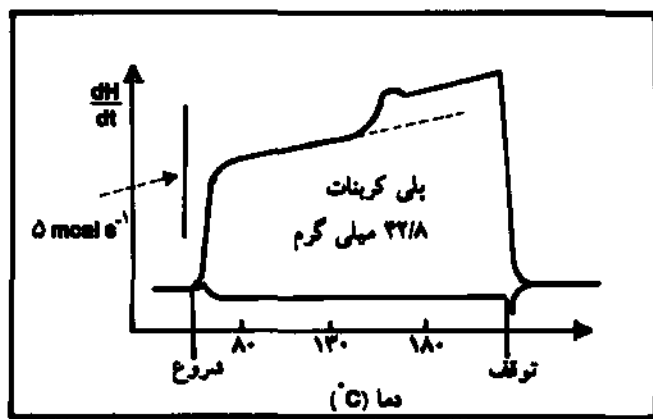
$$\frac{dH}{dt} = m C_p \frac{dT_p}{dt} \quad (2)$$

افزایش دما با سرعت برنامه ریزی شده است. از این معادله می توان مقدار C_p را به طور مستقیم به دست آورد. اما هر گونه خطا در اطلاعات خوانده شده، dH/dt و برنامه گرمادهی، dT_p/dt ، باعث کاهش دقت می شود. برای به حداقل رساندن این خطاها، بهتر است این روش با ماده شناخته شده آلومینیوم اکسید تکرار شود. با به دست آوردن نسبت مقدار C_p نمونه آلومینیوم اکسید در دمای یکسان (۷، ۸ شکل ۱۵) می توان خطای پیش گفته را حذف کرد.

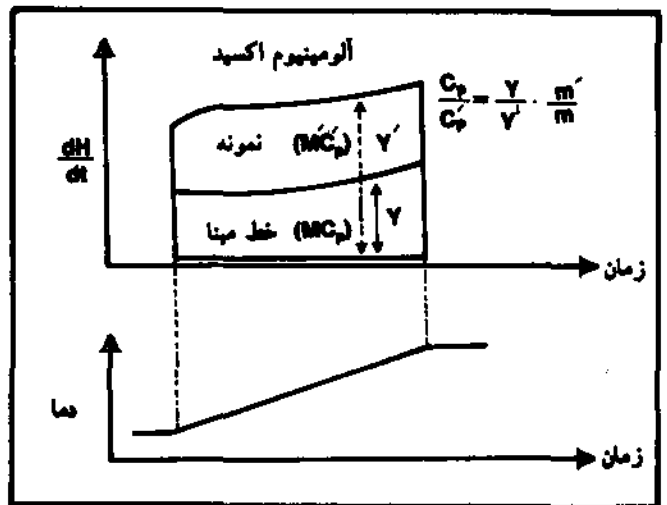
اونیل (O'neil) محاسبه کرد که تفاوت وزنی بسوتمه های آلومینیومی احتمالاً سبب ایجاد خطای عمده ای نخواهد شد. به هر جهت برای دقت در کار جانسون و بارال (Johnson, Barral) پیشنهاد کردند که بهتر است درون همان بوته که اثر آلومینیوم اکسید مورد بررسی قرار می گیرد، آزمایش ماده ناشناخته نیز انجام شود.

جا به جایی قلم نه تنها به علت گرمای ویژه نمونه است بلکه ناشی از اختلاف میان انتشار گرمایی نمونه و بوته خالی است. چنین خطایی با گذاشتن در پوش روی بوتمه های حاوی ماده مرجع و نمونه و بسوتمه های خالی، کاهش می یابد.

در این روش، دقت عمل در مقایسه با اطلاعات به دست آمده از گرماسنجی آدیباتیک ۰/۳٪ است، اما مزایای روش DSC بالا بودن سرعت کسب اطلاعات و کوچک بودن اندازه نمونه است. روش DSC در اندازه گیری گرمای ویژه، قابلیت آشکارسازی توابع ظرفیت گرمایی ناپیوسته مانند انتقال شیشه ای و انتقال نقاط پخت را دارد که به عنوان مثال نتایج به دست آمده در مورد رزینهای پلی کربنات که در شکل ۱۶ نشان داده شده است [2].



شکل ۱۶ - ناپیوستگی گرمای ویژه در رزین پلی کربنات [2]



شکل ۱۵ - تعیین گرمای ویژه توسط روش نسبی [2]

در روش DSC، درجه بلورینگی (Xc) به صورت زیر تعریف می‌شود:

الف - با استفاده از گرمای ویژه

$$X_c = \frac{(Cp)_a - Cp}{(Cp)_a - (Cp)_c} \quad (3)$$

که در این معادله Cp گرمای ویژه نمونه مجهول و (Cp)_a و (Cp)_c به ترتیب گرمای ویژه استانداردهای بی‌شکل و بلوری می‌باشند.

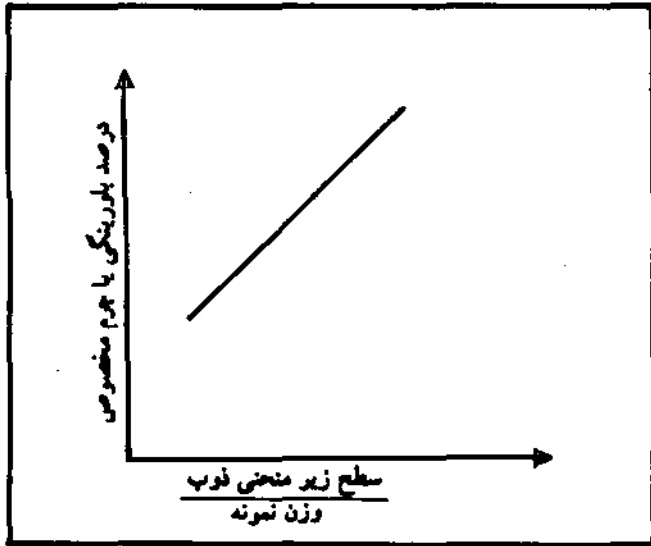
ب - با استفاده از آنتالپی ذوب

$$X_c = \frac{\Delta H_a - \Delta H}{\Delta H_a - \Delta H_c} \quad (4)$$

که در این معادله ΔH آنتالپی ذوب نمونه مجهول و ΔH_a و ΔH_c به ترتیب آنتالپی ذوب استانداردهای بی‌شکل و بلوری می‌باشند.

برای بدست آوردن اطلاعات بلورینگی، آنتالپی ذوب نمونه را تعیین و با آنتالپی ذوب ماده بلوری ۱۰۰٪ مقایسه می‌کنند. برای تعیین جرم مخصوص و بلورینگی نمونه‌های پلیمری مجهول، سطح زیر منحنی ذوب را در محدوده دمای ذوب نمونه محاسبه و بر واحد وزن تقسیم می‌کنند و سپس در مقایسه با منحنی درجه بندی قرار می‌دهند (شکل ۱۷). منحنی درجه بندی با استفاده از اندازه‌گیری جرم مخصوص و درصد بلورینگی نمونه‌های شناخته شده بدست می‌آید. محور افقی منحنی درجه بندی، سطح زیر منحنی ذوب بر واحد وزن نمونه معلوم است. با استفاده از آن منحنی می‌توان سطح زیر منحنی ذوب بر واحد وزن نمونه مجهول را به جرم مخصوص یا درصد بلورینگی پلیمر ارتباط داد (شکل ۱۸) [1].

بررسی و مطالعه رسانندگی گرمایی مواد در کارهای مهندسی همواره مد نظر بوده است. اندازه‌گیری پارامتر پیش گفته به منظور اطمینان از گرمایش یکنواخت مواد و همچنین تعیین جریان گرمایی (Heatflow) در راکتورهای شیمیایی، از اهمیت زیادی برخوردار است. همواره در اجسام، گرما از محل گرم‌تر به محل سردتر منتقل می‌شود. این انتقال از طریق ارتعاش سریع مولکولهای جسم گرم‌تر انجام می‌گیرد. مولکولها فقط در جای واقعی خودشان ارتعاش می‌کنند. بنابراین اختلاف در رسانندگی گرمایی مواد ناشی از تفاوت ساختاری و مولکولی آنهاست.



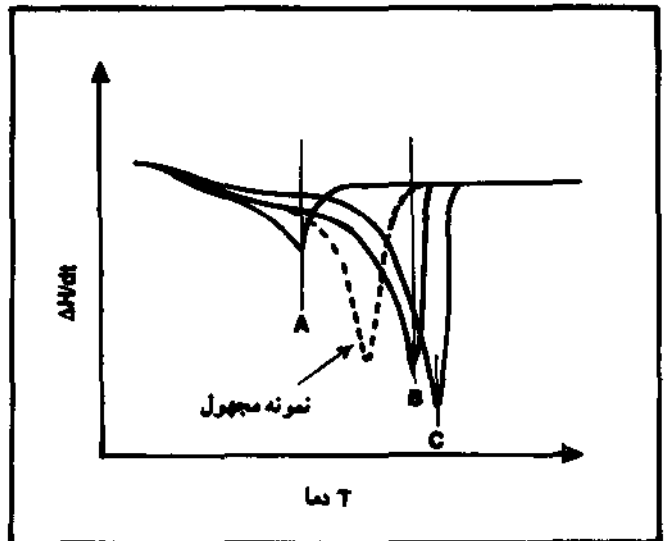
شکل ۱۸ - منحنی درجه بندی سطح زیر منحنی ذوب در واحد وزن پلیمر در مقابل جرم مخصوص (یا درصد بلورینگی) نمونه [1]

تئوری دقیقی که رسانندگی گرمایی پلیمرها را تفسیر کنند موجود نیست. بیشتر تفسیرها بر قانون انتقال گرمایی فوریه (Fourier's Law) استوار است. طبق قانون مزبور، شدت جریان گرما در درون یک ماده یکنواخت نسبت مستقیم با سطح عبور و افت دما دارد و به طور معکوس با طول مسیر جریان متناسب است (معادله ۵).

$$K = \frac{QL}{A\Delta T} \quad (5)$$

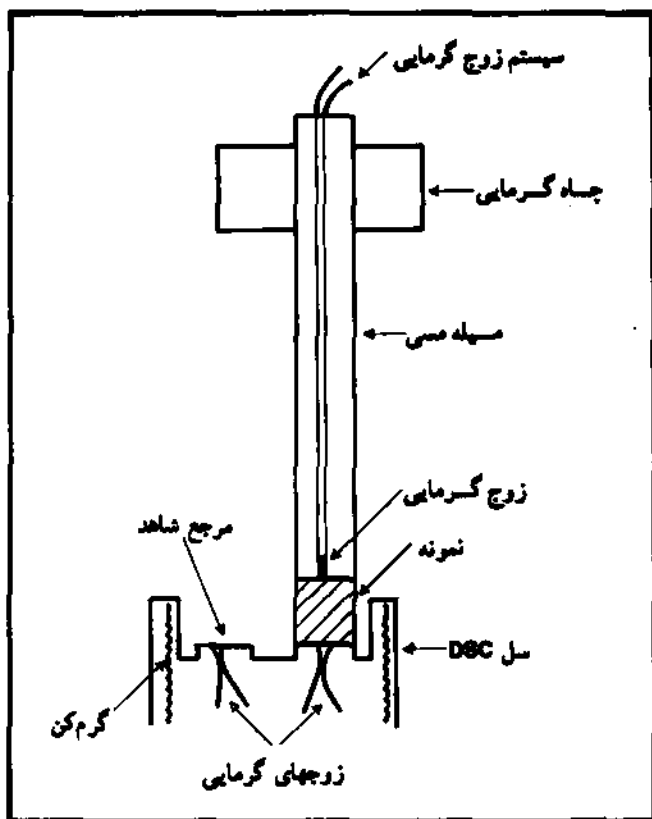
Q شدت جریان گرمایی، L ضخامت نمونه، ΔT گرادیان دما در عرض نمونه، و A سطح مخصوص نمونه است.

از آنجا که روشهای موجود تعیین رسانندگی گرمایی پلیمرها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست و به نمونه‌هایی با ابعاد بزرگ نیاز دارد، بنابراین روش گرماسنجی روبشی تفاضلی می‌تواند در زمینه تعیین ضریب رسانندگی گرمایی بسیار مفید باشد. برنان (Brennan) و همکارانش با اصلاحاتی که روی DSC از نوع پرکین - المر (Perkin-Elmer) انجام دادند، به دوروش عملی دست یافتند. در روش اول از دو سیلندر با شکل و



شکل ۱۷ - منحنی ذوب سه نمونه پلیمری با جرم مخصوص و بلورینگی مختلف [1]

- نمونه A - جرم مخصوص = ۹۲٪، بلورینگی = ۳۰٪
- نمونه B - جرم مخصوص = ۹۵٪، بلورینگی = ۶۰٪
- نمونه C - جرم مخصوص = ۹۶٪، بلورینگی = ۷۳٪



شکل ۲۰ - طرح کلی DSC از نوع دوپون که اصلاحاتی روی آن انجام گرفته است [8]

E ثابت درجه بندی DSC، X خروجی DSC، S حساسیت دستگاه و L ضخامت نمونه است. آزمایش با یک استاندارد تکرار می شود و با مقایسه نتایج حاصل از خروجی DSC و مشخصات ابعادی ماده استاندارد و نمونه و ساده سازی محاسبات انجام شده خواهیم داشت:

$$K_S = K_R \left(\frac{X_S}{X_R} \right) \left(\frac{L_S}{L_R} \right) \left(\frac{D_R}{D_S} \right) \left(\frac{\Delta T_R}{\Delta T_S} \right) \quad (10)$$

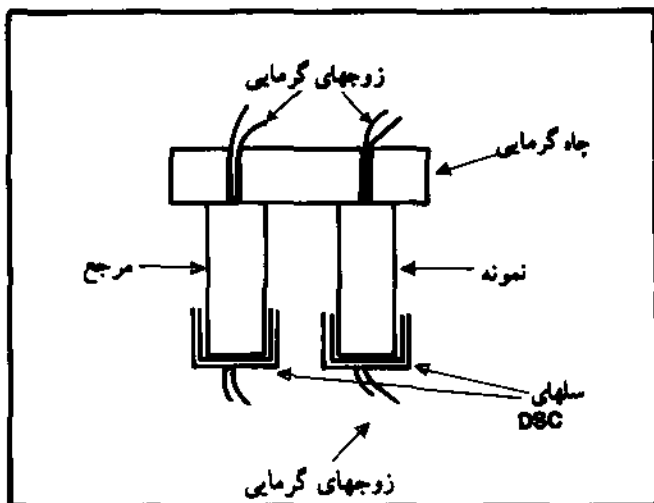
R و S به ترتیب نشانگر نمونه و ماده استاندارد می باشند. در روش DSC نمونه ها در ابعاد کوچکتر مورد نیازند و به آسانی تهیه می شوند که از مزایای عمده این روش است. فیروچیو نشان دادند که در نمونه هایی با ضخامت کمتر از ۳ میلی متر، نیز روش مزبور جوابگوست، به دلیل استفاده وسیع از DSC، روش مورد استفاده به گونه ای تعمیم یافته است که دیگر نیازی به اصلاح دستگاهی نباشد. اصول این روش در زیر بحث می شود.

در این روش از گرماسنجی رویشی تفاضلی نوع پرکین - المر مدل 2C - DSC استفاده شده است. پوته خالی به عنوان ماده مرجع است. نمونه از یک صفحه مسطح کاملاً یکپوخت به صورت قرص بریده می شود و اندازه آن به گونه ای باید باشد که به طور دقیق در داخل پوته نمونه جای گیرد. یک نمونه استاندارد با نقطه ذوب مشخص مثل ایندیم بالای نمونه

اندازه یکدمان (ماده مجهول، X و ماده مرجع، R) استفاده می شود (شکل ۱۹). با ثبت خروجی DSC، تغییرات آنتالپی نسبت به زمان، و میزان ΔT در عرض هر کدام از سیلندرها، اندازه گیری K ممکن می گردد. زمانی که شرایط حالت پایا (steady state) برقرار می گردد، برای تعیین K از معادله شار گرمایی برای هر کدام از سیلندرها استفاده می شود (معادله ۶ و ۷).

$$Q_1 = K_R (A/L) \Delta T \quad (6)$$

$$Q_2 = K_X (A/L) \Delta T \quad (7)$$



شکل ۱۹ - طرح کلی DSC از نوع پرکین - المر که اصلاحاتی روی آن انجام گرفته است [8]

از آنجایی که خروجی DSC، $Q_1 - Q_2 = \Delta H$ می باشد با تفریق این معادلات از هم و باز آرای معادله حاصل نتیجه می گیریم که:

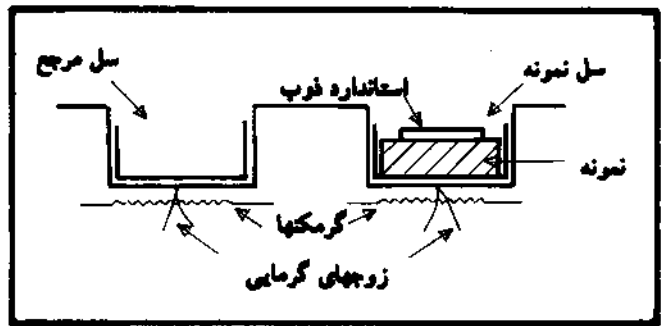
$$K_X = K_R - \Delta H (A/L) \Delta T \quad (8)$$

در روش دوم فقط یک نمونه سیلندری شکل از ماده مجهول انتخاب می گردد، در حالی که در روشی بر روی نگهدارنده ماده مرجع قرار گرفته است تا اتلاف گرما به حداقل ممکن برسد. در این ضمن Q_1 تقریباً به سمت صفر میل می کند و خروجی DSC برابر با Q_2 می گردد. بنابراین K_X به طور مستقیم از معادله (۷) به دست می آید.

فیروچیو (Fair, Chiu) با روشی مشابه و اصلاح DSC نوع دوپون (Dupont)، از یک نمونه استفاده کردند (شکل ۲۰). نمونه کوچکی بین زوج گرمایی DSC و یک میله مسی قرار می گیرد و انتهای میله مسی توسط یک جبهه گرمایی بزرگ سرد می گردد. یک زوج گرمایی نیز در انتهای دیگر میله مسی قرار گرفته است. وجود این زوج گرمایی اندازه گیری ΔT را در عرض نمونه امکان پذیر می سازد. در دماهای مختلف، به واحد DSC امکان داده می شود تا به حالت تعادل برسد. سپس خروجی DSC و دمای بالا و پایین نمونه اندازه گیری می شود. با استفاده از معادله (۵) می توان رسانندگی گرمایی را به صورت زیر بیان کرد.

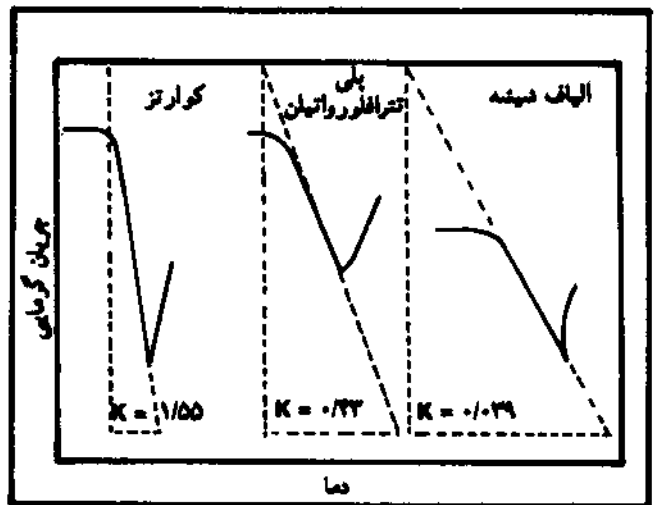
$$K = E \cdot X \cdot L \cdot S / \Delta T \quad (9)$$

قرار داده می‌شود (شکل ۲۱). سپس مجموعه ماده استاندارد و نمونه با سرعت گرمایشی ثابتی گرم می‌شوند تا به دمای بالای نقطه ذوب ماده



شکل ۲۱ - جایگذاری نمونه برای اندازه‌گیری رسانندگی گرمایی در واحد DSC [8]

استاندارد برسد. از آنجا که ماده استاندارد روی نمونه قرار گرفته است. سرعت ذوب آن تحت تأثیر رسانندگی گرمایی نمونه است. آزمایشهای اولیه نشان می‌دهند که هرچه رسانندگی گرمایی نمونه بیشتر باشد ذوب ماده استاندارد با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. در آن صورت منحنی ذوب مجموعه ماده استاندارد و نمونه شیب تندتری را دنبال می‌کند (شکل ۲۲) و شیب منحنی ذوب متناسب با میزان رسانندگی گرمایی نمونه است.



شکل ۲۲ - طرحی از تغییرات منحنی ذوب با رسانندگی گرمایی [8]

مطابق با روشی که در بالا به آن اشاره شد (شکل ۲۱)، آزمون DSC روی ماده استاندارد دیگری مانند کوارتز به عنوان ماده مرجع تکرار می‌شود. با به کارگیری معادله (۵) برای نمونه، K_x و ماده مرجع، S ، می‌توان محاسباتی را با استفاده از اطلاعات به دست آمده انجام داد.

$$K_x = Q_x L_x / A_x \Delta T_x \quad (11)$$

$$K_s = Q_s D_s / A_s \Delta T_s \quad (12)$$

از تقسیم معادله (۱۱) بر (۱۲) و با فرض اینکه سطح مقطع نمونه و ماده

مرجع برابر باشد داریم:

$$K_x = K_s Q_x / Q_s \cdot L_x / L_s \cdot \Delta T_s / \Delta T_x \quad (13)$$

میزان شار گرمایی عبوری از ماده در واحد زمان معادل با گرمای ذوب ماده استاندارد تقسیم بر زمان مورد نیاز برای ذوب کامل آن می‌باشد. یعنی: $Q = \Delta H / \Delta t$ که در آن Δt مدت زمان بین شروع ذوب و ماکسیمم پیک است. بنابراین با فرض اینکه جرم مساوی از ماده استاندارد در هر دو آزمون مورد استفاده قرار گیرد، معادله (۱۳) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$K_x = K_s \Delta T_s / \Delta T_x \cdot D_x / D_s \cdot \Delta T_s / \Delta T_x \quad (14)$$

از آنجا که برای عبور مقدار معینی گرما از میان ماده، به زمان Δt نیاز است و Δt و ΔT نسبت معکوس با شیب نیمه اول پیک ذوب، M ، دارند معادله (۱۴) ساده می‌شود و معادله زیر به دست می‌آید (ضخامت نمونه و ماده مرجع یکسان فرض شده است).

$$K_x = K_s \left(\frac{M_x}{M_s} \right)^2 \quad (15)$$

در تعیین رسانندگی گرمایی، استانداردهای موجود بسیار محدودند و در مورد مواد با رسانندگی گرمایی پایین، کوارتز به عنوان بهترین ماده استاندارد موجود شناخته شده است. هوگ و کاروایل (Hoge, Carville) رسانندگی گرمایی سیلیکای شیشه‌ای (*vitreous silica*) را بررسی و نتایج را گزارش کردند (جدول ۲ و شکل ۲۳).

جدول ۲ - رسانندگی گرمایی استاندارد سیلیکای شیشه‌ای [8]

شیب (mcal / s / mg / °C)	متغیر	
۰/۳۷۳	۱	اندازه نمونه (mg)
۱/۱۹۰	۵	
۱/۶۶۷	۱۰	
۱/۹۲۳	۲۰	
۰/۹۶۲	۵	شدت گرمایش
۰/۹۲۶	۱۰	
۰/۷۵۸	۲۰	
۱/۱۹۰	رویش اولیه	جرخه گرمایی
۱/۲۵	اولین بار	
۱/۳۸۹	دومین بار	
۱/۲۵	سومین بار	
۱/۱۶۳	چهارمین بار	

اثر وزن ماده استاندارد، شدت گرمایش و جرخه گرمایی بر شیب پیک ذوب ایندیم در جدول ۳ نشان داده شده است. بر اساس اطلاعات موجود، در آزمایشها وزن استاندارد ۷ mg و شدت گرمایش 10°C/min در نظر گرفته شد.

برای حصول اطمینان از تکرارپذیری، قبل از رویش واقعی و انجام محاسبات، باید یک رویش اولیه انجام گیرد که در نتیجه آن ماده

فراست و پیرسون (Frost, Pearson) در مورد جزئیات بسیاری از مسیرهای سینتیک ممکن، بررسیهای را انجام داده‌اند. زمانی که یکی یا تعدادی از محصولات و واکنش‌دهنده‌ها فرار باشند، آنالیز گرمایی می‌تواند واکنش را از طریق تعیین جرم یا گرمایی واکنش دنبال کند که گرمای مزبور متناسب با تعداد مولکولهای شرکت کننده در واکنش است.

برای تفسیر سینتیک واکنشها، فرض بر این است که واکنش دهنده‌ها در شرایط هم‌دما واکنش می‌دهند. تغییر دما سبب تغییر ثابت سرعت K می‌شود. وابستگی ثابت تعادلی واکنشهای شیمیایی به‌طور تجربی توسط آرنوس تعیین گردید:

$$d \ln K / dT = Ea / (RT^2) \quad (22)$$

$$K = A e^{-Ea/RT} \quad (23)$$

در این معادله‌ها Ea انرژی فعالساز آرنوس و A ضریب ثابت است. به عبارت دیگر، منحنی لگاریتمی ثابت سرعت به‌عنوان تابعی از $1/T$ خط مستقیمی با شیب Ea/R و عرض از مبدأ A را می‌دهد. با دانستن A و Ea در محدوده دمایی مورد نیاز نه تنها محاسبه سینتیک واکنش در هر دمایی امکان‌پذیر می‌گردد، بلکه محاسبه سینتیک غیر هم‌دما هم عملی می‌شود. در آزمایشهای گرماسنجی هر دو روش هم‌دما و دینامیک کاربرد دارد. روش هم‌دما با صرف وقت بیشتری همراه است ولی روش دینامیک می‌تواند به سرعت جوابگو باشد. بدین منظور معادله ۲۳ در معادله سرعت جایگذاری می‌شود و معادله زیر بدست می‌آید:

$$-\frac{d[A]}{dt} = A \exp[-Ea/RT][A]^n \quad (24)$$

کارول و فریمن (Carroll, Freeman) معادله ۲۴ را تجزیه و تحلیل کردند. با گرفتن لگاریتم از هر دو طرف داریم:

$$\ln -\frac{d[A]}{dt} = \ln A + n \ln [A] - Ea/RT \quad (25)$$

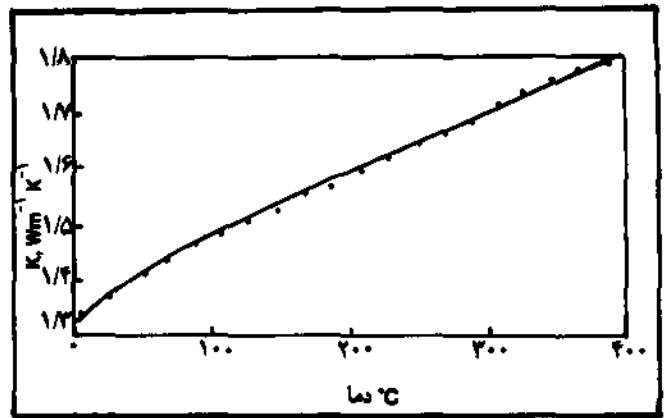
در روش گرماسنجی اطلاعات به‌دست آمده از منحنی گرماده واکنش را می‌توان به سرعت واکنش و درصد تبدیل که تابعی از زمان واکنش است، مربوط کرد. در واکنشهای گرماده، پیشرفت واکنش با تغییرات آنتالپی به‌صورت زیر می‌باشد:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{dHt}{dt}\right) \left(\frac{1}{H_T}\right) \quad (26)$$

$$[A] = \frac{Ht}{H_T} = \frac{a_t}{a_T} \quad (27)$$

که $[A]$ ، غلظت A در هر لحظه است. ΔHt گرمای آزاد شده از شروع واکنش تا لحظه t است و ΔH_T گرمای کلی واکنش می‌باشد. a_t سطح زیر منحنی واکنش گرماده از لحظه $t=0$ تا زمان t ، a_T سطح کلی منحنی گرماده از شروع واکنش تا انتهای آن است (شکل ۲۴). با جایگذاری معادلات ۲۶ و ۲۷ در معادله ۲۵ داریم:

$$\ln \frac{dHt}{dt} \cdot \left(\frac{1}{H_T}\right) = \ln A + n \ln \frac{Ht}{H_T} + \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{-T} \quad (28)$$



شکل ۲۳ - اطلاعات رسانندگی گرمایی استاندارد سیلیکای شیشه‌ای [8]

استاندارد ذوب شده و دوباره جامد گردد.

هال (Hall) و همکارانش نشان دادند که در کاهش مقاومت تماسی (contact resistance) این روش مؤثر خواهد بود [8].

بررسی سینتیک واکنش

در سیستمی که واکنش دهنده‌های A و B با هم ترکیب می‌شوند و محصولات C و D را می‌دهند، معادله سینتیک به‌قرار زیر است:



معادله سرعت سینتیک وابسته به مکانیسم پیش گفته عبارت است از:

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt = d[D]/dt = K[A][B] \quad (17)$$

جمله داخل کروشه نمایانگر غلظت و K ثابت سرعت ویژه می‌باشد.

شکل کلی معادله سرعت را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$-d[A]/dt = K[A]^n \quad (18)$$

که n درجه واکنش نامیده می‌شود. در معادله ۱۶ سرعت نسبت به $[A]$ از درجه اول و نسبت به $[B]$ نیز از درجه اول می‌باشد. بنابراین مرتبه کلی سرعت در معادله ۱۷ از درجه دوم است. زمانی که غلظت یکی از واکنش دهنده‌ها، مثلاً B ، خیلی زیاد باشد می‌توان غلظت آن را ثابت فرض کرد که در آن صورت در معادله ۱۷ مقدار $K[B]$ ثابت است و در معادله ۱۸ با $n=1$ مشخص می‌گردد. همچنین ممکن است غلظت $[A]=[B]$ باشد که در آن صورت $n=2$ خواهد بود. انتگرال معادله ۱۸ برای مقادیر مختلف n به‌شرح زیر است:

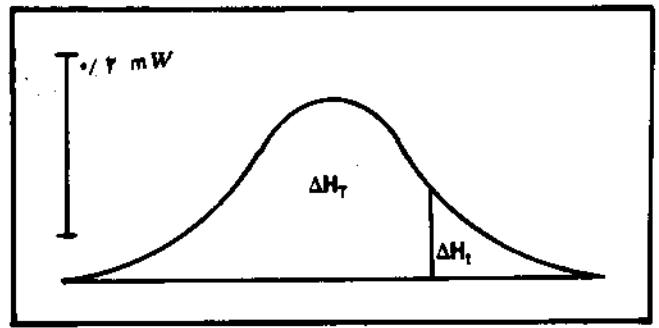
$$n = 1 \quad [A] = [A]_0 e^{-Kt} \quad (19)$$

$$n = 2 \quad 1/[A] = (1/[A]_0) - Kt \quad (20)$$

$$n = 3 \quad \sqrt{[A]} = (\sqrt{[A]_0}) - \frac{1}{2} Kt \quad (21)$$

غلظت واکنش دهنده A در شروع واکنش، یعنی در لحظه $t=0$ ، $[A]_0$ است.

در صورت انجام واکنشهای خود کاتالیزوری و یا زنجیری، مسئله کمی پیچیده تر می‌شود.



شکل ۲۲ - منحنی DSC یک واکنش شیمیایی در شرایط دینامیک [مؤلف] میلی وات ۰/۲

منحنی DSC اطلاعات dH/dt را بر اساس زمان یا دما به دست می‌دهد و طبق تعریفی که از جمله‌های به a_T ارائه شده، به‌طور مستقیم از روی منحنی DSC به دست می‌آیند و با استفاده از معادله ۲۷ به H/H_T مربوط می‌شوند. با جایگذاری اطلاعات نقطه‌ای در معادله ۲۸ و حل آن، پارامترهای سینتیکی را می‌توان تعیین کرد.

یادآوری می‌شود که محاسبات بالا بر چند فرض استوار است:

الف - در حین واکنش، خواص گرما فیزیکی مثل گرمای ویژه، جرم مخصوص و گرمای واکنش ثابت فرض می‌شوند.

ب - طی روبش، واکنش تکمیل شود و واکنش‌های فیزیکی دیگری انجام نگیرد [3, 9, 10].



REFERENCES

- [1] Dodd J. W., "Thermal Methods", John Wiley & Sons, 1987.
- [2] McNaughton J.L., Mortimer C.T., "Differential Scanning Calorimetry", Perkin - Elmer Co. Ltd, 1975.
- [3] Turi A., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press. Inc., 1981.
- [4] Recommendations for Nomenclature of Thermal Analysis (London: IUPAC), 1972.
- [5] Instruction Manual for Stanton Redcroft TG - DSC Model STA - 625.
- [6] Brown M. E., "Introduction to Thermal Analysis", Chapman & Hall, PP. 23 - 49, 1988.
- [7] Barton J. M., Knight G. J., "Proceedings of the First European Symposium on Thermal Analysis", Ed. D. Dollimore, Heyden, London, P. 171, 1976.
- [8] Khanna Y. P., Taylor T. J., J. Polym. Eng. Sci., Vol. 28, No. 16, pp. 1034 - 41, 1988.
- [9] Instruction Manual for Mettler TA - 4000.
- [10] Yang Y. S., James Lee L., J. Appl. Polym. Sci., Vol. 36, pp. 1325 - 1342, 1988.