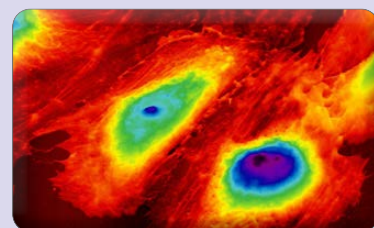


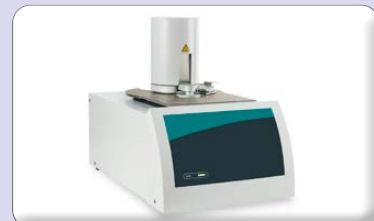
دانش آزمایشگاهی ایران

سال سیزدهم ■ شماره ۱ ■ بهار ۱۴۰۴ ■ شماره پیاپی ۴۹

ISSN 2538-3450



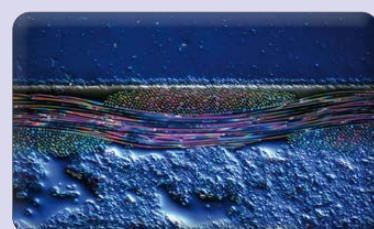
کاربرد میکروسکوپ نیروی اتمی در تحقیقات زیستی؛ با مروری بر کاربرد آن در دندانپزشکی محافظه کارانه و اندودنتیکس



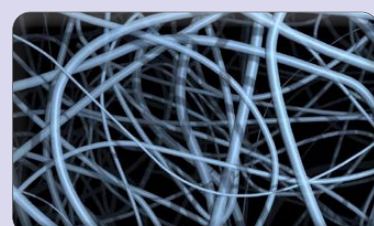
گرماسنجی روبشی تفاضلی - تجزیه گرمایی روش‌هایی برای تشخیص‌یابی بسیار



چگونه انتخاب کنید، کیفیت تصاویر TEM را تعیین می‌کند؟



روش‌های استفاده از رنگ و معرف‌های رنگی در آماده‌سازی نمونه‌های متالوگرافی



تهیه ابرجاذب پلیمری پلی‌اکریلیک اسید/ پلی‌وینیل الکل به روش الکتروریسی بدون نازل و بررسی عوامل موثر دستگاهی بر مورفولوژی آن

کاربردهای میکروسکوپ
الکترونی عبوری به همراه
هوش مصنوعی در حوزه‌های
علمی و صنعتی مختلف

اعتبار ویژه حمایتی شبکه آزمایشگاهی برای شرکت‌های دانش‌بنیان نوپا

پیگیری توسعه شبکه‌سازی آزمایشگاه‌ها در برنامه‌های جمعی



واژه‌های کلیدی

پلاستیک گرمانرم، بسیار، تبلور، تجزیه،
Discovery X3 DSC

نویسندگان

پدرام ملائکه^۱

۱. شرکت فنی و مهندسی آزما پلیمر پارس

*pedrammalaekhe@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۱۴

گرماسنجی روبشی تفاضلی – تجزیه گرمایی روش‌هایی برای مشخصه‌یابی بسیار

چکیده

سرد شدن تدریجی و مرحله‌ای^۱ در دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی، به‌عنوان روشی مؤثر برای مطالعه ساختار مولکولی بسپارها به کار می‌رود. الگوی ذوب حاصل از این فرآیند، که پس از سردسازی مرحله‌ای ثبت می‌شود، به‌عنوان یک «اثر انگشت حرارتی» منحصر به فرد عمل می‌کند که نسبت به تغییرات جزئی در ساختار بسیار حساس است. این الگو می‌تواند تغییرات ناشی از شرایط فرآیند بسپارش، وزن مولکولی، کسر و ماهیت هم‌تکپار (کومونومر) را به‌خوبی نشان دهد.

مقدمه

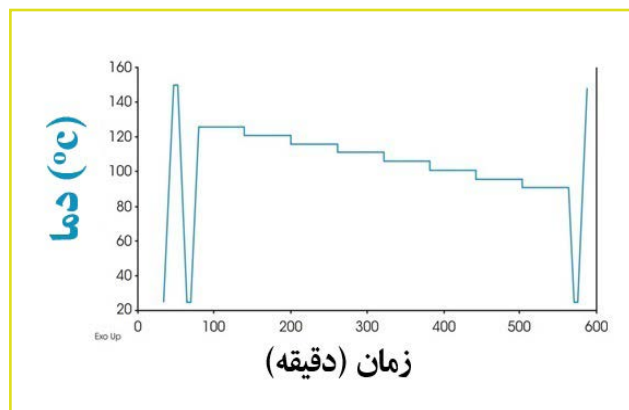
ساختار مولکولی یک بسپار تأثیر چشمگیری بر خواص نهایی آن دارد؛ از این رو، توصیف دقیق تغییرات ساختاری در سطح مولکولی از اهمیت بالایی برخوردار است. در بسپارها، حتی تغییرات جزئی در شرایط بسپارش می‌تواند منجر به تفاوت‌های قابل توجهی در ناهمگنی زنجیره‌ها شود و در نهایت، خواص فیزیکی ماده را تحت تأثیر قرار دهد. علاوه بر این، میانگین وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی زنجیره‌های بسپاری از جمله عوامل کلیدی در قابلیت فرآیندپذیری و پردازش بسپارها محسوب می‌شوند. وجود روشی برای شناسایی تغییرات جزئی میان بچ‌های مختلف تولید، یا تشخیص آلودگی‌های احتمالی در بسپار، برای کنترل کیفیت فرآیند بسپارش ضروری است. در این زمینه، گرماسنجی روبشی تفاضلی به‌عنوان روشی توانمند، با قابلیت اجرا و پیاده‌سازی آسان و ارائه نتایج دقیق در زمان کوتاه، گزینه‌ای ایده‌آل به شمار می‌آید. این روش، نقش مهمی در برقراری ارتباط میان ساختار و خواص فیزیکی بسپارها ایفا کرده و امکان توصیف طول بخش‌های قابل تبلور زنجیره‌های بسپاری را فراهم می‌سازد.

روش‌های جداسازی مبتنی بر گرماسنجی روبشی تفاضلی، که بر پایه تجزیه حرارتی مرحله به مرحله و براساس قابلیت تبلور طراحی شده‌اند، در منابع علمی برای طیف گسترده‌ای از بسپارها گزارش شده‌اند. در این مقاله، دو روش شامل جداسازی هم‌دمای گام به گام و آزمون خودهسته‌زایی همراه با گرمایش و سرمایش متوالی معرفی و بررسی شده‌اند. روش آزمون خودهسته‌زایی و گرمایش و سرمایش متوالی، به دلیل زمان آزمایش کوتاه‌تر، نسبت به روش جداسازی هم‌دمای گام به گام ترجیح داده می‌شود.

در این مطالعه، از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی چند نمونه‌ای برای تجزیه حرارتی ساختار بلورین در مواد بسپاری استفاده شده‌است. با توجه به طولانی بودن زمان معمول این آزمون‌ها، امکان انجام هم‌زمان چندین نمونه، نقش مؤثری در افزایش بهره‌وری و بهبود نتایج خروجی خواهد داشت.

مورد مطالعه قرار می‌گیرد. این نوع توصیف ممکن است برای بررسی مواد ورودی، بررسی اثرات فرآیندپذیری، مقایسه مواد رقیب یا به‌عنوان ارزیابی اولیه یک ماده جایگزین استفاده شود. برای یک نوع بسیار مشخص، تفاوت در طول زنجیره‌های قابل تبلور می‌تواند منجر به تفاوت در ریخت‌شناسی^۴ بلوری و درنهایت، ویژگی‌های فیزیکی شود. مطالعات اولیه ساده گرمایش - سرمایش - بازگرمایش با استفاده از DSC برخی از تفاوت‌ها را برجسته می‌کند، با این حال، مطالعات عمیق‌تر DSC، با استفاده از روش‌های تجزیه گرمایی، می‌تواند داده‌های بیشتری را فراهم کند. دو رویکرد اصلی برای این کار، روش جداسازی همدمای گام به گام^۵ و آزمون خودهسته‌زایی و گرمایش و سرمایش متوالی^۶ است. این دو روش برای توصیف اثر انگشت مولکولی قابل تبلور طیف وسیعی از بسپارها از جمله پلی‌اولفین‌ها^۷ و پلی‌وینیلیدین فلوراید^۸ استفاده شده‌اند. در هر دو روش، مواد تا دمایی بیشتر از دمای ذوب خود گرم می‌شوند تا هرگونه سابقه گرمایی از بین برود و بعد برای ایجاد یک سابقه گرمایی کنترل‌شده، سرد می‌شوند.

سپس نمونه‌ها تا دمای انتخابی در محدوده ذوب، دوباره گرم می‌شوند. در روش SIST، نمونه برای مدتی به‌صورت هم‌دمای نگه داشته می‌شود تا تبلور رخ دهد. سپس دمای نمونه به‌طور معمول ۵ یا ۱۰ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد، اگرچه این مقدار می‌تواند توسط کاربر اصلاح شود و دوباره به‌صورت هم‌دمای نگه داشته می‌شود. این فرآیند به تعداد دفعاتی که لازم است، تکرار می‌شود تا ناحیه ذوب بسیار را پوشش دهد. سپس نمونه تا کمتر از دمای نقطه ذوب سرد می‌شود و دوباره تا تشکیل مذاب گرم می‌شود تا ساختار بلورین تشکیل شده بررسی شود. نمونه‌ای از مشخصات دمایی در شکل (۱) نشان داده شده‌است.



شکل (۱): نمونه پروفایل دمایی برای روش جداسازی همدمای گام به گام (SIST) [۱].

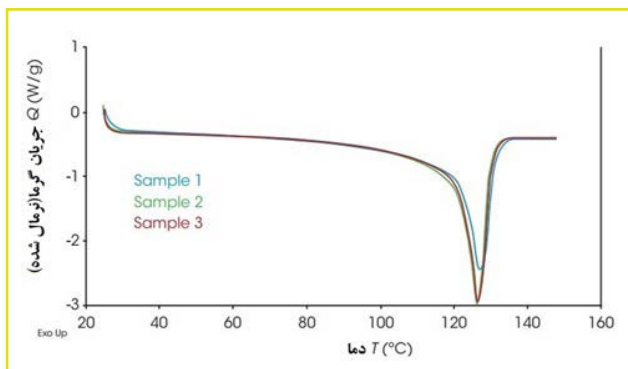
رویکرد SSA از یک پروفایل دمایی متفاوت استفاده می‌کند، به این صورت که نمونه تا دمای انتخابی در محدوده

□ دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی چند نمونه‌ای

دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی چند نمونه‌ای یک سامانه پیشرفته با قابلیت آزمون چند نمونه است که امکان تحلیل حداکثر سه نمونه به‌صورت هم‌زمان را فراهم می‌سازد. این قابلیت، مزایای مستقیمی در افزایش نرخ تحلیل و بهره‌وری فرآیند آزمون به همراه دارد. چنین ویژگی‌ای به‌ویژه در محیط‌های کنترل کیفیت که در آنها سرعت و دقت ارزیابی نمونه‌ها برای رهایی محصول پس از تولید از اهمیت بالایی برخوردار است و بسیار ارزشمند و کاربردی خواهد بود. علاوه بر این، افزایش نرخ برون‌داد نمونه می‌تواند در کاربردهای تحقیق و توسعه‌ای که نیازمند تحلیل‌های عمیق، جامع و دقیق هستند نیز بسیار سودمند باشد. اگرچه روش‌های مرسوم همچنان به‌عنوان ستون فقرات تحلیل‌های گرمایی با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی^۲ باقی می‌مانند، اما بهره‌گیری از روش‌های پیشرفته و متمرکزتر می‌تواند جزئیات دقیق‌تری از ساختار و رفتار مواد را آشکار سازد و مزایای تحلیلی بیشتری ارائه دهد. این روش‌های پیشرفته به‌طور معمول به زمان آزمون طولانی‌تری نیاز دارند؛ اگرچه این افزایش زمان ایده‌آل نیست، اما برای دستیابی به داده‌های ضروری و با کیفیت در مطالعات پیشرفته ضروری است. در این شرایط، قابلیت آزمون هم‌زمان سه نمونه در دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی چند نمونه‌ای می‌تواند به‌طور مؤثری در کاهش تأثیر منفی زمان آزمون و افزایش کارایی کلی فرآیند کمک کند.

□ گرمایش و سرمایش مرحله‌ای - بازپخت گام به گام - بسپارها

هنگام مطالعه بسپارها برای فرآیندپذیری، می‌توان از روش‌های ساده‌ای مانند شاخص جریان مذاب^۳ استفاده کرد که در آن بسپار تا دمایی کنترل‌شده گرم می‌شود و سپس آهنگ جرمی جریان از طریق یک روزنه با اندازه کنترل‌شده زیر بار ثابت اندازه‌گیری می‌شود. این آزمایش ساده، بررسی اولیه‌ای برای یک ماده ارائه می‌دهد. با این حال، این آزمون ممکن است تفاوت‌های ظریف‌تری را در بررسی مواد از دست بدهد و می‌توان از گرماسنجی روبشی تفاضلی برای ارائه توصیف کامل‌تری از ماده استفاده کرد. به‌طور کلی، در توصیف DSC یک نمونه بسیار، گرم یا سرد می‌شود و انتقال شیشه‌ای، رفتار ذوب و رفتار تبلور یا یکی از این موارد



شکل (۳): هم‌پوشانی چرخه گرمایش مجدد با آهنگ ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه برای سه بسیار مورد مطالعه [۱].

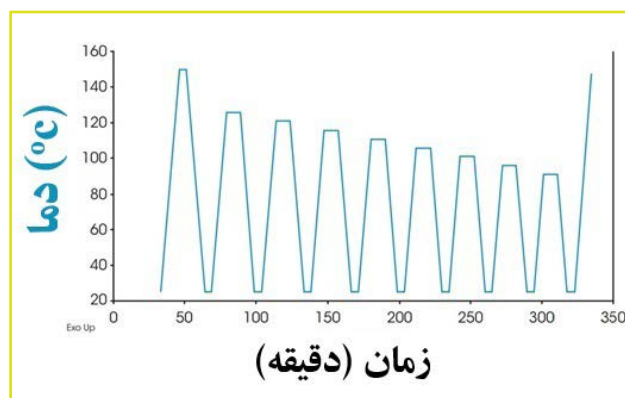
به‌طور کلی، اگرچه ناحیه ذوب یکسان است و دماهای ذوب که به‌عنوان دمای اوج - پیک^{۱۰} تعریف می‌شود، مشابه هستند؛ اما برخی تفاوت‌های بصری (ظاهری) در پاسخ‌های مواد در طول ناحیه ذوب وجود دارد. منطقی است که برای توصیف اولیه مواد، این داده‌ها در ترکیب با داده‌های تبلور روی منحنی خنک‌کاری، می‌توانند برای تحلیل کافی باشند. همچنین، این داده‌های دستگاه DSC معمولی در دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی چند نمونه‌ای نیز آزمون شد؛ نه تنها، آزمایش سریع‌تر انجام می‌شود، بلکه مزیت اضافی، برون‌داد سریع‌تر برای توصیف کامل نیز وجود دارد.

دماهای انتخاب شده برای روش‌های جداسازی براساس این پاسخ‌های ناحیه مذاب بودند. در هر دو آزمایش، نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تا ۱۵۰ درجه سلسیوس گرم شدند و سپس به مدت ۵ دقیقه در حالت هم‌دما نگه داشته شدند تا هرگونه نظم بلورین از بین برود. سپس آنها با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تا ۲۵ درجه سلسیوس خنک شدند تا یک تاریخچه گرمایی کنترل شده ارائه شود. براساس محدوده ذوب مشاهده شده، دماهای تفکیک گرمایی ۱۲۶ درجه سلسیوس دقیقاً کمتر از دمای اوج گرماگیر^{۱۱} ذوب، ۱۲۱ درجه سلسیوس، ۱۱۶ درجه سلسیوس، ۱۱۱ درجه سلسیوس، ۱۰۶ درجه سلسیوس، ۱۰۱ درجه سلسیوس، ۹۶ درجه سلسیوس و ۹۱ درجه سلسیوس در هر دو روش استفاده شد. سپس نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تا ۲۵ درجه سلسیوس سرد شدند و با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه دوباره تا ۱۵۰ درجه سلسیوس گرم شدند.

نتایج و بحث

در تمامی داده‌های حاصل از نتایج، تنها گرمایش نهایی مجدد به‌منظور توصیف ساختار بلورین تشکیل‌شده مدنظر قرار گرفت. شکل (۴)، پروفایل‌های ذوب به‌دست‌آمده از سه نمونه را پس از دنبال کردن پروفایل جداسازی SIST نمایش می‌دهد.

ذوب، که برای مدت کوتاه‌تری، ۵ تا ۱۰ دقیقه در حالت هم‌دما نگه داشته می‌شود، گرم می‌شود و سپس با سرعت کنترل‌شده‌ای به دمای کمتر سرد می‌شود و دوباره تا دمایی در ناحیه ذوب اما کمتر از دمای قبلی گرم می‌شود. همانند رویکرد SIST، کاهش ۵ تا ۱۰ درجه سلسیوس رایج است. دوباره، این فرآیند به دلخواه تکرار می‌شود و سپس نمونه از حالت مذاب دوباره گرم می‌شود تا ساختار بلورین تشکیل‌شده بررسی شود. نمونه‌ای از پروفایل دمایی SSA در شکل (۲) نشان داده شده‌است.



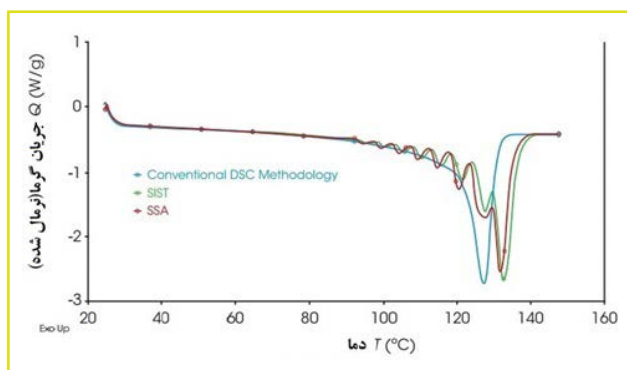
شکل (۲): نمونه‌ای از پروفایل دما برای خودهسته‌زایی و گرمایش و سرمایش متوالی (SSA) [۱].

کاملاً مشخص است که این آزمون‌ها بسیار گسترده هستند و مثال‌های بیان شده، مدت زمانی بین پنج تا نه ساعت طول می‌کشند. اگرچه زمان‌ها و محدوده‌های دمایی هم‌دما ممکن است بهینه شوند اما زمان آزمایش همچنان به‌طور قابل توجهی بیشتر از یک روش معمول توصیف بسیار خواهد بود و نمی‌توان از این زمان‌های آزمایش طولانی صرف‌نظر کرد. استفاده از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی چند نمونه‌ای، که در آن سه نمونه به‌طور هم‌زمان آزمون می‌شوند، برون‌داد را سه برابر افزایش می‌دهد.

مطالعات تجربی

سه نمونه رزین پلی‌اتیلن که برای قالب‌گیری تزریقی و چرخشی طراحی شده‌اند، با استفاده از روش‌های SIST و SSA مشخصه‌یابی توصیف شدند. داده‌های اولیه گرمایش - سرمایش - بازگرمایش با آهنگ ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه برای نمونه‌ها به‌دست آمد تا پروفایل‌های دمایی مورد استفاده برای روش‌های تجزیه گرمایی تعریف شوند. هم‌پوشانی^۹ از داده‌های بازگرمایش برای سه نمونه در شکل (۳) نشان داده شده‌است.

همان‌طور که ارائه شد، مزیت اصلی داده‌های دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی چند نمونه‌ای این است که برای هر روش، سه مجموعه داده به‌طور هم‌زمان تولید شده‌اند. شایان ذکر است که نرم‌افزار کنترل و تحلیل تریوس^{۱۲}، امکان ایجاد آسان همپوشانی‌ها را با استفاده از یک رویکرد ساده کشیدن و رهاکردن فراهم می‌کند و به سرعت امکان مقایسه روش‌های مختلف تجزیه گرمایی و مقایسه با داده‌های استاندارد DSC یا سایر فایل‌های داده را فراهم می‌کند. شکل (۶) مقایسه دو روش تجزیه گرمایی و روش مرسوم DSC را برای نمونه (۱) نشان می‌دهد.

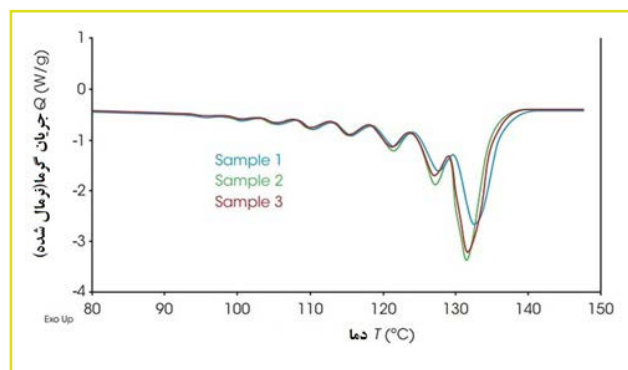


شکل (۶): مقایسه سه آزمایش گرمایش مجدد برای نمونه (۱) پس از خنک‌کاری کنترل شده با دمای ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، تجزیه SIST و تجزیه SSA [۱].

بدیهی است که روش‌های مورد استفاده در فرآیند تجزیه، امکان بروز میزانی از رشد بلورینگی تدریجی و بهبود ساختاری را فراهم کرده‌اند؛ این امر منجر به گسترده‌تر شدن محدوده دمایی ذوب مواد شده‌است. به‌طور کلی، روش SSA باعث افزایش وضوح داده‌ها در طول فرآیند ذوب شده‌است، هر چند همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، هیچ یک از این دو روش (SIST و SSA) به‌طور کامل بهینه‌سازی نشده‌اند.

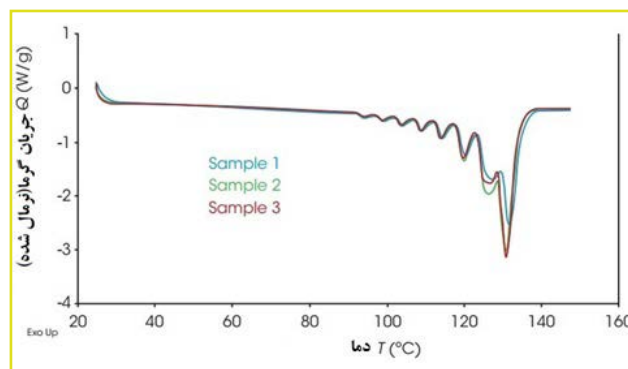
داده‌های ارائه شده، مفید بودن روش‌های تجزیه گرمایی را در توصیف همگنی بخش‌های زنجیره‌ای قابل تبلور در مواد بسپاری نشان داده‌اند، که می‌تواند نشان‌دهنده تفاوت‌های بالقوه در عملکرد مواد باشد. در این مطالعه سه نمونه پلی‌اتیلن با تفاوت‌های قابل مشاهده در دستگاه DSC استاندارد انتخاب شدند، با این حال، بررسی دسته‌هایی از مواد مشابه از دیدگاه نظری برای اطمینان از عدم وجود پاسخ‌های تجزیه گرمایی که ممکن است باعث نگرانی در فرآیندپذیری و ویژگی‌های نهایی شود، کاربرد بیشتری دارد.

نتیجه‌گیری



شکل (۴): داده‌های گرمایش مجدد پس از به کارگیری روش SIST [۱].

تفاوت‌های آشکاری را می‌توان مشاهده کرد که می‌تواند به ناهمگنی بخش‌های زنجیره‌ای قابل تبلور نسبت داده شود. براساس داده‌های استاندارد DSC در شکل (۳)، انتظار می‌رفت تفاوت در نمونه (۱) وجود داشته باشد. با این حال، تفاوت‌هایی نیز بین نمونه‌های (۲) و (۳) در پیک‌های ذوب ایجاد شده با استفاده از عملیات گرمایی در دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس و ۱۲۶ درجه سلسیوس مشاهده شد. این تفاوت‌ها ممکن است نشان‌دهنده تفاوت در بخش‌های زنجیره‌ای قابل تبلور باشد. همچنین لازم به ذکر است، در حالی که آزمایش کامل در مجموع حدود ۹/۵ ساعت طول کشید، اما این موضوع امکان مقایسه مستقیم (۳) نمونه را فراهم کرد. اگر این سه نمونه به‌صورت متوالی آزمون می‌شدند، ۲۹ ساعت آزمایش مورد نیاز بود.



شکل (۵) همان داده‌های همپوشانی را نشان می‌دهد اما برای نمونه‌هایی که با استفاده از روش SSA مشخص شده‌اند.

در اینجا، تفکیک واضح‌تری از زنجیره‌های بسپاری قابل تبلور در هر سه نمونه وجود دارد که نشان می‌دهد این رویکرد ممکن است در تشخیص تفاوت‌های ظریف‌تر مفید باشد، با این حال، لازم به ذکر است که هیچ یک از رویکردها به‌طور کامل بهینه نشده‌اند. با توجه به واکنش‌های گرماگیر ذوب نسبی، پاسخ مشابهی را می‌توان در اینجا مشاهده کرد؛ همان‌طور که در تحلیل SIST با نمونه (۱) مشاهده شد و تفاوت بیشتر مورد انتظار را در مقایسه با نمونه‌های (۲) و (۳) نشان می‌دهد. تفاوت‌هایی بین نمونه‌های (۲) و (۳) نیز دیده می‌شود و در اینجا واضح‌تر از روش SIST است.

پی‌نوشت

1. Annealing
2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)
3. Melt Flow Index (MFI)
4. morphology
5. Stepwise Isothermal Separation Technique (SIST)
6. Successive Self-nucleation and Annealing (SSA)
7. polyolefin
8. Polyvinylidene fluoride or polyvinylidene difluoride (PVDF)
9. overlay
10. peak
11. endotherm
12. TRIOS

مراجع

- [1] "Differential Scanning Calorimetry - Thermal Fractionation Techniques for Polymer Characterization – Faster Throughput with the Discovery X3 DSC", TA Instruments, Waters Corporation, TA 439, 1-3, 2025.

Author

Pedram Malaekheh^{1*}

*pedrammalaekheh@yahoo.com

1. Azma Polymer Pars Technical and Engineering Co. Mashhad, Iran



Differential Scanning Calorimetry - Thermal Fractionation Techniques for Polymer Characterization

Abstract

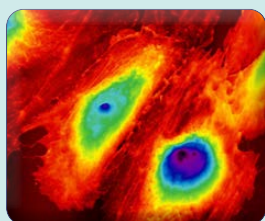
DSC step annealing is used to study the fine molecular structure of polymers. The melting pattern, obtained after step annealing, is a characteristic “fingerprint” for small variations in structure. This “fingerprint” detects variations in the polymerization process, the molecular weight of the polymer, the fraction and the nature of the co-monomer.

Keywords

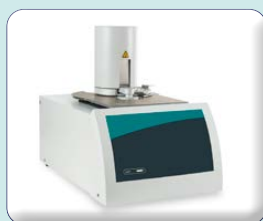
Thermoplastic, Polymer, Crystallization, Fractionation, Discovery X3 DSC.



Investigation of Key Factors Affecting DLS Results and Error Reduction Strategies



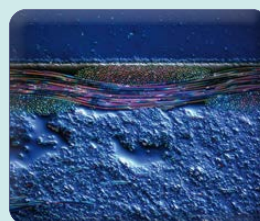
Application of atomic force microscopy in biological research; with a review of its application in conservative dentistry and endodontics.



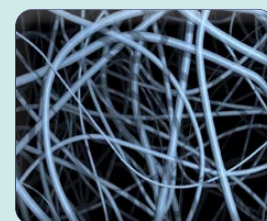
Differential Scanning Calorimetry- Thermal Fractionation Techniques for Polymer Characterization



How Grid Selection Determines the Quality of TEM Images



Investigating the effect of color and color reagents in metallography



Preparation of Polyacrylic acid/ Polyvinyl alcohol Polymer Superabsorbent Using Needleless Electrospinning and Investigation of Effective Device Parameters on Its Morphology