



دانشگاه شاهرود  
پایه

# شناسایی پلیمرها

(رشته مهندسی پلیمر)

دکتر حمید یزدانی      مریم بابائی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

### مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

## فهرست مطالب

پیشگفتار ..... یازده

فصل اول. روش های آنالیز حرارتی ..... ۱

هدف کلی ..... ۱

هدف های یادگیری ..... ۱

مقدمه ..... ۲

۱-۱ آنالیز حرارتی تفاضلی ..... ۴

۱-۱-۱ اجزای سازنده دستگاه ..... ۴

۱-۱-۲ سازوکار عملکرد دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی ..... ۸

۱-۱-۳ انواع روش های آنالیز حرارتی تفاضلی ..... ۱۰

۱-۱-۴ کالبراسیون دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی ..... ۱۲

۱-۱-۵ توصیف نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی ..... ۱۵

۱-۱-۶ علت مشاهده انواع پیک ها در منحنی آنالیز حرارتی تفاضلی روبشی ..... ۲۰

۱-۱-۷ کاربرد روش آنالیز حرارتی تفاضلی روبشی ..... ۲۲

۲-۱ آنالیز گرماوزن سنجی ..... ۲۳

۲-۱-۱ اجزای سازنده دستگاه آنالیز گرماوزن سنجی ..... ۲۳

۲-۱-۲ سرعت حرارت دهی ..... ۲۶

۲-۱-۳ کالبراسیون دما ..... ۲۷

۲-۱-۴ انواع نمودار گرماوزن سنجی ..... ۲۷

۳-۱ آنالیز های مکانیکی گرمایی ..... ۲۹

۳-۱-۱ آنالیز گرمایی مکانیکی و دیلاتومتري ..... ۳۰

۳-۱-۲ اجزای سازنده دستگاه ..... ۳۲

۳-۱-۳ کالبراسیون ..... ۳۴

|    |                                                            |
|----|------------------------------------------------------------|
| ۳۶ | .....۲-۳-۱ آنالیز دینامیکی مکانیکی                         |
| ۳۸ | .....۱-۲-۳-۱ اجزای سازنده دستگاه                           |
| ۵۷ | .....خلاصه فصل اول                                         |
| ۵۹ | .....خودآزمایی های چهارگزینه ای فصل اول                    |
| ۶۰ | .....خودآزمایی های تشریحی فصل اول                          |
| ۷۱ | .....فصل دوم. روش های آنالیز طیف سنجی (زیر قرمز و فرابنفش) |
| ۷۱ | .....هدف کلی                                               |
| ۷۱ | .....هدف های یادگیری                                       |
| ۷۲ | .....مقدمه                                                 |
| ۷۲ | .....۱-۲ عملکرد دستگاه های شناسایی                         |
| ۷۲ | .....۲-۲ مفهوم قلمرو داده ها                               |
| ۷۳ | .....۳-۲ دستگاه های طیف سنجی                               |
| ۷۳ | .....۱-۳-۲ تابش الکترومغناطیسی                             |
| ۷۴ | .....۲-۳-۲ خاصیت موجی ذره ای امواج الکترومغناطیس           |
| ۷۶ | .....۴-۲ اجزای سازنده دستگاه های طیف سنجی                  |
| ۷۶ | .....۱-۴-۲ منبع انرژی                                      |
| ۷۷ | .....۲-۴-۲ ظرف نگهدارنده نمونه                             |
| ۷۷ | .....۳-۴-۲ طول موج گزین                                    |
| ۸۱ | .....۴-۴-۲ آشکارساز (ترانس دیوسر)                          |
| ۸۱ | .....۱-۴-۴-۲ ترانس دیوسر فوتونی                            |
| ۸۳ | .....۲-۴-۴-۲ ترانس دیوسر گرمایی                            |
| ۸۴ | .....۵-۴-۲ پردازشگر علامت و قرائت                          |
| ۸۴ | .....۵-۲ طیف سنج تک پرتوی و دو پرتوی                       |
| ۸۴ | .....۱-۵-۲ دستگاه تک پرتوی                                 |
| ۸۴ | .....۲-۵-۲ دستگاه دو پرتوی                                 |
| ۸۶ | .....۶-۲ جذب امواج الکترومغناطیسی                          |
| ۸۷ | .....۷-۲ طیف سنجی فرابنفش                                  |
| ۸۸ | .....۱-۷-۲ اُربیتال های مولکولی و اتمی                     |
| ۹۰ | .....۲-۷-۲ انواع گذارهای الکترونی                          |
| ۹۱ | .....۳-۷-۲ رنگ ساز و رنگ یار چیست؟                         |
| ۹۲ | .....۴-۷-۲ قانون بیر                                       |
| ۹۵ | .....۵-۷-۲ دستگاه اسپکترو فوتومتر فرابنفش                  |
| ۹۵ | .....۱-۵-۷-۲ منابع                                         |
| ۹۶ | .....۲-۵-۷-۲ ظرف نمونه                                     |
| ۹۷ | .....۳-۵-۷-۲ تک فام ساز                                    |

|     |                                                   |
|-----|---------------------------------------------------|
| ۹۷  | ..... آشکارساز ۴-۵-۷-۲                            |
| ۹۷  | ..... انواع دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی ۵-۵-۷-۲ |
| ۹۸  | ..... اثرات محیط نمونه بر نوع پیک ۶-۷-۲           |
| ۹۸  | ..... اثر حلال بر انتقالات الکترونی ۷-۷-۲         |
| ۱۰۰ | ..... اثر مزدوج شدن بر انتقالات الکترونی ۸-۷-۲    |
| ۱۰۱ | ..... کاربرد ۹-۷-۲                                |
| ۱۰۲ | ..... ۸-۲ طیف‌سنجی زیر قرمز                       |
| ۱۰۲ | ..... ۱-۸-۲ الگوی مکانیکی ارتعاش پیوند دواتمی     |
| ۱۰۴ | ..... ۲-۸-۲ گشتاور دوقطبی در مولکول‌ها            |
| ۱۰۵ | ..... ۳-۸-۲ درجات آزادی یک مولکول                 |
| ۱۰۶ | ..... ۴-۸-۲ امواج الکترومغناطیس زیر قرمز          |
| ۱۰۸ | ..... ۵-۸-۲ دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز               |
| ۱۰۸ | ..... ۱-۵-۸-۲ منبع تابش                           |
| ۱۰۹ | ..... ۲-۵-۸-۲ نمونه                               |
| ۱۱۱ | ..... ۳-۵-۸-۲ آشکارسازها                          |
| ۱۱۲ | ..... ۴-۵-۸-۲ انواع اسپکتروفتومتر زیر قرمز        |
| ۱۱۴ | ..... ۵-۵-۸-۲ دستگاه تبدیل فوریه                  |
| ۱۱۵ | ..... ۶-۸-۲ کاربرد                                |
| ۱۱۶ | ..... ۹-۲ روش بازتاب کلی ضعیف                     |
| ۱۲۹ | ..... خلاصه فصل دوم                               |
| ۱۳۰ | ..... خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای فصل دوم          |
| ۱۳۲ | ..... خودآزمایی‌های تشریحی فصل دوم                |
| ۱۳۷ | ..... فصل سوم. آنالیز کروماتوگرافی                |
| ۱۳۷ | ..... هدف کلی                                     |
| ۱۳۷ | ..... هدف‌های یادگیری                             |
| ۱۳۷ | ..... مقدمه                                       |
| ۱۴۱ | ..... ۱-۳ مفاهیم اولیه                            |
| ۱۴۲ | ..... ۱-۱-۳ کروماتوگرام                           |
| ۱۴۲ | ..... ۲-۱-۳ ثابت توزیع                            |
| ۱۴۳ | ..... ۳-۱-۳ زمان بازداری و زمان مرده              |
| ۱۴۴ | ..... ۴-۱-۳ حجم بازداری                           |
| ۱۴۴ | ..... ۵-۱-۳ فاکتور بازداری                        |
| ۱۴۴ | ..... ۶-۱-۳ ضریب گزینش                            |
| ۱۴۴ | ..... ۷-۱-۳ قدرت تفکیک                            |
| ۱۴۵ | ..... ۸-۱-۳ شکل پیک‌ها در کروماتوگرام             |

|     |                                                    |
|-----|----------------------------------------------------|
| ۱۴۶ | ۳-۱-۹ کارایی ستون.....                             |
| ۱۴۷ | ۳-۱-۱۰ نمودار وان دیمتر.....                       |
| ۱۴۸ | ۳-۱-۱۰-۱ مسیرهای جریان چندگانه.....                |
| ۱۴۹ | ۳-۱-۱۰-۲ نفوذ طولی.....                            |
| ۱۴۹ | ۳-۱-۱۰-۳ ضریب انتقال جرم.....                      |
| ۱۵۰ | ۳-۱-۱۱ بهینه سازی عملکرد ستون.....                 |
| ۱۵۰ | ۳-۱-۱۲ قدرت تفکیک ستون.....                        |
| ۱۵۱ | ۳-۱-۱۲-۱ تغییر در تعداد بشقابک.....                |
| ۱۵۱ | ۳-۱-۱۲-۲ تغییر در ضریب بازداری.....                |
| ۱۵۱ | ۳-۱-۱۲-۳ تغییر در ضریب گزینش پذیری.....            |
| ۱۵۱ | ۳-۲ روش کروماتوگرافی گازی.....                     |
| ۱۵۲ | ۳-۲-۱ گاز حامل.....                                |
| ۱۵۲ | ۳-۲-۲ سیستم تزریق نمونه.....                       |
| ۱۵۳ | ۳-۲-۳ ستون های کروماتوگرافی گازی.....              |
| ۱۵۵ | ۳-۲-۴ سیستم های آشکارساز.....                      |
| ۱۵۵ | ۳-۲-۴-۱ آشکارساز یونش شعله ای.....                 |
| ۱۵۵ | ۳-۲-۴-۲ آشکارساز گرماساندگی.....                   |
| ۱۵۷ | ۳-۲-۴-۳ آشکارساز الکترون گیراندازی.....            |
| ۱۵۷ | ۳-۲-۴-۴ آشکارساز گرمایونی.....                     |
| ۱۵۸ | ۳-۲-۵ برنامه ریزی دمایی.....                       |
| ۱۵۹ | ۳-۳ کروماتوگرافی مایع.....                         |
| ۱۶۰ | ۳-۳-۱ دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا..... |
| ۱۶۳ | ۳-۳-۲ کروماتوگرافی اندازه طردی.....                |
| ۱۷۴ | خلاصه فصل سوم.....                                 |
| ۱۷۶ | خودآزمایی های چهارگزینه ای فصل سوم.....            |
| ۱۷۷ | خودآزمایی های تشریحی فصل سوم.....                  |
| ۱۷۹ | فصل چهارم. روش های اندازه گیری خواص رئولوژیک.....  |
| ۱۷۹ | هدف کلی.....                                       |
| ۱۷۹ | هدف های یادگیری.....                               |
| ۱۷۹ | مقدمه.....                                         |
| ۱۸۴ | ۴-۱ خواص رئولوژیک.....                             |
| ۱۸۴ | ۴-۲ رئومتر لوله موئین (نیروی فشار).....            |
| ۱۸۶ | ۴-۳ رئومتر برشی. نیروی درگ.....                    |
| ۱۹۰ | ۴-۴ ویسکومتر آبلود.....                            |
| ۱۹۴ | ۴-۵ ویسکومتر چرخشی (بروکفیلد).....                 |

|     |                                               |
|-----|-----------------------------------------------|
| ۱۹۹ | خلاصه فصل چهارم                               |
| ۲۰۰ | خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای فصل چهارم          |
| ۲۰۱ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل چهارم                |
| ۲۰۳ | فصل پنجم. روش‌های آنالیز خواص مکانیکی پلیمرها |
| ۲۰۳ | هدف کلی                                       |
| ۲۰۳ | هدف‌های یادگیری                               |
| ۲۰۳ | مقدمه                                         |
| ۲۰۵ | ۱-۵ آزمون سختی سنجی                           |
| ۲۰۶ | ۱-۱-۵ آزمون سختی سنجی راکول                   |
| ۲۰۷ | ۱-۲-۵ آزمون سختی سنجی برینل                   |
| ۲۰۸ | ۱-۳-۵ آزمون سختی سنجی ویکر                    |
| ۲۰۸ | ۱-۴-۵ آزمون سختی سنجی شر                      |
| ۲۰۹ | ۱-۵-۵ آزمون سختی سنجی مو                      |
| ۲۱۰ | ۲-۵ آزمون تنش-کرنش                            |
| ۲۱۱ | ۱-۲-۵ کشش                                     |
| ۲۱۳ | ۱-۲-۵ روش آزمون                               |
| ۲۱۶ | ۲-۲-۵ تراکمی                                  |
| ۲۱۷ | ۱-۲-۲-۵ روش آزمون                             |
| ۲۱۷ | ۳-۲-۵ خمشی                                    |
| ۲۱۹ | ۳-۵ آزمون مقاومت ضربه                         |
| ۲۲۰ | ۴-۵ آزمون مقاومت در برابر پارگی               |
| ۲۲۳ | ۵-۵ آزمون خستگی                               |
| ۲۲۳ | ۵-۶ آزمون نقطه نرم‌شدگی و تغییر شکل حرارتی    |
| ۲۲۴ | خلاصه فصل پنجم                                |
| ۲۲۶ | خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای فصل پنجم           |
| ۲۲۷ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل پنجم                 |
| ۲۲۹ | فصل ششم. روش‌های آنالیز میکروسکوپی            |
| ۲۲۹ | هدف کلی                                       |
| ۲۲۹ | هدف‌های یادگیری                               |
| ۲۲۹ | مقدمه                                         |
| ۲۳۰ | ۱-۶ مفاهیم اولیه                              |
| ۲۳۰ | ۱-۱-۶ بزرگ‌نمایی                              |
| ۲۳۰ | ۲-۱-۶ بزرگ‌نمایی بی‌حاصل                      |
| ۲۳۰ | ۳-۱-۶ کنتراست (تضاد)                          |

|     |                                                                              |
|-----|------------------------------------------------------------------------------|
| ۲۳۱ | ..... ۴-۱-۶ قدرت تفکیک                                                       |
| ۲۳۱ | ..... ۵-۱-۶ نقاط تصویری                                                      |
| ۲۳۲ | ..... ۲-۶ میکروسکوپ نوری                                                     |
| ۲۳۲ | ..... ۳-۶ میکروسکوپ الکترونی                                                 |
| ۲۳۳ | ..... ۱-۳-۶ انواع برخورد الکترون با جسم                                      |
| ۲۳۶ | ..... ۲-۳-۶ منبع تولید اشعه الکترونی                                         |
| ۲۳۷ | ..... ۱-۲-۳-۶ تفنگ الکترونی نشر حرارتی                                       |
| ۲۳۷ | ..... ۲-۲-۳-۶ تفنگ انتشار میدانی                                             |
| ۲۳۹ | ..... ۳-۳-۶ مجموعه عدسی‌ها                                                   |
| ۲۴۰ | ..... ۴-۳-۶ سیستم رویشگر                                                     |
| ۲۴۱ | ..... ۵-۳-۶ آشکارسازها                                                       |
| ۲۴۱ | ..... ۱-۵-۳-۶ آشکارساز اورهارت-تورنلی (آشکارساز در میکروسکوپ الکترونی روبشی) |
| ۲۴۲ | ..... ۲-۵-۳-۶ آشکارسازهای نیمه‌هادی یا حالت جامد                             |
| ۲۴۳ | ..... ۶-۳-۶ نمونه                                                            |
| ۲۴۳ | ..... ۱-۶-۳-۶ آماده‌سازی نمونه برای میکروسکوپ الکترونی روبشی                 |
| ۲۴۴ | ..... ۲-۶-۳-۶ آماده‌سازی نمونه برای میکروسکوپ الکترونی عبوری                 |
| ۲۴۵ | ..... ۷-۳-۶ دوربین                                                           |
| ۲۴۵ | ..... ۸-۳-۶ سیستم خلأ                                                        |
| ۲۴۵ | ..... خلاصه فصل ششم                                                          |
| ۲۴۷ | ..... خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای فصل ششم                                     |
| ۲۴۷ | ..... خودآزمایی‌های تشریحی فصل ششم                                           |
| ۲۴۹ | ..... پاسخنامه خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای                                    |
| ۲۵۱ | ..... واژه‌نامه                                                              |
| ۲۵۳ | ..... منابع                                                                  |

## پیشگفتار

با سپاس به درگاه خداوند مهربان، بسیار خرسندیم که توانستیم با تألیف کتاب «روش‌های شناسایی پلیمرها» در راستای بهبود آموزش در دانشگاه پیام نور، گام کوچکی برداریم.

در این کتاب سعی شده است با توجه به سرفصل‌های مصوب وزارت علوم، مطالب مورد نیاز در این رشته تدوین شود که شامل انواع روش‌های شناسایی پلیمرها، از جمله روش‌های حرارتی، طیف‌سنجی زیر قرمز و فرابنفش، روش‌های کروماتوگرافی، روش‌های مکانیکی و روش‌های رئولوژیک است. در هر فصل ساختار هر دستگاه شناسایی، از نظر سخت‌افزاری، تئوری روش شناسایی و نمونه‌هایی از نحوه کاربرد هر روش ارائه شده است. بیشتر نمونه‌ها در قالب خودآزمایی چهارگزینه‌ای و تشریحی در پایان هر فصل بیان شده است. هدف اصلی از تدوین این کتاب این است که دانشجویان محترم پس از مطالعه این واحد درسی بتوانند در مدارج علمی بالاتر همچنان از مطالب این کتاب به‌طور کاربردی استفاده کنند، به این معنا که بتوانند نتایج آزمون‌های شناسایی نمونه‌های پلیمری را تفسیر کنند. مطالب این کتاب با استفاده از منابع و مراجع متعددی که مورد تأیید وزارت علوم است و در دانشگاه‌های مختلف تدریس می‌شود، گردآوری شده است. همچنین سعی شده است تا با توضیح مطالب کلیدی نکات مهمی را که در تفسیر نتایج آزمون‌ها مؤثر است بیاموزند.

تلاش بسیاری صورت گرفته است تا مطالب این کتاب از جامعیت و کیفیت کافی برخوردار باشد، با وجود این، هرگونه نظر و پیشنهادی که از جانب اساتید و

دانشجویان مطرح شود و به بهبود این اثر کمک کند مورد استقبال و استفاده قرار خواهد گرفت.

در پایان لازم می‌بینیم از همه افرادی که به هر صورت در به سرانجام رسیدن این اثر نقش داشته‌اند، سپاسگزاری و قدردانی نماییم.

**مؤلفان**

# فصل اول

## روش‌های آنالیز حرارتی

### هدف کلی

در این فصل دانشجو با ساختار دستگاه‌های آنالیز حرارتی، تئوری هر روش و کاربرد آن‌ها در شناسایی پلیمرها آشنا می‌شود.

### هدف‌های یادگیری

- پس از پایان این فصل دانشجو باید در موارد زیر تسلط کافی داشته‌باشد:
۱. ساختار دستگاهی دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی و نقش هریک از اجزا را بشناسد.
  ۲. تغییرات ساختاری پلیمر در اثر انجام آنالیز حرارتی تفاضلی را توجیه کند.
  ۳. تفاوت انواع روش‌های آنالیز حرارتی تفاضلی را تفسیر کند.
  ۴. تغییرات پلیمری، یعنی تغییرات فازی پلیمر و انجام واکنش‌های شیمیایی را با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی تفاضلی تفسیر کند.
  ۵. نمودارهای آنالیز حرارتی تفاضلی را تفسیر و تحلیل کند.
  ۶. ساختار دستگاهی ساده‌ای برای آنالیز گرماوزن‌سنجی ترسیم کند.
  ۷. با استفاده از نتایج آنالیز گرماوزن‌سنجی پایداری نمونه پلیمری و ساختار ترکیبی آن را حدس بزند.
  ۸. عوامل مؤثر و تأثیر هر کدام بر نتایج آنالیز گرماوزن‌سنجی و آنالیز حرارتی تفاضلی را به‌طور کامل بشناسد و روش کاهش اثر هریک را بداند.
  ۹. تفاوت میان انواع روش‌های آنالیز حرارتی مکانیکی و کاربرد آن‌ها را به‌طور کامل بداند.

۱۰. از نظر دستگاهی، تفاوت سخت‌افزاری میان روش‌های آنالیز حرارتی مکانیکی را توجیه و تفسیر کند.
۱۱. نتایج هریک از روش‌های آنالیز حرارتی مکانیکی را تفسیر و تحلیل کند.

### مقدمه

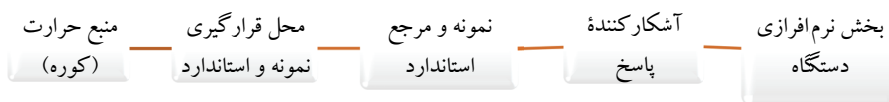
آنالیز حرارتی روشی متداول در شناسایی پلیمرهاست که رفتار ماده، به‌عنوان تابعی از درجه حرارت بررسی می‌شود، به عبارت دیگر تکنیکی برای شناخت رفتار مواد پلیمری در پاسخ به حرارت است. دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای، دمای کریستال‌شدن و پارامترهایی مانند انرژی فعال‌سازی واکنش‌های انجام‌شده با استفاده از انواع روش‌های آنالیز حرارتی صورت می‌گیرد. در جدول ۱-۱ انواع روش‌های آنالیز حرارتی آورده شده‌است.

با تعریف یک برنامه دمایی می‌توان با استفاده از انواع روش‌های آنالیز حرارتی رفتار حرارتی ماده را در محدوده وسیعی از دما مورد بررسی قرار داد. به این ترتیب که با تغییر مقدار حرارتی که به نمونه می‌رسد، تغییر در وزن، ابعاد یا آنتالپی گرمایی نمونه ثبت می‌شود.

مقدار نمونه لازم برای انجام آنالیز حرارتی نسبت به دیگر روش‌ها بسیار کم (۰/۱-۱۰ میلی‌گرم) است. آنالیزهای حرارتی جزو روش‌های شناسایی تخریبی هستند و نمونه پس از انجام آنالیز، قابل بازیابی نیست. اتمسفری که آنالیز در آن انجام می‌گیرد قابل تغییر است و با توجه به شرایط نمونه مورد آزمون انتخاب می‌شود. در این روش‌ها برخلاف روش‌هایی مانند طیف‌سنجی فرابنفش و زیر قرمز نیازی به آماده‌سازی نمونه نیست.

نتایج آنالیز حرارتی تحت تأثیر عواملی مانند ابعاد نمونه، وزن نمونه، سرعت حرارت‌دهی، تاریخچه حرارتی نمونه و نوع اتمسفری که نمونه در آن قرار می‌گیرد، است. همچنین ترموکوپل که تغییر دمای نمونه را نشان می‌دهد، در اکثر مواقع در تماس مستقیم با نمونه نیست، بنابراین دمای گزارش‌شده دمای دقیق نمونه نیست. این مسئله یکی از منابع خطا در نتایج این آزمون‌هاست.

اجزای اصلی سازنده دستگاه‌های آنالیز حرارتی در شکل ۱-۱ نشان داده شده‌است. در ادامه خواص حرارتی پلیمرها بررسی شده‌است و انواع روش‌های آنالیز حرارتی از نظر دستگاهی و کاربردی مورد بحث قرار گرفته‌است.



شکل ۱-۱. اجزای سازنده دستگاه‌های آنالیز حرارتی

جدول ۱-۱. انواع روش‌های آنالیز حرارتی

|                                             |                         |
|---------------------------------------------|-------------------------|
| روش‌های آنالیز حرارتی                       | پارامتر اندازه‌گیری شده |
| آنالیز حرارتی تفاضلی <sup>۱</sup>           | تغییرات دمایی           |
| آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی <sup>۲</sup>   | تغییرات جریان گرمایی    |
| آنالیز گرما وزن سنجی <sup>۳</sup>           | تغییرات وزن             |
| آنالیز مکانیکی گرمایی <sup>۴</sup>          | تغییرات خواص مکانیکی    |
| آنالیز گرمایی مکانیکی دینامیکی <sup>۵</sup> | تغییرات خواص مکانیکی    |

- آنچه از روش‌های مختلف آنالیز حرارتی به دست می‌آید عبارت است از:
۱. اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای که با افزایش در ظرفیت گرمایی پلیمر همراه است. این افزایش به معنای افزایش جنبش مولکولی است. مقدار دمای انتقال شیشه‌ای که با این روش گزارش می‌شود به شدت وابسته به سرعت حرارت دهی است.
  ۲. دمای ذوب که به صورت یک پیک اندوترم (گرماگیر) مشاهده می‌شود.
  ۳. در صورتی که پلیمر کریستال یا نیمه‌کریستال باشد، پیک مربوط به دمای کریستال شدن بین دو پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب مشاهده می‌شود. این دما در حقیقت دمایی است که زنجیرهای پلیمری می‌توانند نظم بگیرند و یک ناحیه کریستالی ایجاد کنند.
  ۴. بررسی پیک‌های مربوط به واکنش‌های شیمیایی، مانند واکنش پخت که در یک نمونه پلیمری اتفاق می‌افتد.
  ۵. دمای تخریب پلیمرها که در آخرین قسمت منحنی آنالیز گرمایی مشاهده می‌شود و این فرایند می‌تواند گرماگیر یا گرمازا باشد.
  ۶. تغییرات مدول نمونه در اثر حرارت دهی که نشان‌دهنده تغییرات ساختاری در نمونه است.

---

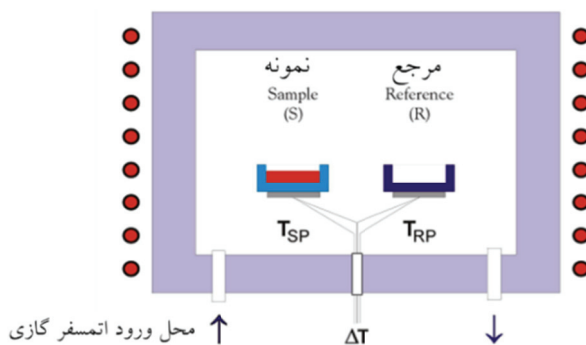
1. Differential Thermal Analysis (DTA)  
 2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)  
 3. Thermal Gravimetric Analysis (TGA)  
 4. Thermo Mechanical Analysis (TMA)  
 5. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

## ۱-۱ آنالیز حرارتی تفاضلی

### ۱-۱-۱ اجزای سازنده دستگاه

اجزای اصلی سازنده یک دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی مطابق با شکل ۱-۲ عبارت‌اند از:

۱. یک محفظه کوارتزی که جایگاه قرارگیری نمونه و مرجع است.
۲. یک پوسته بیرونی به نام کوره که محفظه کوارتزی در آن جای می‌گیرد و سیم‌پیچ‌های حرارتی اطراف آن را پوشانده‌اند.
۳. نگه‌دارنده نمونه و مرجع که بشقابک‌های نمونه با وزنی در محدوده ۱۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در آن جای می‌گیرد و در مرکز محفظه کوارتزی قرار دارد. جنس ظروف نمونه از طلا، نقره، کربن، آلومینیوم، پلاتین و استیل زنگ‌نزن است. جنس ظروف است که تعیین می‌کند در چه محدوده دمایی آنالیز حرارتی تفاضلی باید صورت گیرد. به‌عنوان مثال، اگر ظرف آلومینیومی انتخاب شود، بالاترین دمایی که آنالیز در آن صورت می‌گیرد، نباید بیشتر از ۸۳۰ درجه کلوین باشد، زیرا ظرف آلومینیومی در دمای بالاتر ذوب می‌شود. هنگامی که نیاز است نمونه تا دماهای بالا حرارت داده شود، بهتر است از ظرف طلا یا پلاتین استفاده شود. این ظروف به دو صورت سرباز و سربسته وجود دارند. ظروف سرباز در آنالیز موادی که تخریب یا بخار می‌شوند مناسب نیستند.
۴. ماده مرجع بی‌اثر از جنس آلفا آلومینا ( $Al_2O_3$ ) است. ماده مرجع علاوه بر اینکه از نظر شیمیایی بی‌اثر است، نباید در محدوده دمایی که آزمون حرارتی انجام می‌گیرد، دچار تغییر فاز یا تغییرات شیمیایی شود.



شکل ۱-۲. اجزای سازنده دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی

۵. گاز خنثی که به درون محفظه کوارتزی وارد و جایگزین هوای درون محفظه می‌شود، هنگامی که آزمون در دمای بالاتر از دمای محیط انجام می‌گیرد، گاز  $N_2$  با خلوص ۹۹/۹۹٪ و بدون ناخالصی‌هایی مانند رطوبت و اکسیژن به درون محفظه دستگاه دمیده می‌شود. گاز  $N_2$  با عبور از درون ستون‌هایی که حاوی عوامل خشک‌کننده، مانند سیلیکاژل هستند کامل خشک می‌شوند. هوا به دلیل ترکیب درصد پیچیده و نیز درصد رطوبت بالایی که دارد، باید از محیط آزمون خارج شود. گاهی نیز از گازهایی مانند آرگون و هلیوم به عنوان اتمسفر خنثی استفاده می‌شود. به صورت معمول، سرعت جریان گاز به درون محفظه را بین ۲۰ تا ۲۵ میلی لیتر بر دقیقه در نظر می‌گیرند.

۶. ترموکوپل‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند، ترموکوپل‌هایی که به کوره اتصال دارند و برنامه دمایی کوره را کنترل می‌کند. گروه دوم ترموکوپل‌هایی هستند که به نگه‌دارنده نمونه و مرجع اتصال دارد و اختلاف دمای بین مرجع و نمونه را اندازه‌گیری می‌کنند. اختلاف دمایی با دقت ۰/۰۱ کلوین قابل اندازه‌گیری است.

۷. نمونه پلیمری در آنالیز حرارتی به گونه‌ای در ظرف قرار می‌گیرد که بیشترین سطح تماس با ظرف ایجاد شود. در این حالت انتقال حرارت بین ظرف و نمونه به صورت کامل انجام می‌گیرد.

در برخی از مواقع برای آنکه نمونه در ظرف کامل پخش شود، ابتدا گرم می‌شود تا کاملاً ذوب شود یا بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای خود قرار گیرد. سپس با برنامه دمایی دستگاه دوباره سرد می‌شود. به این صورت نمونه در ظرف کامل پخش می‌شود و به شکل بشقابک درمی‌آید، اما گاهی اوقات این حرارت‌دهی سبب می‌شود تا ویژگی‌هایی که وابسته به تاریخچه حرارتی هستند پنهان شود. در این صورت بهتر است نمونه با فشار در ظرف پخش شود و از حرارت‌دهی آن خودداری شود.

نحوه فشرده‌سازی نمونه اثر قابل توجهی بر کیفیت نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی دارد. در اثر فشرده‌سازی نمونه، درصد تماس نمونه با سطح ظرف افزایش می‌یابد و در نتیجه انتقال حرارت به خوبی صورت می‌گیرد. همچنین تعداد حباب‌های بین ذرات نمونه کاهش پیدا می‌کند. حباب‌ها مانع از انتقال حرارت می‌شوند. فشرده‌سازی نمونه

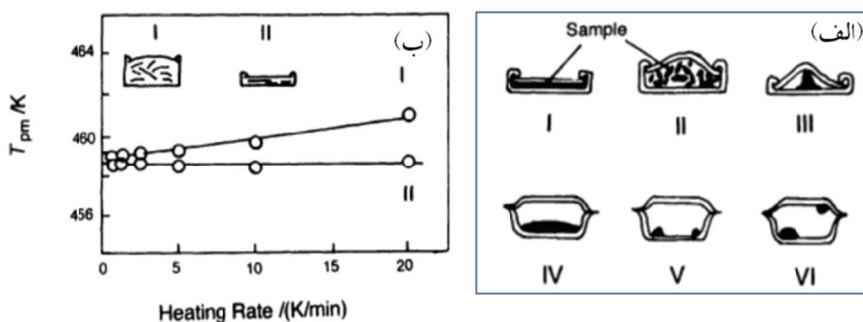
باید به گونه‌ای صورت گیرد که نمونه در تمام نقاط به صورت کاملاً یکنواخت پخش شده باشد.

در شکل ۳-۱ (الف) فشردن سازی نمونه در دو ظرف در بسته و در باز نشان داده شده است. مشاهده می شود که مورد I و IV بهترین حالت فشردن سازی نمونه است. اثر فشردن سازی نمونه بر منحنی DSC در شکل ۳-۱ (ب) نشان داده شده است. دو نمونه پلی اکسی متیلن که به دو صورت فشردن شده است، مورد آنالیز قرار گرفته است. در سرعت حرارت دهی یکسان، در حالتی که نمونه کامل فشردن شده است در مقایسه با حالتی که نمونه حاوی حباب است و کامل فشردن نشده است، انتقالات فازی در دمای پایین تری اتفاق می افتد. همچنین اثر افزایش سرعت حرارت دهی بر نمونه ای که کاملاً فشردن نشده است، بیشتر است.

در ادامه توضیح داده می شود که با افزایش سرعت حرارت دهی، دمای انتقالات فازی که با روش آنالیز حرارتی به دست می آید تغییر می کند. هنگامی که نمونه طبق برنامه دمایی حرارت داده می شود، بین نمونه و کوره و نیز در نمونه گرادیان دمایی برقرار می شود. گرادیان دمایی بین کوره و نمونه با تغییراتی که در شرایط نمونه و کوره ایجاد می شود باید به حداقل برسد. هرچه وزن نمونه و سرعت حرارت دهی افزایش یابد گرادیان دمایی در نمونه افزایش می یابد.

اثر سرعت حرارت دهی بر نمودارهای آنالیز حرارتی به این صورت است که ارتفاع خط پایه که نشان دهنده اختلاف دمایی یا جریان گرمایی نمونه و مرجع است، با افزایش سرعت حرارت دهی به دلیل ایجاد افزایش گرادیان دمایی در نمونه افزایش می یابد. همچنین دمای انتقالات مختلف فازی و گرمای انتقالات نیز افزایش پیدا می کند.

آنچه تعیین کننده مقدار نمونه مورد استفاده در آنالیز حرارتی است، وابستگی میان گرادیان دمایی و دمای واقعی انتقالات است. به عبارت دیگر گرادیان دمایی در نمونه هایی با وزن کم، بسیار پایین است، چنانکه می توان به دمای واقعی تری برای انتقالات دست یافت. مقدار سرعت حرارت دهی و مقدار نمونه نسبت به یکدیگر بهینه سازی و تعیین می شود. به عنوان مثال نشان داده شده است که در سرعت حرارت دهی ۵ تا ۱۰ درجه کلوین بر دقیقه، بهتر است وزن نمونه بین ۱ تا ۵ میلی گرم باشد.



شکل ۳-۱. الف) نحوه فشردن نمونه؛ ب) اثر فشردن نمونه بر دمای ثبت‌شده در سرعت‌های حرارت‌دهی متفاوت

در تعیین مقدار نمونه باید به این مسئله نیز توجه داشت که نمونه انتخاب‌شده نماینده کیفیت کل ماده باشد. با تکرار آزمون، اطمینان حاصل می‌شود که مقدار ماده‌ای که استفاده می‌شود تمامی خواص ماده را نشان می‌دهد. گاهی باید مقدار ماده زیاد باشد تا تمامی خواص ماده مشخص شود، در این صورت برای کاهش اثر گرادیان دمایی سرعت حرارت‌دهی کاهش داده می‌شود.

اگر نمونه به صورت محلول رقیق باشد، باید حساسیت دستگاه به اندازه کافی بالا باشد تا اندازه‌گیری با دقت بالا انجام گیرد. چندصد میلی گرم از محلول در ظرف نمونه قرار داده می‌شود و به مقدار مساوی نیز از حلال خالص که در تهیه محلول موردنظر به کار رفته است، در ظرف مرجع قرار می‌گیرد. سرعت حرارت‌دهی کمتر از ۲/۵ درجه کلوین بر دقیقه انتخاب می‌شود.

نمونه‌های آب‌دوست رطوبت هوا را جذب می‌کنند. بنابراین در زمان تهیه نمونه و قبل از قرارگیری در دستگاه، رطوبت جذب می‌شود و در نتیجه وزن نمونه افزایش پیدا می‌کند. بنابراین نمونه‌ها باید در دسیکاتور نگهداری شوند، اما پس از خروج آن‌ها از دسیکاتور و دورشدن از عامل جاذب رطوبت، نمونه طی زمان یک تا پنج دقیقه دوباره رطوبت جذب می‌کند. بنابراین باید در این مدت زمان، نمونه به گونه‌ای انتقال پیدا کند که هیچ رطوبتی جذب نشود. نمونه در یک جعبه تحت گاز خشک نیتروژن حمل می‌شود.

عوامل مؤثر بر نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی در جدول ۲-۱ آورده شده است (آنالیز حرارتی، اصول و کاربرد، ۱۹۹۹: ۲۸ و آنالیز گرمایی و کالری متری، ۲۰۰۲: ۴۲۶).

جدول ۱-۲. عوامل مؤثر بر آزمون آنالیز حرارتی تفاضلی روبشی

| عامل مؤثر                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | اثر                          | توضیحات برای رفع اثر مزاحم         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| سرعت حرارت‌دهی                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | تغییر در اندازه و موقعیت پیک | استفاده از سرعت حرارت‌دهی پایین    |
| محل قرارگیری ترموکوپل                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | منحنی غیرقابل تکرار          | استانداردسازی موقعیت ترموکوپل      |
| اتم‌سفر گازی اطراف نمونه                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | تغییر در منحنی               | استفاده از گاز بی‌اثر              |
| مقدار نمونه                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | تغییر در اندازه و موقعیت پیک | استانداردسازی وزن نمونه            |
| <p>اگر بخواهیم انتقالات ضعیف مشخص شود، مقدار نمونه بیشتر انتخاب می‌شود. اگر ماده مورد آزمون ناهمگن باشد، مقدار بیشتری نمونه انتخاب می‌شود تا نماینده بهتری از ماده مورد آزمون باشد.</p> <p>نتیجه استفاده از مقدار نمونه زیاد، پیک‌های پهن با وضوح پایین است که از محل اصلی دمای انتقال مربوطه جابه‌جا می‌شود. بنابراین باید از سرعت‌های حرارتی پایین‌تر استفاده کرد.</p> <p>اگر مقدار نمونه کم باشد، وضوح پیک‌های منحنی بهتر خواهد بود. پیک‌ها بدون پهن‌شدگی و تیز است. در این حالت می‌توان از سرعت‌های بالای حرارت‌دهی نیز استفاده کرد.</p> |                              |                                    |
| اندازه ذره‌ای نمونه                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | منحنی غیرقابل تکرار          | ذرات نمونه کوچک و یکدست باشند      |
| دانسیته نمونه فشرده‌شده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | منحنی غیرقابل تکرار          | استانداردسازی روش فشرده‌سازی نمونه |
| نگه‌دارنده نمونه                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | تغییر در منحنی               | نگه‌دارنده استاندارد               |

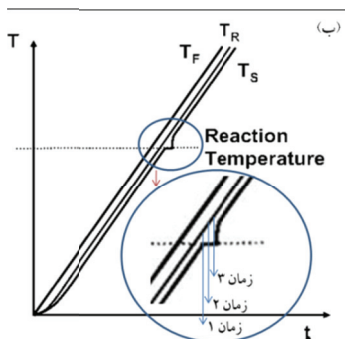
### ۱-۲-۱ سازوکار عملکرد دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی

با افزایش دمای کوره مطابق برنامه دمایی تعریف‌شده و سرعت مشخص حرارت‌دهی، نمونه و مرجع حرارت داده می‌شوند. در اثر جذب جریان گرمایی توسط نمونه و مرجع، دمای هر دو افزایش می‌یابد.

در این هنگام دو حالت پیش می‌آید:

در حالت اول، مقدار جریان گرمایی که به نمونه و مرجع می‌رسد یکسان است، در نتیجه با توجه به ظرفیت گرمایی نمونه و مرجع، دمای آن‌ها افزایش می‌یابد. با ادامه حرارت‌دهی باز دما افزایش می‌یابد، ولی اختلاف دمای مشاهده‌شده بین نمونه و مرجع همواره ثابت است. هنگامی که نمونه دچار تغییر فاز می‌شود، گرما توسط نمونه جذب‌شده ولی تغییری در دمای آن رخ نمی‌دهد، در نتیجه تا انتقال فاز کامل نشود، دمای نمونه ثابت می‌ماند. این در حالی است که دمای مرجع همچنان در حال افزایش است، زیرا در محدوده دمایی که آنالیز انجام می‌شود هیچ انتقال فازی در ماده مرجع مشاهده نمی‌شود.

در شکل ۱-۴ (الف) انواع انتقالات فازی، در نمودار تغییرات دمایی نشان داده شده‌است. این تغییرات دما در شکل ۱-۴ (ب) نشان داده شده‌است. در این حالت پاسخ به صورت تغییرات دمایی بین نمونه و مرجع برحسب دما یا زمان ثبت می‌شود. در این شکل  $T_F$  دمای کوره،  $T_S$  دمای نمونه و  $T_R$  دمای مرجع است. نشان داده شده‌است که در محدوده دمایی زمان ۱ تا زمان ۳ که تغییر فازی در نمونه رخ می‌دهد، با افزایش دما دمای نمونه تغییر نمی‌کند، ولی دمای مرجع همچنان در حال افزایش است. بنابراین تغییرات دمایی توسط دستگاه ثبت می‌شود.



شکل ۱-۴. (الف) انواع انتقالات فازی در نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی؛ (ب) تغییرات دمایی نمونه و مرجع هنگام انتقالات فازی

در حالت دوم، هنگامی که نمونه و مرجع حرارت‌دهی می‌شوند جریان گرمایی به گونه ای تنظیم می‌شود که اختلاف دمایی بین نمونه و مرجع صفر باشد.