

واژه‌های کلیدی:

تحلیل گرمایی
پوشش تفاضلی پودمانی
گرماسنجی
انتقال شیشه‌ای
بلورینگی

مروری بر گرماسنجی پوششی تفاضلی پودمانی (MDSC)

هانیه رضاسلطانی، علی عباسیان*

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

گرماسنجی پوششی تفاضلی پودمانی (Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC)) یکی از روش‌های گرماسنجی در بررسی و مطالعه ترکیبات و مواد خام دارویی، غذایی و بسپاری محسوب می‌شود. در این روش با تغییر دادن گرما و دما به صورت پودمانی (مدوله) در سامانه می‌توان نواقص روش گرماسنجی تفاضلی را برطرف کرد و با در نظر گرفتن دامنه پودمانی، بسامد و سرعت گرم کردن مناسب، به بررسی انتقالات ضعیف گرمایی، همپوشانی دمایی، محاسبه دقیق و صحیح بلورینگی و ظرفیت گرمایی پرداخت. گرماسنجی پوششی تفاضلی نسبت به روش گرماسنجی تفاضلی سنتی بسیار دقیق‌تر و حساس‌تر است. در این روش، انتقالات و پدیده‌های گوناگون گرمایی با توجه به وابستگی به ظرفیت گرمایی و فرایندهای جنبشی روی علائم (Signals) جداگانه بازگشت پذیر (Reversing) و بازگشت ناپذیر (Nonreversing) نشان داده می‌شوند و تحلیل و مطالعه آن‌ها ساده‌تر می‌شود. روش مذکور در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

abbasian.a@srbiau.ac.ir

۱ مقدمه

وجود دارد؛ یعنی دماهای انتقال به هم نزدیک هستند، رویت دقیقی از دماها در آزمون DSC ممکن نیست. به طور مثال، اگر در ماده‌ای دمای انتقال شیشه‌ای و دمای پخت، همپوشانی یافته باشند، این رخداد تنها منجر به ارائه قله‌ای در نمودار DSC می‌شود؛ از این رو انتقالات به خوبی تشخیص داده نمی‌شوند و دمای انتقال شیشه‌ای و دمای پخت به درستی مشخص نخواهند شد [۴].

در برخی موارد رخدادها و انتقالات گرمایی در مواد رخ می‌دهد که در آزمون DSC، قله آن‌ها کوچک و ضعیف نشان داده می‌شود و حتی ممکن است با نوفه‌ها (Noise) و اغتشاشات دستگاه اشتباه گرفته شود. برای مثال قله انتقال شیشه‌ای کوچک هست و ممکن است در دید بیننده با نوفه‌ای ناشی از دستگاه یکسان انگاشته شود، در این حالت ممکن است اصلاً مشاهده دمای انتقال شیشه‌ای گزارش نشود و عنوان شود ماده انتقال شیشه‌ای ندارد. در این حالت، انتقالی که در رابطه با شناسایی ماده اهمیت ویژه‌ای دارد نادیده گرفته شده است [۵].

در روش DSC تمامی دماهای مرتبط با رخدادهای گرمایی نظیر ذوب، انتقال شیشه‌ای، بلورینگی و ... روی یک نمودار نشان داده می‌شوند. هم چنین فرایندهای رفت و برگشت به منظور مشاهده نقاط ذوب و بلورینگی پشت سر هم و در یک نمودار ارائه می‌شوند؛ به همین دلیل ممکن است این پدیده‌ها با یکدیگر تداخل داشته باشند و قله‌های مشاهده شده در نمودار حاصل تفاضل یا تجمیع دو قله از دو رخداد جداگانه باشد [۶]. نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی در مطالعه فرایندهای انتقال در آلیاژهای بسپاری برای بررسی ظرفیت گرمایی، قابل اتکا و دقیق نیستند و بر اساس نتایج حاصل از این آزمون در بیشتر موارد اطلاعات ارائه شده توسط DSC قابل اطمینان نیستند و با انجام سایر آزمون‌ها می‌توان از صحت آن اطمینان حاصل کرد [۶-۸].

همان‌طور که مشاهده شد آزمون DSC در بررسی فرایندهای گرمایی نواقصی دارد که سبب می‌شود که دماها و رخدادهای گرمایی غلط، گزارش و ثبت شوند و همین امر تحلیل رفتار و ویژگی مواد خالص، آلیاژها و ترکیبات را مشکل می‌سازد. آزمون MDSC با توجه به ساختمان دستگاه و نرم‌افزارهای موجود در آن توانایی برطرف‌سازی این نواقص را دارد که در ادامه با اساس کار آن آشنا می‌شویم تا ببایم که نواقص مذکور چگونه برطرف خواهند شد.

تحلیل گرمایی شامل مجموعه روش‌هایی است که در آن تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی مواد با تابعیتی از دما بررسی می‌شود. این روش‌ها به انواع گوناگونی تقسیم می‌شوند، از جمله تجزیه گرماوزنی Thermal TGA (Gravimetry Analysis)، تحلیل گرمایی تفاضلی (Differential Thermal Analysis) DTA، گرماسنجی پویشی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry) DSC، تحلیل گرما مکانیکی (Thermal Mechanical Analysis) TMA. روش‌های تحلیل گرمایی در مطالعه تغییرات شیمیایی و فیزیک مواد با استفاده از گرما کاربرد گسترده‌ای دارد [۱]. چگونگی اثرات گرما بر مواد، همواره مورد توجه پژوهشگران قرار داشته است. نخستین بار در سال ۱۸۸۹ متخصص متالورژی، روش اندازه‌گیری تفاضلی دما را پیشنهاد کرد که مبنای این روش، مقایسه دمای نمونه با ماده مرجع بود. Saladin در سال ۱۹۰۴ آن را توسعه داد و در حدود ۱۹۶۰ میلادی گرماسنجی پویشی تفاضلی توسط Watson و همکارانش تکامل یافت. زمانی که ماده‌ای تحت تأثیر تغییرات فیزیکی نظیر فرایندهای ذوب، انتقال شیشه‌ای، بلورینگی (Crystallinity) و ... یا رخدادهای شیمیایی قرار می‌گیرد، گرما را جذب یا دفع می‌کند. افزایش دما شروع بسیاری از این فرایندها را به آسانی امکان‌پذیر می‌کند. به منظور تعیین آنتالپی فرایندهای مذکور، دستگاه‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی متعددی در حال استفاده و توسعه هستند تا علاوه بر آنتالپی، ظرفیت گرمایی، دمای انتقال شیشه‌ای، دمای بلورینگی و درصد آن را به طور دقیق تر نشان دهند. روش‌های تحلیل گرمایی برای بررسی مواد پلیمرها (Polymers)، دارویی، شیمیایی و غذایی استفاده می‌شوند [۲]. گرماسنجی پویشی تفاضلی پودمانی (MDSC) روش جدیدی از گروه گرماسنجی پویشی تفاضلی است که از سال ۱۹۹۲ مورد توجه قرار گرفت [۳].

در این مقاله، نخست به شرح مختصری از نواقص روش DSC پرداخته می‌شود. سپس، روش MDSC به همراه اساس، مزیت‌ها و معایب آن معرفی می‌شود و در نهایت، نمونه‌هایی از کاربردهای عملی این روش عنوان می‌شوند.

۲ محدودیت‌ها و ضعف‌های DSC برای اندازه‌گیری برخی خواص گرمایی

زمانی که در فرایند گرمایی، همپوشانی (Overlap) دمایی

۳ اساس کار MDSC و راهکارهای آن برای رفع مشکلات روش DSC

گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC)، ابزار گرماسنجی برای ارزیابی مستقیم انرژی گرمایی جذب یا دفع شده از نمونه است که در اثر افزایش یا کاهش کنترل شده دما رخ می دهد. در این آزمون دستگاه دارای دو ظرف است که در یکی نمونه مورد بررسی و در دیگری نمونه مرجع (Reference) قرار می گیرد؛ ظرف نمونه مرجع معمولاً خالی است. در ابتدای آزمون دمای نمونه و مرجع یکسان است؛ اما با گذر زمان و افزایش دما، اختلاف دما بین دو ظرف ایجاد می شود [۹]. در این حالت نمونه برای نزدیک کردن دمای خود به دمای مرجع گرما را جذب یا دفع می کند که این تغییرات جریان گرمایی توسط سامانه ثبت می شود. نکته قابل توجه در روش گرماسنج پویشی تفاضلی نحوه افزایش دما است که در این روش دما به صورت خطی افزایش می یابد و دستگاه بعد از بررسی اختلاف دمای مرجع و نمونه، نمودار تحلیل گرمایی را رسم می کند [۵ و ۱۰]. DSC دو نوع اصلی شارگرمایی و توان جبرانی دارد که تمایز آن ها در نحوه قرارگیری نمونه و مرجع است؛ به این صورت که در نوع شارگرمایی (Heat Flux) نمونه و مرجع در یک کوره قرار دارند ولی در توان جبرانی (Power Compensation) نمونه و مرجع در دو کوره جداگانه قرار می گیرند [۱۱].

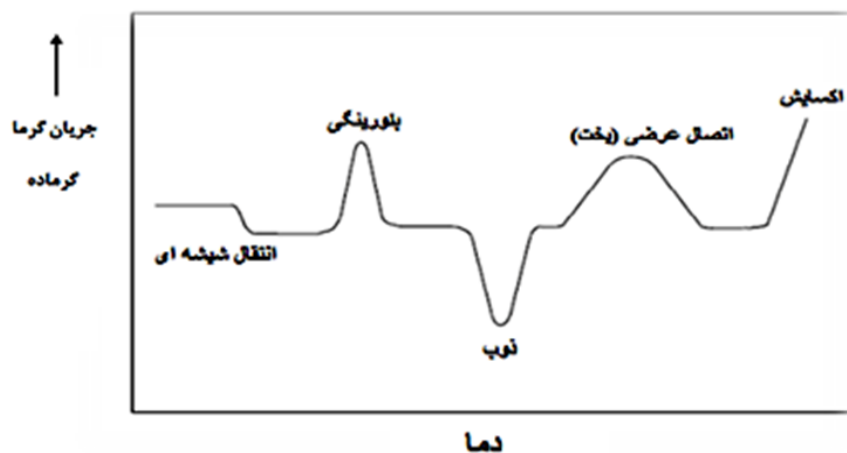
گرماسنجی می تواند بر تغییرات فاز و سایر انتقالات

نظارت داشته باشد. نمودار DSC اطلاعات کمی و کیفی در رابطه با فرایندهای گرماگیر نظیر ذوب، انتقال شیشه ای، تبخیر و فرایندهای گرماده نظیر بلورینگی، اکسایش و پخت ارائه می دهد [۱۲]. هم چنین با این روش می توان میزان تاهش (Folding) و ثبات مولکول های زیستی را مطالعه کرد. رابطه ۱ بیان گر چگونگی انتقال گرما در DSC است [۱۰ و ۱۲ و ۱۳].

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1)$$

در رابطه فوق $dQ/dt = mW$ (mW=mJ/min) شارگرمایی وارد شده از سوی دستگاه، C_p ظرفیت گرمایی نمونه، dT/dt (K/min) سرعت گرم کردن نمونه و $f(T, t)$ تابعیت دما و زمان برای جریان گرما است. طرح کلی از نمودار DSC که شامل پدیده های انتقال شیشه ای، بلورینگی، ذوب، پخت و اکسایش است در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۳].

مولفه هایی نظیر خلوص مواد، جرم مولکولی، سرعت گرم کردن و حافظه گرمایی، به شدت بر قله های تشکیل شده در آزمون تحلیل گرمایی اثرگذار هستند. به طور مثال با افزایش سرعت گرم کردن، دقت کاهش یافته اما کیفیت قله بیش تر و تیزتر می شود [۹ و ۱۳]. در روش MDSC نمونه و مرجع، مشابه روش شارگرمایی در یک کوره قرار داشته، به طور هم زمان گرم می شوند [۳]، با این تفاوت که دما به جای حالت خطی در روش DSC به صورت سینوسی نیز افزایش می یابد. واژه



شکل ۱ طرح کلی از نمودار حاصل از آزمون DSC [۳]

$$T = T_0 + \beta t + B \sin \omega t \quad (6)$$

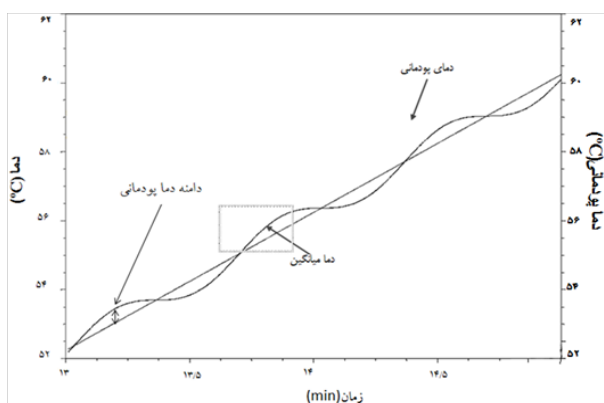
در رابطه ۶، B دامنه پودمان (دامنه موج دمای اعمال شده به صورت سینوسی) و ω بسامد پودمان (بسامد موج دما اعمال شده به صورت سینوسی) است. شکل ۲ مثالی است که در نمودار آن دامنه دما پودمانی و دوره تناوب پودمانی که به بسامد وابسته است، نشان داده شده است. اگر از رابطه ۶ مشتق گرفته شود تا تغییرات دما با زمان را مشاهده کنیم در رابطه ۷ داریم [۱۰ و ۱]:

$$\frac{dT}{dt} = \beta + B \omega \cos \omega t \quad (7)$$

در آزمون MDSC به دلیل اعمال دما به صورت سینوسی، ظرفیت گرمایی رابطه ۳ به شکل رابطه ۸ دیده خواهد شد و به آسانی وابستگی گرما به دمای پودمانی، قابل مشاهده می شود [۱۰ و ۱].

$$C_p (\beta + B \omega \cos \omega t) = \frac{dQ}{dt} \quad (8)$$

زمانی که بخواهیم ظرفیت گرمایی را در هر دمایی بیابیم باید سرعت گرم کردن در آن لحظه صفر فرض شود ($\beta=0$) (رابطه ۹). در این حالت چون دما حالت کسینوسی دارد، برای ساده کردن رابطه جریان گرما نیز به صورت موج دار و کسینوسی وارد رابطه می شود (رابطه ۱۰). در نهایت، ظرفیت گرمایی در آزمون MDSC در هر لحظه از رابطه ۱۱ قابل محاسبه خواهد بود [۱۰ و ۱].



شکل ۲ نمایش دمای پودمانی و دامنه پودمانی و دمای میانگین در آزمون MDSC [۱]

Modulate که به پودمان دار کردن در فارسی ترجمه می شود در واقع به معنای تغییر در گام یا آهنگ چیزی است که در این دستگاه منظور تغییر دما با زمان به صورت سینوسی با دامنه های از پیش تعیین شده است [۱۰ و ۳]. البته در این روند تغییر سینوسی میزان دما، مانند آزمون DSC به هر حال روند افزایش دما با شیب ثابت به صورت میانگین روبرو هستیم. برای درک بهتر اساس کار روش MDSC و علت انتخاب جریان به صورت سینوسی باید به بررسی مفهوم ظرفیت گرمایی پرداخته شود. مفهوم ظرفیت گرمایی، گرمای اعمال شده به یک گرم ماده برای افزایش دمای آن به میزان یک درجه است (رابطه ۲). حال اگر بخواهیم تغییرات ظرفیت گرمایی را با تغییرات زمان در نظر بگیریم و در اصل باید از رابطه ۲ مشتق بگیریم، در رابطه ۳ داریم [۱۰ و ۱]:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2)$$

$$C_p \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

در رابطه ۲ و ۳ $(J/^\circ C)C_p$ ظرفیت گرمایی نمونه و $(J)Q$ گرمای اعمال شده برای افزایش یک درجه ای دما و ΔT اختلاف دما یعنی ۱ درجه سانتی گراد یا کلویین است [۱۰ و ۱].

گفته شد دما در DSC به صورت خطی بر سامانه اعمال می شود. در این حالت رابطه ۴ معادله بیان گر دمای خطی است [۱۰ و ۱].

$$T = T_0 + \beta t \quad (4)$$

در رابطه ۴، T دما در هر لحظه و T_0 دمای اولیه، β سرعت گرم کردن یعنی dT/dt و t زمان گرم کردن را نشان می دهد. بنابراین می توان رابطه ۳ را به شکل رابطه ۵ تغییر داد.

$$C_p = \frac{dQ}{\beta} \quad (5)$$

رابطه ۵ بیان گر ظرفیت گرمایی در آزمون DSC است. حال اگر دما به جای رابطه خطی به صورت سینوسی به نمونه وارد شود، رابطه ۶ برای دما قابل بیان خواهد بود [۱۰ و ۱]:

آزمون MDSC می‌تواند ویژگی‌های این آزمون را بهتر توضیح بدهد که در بخش بعد به آن پرداخته می‌شود [۱].

۴ نمودار بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر (Reversing, Nonreversing)

یکی از مهم‌ترین تمایزهای روش MDSC با DSC وجود علائم مجزای بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر در آزمون MDSC است که در ادامه دلیل وجود این علائم را بیان می‌کنیم. پدیده‌های مختلف گرمایی به دو دسته بازگشت‌پذیر نظیر دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و انجماد و بازگشت‌ناپذیر نظیر بلورینگی، پخت، تبخیر و تخریب تقسیم می‌شوند و هر یک از این انتقالات بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر ویژگی‌های گرمایی خاص خود را دارند. گفته شد ظرفیت گرمایی پودمانی در آزمون MDSC از رابطه ۱۱ حاصل می‌شود که به آن ظرفیت گرمایی بازگشت‌پذیر نیز گفته می‌شود؛ زیرا ظرفیت گرمایی پودمانی و بازگشت‌پذیر در اصل، دو تعریف مختلف هستند که یک مولفه را اندازه‌گیری می‌کنند. هم‌چنین در مفهوم کلی، ظرفیت گرمایی مجموع از رابطه ۵ به دست می‌آید. زمانی که نمونه تحت تأثیر گرمای مجموع قرار می‌گیرد، مجموع پدیده‌های بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر در آن رخ می‌دهد. رابطه ظرفیت گرمایی بازگشت‌ناپذیر از تفاضل رابطه ظرفیت گرمایی میانگین و ظرفیت گرمایی بازگشت‌پذیر، به دست می‌آید و بدین ترتیب می‌توان ظرفیت گرمایی پدیده‌های

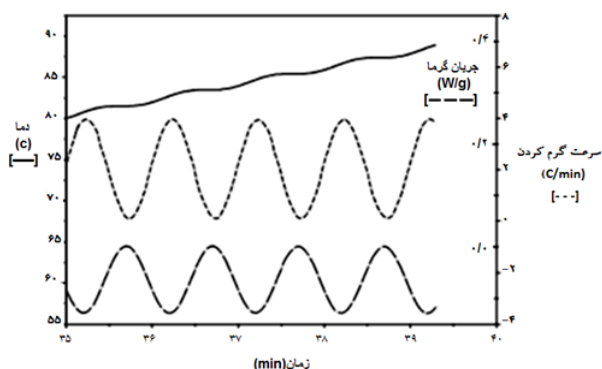
$$(\beta=0) \frac{dQ}{dt} = C_p \omega B \cos \omega t \quad (9)$$

اگر A_{HR} دامنه پودمانی سرعت گرم کردن باشد و $A_{HF} = \omega B$ و نیز دامنه پودمانی جریان گرما باشد، داریم:

$$A_{HF} \cos \omega t = C_p A_{HR} \cos \omega t \quad (10)$$

$$C_p = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \quad (11)$$

رابطه ۱۱ دلیلی بود تا با بررسی‌های متعدد، محققان به این نکته پی ببرند که ظرفیت گرمایی خطی را با سینوسی مقایسه کنند. بر این اساس مشاهده شد که اگر در نمونه هیچ پدیده گرمایی رخ ندهد، اختلافی بین دو ظرفیت گرمایی وجود ندارد؛ ولی در طی انتقالات، این دو ظرفیت فرق می‌کنند ولی به دلیل نحوه افزایش دمای متفاوت در MDSC این تغییرات قابل مشاهده خواهد بود. هم‌چنین آزمون MDSC به گونه‌ای طراحی شده تا ظرفیت گرمایی را به دو روش خطی و سینوسی هم‌زمان محاسبه کند. در اصل، زمانی که سرعت گرم کردن و جریان گرما پودمانی می‌شود اختلاف فاز بین گرما و دما ایجاد می‌شود. روش DSC نمی‌تواند این اختلاف فاز را پوشش بدهد اما در MDSC با استفاده از تبدیل فوریه، اختلاف فاز قابل بررسی خواهد شد. از این رو یافتن ظرفیت گرمایی در روش MDSC توسط دستگاه، به آسانی و دقیق‌تر از روش DSC محاسبه می‌شود [۱۰]. یافتن ظرفیت گرمایی از روش MDSC مقدمه‌ای شد تا این روش و اطلاعات حاصل از آن با اطلاعات آزمون DSC مقایسه شود یعنی تغییرات گرمایی را با توجه به پودمانی کردن دما بررسی کردند و با تطابق این آزمون با آزمون‌های دیگر دریافتند که اطلاعات حاصل از MDSC دقیق‌تر از DSC است و در مواردی که DSC اطلاعات مورد نیاز را اندازه‌گیری نمی‌کند یا داده‌های اشتباه در اختیار قرار می‌دهد؛ MDSC می‌تواند این نواقص را برطرف کند. چراکه افزایش دما به صورت سینوسی در روش گرماسنجی MDSC سبب می‌شود دماهای بیشتری به نمونه اعمال و بررسی شود و به دلیل پیروی حالت سینوسی از روند خطی، نمونه، مدت زمان بیشتری در هر دما سپری کرده، بررسی اثر دما بر آن بهتر صورت می‌پذیرد. هم‌چنین وجود نمودار بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر (Reversing, Nonreversing) در



شکل ۳ نمودار خام جریان گرما، سرعت گرم کردن و دمای سینوسی وارد شده به نمونه در آزمون MDSC با گذر زمان [۱۴]

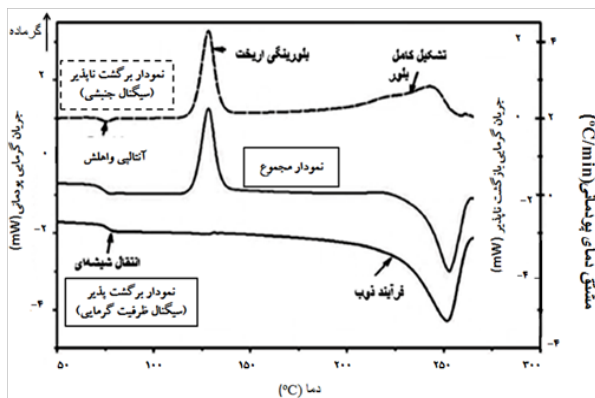
بازگشت پذیر و بازگشت ناپذیر را جداگانه محاسبه کرد [۱۳ و ۱۵].

گرمایش نمونه در MDSC به دو صورت رخ می دهد؛ نخست، سرعت گرمایش میانگین که روندی خطی است، به سامانه وارد می شود که این گرما بر روی نمونه اعمال می شود و تغییرات آن بر روی نموداری نمایش داده می شود. دوم، گرمایش لحظه ای به نمونه وارد می شود که منشأ جریان گرمایی پودمانی دارد که این گرما نیز سبب نمایش نمودار تغییرات پودمانی و بازگشت پذیر در سامانه MDSC می شود. دستگاه با بررسی تفاضل نمودار گرمایی میانگین و نمودار بازگشت پذیر می تواند نمودار سوم بازگشت ناپذیر را نمایش دهد. از این رو در آزمون MDSC می توان انتقالات گوناگون را به تفکیک بر روی نمودارهای جداگانه مشاهده کرد که این امر تحلیل داده ها را ساده تر می کند و سبب می شود تا اگر دماهای مختلف هم پوشانی داشته باشند یا با یکدیگر اختلاف کمی داشته باشند، کاملاً تفکیک شده قابل مشاهده باشند. تحلیل دیگری در رابطه با وجود این نمودارهای بازگشت پذیر و بازگشت ناپذیر وجود دارد بر این اساس که اگر مجموع جریان گرمایی در آزمون DSC و MDSC از رابطه ۱ به دست بیاید، این رابطه از دو بخش وابسته به ظرفیت گرمایی و بخش دیگر تابعیت دما و زمان جریان گرما را نشان می دهد و با استفاده از روابط به کار رفته در برنامه نویسی سامانه MDSC هر بخش می تواند روی نموداری جداگانه نشان داده شود. از این رو پدیده های بازگشت پذیر وابسته به مولفه $C_p \cdot dT/dt$ (وابسته به ظرفیت گرمایی) و پدیده های بازگشت ناپذیر وابسته مولفه

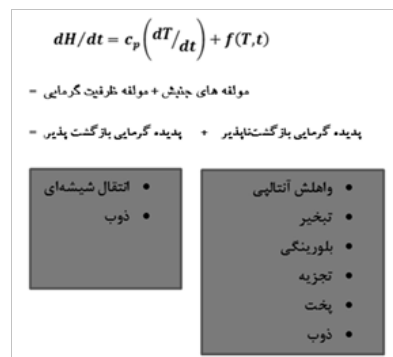
$f(T,t)$ (تابعیت دمایی و زمانی جریان گرما) هستند و روی دو نمودار جداگانه نمایش داده می شوند [۱۵]. پدیده های بازگشت پذیر وابسته به سرعت گرمایش آنی و قابل کنترل با تغییرات ترمودینامیکی هستند؛ بنابراین تابع سرعت گرمایش و نرخ پودمانی هستند. پدیده های بازگشت ناپذیر از نظر جنبشی کنترل می شوند و تابع دما و زمان هستند و هیچ وابستگی به نرخ پودمانی ندارند. این دسته شامل پدیده های آنتالپی و اهلش (Relaxation)، تبخیر، بلورینگی، تخریب، پخت و برخی نقاط ذوب است. در شکل ۴ می توان تفکیک این پدیده های گرمایی را بر اساس رابطه ۱ مشاهده کرد [۱۵].

شکل ۵ طرحی کلی از نمودار MDSC است که تفکیک دماهای انتقال مختلف بر روی نمودارهای بازگشت پذیر و بازگشت ناپذیر در کنار نمودار مجموع جریان گرمایی در آن نشان داده شده است. نمودار مجموع می تواند بیشترین نزدیکی را به نمودارهای DSC داشته باشد چرا که مجموع نمودارهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر بوده، اثرات اعمال حالت خطی دما را نشان می دهد [۱۰]. بنابراین هر نوع از رخدادهای گرمایی در آزمون MDSC بر روی نمودار جداگانه و به وضوح قابل بررسی است. بر اساس آنچه در رابطه با اساس کار در MDSC گفته شد این آزمون توانایی نمایش انتقال های ضعیف و دماهای هم پوشانی شده را دارد، به ویژه زمانی که مخلوطی از پلیمرها بررسی می شوند [۱۴].

به دلیل جدایی نمایش دماهای مختلف بر روی نمودارها در این آزمون، مشکلات موجود در حافظه گرمایی در پلیمرها و تغییرات مواد در فرایند رفت و برگشت، وجود



شکل ۵ طرح نمودار حاصل از آزمون MDSC [۱۰]



شکل ۴ طبقه بندی رخدادهای گرمایی بر علامت

برگشت پذیر و برگشت ناپذیر [۱۳]

سه متغیر اصلی وجود دارد: سرعت گرمایش، دوره پودمانی و دامنه پودمانی. برای انجام این آزمون سه متغیر باید تعیین شود تا بهترین نتیجه حاصل شود. در مجموع اگر بخواهیم بازه مورد نظر این سه مولفه را جداگانه تعیین کنیم یا خود اقدام به حدس و خطا کنیم تا به نتیجه مطلوب دست بیابیم، باید توجه کنیم که برای دوره پودمان، بازه ۴۰ تا ۱۰۰ ثانیه بیان شده است و دوره پودمان ۶۰ ثانیه رایج تر است [۱۵]. در نمونه‌هایی با جرم بالا باید دوره پودمان خیلی زیادی انتخاب شود، همین‌طور در نمونه‌هایی با ظرف نمونه دارای رسانش گرمایی بالا از دوره پودمانی ۴۰ ثانیه استفاده می‌شود. در دوره‌های پودمانی ۳۰ ثانیه و کم‌تر چندان نتایج خوبی حاصل نمی‌شود [۱۴]. بازه دامنه پودمانی $(\pm K) - 5 \text{ تا } 1/3$ است که برای یافتن انتقال‌های ضعیف از بیش‌ترین مقدار دامنه و انتقال‌های شفاف در پهنای بازه دمایی از مقدار دامنه کم‌تر استفاده می‌شود. در شکل ۶ نشان داده شده است که افزایش دامنه پودمانی بیشتر از بازه گفته شده چه اثری بر روش شکل نمودار پودمانی جریان گرما خواهد گذاشت و اعوجاج (Distortion) در آن ایجاد خواهد شد و نتایج مطلوبی نخواهد داشت [۱۵]. سرعت گرمایش، دوره و دامنه پودمانی هم‌چنین بر نمودارهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر اثر می‌گذارند [۱۵]. همان‌گونه که مشخص است انتخاب بهترین مولفه‌ها در بین این بازه‌های ذکر شده نیاز به انجام تعداد زیادی آزمون بر روی هر نوع نمونه دارد. برای تعیین حالت بهینه این متغیرها شرکت‌های سازنده این دستگاه

ندارد؛ چرا که در آزمون DSC در فرایند رفت و برگشت و گرم‌وسرد کردن متوالی نمونه، ساختار ماده تحت تأثیر قرار گرفته، مشکلات متعددی ایجاد می‌شود. در روش گرماسنجی MDSC، امکان بررسی رسانش و ظرفیت گرمایی در کنار جریان گرما وجود دارد [۱۶ و ۱۷]. همین‌طور میزان بلورینگی در پلیمرها با این روش به خوبی مشخص می‌شود [۱۷].

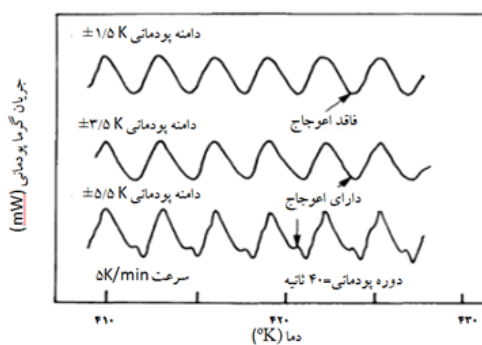
در روش‌های گرماسنجی دو مولفه دقت و حساسیت دستگاه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده، باید مکمل هم باشند. در آزمون MDSC میزان حساسیت آزمون نسبت به دقت دستگاه کاهش نمی‌یابد، در حالی که در DSC اگر نیاز به حساسیت بالا در نمایش قله‌ها باشد، باید از دقت دستگاه کاسته شود؛ برعکس این قضیه نیز صادق است [۱۰ و ۱۱]. بنابراین، روش گرماسنجی MDSC دقت و حساسیت را در کنار هم می‌سازد که این پدیده در DSC امکان‌پذیر نیست [۱۰].

از معایب روش MDSC تنها می‌توان به این نکته اشاره داشت که جمع‌آوری اطلاعات و ارائه نمودارها در این آزمون خیلی کند انجام می‌شود و آزمون سریع محسوب نمی‌شود و نیاز به زمان زیادی دارد تا به‌طور کامل انجام شود و نیز اگر واسنجی (Calibration) دستگاه به درستی انجام نشود کلیه نتایج غلط و غیرقابل استفاده خواهد بود. پس واسنجی دستگاه از اولین اقداماتی هست که در برخورد با این آزمون باید انجام داد [۱۴].

۵ مولفه‌های تعیین شرایط انجام MDSC

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد در روش DSC افزایش دما به صورت خطی است و رابطه ۴ برای بیان آن به کار می‌رود [۱۳]. از رابطه ۴ می‌توان دریافت که برای انجام آزمون DSC تنها کفایت سرعت گرمایش انتخابی در بازه دمایی مورد نظر بررسی شود، در حالی که در رابطه MDSC به دلیل پودمانی بودن سرعت گرمایش و جریان گرمایی باید مولفه‌های دیگری تعیین شود. براساس رابطه ۶ که در MDSC برقرار می‌باشد β سرعت گرمایش پودمانی، $B (\pm K)$ دامنه پودمانی و ω بسامد پودمانی هستند که $\omega = 2\pi/p$ و در این رابطه $p(s)$ دوره پودمانی است [۱۵ و ۱۰].

بازه‌های انتخاب سرعت گرمایش پودمانی و خطی یا به عبارت بهتر MDSC و DSC با هم تفاوت دارند [۱۴]. بر اساس این رابطه و دمای پودمانی در آزمون MDSC



شکل ۶ اثر دامنه پودمانی بر جریان گرمای پودمانی [۱۵]

جدول ۱ طبقه‌بندی میزان دامنه پودمانی براساس دوره پودمانی و سرعت گرم کردن در آزمون MDSC [۱۷]

۱۰	۵	۲	۱	۰/۵	۰/۲	۰/۱	β (°C/min)
B(°C)							P(sec)
۰/۲۶۵	۰/۱۳۳	۰/۰۵۳	۰/۰۲۷	۰/۰۱۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	۱۰
۰/۵۳۱	۰/۲۶۵	۰/۱۰۶	۰/۰۵۳	۰/۰۲۷	۰/۰۱۱	۰/۰۰۵	۲۰
۰/۷۹۶	۰/۳۹۸	۰/۱۵۹	۰/۰۸۰	۰/۰۴۰	۰/۰۱۶	۰/۰۰۸	۳۰
۱/۰۶۲	۰/۵۳۱	۰/۲۱۲	۰/۱۰۶	۰/۰۵۳	۰/۰۲۱	۰/۰۱۱	۴۰
۰/۳۲۷	۰/۶۶۳	۰/۲۶۵	۰/۱۳۳	۰/۰۶۶	۰/۰۲۷	۰/۰۱۳	۵۰
۱/۵۹۲	۰/۷۹۶	۰/۳۱۸	۰/۱۵۹	۰/۰۸۰	۰/۰۳۲	۰/۰۱۶	۶۰
۱/۸۵۸	۰/۹۲۹	۰/۳۷۲	۰/۱۸۶	۰/۰۹۳	۰/۰۳۷	۰/۰۱۹	۷۰
۲/۱۲۳	۱/۰۶۲	۰/۴۲۵	۰/۲۱۲	۰/۱۰۶	۰/۰۴۲	۰/۰۲۱	۸۰
۲/۳۸۹	۱/۱۹۴	۰/۴۷۸	۰/۲۳۹	۰/۱۱۹	۰/۰۴۸	۰/۰۲۴	۹۰
۲/۶۵۴	۱/۳۲۷	۰/۵۳۱	۰/۲۶۵	۰/۱۳۳	۰/۰۵۳	۰/۰۲۷	۱۰۰

انتقال شیشه‌ای که به سختی قابل مشاهده هستند و برای اندازه‌گیری آنتالپی واهلش می‌توان از جدول ۲ استفاده کرد و شرایط را براساس آن تعیین کرد [۱۷]. هم‌چنین باید به این نکته توجه داشت در صورتی که سرعت مورد بررسی در جدول ۱ وجود نداشت، دامنه پودمانی از جمع ارقام جدول ۱ تعیین می‌شود. برای مثال برای تعیین دامنه در سرعت ۲/۵ °C/min و در دوره ۶۰ ثانیه باید ارقام سرعت ۲ و ۰/۵ °C/min در دوره ۶۰ یعنی ۰/۳۱۸ و ۰/۰۸۰ با هم جمع شوند و دامنه ۰/۳۹۸ ± درجه

از جمله TA Instruments و Perkin Elmer آزمایش‌های متعددی انجام دادند تا حالات استاندارد برای یافتن داده‌های مورد نظر حاصل شود تا میزان حدس و خطا برای انجام آزمایش‌ها کاهش یابد. جدول ۱ بر اساس این تحقیقات می‌تواند به درستی نشان دهد که در هر دوره پودمانی و سرعت گرم کردن بهترین دامنه پودمانی قابل بررسی چه عددی می‌تواند باشد [۱۷ و ۱۸]. علاوه بر این جدول تجربیات نشان داده است که برای یافتن دمای انتقال شیشه‌ای استاندارد و دمای

جدول ۲ مولفه‌های پیشنهادی بهینه برای آزمون MDSC برای بررسی دمای انتقال شیشه‌ای و آنتالپی واهلش [۱۷]

دمای مورد بررسی	دمای انتقال شیشه‌ای استاندارد	دمای انتقال شیشه‌ای (به سختی قابل بررسی است)	آنتالپی واهلش
ابعاد نمونه (mg)	۱۰-۱۵	۱۰-۲۰	۵-۱۰
β (°C/min)	۳	۲	۱
P(s)	۴۰	۶۰	۴۰
B(°C)	اطلاعات جدول ۱ × ۲	اطلاعات جدول ۱ × ۴	اطلاعات جدول ۱ × ۱/۵

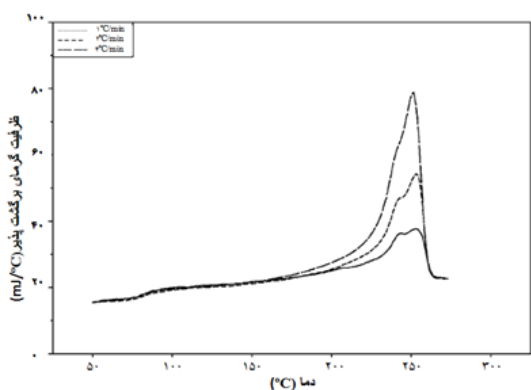
گرمایش، دامنه و دوره پودمانی شود، واسنجی آن را بر طرف می‌کند. واسنجی در آزمون MDSC با استفاده از ۲۵ تا ۴۰ میلی گرم سنگ بی‌رنگ اکسید آلومینیوم (Sapphire) به فرمول شیمیایی Al_2O_3 ، صورت می‌گیرد. ظرفیت گرمایی سنگ اکسید آلومینیوم در دامنه‌های مختلف پودمانی در طول فرایند واسنجی بررسی می‌شوند [۱۳-۱۵].

عوامل متعددی مثل مقدار نمونه، سرعت گرمایش، حالت فیزیکی نمونه، ظرف نمونه، تاریخچه گرمایی مواد، درجه بلورینگی و مقدار یا وجود پرکننده در پلیمرها بر نتایج حاصل از آزمون MDSC اثر می‌گذارند [۱۳].

۷ مثال‌هایی از کاربرد MDSC در پلیمرها

۷-۱ بررسی انتقال‌های ضعیف

همان‌طور که بیان شد، امکان مشاهده فرایندهای انتقال ضعیف با آزمون MDSC وجود دارد، در حالی که چنین فرایندهایی با آزمون DSC قابل رویت نیستند. به‌طور مثال، نمونه ۱۰۰ درصد از پلی‌بوتادی‌ان در آزمون DSC دمای انتقال شیشه‌ای بین $۱۰۴/۵-۱۰۸/۵$ با ظرفیت گرمایی $۰/۳۳۶ \text{ j/g} \cdot ^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد. اگر در ترکیبی مقدار کمی از پلیمر مذکور وجود داشته باشد، مطابق شکل ۹ در نمودار حاصل از آزمون DSC طی دوبار گرمایش، ظرفیت گرمایی دیده نمی‌شود؛ اما در نمودار آزمون MDSC به وضوح، دو علامت قابل رویت است که با ارائه ظرفیت گرمایی $۰/۲۲ \text{ j/g} \cdot ^\circ\text{C}$ و روابط مربوط به ظرفیت گرمایی می‌توان دریافت ترکیب دارای $۶/۶\%$



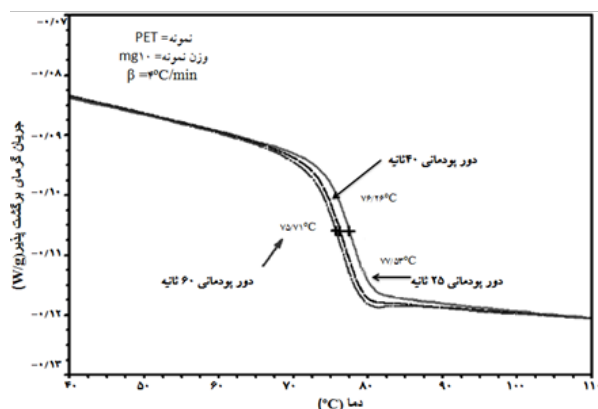
شکل ۸ بررسی اثر سرعت گرم کردن بر ظرفیت گرمایی نمونه PET [۱۷]

بهترین دامنه پودمانی قابل بررسی خواهد بود [۱۷ و ۱۸]. برای نشان دادن اثر دوره پودمانی روی دماهای مختلف می‌توان به مثال بررسی دمای انتقال شیشه‌ای PET در شکل ۷ اشاره کرد که در دوره پودمانی ۲۵ ثانیه بیشترین اختلاف مقدار دمای انتقال شیشه‌ای این ماده وجود دارد؛ بنابراین این دوره اصلاً مناسب نیست، در حالی که در دوره ۴۰ و ۶۰ درجه بیشترین نزدیکی دما به مقدار تعیین شده در سایر آزمون‌ها مشاهده می‌شود. به علاوه در سایر موارد مشاهده شده که در دوره ۶۰ ثانیه شکل قله‌های این آزمون بسیار مشخص بوده و عموماً بهترین نتیجه‌گیری در این دوره رخ داده است و اگر نتیجه نامناسبی حاصل شد با تغییر دوره در بازه گفته شده به نتیجه بهتر خواهیم رسید [۱۷ و ۱۸].

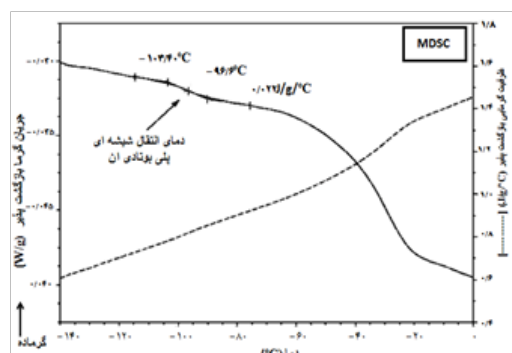
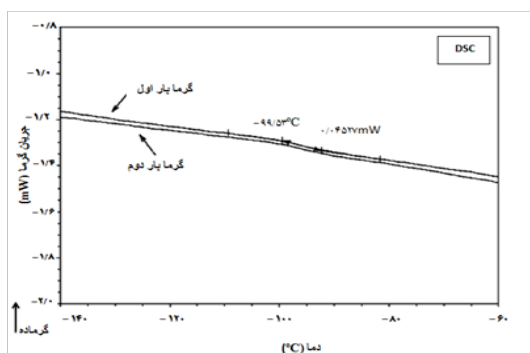
افزایش سرعت گرم کردن نمونه سبب می‌شود تا قله‌های انتقال‌های مختلف مشخص‌تر و بلندتر باشند؛ بنابراین اگر نیاز بود تا دمایی را بهتر در نمودار مشاهده کنیم می‌توان از سرعت بالاتر استفاده کرد. در شکل ۸ مثالی از PET مشاهده می‌شود که افزایش سرعت از ۱ تا ۴ چه اثری روی نمودار ظرفیت گرمایی بازگشت پذیر آن داشته است [۱۷ و ۱۸].

۶ واسنجی دستگاه (Calibration)

روش گرماسنجی MDSC نیز همانند DSC نیاز به خط مرجع، واسنجی دما، آنتالپی و اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی دارد. اگر مشکلی باعث اختلال در لوله‌ها، گاز، سرعت



شکل ۷ مقایسه اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای PET در دوره‌های پودمانی مختلف ۲۵ و ۴۰ و ۶۰ ثانیه [۱۷ و ۱۸]

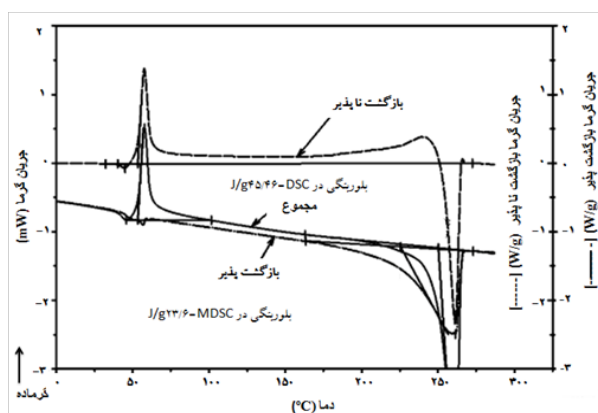


شکل ۹ آزمون DSC و MDSC بر روی نمونه دارای مقداری پلی بوتادی ان [۲۰]

آزمون گرماسنجی MDSC برای بررسی خواص و ویژگی‌های مربوط به آمیخته‌های پلیمری مثل دمای انتقال شیشه‌ای بسیار پرکاربرد است. مطابق شکل ۱۱ دمای ذوب مربوط به ترکیب پلی بوتیل ترفتالات و پلی کربنات، در آزمون DSC حدود 225°C است، درحالی‌که در آزمون MDSC، با جداسازی علائم بازگشت پذیر و بازگشت ناپذیر دماهای ذوب برای پلی بوتیل ترفتالات و پلی کربنات به ترتیب 60°C و 150°C درجه سانتی‌گراد است [۲۳ و ۷]. آزمون گرماسنجی MDSC گزینه مناسبی برای بررسی دماهای ذوب ترکیب‌هایی مثل پلی لاکتیک اسید و پلی بوتیل استایرن است که به طور گسترده در بسته بندی مواد غذایی به کار گرفته می‌شوند [۸].

پلی بوتادی ان است. بنابراین، آزمون گرماسنجی MDSC نه تنها انتقال‌های غیرقابل مشاهده را نشان می‌دهد بلکه تعیین ترکیب درصد اجزا سازنده آلیاژ بسیاری را ممکن می‌سازد [۲۰]. با توجه به این‌که پدیده‌های گرمایی در مواد دارویی حساسیت ویژه‌ای به دما دارند، صنعت مواد دارویی به طور گسترده از ویژگی شناسایی ترکیب اجزا در آزمون MDSC بهره می‌برند [۲۱]. هم‌چنین از این آزمون در شناسایی دمای واسرشتن (Degradation) که جزو انتقال‌های ضعیف محسوب می‌شود در مواد غذایی نظیر لیزوزیم (پروتئین تخم مرغ) استفاده می‌شود [۵]. حافظه گرمایی در بین عوامل موثر بر آزمون MDSC کم‌ترین اثر را دارد؛ به طوری‌که از این ویژگی می‌توان در بررسی دمای واسرشتن و فرایند انبوهش (Aggrigation) در پروتئین سویا بهره برد [۲۲].

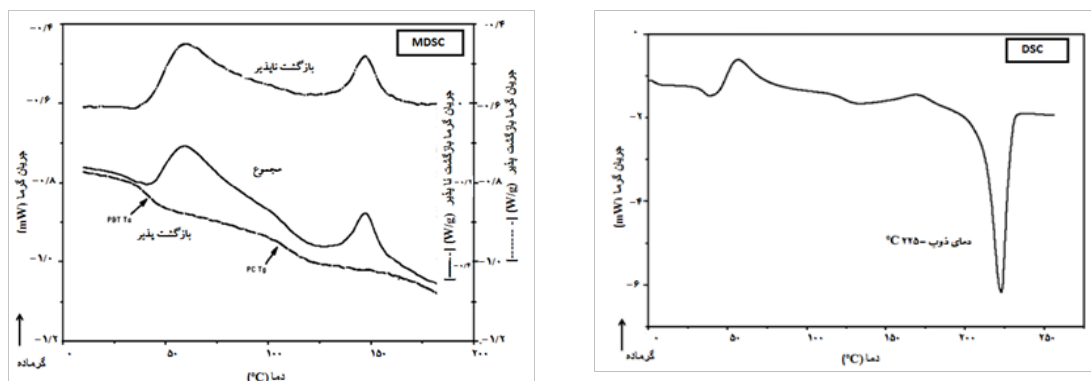
۲-۷ بلورینگی



شکل ۱۰ نمودار MDSC بررسی میزان بلورینگی در نایلون ۶۶ [۲۰]

تعیین میزان بلورینگی با آزمون DSC در حدود ۵۰٪ خطا دارد، به طوری‌که در مواد نیمه بلوری با افزایش دما، دمای بلورینگی تغییر کرده، مقدار آن افزایش می‌یابد. به طور مثال مطابق با شکل ۱۰، میزان بلورینگی در نایلون ۶۶ حدود $45 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ است، در حالی‌که با استفاده از آزمون MDSC مقدار آن حدود 24 J/g است [۲۳]. آزمون گرماسنجی MDSC بهترین روش برای تعیین میزان بلورینگی در پلیمرها عنوان شده است [۲۴]. مطالعه بلورینگی با آزمون MDSC در ترکیب آلی و روغنی نظیر روغن‌های خانواده گلیسرین نیز صورت می‌گیرد [۶].

۳-۷ خواص آمیخته‌های پلیمری



شکل ۱۱ آزمون DSC و MDSC بر روی ترکیب PBT/PC [۲۳]

و اجزای سازنده آن را کاملاً قابل رویت خواهند بود [۴].

۶-۷ آنتالپی واهلش (Relaxation Enthalpy)

آزمون‌های تحلیل گرمایی انرژی مربوط به واهلش را به صورت گرما اندازه‌گیری می‌کنند. اندازه‌گیری آنتالپی واهلش توسط آزمون گرماسنجی MDSC به سبب تفکیک علائم، تفسیر ساده‌تری از این پدیده را فراهم می‌آورد [۲۸ و ۲۹]. به علاوه MDSC می‌تواند در کنار DSC به اندازه‌گیری آنتالپی واهلش از دیدگاه وابستگی دما به نرخ گرم کردن و بسامد پودمانی کمک کند [۷].

۸ نتیجه‌گیری

به سبب محدودیت‌های آزمون گرماسنجی DSC نظیر حساسیت و دقت کم، عدم توانایی در بررسی هم‌پوشانی دمایی در پلیمرهایی که دماهای مختلف آن‌ها به یک‌دیگر نزدیک است، بررسی انتقال‌های ضعیف، محاسبه نادرست مقادیر بلورینگی و ظرفیت گرمایی در مواد خام و آلیاژ مواد مختلف می‌توان از آزمون گرماسنجی MDSC به عنوان روشی کامل‌تر بهره برد. آزمون MDSC به سبب قابلیت پودمانی‌سازی دما و گرمای سامانه می‌تواند انتقال‌های جنبشی و وابسته به ظرفیت گرمایی را به ترتیب به‌طور جداگانه بر علائم بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر نشان دهد. شایان‌گفتن است در انتخاب شرایط آزمون از جمله بسامد، دامنه پودمان و سرعت گرم کردن باید در نظر داشت که هدف از انجام آزمون یافتن چه مواردی است تا بهینه‌ترین حالت انجام شود. با توجه به تفکیک‌پذیر بودن انتقال‌ها و پدیده‌های

۴-۷ تحلیل ساختار

از آزمون گرماسنجی MDSC برای بررسی ساختارهای شیمیایی استفاده می‌شود. از جمله این تحقیقات بررسی آزمون MDSC در کنار دیگر آزمون‌ها است که در مطالعه ریزساختار مواد می‌توانند اطلاعات مفیدی در اختیار قرار دهند. به‌طور مثال، در دانشگاه Loughborough در انگلستان محققان توانستند ساختار شبکه کائوچو را با کمک آزمون‌های مکانیکی و تحلیل علائم نمودار ظرفیت گرمایی که از آزمون گرماسنجی MDSC به دست آمده است، بررسی کنند و اطلاعات دقیقی در رابطه با وزن ذرات و ریخت‌شناسی مولکولی بیابند [۲۵]. هم‌چنین در تحقیقی دیگر با استفاده از بررسی آزمون TGA در کنار MDSC، این آزمون توانسته برای مطالعه اثر نرم‌کننده‌ها بر ساختار گلوتن و خواص پلاستیک تولیدی در زیست‌پلیمرها به کار برده شود و اطلاعات مفیدی از ساختار این پلاستیک در اختیار قرار دهد [۲۶]. بررسی آزمون‌های MDSC و DSC در کنار هم سبب شده است تا بررسی ساختار و پدیده انتقال شیشه‌ای پلی‌لاکتیک‌اسید در ناحیه اریخت (Amorphous) و نیمه‌بلور امکان‌پذیر شده، این ساختار از منظر گرمامکانیکی و سینتیکی بررسی شود [۲۷].

۵-۷ هم‌پوشانی دمایی

برای بررسی دمای انتقال شیشه‌ای در زمان اکسایش کیتوسان در آزمون DSC به دلیل باقی ماندن آب در نمونه‌ها، در نمایش دمای انتقال شیشه‌ای با سایر انتقال‌ها هم‌پوشانی ایجاد می‌شود ولی آزمون MDSC این هم‌پوشانی را از بین می‌برد و دماهای انتقال کیتوسان

محسوب می شود. برای بررسی مواد جدید بهتر است نخست یک آزمون DSC انجام شود و پس از آن برای تحلیل دقیق انتقال ها، از آزمون MDSC بهره برد.

گرمایی در نمودارهای حاصل از این آزمون می توان مقدار صحیح بلورینگی، انتقال شیشه ای، ذوب و آنتالپی واهلش را در صنایع غذایی، دارویی و بسیاری به دست آورد. زمان بر بودن این آزمون از معایب آن

مراجع

- Riga A. T., Judovits L., "Materials Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques," Baltimore, MD: ASTM, **2001**.
- Toloei S., "Differential Scanning Calorimetry and its Application in the Identification of Polymers," (Persian), *Iran J Polym Sci Technol*, 3, 258–271, **1990**.
- Gill P. S., Sauerbrunn S. R., Reading M., "Modulated Differential Scanning Calorimetry," *J. Therm. Anal.*, 40, 931–939, **1993**.
- Dhawade P. P., Jagtap R. N., "Characterization of the Glass Transition Temperature of Chitosan and its Oligomers by Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry," *Pelagia Res. Appl. Sci. Res.*, 3, 1372–1382, **2012**.
- Salveti G., Tombari E., Mikheeva L., Johari G. P., "The Endothermic Effects during Denaturation of Lysozyme by Temperature Modulated Calorimetry and an Intermediate Reaction Equilibrium," *J. Phys. Chem. B*, 106, 6081–6087, **2002**.
- Otun S. O., Meehan E., Qi S., Craig D. Q. M., "The Use of Quasi-isothermal Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry for the Characterization of Slow Crystallization Processes in Lipid-based Solid Self-Emulsifying Systems," *Pharm. Res.*, 32, 1316–1324, **2015**.
- Garkova R., Vassilev T., Rüssel C., Avramov I., "Thermally Modulated Differential Scanning Calorimetry of a Glass of Composition 45Na₂O40B₂O310Al₂O₃5In₂O₃," *J. Non. Cryst. Solids*, 356, 240–245, **2010**.
- Bhatia A., Gupta R. K., Bhattacharya S. N., Choi H. J., "Compatibility of Biodegradable Poly (lactic acid) (PLA) and Poly (butylene succinate) (PBS) Blends for Packaging Application," *Korea Aust. Rheol. J.*, 19, 125–131, **2007**.
- Gill P., Moghadam T. T., Ranjbar B., "Differential Scanning Calorimetry Techniques : App in Biology and Nanoscience," 167–193, **2010**.
- Ramachandran V. S., Paroli R. M., Beaudoin J. J., Delgado A. H., "Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials," in *Materials & Mechanical*, New York: Noyes Publications, 1–20, **2002**.
- Kodre K.V., Attarde S.R., "Differential Scanning Calorimetry : A Review", *RRJPA*, 3, 11–22, **2014**.
- At M. F., "Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry Contents Introduction Thermal Properties of a Polymer Heat Capacity." <https://docplayer.net/23045605-Investigation-of-Polymers-with-differential-scanning-calorimetry.html>, **2019**.
- Wunderlich B., "Thermal Analysis of Polymeric Materials," New York: Springer, 358–403, **2005**.
- Mike Reading D. J. H., "Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry," Netherlands: Springer, **2006**.
- T. Hatakeyama, F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd Edn. **1999**.
- Ernošek Z. Č., Holubová J., Ernošková E. Č., "Capability of Conventional Differential Scanning Calorimetry (DSC), temperature Modulated DSC (MDSC) and StepScan DSC for the Glass Transition Phenomenon Study," *OAM-RC*, 1, 277–280, **2007**.
- Thomas L., *TA Instruments Applications Handbook*, **2005**.
- Foreman J. , Sauerbrunn S., Marcozzi C., " Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the Glass Transition", *TA Instruments, Inc, New Castle,*, March. **2013**.
- Gunaratne L. M. W. K., Shanks R. A., "Thermal Memory of Poly(3-hydroxybutyrate) Using Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 44, 70–78, **2006**.
- Loubens J., "Quantification of Polybutadiene in an Elastomeric Blend by Tzero TM DSC and Modulated DSC ," *TA Instruments France*, 78280 Guyancourt, France ABSTR , 3, 1–5, **2005**.
- Coleman N. J., Craig D. Q. M., "Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry: A Novel Approach to Pharmaceutical Thermal Analysis," *Int. J. Pharm.*, 135, 13–29, **1996**.
- Tang C., Choi S., Ma C., "Study of Thermal Properties and Heat-induced Denaturation and Aggregation of Soy Proteins by Modulated Differential Scanning Calorimetry," 40, 96–104, **2007**.
- Thomas L. C., "An Introduction to the Techniques of Differential Scanning and Modulated DSC," *TA Instrument, Handbook*, **2001**.
- Folmer J. C. W., Franzen S., "Study of Polymer Glasses by Modulated Differential Scanning Calorimetry in the Undergraduate Physical Chemistry Laboratory," *J. Chem. Educ.*, 80, 813, **2003**.
- Hourston D. J., Song M., Pang Y., "A Modulated Differential Scanning Calorimetry and Small-angle X-ray Scattering Study of the Interfacial Region in Structured Lattices," *J. Braz. Chem. Soc.*, 12, 87–92, **2001**.
- Shana Pires Ferreira A. G.-C., Walter Ruiz E., "Rheological and Thermal Characteristics of Wheat Gluten Biopolymers Plasti-

cized with Glycerol" *Shana Quim*, 35, 719–722, **2012**.

27. Pyda M., Wunderlich B., "Reversing and Nonreversing Heat Capacity of Poly(lactic acid) in the Glass Transition Region by TMDSC," *Macromolecules*, 38, 10472–10479, **2005**.

28. Thomas L. C., "Modulated DSC Paper Measurement of Glass Transitions and Enthalpic Recovery," *TA Instruments*

Report, **2005**.

29. Lai V. M. F., Lii C., "Effects of Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) Variables on Thermodynamic and Kinetic Characteristics During Gelatinization of Waxy Rice Starch," *Cereal Chem.*, 76, 519–525, **1999**.