

اندازه‌گیری بلورینگی پلیمرها توسط گرماسنج روبشی تفاضلی (۱)

مینا علیزاده اقدم*

تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، پژوهشکده مواد پلیمری و دانشکده

مهندسی پلیمر

چکیده ...

گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) به‌طور گسترده برای تعیین بلورینگی پلیمرهای نیمه‌بلورین به کار می‌رود. گرمای ذوب نمونه پلیمری معمولاً با اندازه‌گیری مساحت بین منحنی گرماگیر ذوب و خط پایه که به صورت دلخواه و خطی از ابتدا تا پایان منحنی ذوب ترسیم می‌شود، محاسبه می‌شود. خط پایه‌ای که به این صورت تعیین می‌شود، مفهوم فیزیکی ندارد. خط پایه صحیح در واقع همان ظرفیت حرارتی نمونه نیمه‌بلورین است که هم با افزایش دما و هم با تغییر بلورینگی تغییر می‌کند و نمی‌تواند خطی باشد. لذا در اغلب موارد، نتایج بستگی زیادی به تخمین کاربر از خط پایه صحیح دارد. از مقایسه آنتالپی یا گرمای ذوب اندازه‌گیری شده با گرمای ذوب پلیمر کاملاً بلورین، درجه بلورینگی نمونه تعیین می‌شود. باید توجه کرد که آنتالپی، کمیتی وابسته به دما است. ذوب بخش‌های بلورین نمونه پلیمری در دماهایی متفاوت و پایین‌تر از دمای ذوب پلیمر کاملاً بلورین انجام می‌شود. به این ترتیب، مقایسه آنتالپی ذوب نمونه نیمه‌بلورین و کاملاً بلورین که در دماهای مختلفی تعیین شده‌اند، صحیح نیست. در این کار، نحوه تعیین یک خط پایه صحیح برای منحنی گرماگیر ذوب در نمودار حرارت‌دهی DSC و نیز تابعیت دمایی آنتالپی ذوب مورد بررسی قرار می‌گیرد که منجر به تعیین دقیق‌تر بلورینگی و تابعیت دمایی آن می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر،
بلورینگی،
گرماسنج روبشی تفاضلی،
گرمای ذوب،
خط پایه

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_alizadeh@sut.ac.ir

۱ مقدمه

بلورهای پلیمری بر خلاف کوچک مولکول‌ها، در دامنه وسیعی از دما اتفاق می‌افتد، بنابراین نمی‌توان از وابستگی دمایی آنتالپی ذوب چشم‌پوشی کرد. منحنی گرماگیر ذوب، پایداری حرارتی بلورها را در هنگام ذوب (و نه در نمونه اولیه، قبل از آغاز حرارت دهی) نشان می‌دهد. بنابراین، آنتالپی‌های ذوب قابل مقایسه نیستند، مگر این‌که در دامنه دمایی یکسانی اندازه‌گیری شده باشند [۵]. عموماً، درجه بلورینگی (w_c) که کسر جرمی فاز بلورین را در نمونه نشان می‌دهد، از رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۶].

$$w_c = \frac{\Delta H_m(T_m)}{\Delta H_m^0(T_m^0)} \quad (1)$$

ΔH_m^0 در این رابطه، مربوط به گرمای ذوب نمونه کاملاً بلورین پلیمری (گرمای ذوب تعادلی) است که در دمای ذوب تعادلی (T_m^0) پلیمر تخمین زده می‌شود. باید توجه داشت که ΔH_m نه در یک دما، بلکه در محدوده دمایی ناحیه ذوب اندازه‌گیری می‌شود که ممکن است این دامنه دمایی با دمای مربوط به قله منحنی گرماگیر (T_m) نشان داده شود. بنابراین، این دو آنتالپی در دماهای متفاوتی اندازه‌گیری می‌شوند.

همچنین، درجه بلورینگی پلیمر وابسته به دما است. این رابطه، بلورینگی را در دمای ذوب تعیین می‌کند، در حالی که روش‌های دیگر مانند XRD، طیف‌سنجی فروسرخ (IR)، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و اندازه‌گیری‌های چگالی، بلورینگی را در دمای اتاق می‌سنجند [۶].

برای حل چالش‌های اشاره شده در فوق، ابتدا باید خط پایه صحیح برای منحنی گرماگیر ذوب را معین کرد. سپس لازم است، وابستگی دمایی آنتالپی ذوب مشخص شود، تا در نهایت، بتوان مقادیر بلورینگی در دماهای مختلف را محاسبه کرد. با وجود این‌که این موضوعات مهم در سال‌های ۱۹۷۰ [۷] و ۲۰۰۳ [۵] به خوبی مطرح شده‌اند، متأسفانه توسط دیگر محققان مورد بهره‌برداری قرار نگرفته‌اند [۴-۱].

۲ تعیین خط پایه صحیح برای منحنی ذوب

هنگام کار با دستگاه DSC، کاربر یک برنامه دمایی را به دستگاه می‌دهد که باید روی نمونه مورد نظر وی اعمال شود. دستگاه DSC برای اجرای این برنامه، مقدار مشخصی گرما به نمونه داده یا از آن می‌گیرد. این میزان گرمای داده یا گرفته شده، نسبت به یک نمونه مرجع (که یک پن (pan) آلومینیومی خالی است)، به ازای واحد جرم نمونه مورد آزمون و در واحد زمان اندازه‌گیری

درجه بلورینگی پلیمری نیمه‌بلورین یکی از مهم‌ترین خواص فیزیکی آن است. میزان بلورینگی بیانگر مورفولوژی نمونه پلیمری بوده، خواص مکانیکی آن را تعیین می‌کند. مدول یانگ، تنش تسلیم، خستگی و استحکام ضربه با بالا رفتن میزان بلورینگی، افزایش می‌یابد. با اینکه، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) به‌طور گسترده‌ای برای مطالعه تبلور پلیمرها به کار می‌رود، محاسبه بلورینگی توسط آن معمولاً به‌درستی صورت نمی‌گیرد [۴-۱]. بلورینگی تعیین شده توسط DSC، به‌طور اساسی، متفاوت از بلورینگی تعیین شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و اندازه‌گیری‌های چگالی است. این امر می‌تواند مربوط به اثرات سطوح تاخورد و اشتباه بودن مدل دوفازی برای پلیمرهای نیمه‌بلورین باشد [۵].

اغلب روش‌های DSC بر پایه اندازه‌گیری گرمای ذوب و دمای ذوب نمونه‌های نیمه‌بلورین مختلف و مقایسه آن‌ها به‌طور مستقیم است. طولانی بودن زنجیرهای پلیمری و گره‌خوردگی‌های آن‌ها تحرک مولکول‌ها را دشوار می‌کند. بنابراین فرایند تبلور به‌طور کامل صورت نمی‌گیرد و ساختار بخش‌های بلورین نیز با نقص‌هایی همراه است. به‌علاوه، ابعاد هسته بحرانی، در مرحله هسته‌گذاری فرایند تبلور، ضخامت بلورها را محدود می‌کند. بنابراین، بلورهای پلیمری هنگام حرارت‌دهی یا آنیل کردن، امکان بازسازمان‌یابی (Reorganization) و ضخیم‌شدگی (Thickening) دارند. به همین علت، سرعت حرارت‌دهی و آنیل کردن، گرمای ذوب مشاهده شده و دامنه دمایی که ذوب در آن اتفاق می‌افتد را تغییر می‌دهد.

در روش معمول برای اندازه‌گیری بلورینگی از منحنی ذوب حاصل از DSC، ابتدا یک خط پایه به‌صورت دلخواه و خطی از آغاز منحنی ذوب تا پایان آن کشیده می‌شود. مساحت بین منحنی گرماگیر ذوب و خط پایه به‌عنوان گرما یا آنتالپی ذوب نمونه (ΔH_m) شناخته می‌شود. این خط، گرمای ویژه پلیمر نیمه‌بلورین یا مایع را نشان نداده، مفهوم فیزیکی ندارد. از طرف دیگر، در برخی از موارد به علت پهن بودن منحنی گرماگیر ذوب، تشخیص ابتدا و انتهای آن برای رسم خط پایه بسیار دشوار است. بنابراین، خطای حاصل از این روش می‌تواند قابل توجه باشد.

آنتالپی (محتوای حرارتی)، مشخصه ترمودینامیکی اساسی برای مواد است. آنتالپی وابسته به دما است و هرگونه تغییر در مقدار آن به هنگام تغییر فاز نیز وابسته به دما است. ذوب

دستگاه DSC ثبت می‌شود، ناشی از مشارکت دو کمیت است. اول، تغییر در ظرفیت حرارتی نمونه در اثر تغییر دمای آن ($C_{p,b}$) و دوم، ظرفیت حرارتی مازاد ($C_{p,exc}$) یا گرمای نامحسوس که ناشی از جذب گرما برای انجام فرایند ذوب و تغییر در میزان بلورینگی است. با توجه به رابطه (۵) هر کدام از این دو کمیت به شکل زیر قابل تعریف هستند.

$$C_{p,b}(T) = C_{p,c}(T)w_c(T) + C_{p,a}(T)(1 - w_c(T)) \quad (۶)$$

$$C_{p,exc}(T) = -\Delta H_m^0(T) \frac{dw_c(T)}{dT} \quad (۷)$$

اگر T_1 دمایی قبل از شروع قله ذوب و T_2 دمایی پس از اتمام فرایند ذوب برای پلیمر نیمه‌بلورین باشد، با توجه به روابط (۵) و (۶)، میزان بلورینگی نمونه در دمای T_1 را می‌توان با انتگرال‌گیری از رابطه (۸) به دست آورد (رابطه ۹). بلورینگی در دمای T_2 صفر در نظر گرفته می‌شود.

$$-dw_c(T) = \frac{C_p(T) - C_{p,b}(T)}{\Delta H_m^0(T)} dT \quad (۸)$$

$$w_c(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T) - C_{p,b}(T)}{\Delta H_m^0(T)} dT \quad (۹)$$

واضح است که صورت عبارت کسری در رابطه (۹)، همان ظرفیت حرارتی مازاد بوده و انتگرال‌گیری از آن در بازه دمایی مربوط به ناحیه ذوب، گرمای مورد نیاز برای ذوب نمونه را به دست می‌دهد. به عبارت بهتر، $C_{p,b}$ همان خط پایه‌ای است که به طور صحیح برای منحنی ذوب (یا منحنی C_p) در نظر گرفته می‌شود [۵، ۹]. با مقایسه روابط (۱) و (۹) مشخص می‌شود که تفاوت این دو در لحاظ یا عدم لحاظ تابعیت دمایی کمیت‌های ظرفیت حرارتی $C_{p,b}$ و آنتالپی ذوب ΔH_m است. از آنجایی که پلیمرها، برخلاف کوچک‌مولکول‌ها، در گستره دمایی وسیعی ذوب می‌شوند، نادیده انگاشتن این واقعیت می‌تواند سبب خطای قابل توجهی در تعیین بلورینگی پلیمرها توسط دستگاه DSC شود. اما برای استفاده از رابطه (۹) در محاسبه بلورینگی، باید تابعیت دمایی کمیت‌ها قابل ارزیابی باشد. برای رسم خط پایه صحیح ($C_{p,b}$) نیز، با توجه به رابطه (۶)، تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز بلورین ($C_{p,c}$) و آمورف ($C_{p,a}$) و نیز تابعیت دمایی بلورینگی (w_c) مورد نیاز است. در زیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، هر دو فاز بلور و آمورف

می‌شود ($\frac{dH}{dt}$). این داده‌های اندازه‌گیری شده مطابق رابطه (۲) به راحتی قابل تبدیل به داده‌های ظرفیت حرارتی هستند. C_p ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه است و β سرعت تغییر دما نسبت به زمان یا همان سرعت حرارت‌دهی یا خنک‌سازی نمونه است [۵].

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} = C_p \beta \quad (۲)$$

اگر فرض شود که مدل دوفازی برای پلیمر نیمه‌بلورین قابل قبول است، یعنی، پلیمر نیمه‌بلورین شامل دو فاز مجزا باشد؛ فاز بلورین که ساختار آن مطابق با بلور ایده‌آل یا کامل است و فاز آمورف که ساختاری مطابق با مذاب ایده‌آل دارد [۸] آنگاه می‌توان از اثرات اندازه بلور، میزان تکامل بلور و ویژگی‌های سطحی مناطق بلورین در محتوای حرارتی (آنتالپی) نمونه صرف‌نظر کرد [۷]. در این صورت، آنتالپی نمونه نیمه‌بلورین در دمای T ($H(T)$) را می‌توان به شکل رابطه (۳) نوشت [۵].

$$H(T) = w_c(T)H_c(T) + (1 - w_c(T))H_a(T) \quad (۳)$$

$H_c(T)$ و $H_a(T)$ به ترتیب، آنتالپی فاز بلورین و فاز آمورف هستند. همان‌طور که در رابطه (۳) نشان داده شده است، تمامی عبارات، آنتالپی‌ها و بلورینگی، تابعیت دما دارند. گرفتن مشتق نسبت به دما از رابطه (۳) و برابر قرار دادن مشتق عبارات آنتالپی با ظرفیت حرارتی نهایتاً منجر به رابطه (۵) می‌شود.

$$(۴)$$

$$\frac{dH(T)}{dT} = \frac{dH_c(T)}{dT} w_c(T) + \frac{dH_a(T)}{dT} (1 - w_c(T)) - (H_a(T) - H_c(T)) \frac{dw_c(T)}{dT} \quad (۵)$$

$$C_p(T) = C_{p,c}(T)w_c(T) + C_{p,a}(T)(1 - w_c(T)) - \Delta H_m^0(T) \frac{dw_c(T)}{dT}$$

C_p ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه، $C_{p,c}$ و $C_{p,a}$ به ترتیب، ظرفیت حرارتی فاز بلورین و فاز آمورف هستند. ΔH_m^0 نیز گرمای ذوب نمونه کاملاً بلورین پلیمری (گرمای ذوب تعادلی) است که در دمای T اندازه‌گیری شده است. هنگام حرارت‌دهی پلیمر نیمه‌بلورین برای بررسی پدیده ذوب، می‌توان گفت، تغییر در ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه که به صورت تجربی توسط

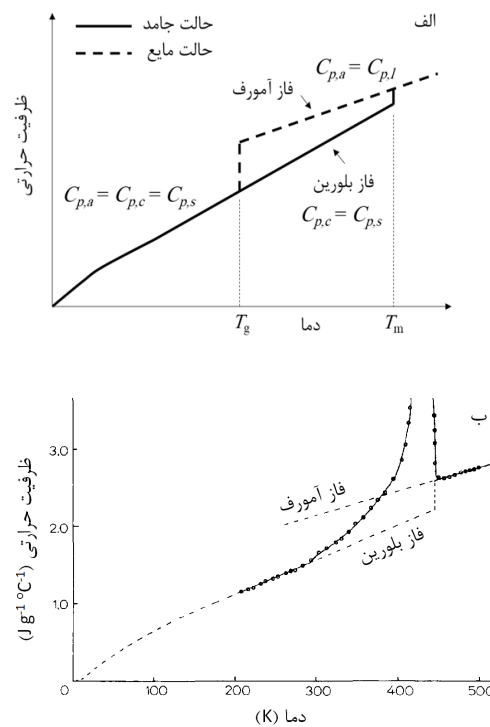
حسب دما، به صورت طرح وارده نشان می دهد. فاز بلورین پلیمر، منحنی مربوط به حالت جامد را تا دمای ذوب طی می کند. در T_m ، ظرفیت حرارتی تا مقدار مربوط به پلیمر مایع (مذاب)، $C_{p,l}$ افزایش می یابد. ظرفیت حرارتی فاز آمورف نیز تا T_g همان منحنی مربوط به حالت جامد را طی می کند، سپس تا مقدار مربوط به پلیمر مایع افزایش می یابد [۱۳]. شکل ۱ (ب) نیز، ظرفیت حرارتی ظاهری پلی پروپیلن ایزوتاکتیک (Isotactic) اندازه گیری شده توسط DSC را همراه با ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف آن نشان می دهد.

برای به دست آوردن تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی مایع $C_{p,l}$ (یا همان $C_{p,a}$ در دماهای بالاتر از T_g) و ظرفیت حرارتی جامد (یا همان $C_{p,s}$) می توان از چندین روش استفاده کرد که در ادامه به آن ها پرداخته می شود.

۲-۱ برون یابی خطی داده های تجربی ظرفیت حرارتی پلیمر از مناطق دمایی خاص

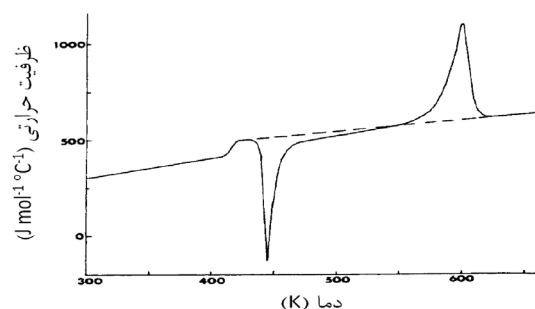
مطالعات انجام شده برای اغلب پلیمرها نشان داده است که ظرفیت حرارتی مایع و جامد با دما رابطه خطی دارد (به غیر از زیر 150 K برای ظرفیت حرارتی جامد) [۱۰، ۱۱، ۱۴، ۱۶، ۱۳]. با توجه به برابر بودن ظرفیت حرارتی پلیمر در زیر T_g با ظرفیت حرارتی فاز بلورین که در بالا به آن اشاره شد، برون یابی خطی داده های تجربی زیر T_g مقدار $C_{p,s}$ را در بازه دمایی $T_m - T_g$ به دست خواهد داد [۱۳، ۱۱].

برای به دست آوردن ظرفیت حرارتی مایع $C_{p,l}$ در بازه وسیعی از دما می توان از برون یابی خطی داده های تجربی پلیمر مذاب یا کاملاً آمورف استفاده کرد. لذا با اندازه گیری $C_{p,l}$ در دامنه دمایی بالاتر از T_m و برون یابی خطی آن به دماهای پایین تر می توان مقدار $C_{p,l}$ را در بازه دمایی $T_m - T_g$ به دست آورد. اما بایستی توجه داشت که برای برخی از پلیمرها که در بالاتر از دمای ذوب خود دچار تخریب حرارتی می شوند، داده های به دست آمده قابل اطمینان نخواهند بود. به عنوان مثال، در کار [۵]، که تبلور پلی اتیلن متالوسن و پلی (اتیلن ترفتالات) مورد بررسی قرار گرفته است، به علت پایداری حرارتی خوب پلی اتیلن در بالای T_m ، $C_{p,l}$ از اندازه گیری های مربوط به ناحیه دمایی بالاتر از دمای ذوب حاصل شده است. پلی (اتیلن ترفتالات) پلیمری است که می توان با خنک کردن بسیار سریع، نمونه کاملاً آمورف آن را تهیه کرد. لذا دو ناحیه دمایی می توان تعیین کرد که در آن ها پلیمر مایع به تنهایی وجود داشته باشد. اول، بالاتر از T_g تا قبل از شروع تبلور سرد و دوم، بالاتر از T_m . همان طور که در شکل (۲) مشاهده می شود به علت تخریب پلی (اتیلن ترفتالات) در ناحیه



شکل ۱ (الف) طرح وارده ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف پلیمری نیمه بلورین به صورت جداگانه و تابعی از دما. فرض شده است، فرایند انتقال شیشه ای و ذوب پلیمر در دمای معین، به ترتیب در T_g و T_m ، (و نه در یک محدوده دمایی) صورت می پذیرد [۱۳]. (ب) منحنی حرارت دهی DSC برای پلی پروپیلن ایزوتاکتیک همراه با خط چین هایی که نشان دهنده تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف است [۱۱].

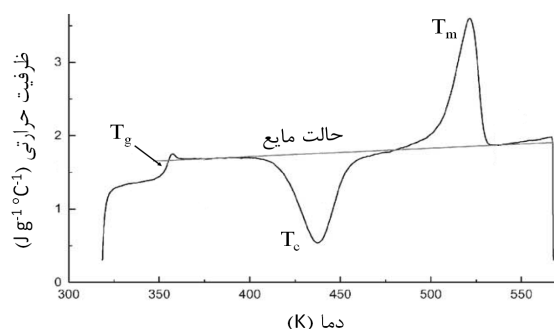
پلیمر به شکل جامد هستند. در حالت کلی، مشاهده شده است که ظرفیت حرارتی پلیمرهای نیمه بلورین در دماهای پایین تر از T_g ، تقریباً مستقل از میزان بلورینگی است و می توان گفت: $C_{p,s} = C_{p,c} = C_{p,a}$ ، که $C_{p,s}$ ظرفیت حرارتی پلیمر جامد است (شکل ۱ (الف)) [۹، ۱۲-۱۰]. این واقعیت به این دلیل است که حرکات مولکولی در دو حالت شیشه ای و بلورین یکسان هستند. استثنای مشهور، پلی اتیلن است که به دلیل آغاز تعادل محلی (Local) گوش + ترانس در زیر دمای ذوب و دمای انتقال شیشه ای، افزایش تدریجی در ظرفیت حرارتی آن اتفاق می افتد [۱۲]. پس از T_g ، فاز آمورف پلیمر به حالت مایع در می آید، در حالی که فاز بلورین پلیمر همچنان در حالت جامد باقی می ماند تا زمانی که دمای ذوب (T_m) فرا رسد. بعد از دمای ذوب، فاز بلورین پلیمر نیز به حالت مایع در می آید. شکل ۱ (الف)، ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف پلیمر نیمه بلورینی را بر



شکل ۳ نمودار حرارت دهی DSC برای پلی (اتراترکتون) (PEEK) آمورف همراه با خط چینی که نشان دهنده تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز آمورف در بالاتر از T_g (یا $C_{p,l}$) است. این خط چین از هر دو ناحیه بالای T_g ، قبل از آغاز تبلور سرد و ناحیه بالای T_m برون یابی شده است. انتقال شیشه‌ای در 419 K و به دنبال آن تبلور سرد در 445 K و ذوب در 600 K مشاهده می‌شود [۱۰].

۲-۲ جمع جبری مشارکت گروه‌های مولکولی تشکیل دهنده

با استفاده از میزان قابل توجهی از داده‌های تجربی جمع‌آوری شده برای ظرفیت حرارتی مایعات و جامدات مختلف، سهم گروه‌های مولکولی مختلف در تعیین ظرفیت حرارتی یک ماده قابل تعیین است [۱۳، ۱۵]. به عنوان مثال، نرمال هگزان از دو گروه متیل متصل به یک کربن و چهار گروه متیلن متصل به دو اتم کربن تشکیل شده است. به طور مشابه، نرمال هپتان، متشکل از دو گروه متیل متصل به یک کربن و پنج گروه متیلن متصل به دو اتم کربن است. با داشتن داده‌های تجربی مورد نیاز برای دو ترکیب نرمال هگزان و نرمال هپتان و معلوم بودن تابعیت دمایی $C_{p,l}$ و $C_{p,s}$ برای آن دو، می‌توان سهم هر کدام از دو گروه مولکولی متیل و متیلن در ظرفیت حرارتی را به طور جداگانه معین کرد. وندرلیش و همکارانش [۱۰، ۱۳] با جمع‌آوری داده‌های تجربی وسیع برای پلیمرهای مختلف، تابعیت دمایی $C_{p,l}$ را برای گروه‌های مولکولی تعیین کردند که در جدول (۱) قابل مشاهده است. این روابط در بازه دمایی $250\text{--}750\text{ K}$ قابل استفاده‌اند. به عنوان مثال، در کارهای [۱۴، ۱۲]، ظرفیت حرارتی مایع برای پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) و پلی لاکتیک اسید از جمع جبری روابط $C_{p,l}$ معین برای گروه‌های مولکولی COO ، CHCH_3 و CH_2 به دست آمده است. در کار [۱۳] مقایسه داده‌های تجربی ظرفیت حرارتی جامد و مایع در 298 K با مقادیر به دست آمده از روش مشارکت گروه‌های مولکولی (Group Contribution) توافق بسیار خوبی را برای پلیمرهای مختلف نشان داده است.



شکل ۲ نمودار حرارت دهی DSC برای پلی (اتیلن ترفتالات) آمورف همراه با خطی که نشان دهنده تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز آمورف در بالاتر از T_g (یا $C_{p,l}$) است. این خط از ناحیه بالای T_g و قبل از آغاز تبلور سرد، برون یابی شده است. انتقال شیشه‌ای در T_g و به دنبال آن تبلور سرد در T_c و ذوب در T_m مشاهده می‌شود [۶].

مذاب، شیب تغییر C_p در دو ناحیه برابر نبوده، برای تعیین $C_{p,l}$ تنها از برون یابی داده‌های ناحیه اول استفاده شده است. اما در کار [۱۴]، با وجود اشاره به احتمال تخریب حرارتی پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) در ناحیه بالاتر از دمای ذوب، داده‌های ظرفیت حرارتی این پلیمر در هر دو ناحیه بالاتر از T_g تا قبل از شروع تبلور سرد و بالاتر از T_m ، به خوبی روی یک خط قرار گرفته و $C_{p,l}$ را پیش بینی می‌کنند. برای بررسی این که آیا تخریب احتمالی پلیمر در ناحیه مذاب روی داده‌های ظرفیت حرارتی این ناحیه اثرگذار بوده است یا خیر، می‌توان پلیمر را در ناحیه مذاب تحت حرارت دهی و خنک‌سازی متوالی قرار داد. در صورت انطباق داده‌های $C_{p,l}$ در چرخه‌های مختلف حرارتی، می‌توان عدم اثرگذاری تخریب احتمالی را نتیجه گرفت [۱۰]. در کار [۱۰] نیز، نمونه کاملاً آمورف از پلی (اتراترکتون) (PEEK)، با خنک‌سازی ناگهانی از حالت مذاب توسط نیتروژن مایع، تهیه شد. همانند کار [۱۴]، با استفاده از داده‌های ظرفیت حرارتی هر دو ناحیه دمایی، تابعیت خطی $C_{p,l}$ از ما تعیین شد. در این کار، برای به دست آوردن داده‌های تجربی بیشتر برای ظرفیت حرارتی مایع، پس از ذوب کامل در 680 K ، خنک‌سازی پلیمر تا 600 K انجام شد. در طی این خنک‌سازی، به علت دمای بالا و عدم هسته‌گذاری، تبلوری صورت نمی‌گیرد (شکل ۳). به این ترتیب، $C_{p,l}$ در ناحیه مذاب در دامنه دمایی $600\text{--}680\text{ K}$ به دست آمد. به این ترتیب، در مورد پلیمرهایی که تهیه نمونه کاملاً آمورف از آن‌ها ممکن نیست و نیز تخریب حرارتی آن‌ها در بالاتر از T_m سبب غیرقابل اعتماد بودن داده‌های ظرفیت حرارتی مذاب می‌شود، نمی‌توان از روش برون یابی خطی داده‌های تجربی بهره برد.

جدول ۱ رابطه بین ظرفیت حرارتی مایع و دما برای گروه‌های مولکولی متفاوت در پلیمرهای خطی [۱۰، ۱۳].

گروه مولکولی	ظرفیت حرارتی مایع ($C_{p,l}$) ($J mol^{-1} K^{-1}$)
متیلن، $-CH_2-$	$0,433 T + 17,92$
فنیلن، $-C_6H_4-$	$0,1460 T + 73,13$
کربوکسیل، $-COO-$	$0,02441 T + 64,32$
کربنات، $-OCOO-$	$0,06446 T + 84,54$
دی متیل متیلن، $-C(CH_3)_2-$	$0,2013 T + 18,79$
کربونیل، $>CO$	$0,07119 T + 32,73$
نفتیلن، $-C_{10}H_6-$	$0,2527 T + 114,49$
دی متیل فنیلن، $-C_6H_2(CH_3)_2-$	$0,2378 T + 111,41$
اکسیژن، $-O-$	$-0,0711 T + 28,13$
گوگرد، $-S-$	$-0,02028 T + 46,59$

۲-۳ استفاده از طیف ارتعاشی پلیمر

در این روش ظرفیت حرارتی پلیمر در دماهای پایین (زیر T_g) اندازه‌گیری می‌شود. سپس، این داده‌ها برای محاسبه ظرفیت حرارتی پلیمر جامد ($C_{p,s}$)، بر اساس طیف ارتعاشی (vibrational) آن پلیمر، توسط روابط اینشتین (Einstein)، دیبای (Debye) و تاراسوف (Tarasov)، در بازه دمایی گسترده‌تری به کار گرفته می‌شوند [۱۶، ۱۷]. در واقع، فرض می‌شود که در زیر T_g تنها حرکت ارتعاشی اتفاق می‌افتد. در کارهای [۱۴، ۱۲]، ظرفیت حرارتی جامد برای پلی لاکتیک اسید و پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات) در دماهای زیر T_g به صورت تجربی، توسط گرماسنجی بی دررو و گرماسنجی روبشی تفاضلی، اندازه‌گیری شده، سپس به کمک این داده‌ها، ظرفیت حرارتی ارتعاشی برای این دو پلیمر، به ترتیب، در بازه دمایی K ۶۰۰-۵ و K ۸۴۰-۵ محاسبه شده است.

توصیف ظرفیت حرارتی مایع ($C_{p,l}$)، به کمک حالت‌های حرکت اتمی یا مولکولی، در مقایسه با جامد، پیچیده‌تر است. بخش اعظم ظرفیت حرارتی پلیمرهای مایع مربوط به حرکات ارتعاشی است. اما، سهم مربوط به صورت‌بندی (Conformation) را نیز باید مدنظر قرار داد که در مورد حالت جامد وجود ندارد و می‌توان آن را با برازش داده‌های تجربی ظرفیت حرارتی مایع تعیین کرد [۱۸].

۲-۴ برون‌یابی ظرفیت حرارتی نمونه‌های با بلورینگی معین به میزان بلورینگی صفر و کامل

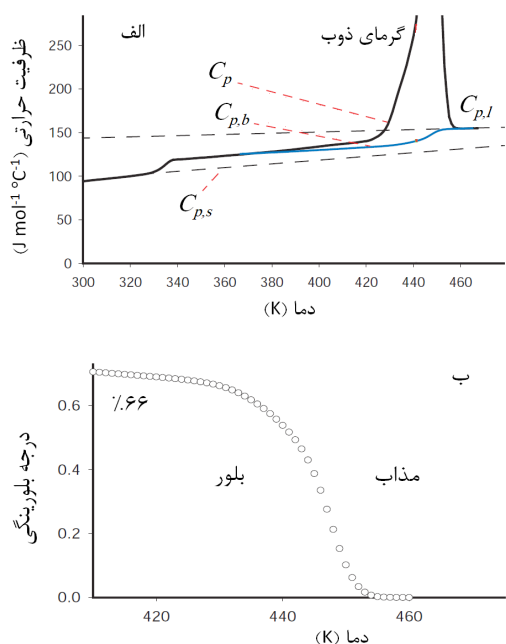
نمونه‌های نیمه‌بلورین پلیمر با بلورینگی‌های مختلف تهیه شده و بلورینگی آن‌ها توسط روش‌هایی مانند XRD، DSC،

اندازه‌گیری چگالی و غیره [۸] مشخص می‌شود. ظرفیت حرارتی این نمونه‌ها در دماهای مختلف اندازه‌گیری شده، از برون‌یابی داده‌های ظرفیت حرارتی نمونه‌های مختلف در هر دما به بلورینگی صفر و کامل، $C_{p,l}$ و $C_{p,s}$ به ترتیب در آن دما تخمین زده می‌شود. در کار [۱۹] وندرلیش و همکارانش با جمع‌آوری داده‌های تجربی گسترده‌ای در مورد پلی اتیلن و ترسیم داده‌های ظرفیت حرارتی در مقابل بلورینگی در دماهای مختلف، توانستند ظرفیت حرارتی مایع و جامد و تابعیت دمایی آن‌ها را برای این پلیمر به دست آورند [۲۰]. اما در این روش باید دقت کرد که تغییر بلورینگی نمونه‌ها، در هنگام حرارت‌دهی آن‌ها برای ثبت داده‌های ظرفیت حرارتی، نتایج برون‌یابی را دچار خطا خواهد کرد. در کار [۱۹] گزارش شده است که تغییر بلورینگی، $C_{p,l}$ حاصل از برون‌یابی را بسیار بیشتر از $C_{p,s}$ تحت تأثیر قرار داده است.

شایان گفتن است که وندرلیش و همکارانش تحقیقات بسیار زیادی در مورد خواص حرارتی پلیمرها انجام داده، داده‌های بسیار زیادی را در این راستا جمع‌آوری و به عنوان داده‌های مرجع در پایگاه داده ATHAS (Advanced THERmal Analysis System) ثبت کرده‌اند [۲۱-۲۳].

۳ تعیین تابعیت دمایی آنالپی ذوب

با مشخص کردن تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی فاز بلورین و آمورف توسط روش‌های شرح داده شده در فوق و تابعیت دمایی بلورینگی از رابطه (۸)، تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی نمونه، $C_{p,b}$ (یا همان خط پایه)، تعیین می‌شود. اما برای استفاده



شکل ۴ (الف) نمودار حرارت دهی DSC برای پلی لاکتیک اسید (PLA) نیمه بلورین. خط چین‌ها ظرفیت حرارتی فاز جامد یا بلورین $C_{p,s}$ و فاز آمورف یا مایع $C_{p,l}$ را نشان می‌دهند. خط توپر آبی رنگ بیانگر ظرفیت حرارتی نمونه یا خط پایه $C_{p,b}$ است. منحنی توپر سیاه رنگ، ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه است که از داده‌های تجربی DSC به دست آمده است. (ب) بلورینگی محاسبه شده از رابطه (۵) بر اساس منحنی حرارت دهی قسمت (الف) [۱۲،۲۵].

(۶) و (۱۱) در رابطه (۸)، معادله دیفرانسیلی درجه یک خطی به دست آمده (معادله (۱۲))، به کمک نرم افزارهای محاسباتی، به صورت عددی حل شود. بلورینگی صفر در دمایی از محدوده مذاب می‌تواند به عنوان شرط مرزی استفاده شود.

$$\frac{-dw_c(T)}{dT} = \frac{C_p(T) - C_{p,c}(T)w_c(T) - C_{p,a}(T)(1 - w_c(T))}{\Delta H_m^0(T_m^0) - \int_T^{T_m^0} (C_{p,a}(T) - C_{p,c}(T))dT} \quad (12)$$

به این ترتیب، مشاهده می‌شود که با حل معادله فوق، $w_c(T)$ و خط پایه $(C_{p,b}(T))$ به درستی و هم‌زمان تعیین می‌شوند. از آن‌جا که تعیین بلورینگی و خط پایه به صورتی که بیان شد می‌تواند دشوار و زمان‌بر باشد، با بهره‌گیری از قانون اول ترمودینامیک، روش ساده‌تری برای تعیین بلورینگی پلیمر پیشنهاد می‌شود [۵،۶،۷،۲۷]. در قسمت دوم این مقاله به تشریح این روش پرداخته شده و نتایج حاصل از آن با نتایج مربوط

از رابطه (۹) در محاسبه بلورینگی، لازم است تابعیت دمایی آنتالپی ذوب تعادلی ΔH_m^0 نیز به دست آید. وابستگی آنتالپی به دما برای هرگونه انتقال شیمیایی یا فیزیکی، توسط قانون کیرشهف (Kirchhoff)، به شکل رابطه (۱۰) بیان می‌شود. ΔC_p اختلاف ظرفیت حرارتی محصولات نهایی و واکنش‌دهنده‌ها بین دو دمای T_1 و T_2 است.

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (10)$$

با توجه به این رابطه، وابستگی دمایی ΔH_m^0 را می‌توان به صورت رابطه (۱۱) مشخص کرد $\Delta H_m^0(T_m^0)$ ، آنتالپی ذوب تعادلی در دمای ذوب تعادلی (T_m^0) پلیمر است [۶]. این مقدار معمولاً توسط روش‌های برون‌یابی مختلف [۲۴، ۲۵] برای پلیمرهای گوناگون تخمین زده شده و در مراجع، گزارش شده است [۱۳]. بنابراین با معلوم بودن تابعیت دمایی $C_{p,a}$ و $C_{p,c}$ ، می‌توان آنتالپی ذوب تعادلی را در هر دمای دیگری (T) نیز محاسبه کرد.

$$\Delta H_m^0(T) = \Delta H_m^0(T_m^0) - \int_T^{T_m^0} (C_{p,a}(T) - C_{p,c}(T)) dT \quad (11)$$

۴ تعیین تابعیت دمایی بلورینگی

در مرجع [۹]، در بررسی منحنی ذوب پلی (اتیلن ترفتالات)، ابتدا با یک خط پایه تقریبی که به صورت خطی از ابتدا تا انتهای منحنی ذوب رسم شده است، به صورت تخمینی تابعیت دمایی بلورینگی از رابطه (۱) مشخص شده و آنگاه توسط رابطه (۶)، خط پایه ترسیم شده است. در مراجع [۱۲، ۲۶] نیز که خواص حرارتی پلی لاکتیک اسید و پلی (تری متیلن ترفتالات) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، به طور مشخص به نحوه به دست آوردن تابعیت بلورینگی اشاره نشده است، اما به نظر می‌رسد از روشی مانند روش مرجع [۹] بهره گرفته شده است. شکل ۴ (الف) ظرفیت حرارتی نمونه نیمه بلورین پلی لاکتیک اسید را که همان خط پایه است، نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با توجه به رابطه (۶)، به دلیل تغییر بلورینگی با دما به ویژه در محدوده ذوب، خط پایه دارای انحنا بوده و خطی نیست. بنابراین رسم خط پایه به شکل دلخواه و تخمینی ممکن است به خطاهای مهمی در محاسبه آنتالپی ذوب پلیمرهای نیمه بلورین منجر شود. شکل ۴ (ب) نیز بلورینگی به دست آمده (از رابطه (۵)) را به صورت تابعی از دما نمایش می‌دهد.

اما در این مقاله مروری پیشنهاد می‌شود، با قرار دادن روابط

پایه، از ابتدای منحنی ذوب تا انتهای آن، خطی به صورت دلخواه رسم می‌شود که نمی‌تواند مفهوم فیزیکی داشته باشد. این در حالی است که خط پایه در واقع ظرفیت حرارتی نمونه نیمه‌بلورین پلیمری است که هم با افزایش دما و هم در اثر تغییر بلورینگی، تغییر می‌کند. از سوی دیگر، آنتالپی ذوب، کمیتی وابسته به دما است و برای تعیین بلورینگی به طور صحیح بایستی آنتالپی ذوب نمونه نیمه‌بلورین در هر دمای مشخص با آنتالپی پلیمر کاملاً بلورین در همان دما مقایسه شود. در این کار، نحوه تعیین خط پایه صحیح برای منحنی گرماگیر ذوب و وابستگی دمایی آنتالپی ذوب به طور کامل تشریح شد که منجر به محاسبه دقیق‌تر بلورینگی و تعیین تابعیت دمایی آن شد.

به روش‌های معمول تعیین بلورینگی از منحنی ذوب DSC، مقایسه خواهد شد. شایان‌گفتن است که در تمامی روش‌های مذکور، از اثرات اندازه بلور، میزان تکامل بلور و ویژگی‌های سطحی مناطق بلورین در آنتالپی نمونه صرف‌نظر شده است [۵،۷]. بنابراین نحوه محاسبه بلورینگی با در نظر گرفتن این تأثیرات نیز مورد بحث قرار خواهد گرفت [۲۴،۲۸-۳۰].

۵ نتیجه‌گیری

برای به دست آوردن گرمای ذوب نمونه نیمه‌بلورین پلیمری، خط پایه‌ای برای منحنی گرماگیر ذوب مشاهده‌شده در نمودار حرارت‌دهی DSC رسم می‌شود. معمولاً برای تعیین این خط

مراجع

- Chen K., Zhang W., Yarin A.L., Pourdeyhimi B., Polymer Melting Temperatures and Crystallinity at Different Pressure Applied, *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 50936, **2021**.
- Demina V.A., Krashennikov S.V., Buzin A.I., Kamyshinsky R.A., Sadovskaya N.V., Goncharov E.N., Zhukova N.A., Khvostov M.V., Pavlova A.V., Tolstikova T.G., Sedush N.G., Chvalun S.N., Biodegradable Poly(l-lactide)/Calcium Phosphate Composites with Improved Properties for Orthopedics: Effect of Filler and Polymer Crystallinity, *Materials Science and Engineering: C*, 112, 110813, **2020**.
- Doumeng M., Makhlof L., Berthet F., Marsan O., Delbé K., Denape J., Chabert F., A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, and Raman Spectroscopy Techniques, *Polymer Testing*, 93, 106878, **2021**.
- Ricciardi R., Auriemma F., Gaillet C., De Rosa C., Lauprêtre F., Investigation of the Crystallinity of Freeze/Thaw Poly(vinyl alcohol) Hydrogels by Different Techniques, *Macromolecules*, 37, 9510-9516, **2004**.
- Kong Y., Hay J.N., The Enthalpy of Fusion and Degree of Crystallinity of Polymers as Measured by DSC, *European Polymer Journal*, 39, 1721-1727, **2003**.
- Kong Y., Hay J.N., The Measurement of the Crystallinity of Polymers by DSC, *Polymer*, 43, 3873-3878, **2002**.
- Gray A.P., Polymer Crystallinity Determinations by DSC, *Thermochimica Acta*, 1, 563-579, **1970**.
- Wunderlich B., CHAPTER IV - The Defect Crystal, in *Macromolecular Physics*, Academic Press, 380-523, **1973**.
- Séguéla R., Temperature Dependence of the Melting Enthalpy of Poly (ethylene terephthalate) and Poly(aryl-ether-etherketone), *Polymer*, 34, 1761-1764, **1993**.
- Cheng S.Z.D., Wunderlich B., Heat Capacities and Entropies of Liquid, High-Melting-Point Polymers Containing Phenylene Groups (PEEK, PC, and PET), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 24, 1755-1765, **1986**.
- Gee D.R., Melia T.P., Thermal Properties of Melt and Solution Crystallized Isotactic Polypropylene, *Die Makromolekulare Chemie*, 132, 195-201, **1970**.
- Pyda M., Bopp R.C., Wunderlich B., Heat Capacity of Poly(lactic acid), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 36, 731-742, **2004**.
- van Krevelen D.W., te Nijenhuis K., Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, Elsevier Science, 4 ed., USA, **2009**.
- Czerniecka A., Magoń A., Schliesser J., Woodfield B.F., Pyda M., Heat Capacity of Poly(3-hydroxybutyrate), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 73, 76-84, **2014**.
- Shaw R., Heat Capacities of Liquids. Estimation of Heat Capacity at Constant Pressure and 25.deg., Using Additivity Rules, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 14, 461-465, **1969**.
- Bu H.S., Aycock W., Cheng S.Z.D., Wunderlich B., Heat Capacities of Various Solid Linear Macromolecules, *Polymer*, 29, 1485-1494, **1988**.
- Wunderlich B., Jones L.D., Heat Capacities of Solid Polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 3, 67-79, **1969**.
- Pyda M., Wunderlich B., Computation of Heat Capacities of Liquid Polymers, *Macromolecules*, 32(6), 2044-2050, **1999**.
- Gaur U., Wunderlich B., Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. II. Polyethylene, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10, 119-152, **1981**.
- Zhu L., Chiu F.-C., Fu Q., Quirk R.P., Cheng S.Z.D., Physical Constants of Poly(ethylene), in *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke, Editors, Wiley, New York, 9, **1998**.
- ATHAS Data Bank, www.springermaterials.com.
- Wunderlich B., The ATHAS Database on Heat Capacities of Polymers, *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1019-1026, **1995**.
- Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- Alizadehghadam M., Heck B., Siegenführ S., Abbasi F., Reiter G., Thermodynamic Features of Perfectly Crystalline Poly(3-hexylthiophene) Revealed through Studies of Imperfect Crystals, *Macromolecules*, 52, 2487-2494, **2019**.
- Pyda M., Melting, in *Handbook of Polymer Crystallization*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 265-286, **2013**.
- Pyda M., Boller A., Grebowicz J., Chuah H., Lebedev B.V., Wunderlich B., Heat Capacity of Poly(trimethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36, 2499-2511, **1998**.
- Mathot V.B.F., Pijpers M.F.J., Heat Capacity, Enthalpy

and Crystallinity for a Linear Polyethylene Obtained by DSC, *Journal of Thermal Analysis*, 28, 349-358, **1983**.

28. Dole M., Crystallinity from Thermal Measurements, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 18, 57-68, **1967**.

29. Kavesh S., Schultz J.M., Meaning and Measurement of

Crystallinity in Polymers: A Review, *Polymer Engineering & Science*, 9, 452-460, **1969**.

30. Mandelkern L., Allou A.L., Gopalan M.R., Enthalpy of Fusion of Linear Polyethylene, *The Journal of Physical Chemistry*, 72, 309-318, **1968**.