



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۷-۷۱۸۶

چاپ اول

۱۳۹۵

INSO

7186-7

1st.Edition

2017

Identical with
ISO 11357-7:2015

پلاستیک‌ها - گرماسنجی روبشی
تفاضلی (DSC) - قسمت ۷: تعیین سینتیک
تبلور

Plastics-Differential scanning calorimetry
(DSC)- Part 7: Determination of
crystallization kinetics

ICS:83.080.01

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران- ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج- ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.org.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.1294 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی هم‌پله با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللیکاه، کالیبراسیون وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4-Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«پلاستیک‌ها - گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) - قسمت ۷: تعیین سینتیک تبلور»

رئیس:

سازمان ملی استاندارد-پژوهشگاه استاندارد

خالقی مقدم، ماهر
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

دبیر:

سازمان ملی استاندارد-پژوهشگاه استاندارد

آریانسب، فضا
(دکتری شیمی آلی)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

دانشگاه محیط زیست

آقای میبدی، الهه
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

سازمان ملی استاندارد-پژوهشگاه استاندارد

ابراهیم، الهام
(کارشناسی شیمی کاربردی)

گروه آزمایشگاه مرکزی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

باژرنگ، ریحانه
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

سازمان ملی استاندارد-پژوهشگاه استاندارد

سلیمی، سید حمید
(دکتری شیمی آلی)

سازمان ملی استاندارد-پژوهشگاه استاندارد

سنگ سفیدی، لاله
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

اداره کل استاندارد استان قم

عباسی مقدم، مرتضی
(کارشناسی مهندسی شیمی)

هیات علمی پژوهشگاه استاندارد

عدل‌نسب، لاله
(دکتری شیمی تجزیه)

شرکت اتحاد پلاست البرز

قدیری، مهدی
(کارشناسی مهندسی پلیمر)

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

محمودی، لیلی
(کارشناسی ارشد شیمی)

ویراستار:

ابراهیم، الهام

(کارشناسی شیمی کاربردی)

سازمان ملی استاندارد-پژوهشگاه استاندارد

itechpolymer.com

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ز	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول
۳	۵ مواد و دستگاه‌ها
۳	۶ آزمون‌ها
۴	۷ شرایط آزمون و تثبیت شرایط آزمون‌ها
۴	۸ کالیبراسیون
۴	۹ روش انجام آزمون
۶	۱۰ بیان نتایج
۱۰	۱۱ دقت
۱۰	۱۲ گزارش آزمون
۱۱	پیوست الف (آگاهی دهنده) معادلات برای سینتیک تبلور پلیمرها
۱۳	کتابنامه

پیش‌گفتار

استاندارد «پلاستیک‌ها- گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)- قسمت ۷: تعیین سینتیک تبلور» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در یک‌هزار و پانصد و شصت و سومین اجلاس کمیته ملی استاندارد صنایع شیمیایی و پلیمر مورخ ۱۳۹۵/۱۲/۰۲ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادیکه برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO 11357-7:2015, Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 7: Determination of crystallization kinetics.

مقدمه

این استاندارد یک قسمت از مجموعه استانداردهای ملی ایران شماره ۷۱۸۶ است و سایر قسمت‌های این استاندارد به شرح زیر می‌باشد:

قسمت ۱- اصول کلی

Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height

قسمت ۳- تعیین دما و آنتالپی ذوب و تبلور

قسمت ۴- تعیین ظرفیت گرمایی ویژه-روش آزمون

قسمت ۵- تعیین زمان‌ها و دماهای منحنی واکنش، آنتالپی واکنش و درجه تبدیل

قسمت ۶- تعیین زمان القاء اکسایش (OIT) همدم و دمای القاء اکسایش (OIT) (دینامیکی)

پلاستیک‌ها - گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) - قسمت ۷: تعیین سینتیک تبلور

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین دو روش، هم‌دما^۱ و غیرهم‌دما^۲، برای مطالعه سینتیک تبلور پلیمرهای جزئی بلوری^۳ با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی^۴ (DSC) است. این استاندارد فقط برای پلیمرهای ذوب شده^۵ کاربرد دارد. یادآوری - اگر ساختار ملکولی پلیمر در طی آزمون دچار تغییر شود، این روش‌ها مناسب نیستند.

۲ مراجع الزامی^۶

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند. در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است. استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO 472, Plastics- Vocabulary

2-2 ISO 11357-1:1997, Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 1: General principles

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱-۷۱۸۶: سال ۱۳۹۴، پلاستیک‌ها - گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) - قسمت ۱: اصول کلی، با استفاده از استاندارد ISO 11357-1: 2009 تدوین شده است.

2-3 ISO 11357-3, Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۳-۷۱۸۶: سال ۱۳۹۴، پلاستیک‌ها - گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) - قسمت ۳: تعیین دما و آنتالپی ذوب و تبلور، با استفاده از استاندارد ISO 11357-3:2011 تدوین شده است.

1- Isothermal

2- Non-isothermal

3- Partially crystalline polymers

4- Differential scanning calorimetry

5- Melted polymers

6- Normative references

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف استانداردهای ISO 472، استاندارد ملی ۱-۷۱۸۶، استاندارد ملی ۳-۷۱۸۶ و اصطلاحات و تعاریف زیر کاربرد دارند.

۱-۳ سینتیک تبلور

crystallization kinetics

توصیف نرخ تبلور یک ماده با در نظر گرفتن اثرات متغیرهایی مانند زمان، دما، فشار، تنش و ساختار ملکولی.

یادآوری- این عوامل و همچنین هر گونه افزودنی، پرکننده یا آلاینده^۱ می‌تواند در انتهای تبلور، بلورینگی پلیمر را تغییر دهد.

۲-۳ بلورینگی نسبی

relative crystallinity

α

نسبت بین بلورینگی در یک نقطه خاص در زمان یا یک دمای خاص و بلورینگی در انتهای تبلور.

یادآوری ۱- بلورینگی نسبی به وسیله نسبت آنتالپی جزئی تبلور، در هر زمان یا هر دمایی، و آنتالپی کل تبلور ΔH_c ، نشان داده می‌شود:

$$\alpha_{t \text{ or } T} = \frac{\Delta H_{t \text{ or } T}}{\Delta H_c}$$

که در آن:

α_t و ΔH_t بلورینگی نسبی و آنتالپی تبلور در زمان داده شده در حالت هم‌دما؛

α_T و ΔH_T بلورینگی نسبی و آنتالپی تبلور در دمای داده شده در حالت غیرهم‌دما، است.

یادآوری ۲- در DSC، بلورینگی نسبی را می‌توان از نسبت بین مساحت نسبی پیک تبلور، در هر زمان یا هر دمایی، و مساحت کل پیک، تعیین کرد.

۴ اصول

به بند ۴ استاندارد ملی ایران شماره ۱-۷۱۸۶ مراجعه شود.

۵ مواد و دستگاهها

۱-۵ گرماسنج روبشی تفاضلی

از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی که الزامات زیر را برآورده می کند، استفاده کنید:

الف- قادر به ایجاد نرخهای گرم کردن و سرد کردن ثابت، ترجیحا حداقل $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ؛

ب- قادر به ثابت نگه داشتن دمای آزمون در محدوده $1^{\circ}\text{C} \pm 0.1$ به مدت حداقل 60 min ؛

پ تا ح- موارد پ تا ح از زیربند ۱-۵ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ را ببینید.

۲-۵ کروزهها

به زیربند ۲-۵ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ مراجعه شود.

ممکن است لازم باشد بازبینی شود که فلزی که کروزهها از آن ساخته شدهاند باعث تغییر سینتیک تبلور پلیمر نشود.

۳-۵ ترازو

به زیربند ۳-۵ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ مراجعه شود.

۴-۵ مواد کالیبراسیون

به پیوست الف استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ مراجعه شود.

۵-۵ گاز پاکسازی^۱

به منظور جلوگیری از اکسایش و تخریب آبکافتی^۲، گاز مورد استفاده باید یک گاز بی اثر خشک با خلوص تجزیه ای باشد.

۶ آزمونها

به بند ۶ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ مراجعه شود.

۷ شرایط آزمون و تثبیت شرایط آزمون

به بند ۷ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ مراجعه شود.

1 - Purge gas
2 - Hydrolytic degradation

۸ کالیبراسیون

به بند ۸ استاندارد ملی ۱-۷۱۸۶ مراجعه شود.

کالیبراسیون دما را تنها باید در حالت گرم کردن انجام داد. عبارات تصحیح دما در حالت سرد کردن یا هم‌دما با برون‌یابی خطی مقادیر اندازه‌گیری شده در نرخ‌های گرم کردن متفاوت، تعیین می‌شوند.

خطی بودن مقیاس دما در حالت‌های گرم کردن و سرد کردن باید با استفاده از موادی که به میزان زیادی سرد نمی‌شوند (موادی که به درجه سرمای زیر نقطه انجماد نمی‌رسند)، بررسی شود. استفاده از انتقال مایع-مایع کریستال‌های مایع یا استفاده از ۴،۴-آزوکسی انیسول^۱ پیشنهاد می‌شود.

۹ روش انجام آزمون

۱-۹ کلیات

سینتیک تبلور پلیمرها را می‌توان در حالت هم‌دما یا حالت غیرهم‌دما مطالعه کرد.

۲-۹ جای‌گذاری آزمون در داخل کروزه

به زیربند ۲-۹ استاندارد ملی ایران شماره ۱-۷۱۸۶ مراجعه شود.

به منظور جلوگیری از خودگرمایی^۲، جرم آزمون باید بر مبنای گرمای آزاد شده از تبلور ماده انتخاب شود. اگر هدف از اندازه‌گیری مقایسه درجه‌های مختلف یک پلیمر است، جرم را در حدود $\pm 0.5 \text{ mg}$ نگه دارید.

۳-۹ قرار دادن کروزه‌ها در داخل دستگاه

به زیربند ۳-۹ استاندارد ملی ایران شماره ۱-۷۱۸۶ مراجعه شود.

۴-۹ ذوب شدن پلیمر

در هر دو روش، هم‌دما و غیرهم‌دما، اولین پله^۳ در چرخه گرمایی^۴ ذوب شدن پلیمر است.

هدف این پله از بین بردن تمام المان‌های بلورین^۵ نمونه است که می‌توانند سینتیک تبلور را تغییر دهند.

این امر معمولاً با گرم کردن با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ یا $20^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای حدود 30°C بالاتر از دمای پایانی ذوب برون‌یابی شده^۶ و نگه‌داشتن در این دما به مدت ۳ min تا ۵ min حاصل می‌آید.

- 1- 4,4'-Azoxyanisole
- 2- Self-heating
- 3- Step
- 4- Thermal cycle
- 5- Crystalline elements
- 6- Extrapolated end melting temperature

به منظور بهینه ساختن این شرایط و جلوگیری از تغییر ساختار مولکولی پلیمر در این پله، آزمایشات اولیه را می‌توان انجام داد.

۵-۹ تبلور هم‌دما

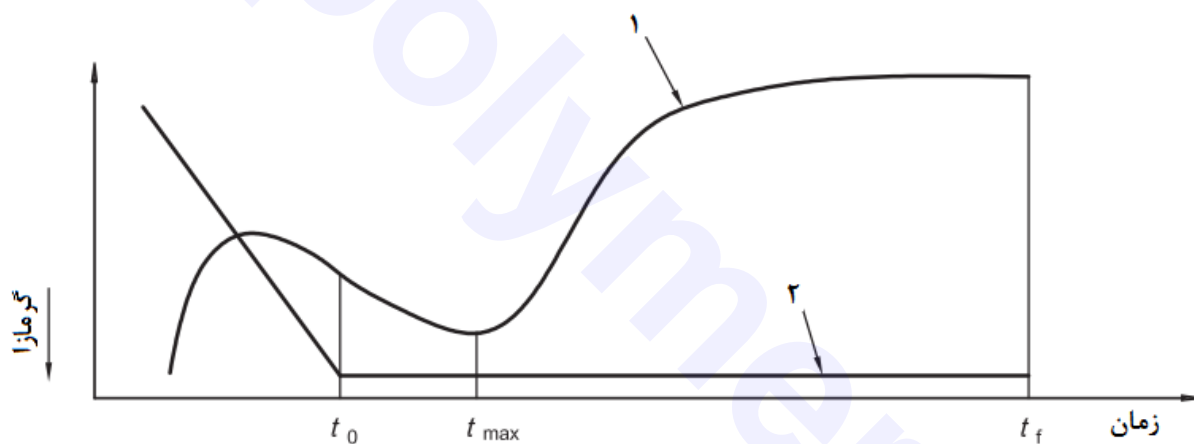
در انتهای مرحله ذوب شدن، آزمون را با بیشترین سرعت ممکن تا دمای انتخاب شده سرد کنید.

زمان t_0 که تبلور در آن شروع می‌شود، آغاز پله هم‌دما^۱ است.

زمان t_f که پله هم‌دما در آن خاتمه می‌یابد، یعنی زمان به دست آوردن یک منحنی تبلور کامل، به سرعت تبلور بستگی دارد. این زمان معمولاً حداقل پنج برابر زمان لازم برای رسیدن به حداکثر سرعت تبلور t_{max} است.

حداقل سه اجرا در دماهای مختلف انجام دهید.

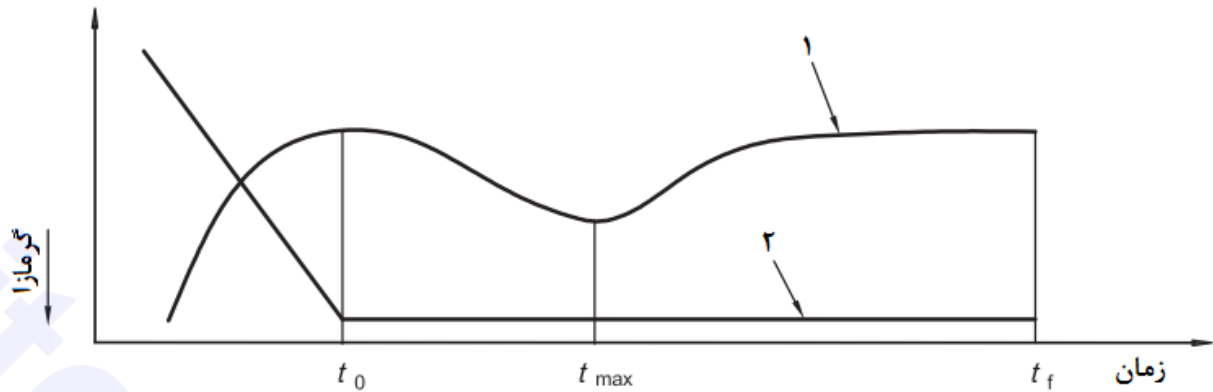
دماهای هم‌دما با مشخصات دستگاه محدود می‌شوند و هنگامی که تبلور در طی سرد شدن شروع می‌شود، داده‌ها باید رد شود (شکل ۱ را ببینید).



راهنما

- | | |
|---|------------|
| ۱ | سیگنال DSC |
| ۲ | طرح دما |

شکل ۱- اجرای هم‌دما بد



راه‌نما

- ۱ سیگنال DSC
۲ طرح دما

شکل ۲- اجرای هم‌دمای خوب

۶-۹ تبلور غیر هم‌دما

در انتهای مرحله ذوب شدن، آزمون را با نرخ سرد کردن ثابت انتخاب شده تا حداقل 10°C تا 20°C زیر دمای تبلور نهایی سرد کنید.

حداقل سه اجرا در نرخ‌های سرد کردن مختلف انجام دهید.

یادآوری - توصیه می‌شود که نرخ‌های سرد کردن مورد استفاده به بالاترین نرخ که در آن دستگاه قادر است نرخ سرد کردن را در سرتاسر محدوده دمای سرد کردن خطی نگاه‌دارد، نزدیک باشد.

۱۰ بیان نتایج

۱-۱۰ کلیات

به بند ۱۰ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ مراجعه شود.

۲-۱۰ تبلور هم‌دما

برای هر اجرا در دمای هم‌دمای مشخص، تغییر در α را به عنوان تابعی از زمان (α_t) تعیین کنید و مقادیر زیر را ثبت کنید (شکل ۳ و ۴ را ببینید):

- زمان رسیدن به بیشینه نرخ تبلور (اندازه‌گیری تا بالای قله تبلور)

t_{\max}

$\alpha_{t_{\max}}$

- تبلور نسبی در t_{\max}

$t_{0.5}$

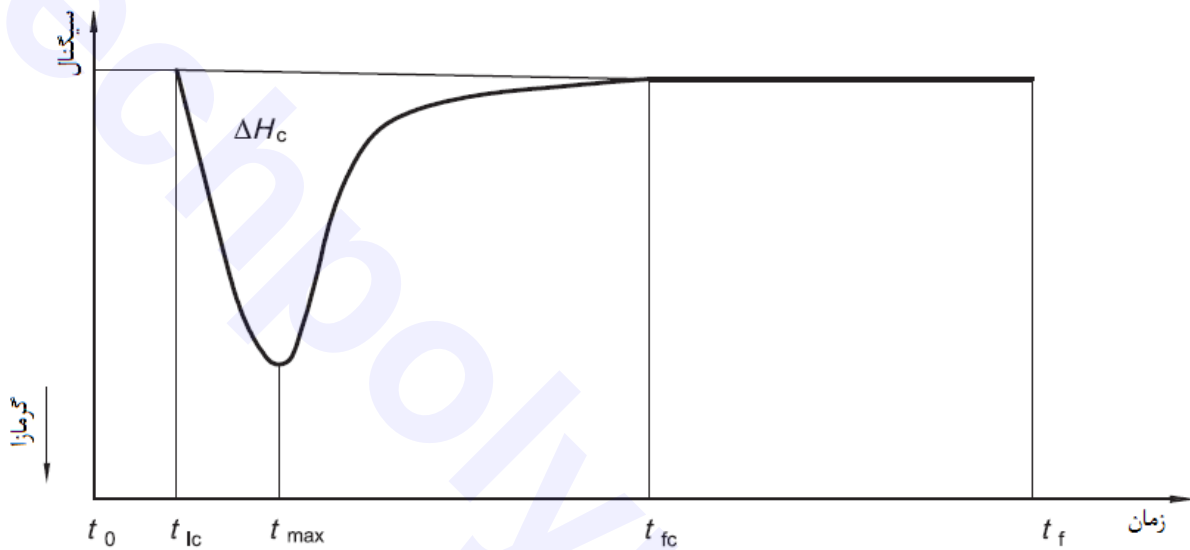
- زمان لازم برای رسیدن به تبلور نسبی ۰٫۵

- آنتالپی تبلور ΔH_c

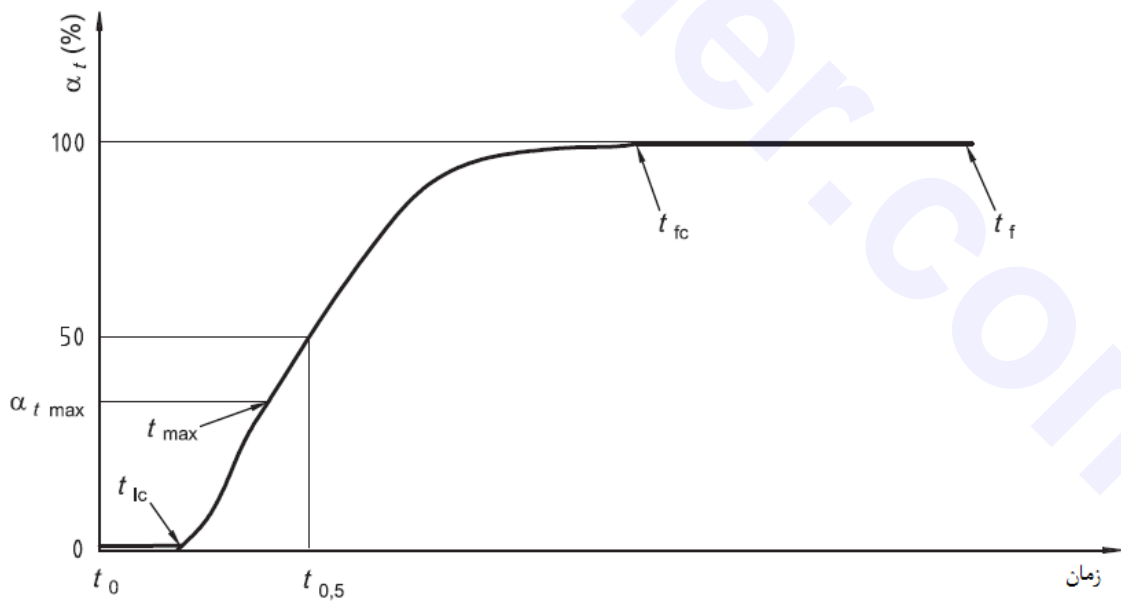
- زمان‌های آغاز و پایان تبلور t_{fc} و t_{ic}

- زمان لازم برای رسیدن به انتهای هم‌دما t_f

یادآوری- زمان آغاز تبلور نقطه‌ای است که در آن جدا شدن پیک گرمای از خط مبنا شروع می‌شود و زمان پایان تبلور نقطه‌ای است که در آن پیک گرمای به خط مبنا برمی‌گردد (استاندارد ملی ایران شماره ۳-۷۱۸۶ را ببینید).



شکل ۳- سیگنال DSC در طی پله هم‌دما



شکل ۴- تغییرات در α_t در طی پله هم‌دما

۳-۱۰ تبلور غیر هم‌دما

برای هر اجراء نرخ سرد شدن را تعیین کنید، تغییر در α را به عنوان تابعی از دما (α_T) تعیین کنید و مقادیر زیر را حداقل در طی پله سرد شدن ثبت کنید (شکل ۵ و ۶ را ببینید):

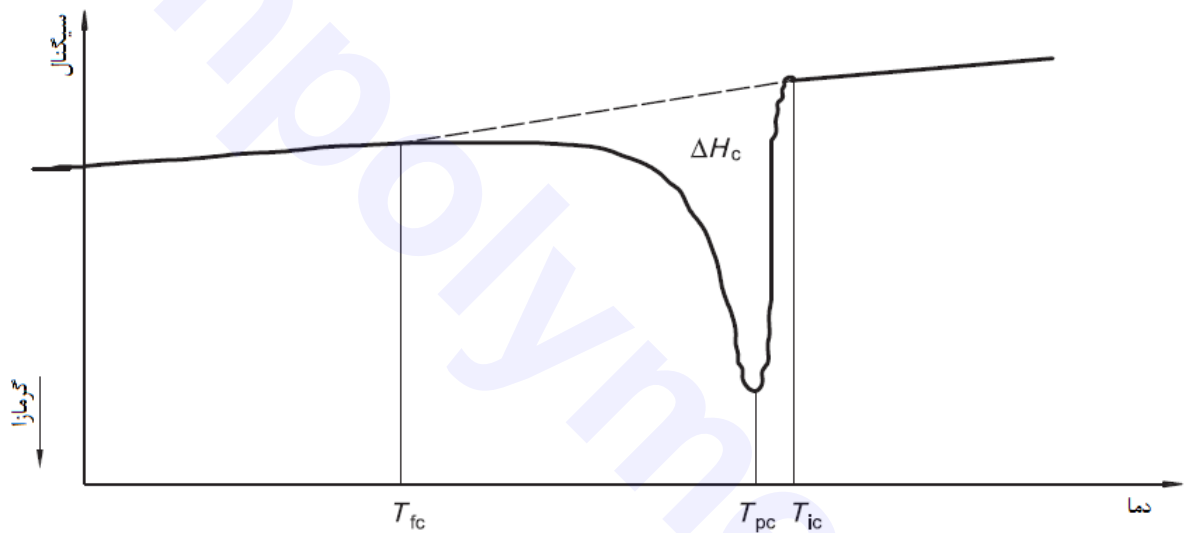
T_{pc} - دمای قله تبلور

$\alpha_{T_{pc}}$ - تبلور نسبی در T_{pc}

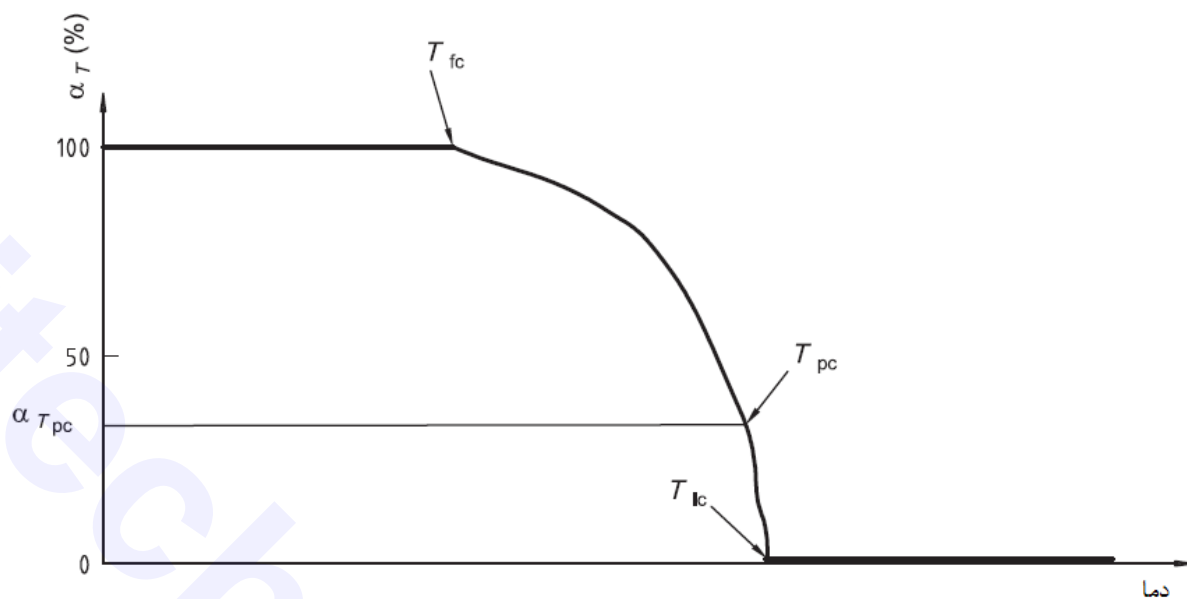
ΔH_c - آنتالپی تبلور

T_{fc} و T_{ic} - دماهای آغاز و پایان تبلور

یادآوری - دماهای آغاز و پایان تبلور نقاطی هستند که در آنها جدا شدن قله گرمازا از خط زمینه مستقیم فرضی و برگشتن به آن شروع می‌شود (به استاندارد ملی ایران شماره ۳-۷۱۸۶ مراجعه شود).



شکل ۵- سیگنال DSC در طی پله سرد کردن



شکل ۶- تغییرات در α_T در طی پله سرد کردن

۴-۱۰ سینتیک تبلور

مقادیر محاسبه شده در بندهای ۲-۱۰ و ۳-۱۰ را می‌توان برای مقایسه پلیمرهای مختلف استفاده کرد. مطالعه سینتیک تبلور پلیمرها هنوز در حال تکامل است و مدل‌های زیادی برای توصیف سینتیک وجود دارد. برای تعیین واقعی سینتیک می‌توان از متون علمی استفاده کرد (به پیوست الف مراجعه شود).

۱۱ دقت

به دلیل عدم وجود داده‌های بین آزمایشگاهی، دقت این روش شناخته شده نیست.

۱۲ گزارش آزمون

بند ۱۰ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۶-۱ را ببینید. همچنین مقادیر محاسبه شده در بند ۱۰ این استاندارد ملی به عنوان نتایج آزمون به حساب می‌آیند:

- زمان‌ها تا سه رقم شمارش‌پذیر، بر حسب min؛
- دماها تا دو رقم شمارش‌پذیر، بر حسب °C؛
- نرخ‌های سرد کردن تا دو رقم شمارش‌پذیر، بر حسب °C/min؛
- تبلورهای نسبی که به نزدیکترین عدد صحیح گرد شده‌اند، بر حسب %؛
- آنتالپی تبلور تا دو رقم شمارش‌پذیر، بر حسب kJ/kg یا J/g.

اگر پارامترهای سینتیکی تعیین شده‌اند، مدل مورد استفاده با مقادیر ثابت و مقادیر محاسبه شده را مشخص کنید. هر جا که بتوان منحنی‌های تجربی را با منحنی‌های محاسبه شده با استفاده از مدل مقایسه کرد، توصیه می‌شود که منحنی‌ها به نتیجه آزمون پیوست شوند.

itechpolymer.com

پیوست الف
(آگاهی دهنده)

معادلات برای سینتیک تبلور پلیمرها

الف-۱ تبلور هم‌دما

الف-۱-۱ معادله آورامی^۱

$$x_t = x_{\infty} \times [1 - \exp(kt^n)]$$

که در آن:

x_t بلورینگی پلیمر در زمان t ؛

x_{∞} بلورینگی پلیمر در انتهای تبلور؛

k ثابت سرعت در دمای هم‌دما T ؛

n نمای آورامی، است.

الف-۱-۲ معادله سستاک برگگرن^۲

$$d\alpha/dt = Z\alpha^m(1 - \alpha)^n \exp(E/RT)$$

که در آن:

m و n مرتبه‌های واکنش؛

E انرژی فعالسازی؛

R ثابت گازها؛

T دمای مطلق؛

Z ضریب پیش‌نمایی؛

α بلورینگی نسبی، است.

1- Avrami equation
2- Sestak Berggren equation

الف-۲ تبلور غیر هم‌دما

الف-۲-۱ معادله اُزاوا^۱

$$\alpha(T) = 1 - \exp \left[-K_0(T) \frac{1}{C^m} \right]$$

که در آن:

$\alpha(T)$ بلورینگی نسبی در دمای T؛

C نرخ سرد کردن (-dT/dt)؛

$K_0(T)$ عاملی که فرایند سرد شدن را توصیف می‌کند؛

m نمای اُزاوا، است.

الف-۲-۲ معادله ناکامورا^۲

$$\alpha(T) = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{1}{C} \int_{T(0)}^{T(t)} (k(T))^{1/n} dT \right]^n \right\}$$

که در آن:

$\alpha(T)$ بلورینگی نسبی در دمای T؛

C نرخ سرد کردن (-dT/dt)؛

$k(T)$ ثابت سرعت در دمای T؛

n نمای آورامی، است.

1- Ozawa equation
2- Nakamura equation

کتابنامه

- [1] AVRAMI, M., *J. Chem. Phys.*, **8**, p. 212, 1940
- [2] DARGENT, E., DENIS, A., GALLAND, C., GRENET, J., Non-isothermal crystallization kinetics of hot drawn polyester films, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 46, pp. 377-385, 1996
- [3] FATOU, J.G., Crystallization kinetics, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering — Supplement: Acidbase interactions to vinyl chloride polymers*, John Wiley & Sons, pp. 231-296, 1989
- [4] FOREMAN, J.A., BLAINE, R.L., *Proceedings of the 41st Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers*, **2**, pp. 2409-2412, 1995
- [5] HAMRICK, K., MUSCHIK, H., *Coll. Polym. Sci.*, **261**, p. 908, 1983
- [6] HAY, J.N., MILLS, P.J., The use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics, *Polymer*, Vol. 23, pp. 1380-1384, 1982.
- [7] HOFFMAN, J.D., Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds — Bulk polymers, *SPE Transactions*, October 1964, pp. 315-362
- [8] GASPARYAN, R.A., FRENKEL, S.Ya., Crystallization kinetics of flexible-chain polymers, *Polymer Science, Ser. A*, Vol. 39, pp. 558-566, 1997
- [9] GODOVSKY, YU, K., SLONIMSKY, G.L., Kinetics of polymer crystallization from the melt (calorimetric approach), *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, Vol. 12, pp. 1053-1080, 1974
- [10] GORBATCHEVE, V.M., *Journal of Thermal Analysis*, **18**, p. 194, 1980
- [11] JANESCHITZ, H., WIPPEL, H., PAULIK, Ch., EDER, G., Polymer crystallization dynamics, as reflected by differential scanning calorimetry — Part 1: On the calibration of the apparatus, *Coll. Polym. Sci.*, **271**, pp. 1107-1115, 1993
- [12] LIU, S., YU, Y., ZHANG, H., MO, Z., Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of Nylon-11, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, pp. 2371-2380, 1998
- [13] LONG, YU, SHANKS, R.A., STACHURSKI, Z.H., Kinetics of polymer crystallization, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 20, pp. 651-701, 1995
- [14] MANDELKERN, L., Crystallization and melting, *Comprehensive Polymer Science — Vol. 2: Polymer Properties*, Allen and Benington (editors), Pergamon Press, pp. 363-413, 1989
- [15] MONASSE, B., HAUDIN, J.M., Thermal dependence of nucleation and growth rate in polypropylene by nonisothermal calorimetry, *Coll. Polym. Sci.*, **264**, pp. 117-122, 1986
- [16] NAKAMURA, K., WATANABE, T., KATAYAMA, K., AMANO, T., Some aspects of non-isothermal crystallization of polymers — Part I: Relationship between crystallization temperature, crystallinity and cooling conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 16, pp. 1077-1091, 1972

- [17] NAKAMURA, K., KATAYAMA, K., AMANO, T., Some aspects of non-isothermal crystallization of polymers — Part II: Consideration of the isokinetic condition, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 17, pp. 1031-1041, 1973
- [18] OZAWA, T., Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, **12**, pp. 150-158, 1971
- [19] RICHARDSON, M., *Comprehensive Polymer Science*, C. Booth and C. Price (editors), Pergamon Press, Oxford, Vol. 1, Chapter 36, 1989
- [20] SESTAK, J., BERGGREN, G., *Thermochimica Acta*, **3**, p. 1, 1971
- [21] WU, C.H., EDER, G., JANESCHITZ-KRIEGL, H., Polymer crystallization dynamics, as reflected by differential scanning calorimetry — Part 2: Numerical simulations, *Coll. Polym. Sci.*, **271**, pp. 1116-1128, 1993
- [22] WUNDERLICH, B., Unsolved problems of crystallization and melting of flexible macromolecules, *NATO ASI Series C — Mathematical and Physical Sciences*, **405**, pp. 237-248, 1993