

Photo-Differential Scanning Calorimetry

Zeinab Sadat Sheikholeslami*, Ahmad Jamshidi
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 28 April 2013, Accepted: 1 February 2014

Abstract

Differential scanning calorimetry (DSC) is one of the thermal decomposition analytical methods which have most diverse applications in the study of polymeric systems. For example, it is used in determination of specific heat capacity and changes in enthalpy of a chemical reaction from the endothermic or exothermic reaction type. Photo-differential scanning calorimeter is a new type of calorimeter that due to its simplicity and high speed provides the ability to study the light initiated polymerization kinetics in a short timeframe. Photo-DSC assesses many variables such as monomer structure and optical triggers at polymerization, formulation composition, temperature and the effect of atmosphere (inert gas or air (oxygen)) and it gives reliable results which is widely employed in recent years.

Key Words

thermal analysis,
calorimetry,
enthalpy,
polymerization kinetics,
photopolymerization

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: z.sheikholeslami@ippi.ac.ir

گرماسنجی پویشی تفاضلی نوری

زینب السادات شیخ‌الاسلامی*، احمد جمشیدی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۲/۲/۵، پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۱۲

گرماسنجی پویشی تفاضلی از انواع روش‌های تجزیه گرمایی است که در مطالعه و بررسی سامانه‌های پلیمری کاربردهای بسیار متنوعی دارد. تعیین تغییرات آنتالپی و مقدار ظرفیت گرمایی ویژه در یک واکنش شیمیایی گرماگیر یا گرمازا از این قبیل کاربردهاست. گرماسنجی پویشی تفاضلی نوری نوع جدیدی از گرماسنجی است که به دلیل سادگی و سرعت زیاد، امکان مطالعه سینتیک و فعالیت پلیمرشدن‌های آغاز شده با نور را در یک بازه زمانی کوتاه فراهم می‌کند. این نوع گرماسنج، ارزیابی متغیرهای زیادی مانند ساختار مونومرها و آغازگرهای نوری را در فرایند پلیمرشدن، ترکیب فرمول‌بندی، دما و اثر اتمسفر (گازهای خنثی یا اکسیژن) امکان‌پذیر می‌سازد و نتایج قابل اطمینانی ارائه می‌دهد. در چند سال اخیر، این روش به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است.

چکیده



زینب‌السادات شیخ‌الاسلامی



احمد جمشیدی

واژگان کلیدی

تجزیه گرمایی،
گرماسنجی،
آنتالپی،
سینتیک پلیمرشدن،
پلیمرشدن نوری

مقدمه

تجزیه گرمایی شامل مجموعه‌ای از روش‌هاست که در آن خواص فیزیکی نمونه به‌طور پیوسته، به عنوان تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود. این در حالی است که نمونه در معرض تغییر دمای کنترل شده قرار می‌گیرد. چگونگی اثرگذاری گرما بر مواد، همواره مورد توجه بشر بوده است. اگرچه در دهه‌های اخیر، روش‌های تجزیه گرمایی پیشرفت‌های زیادی کرده است، اما تاریخ توسعه وسایل اندازه‌گیری دما به قرن هجده میلادی برمی‌گردد. اولین بار در سال ۱۸۸۹ یک متخصص متالورژی انگلیسی، روش اندازه‌گیری تفاضلی دما را پیشنهاد کرد. Saladin در سال ۱۹۰۴ آن را توسعه داد و در دهه ۱۹۶۰ گرماسنجی پویشی تفاضلی توسط Watson و همکاران تکامل یافت [۱].

گرماسنجی پویشی تفاضلی نوری (photo-differential scanning calorimetry, photo-DSC) نوع جدیدی از گرماسنجی است که به دلیل سادگی و سرعت زیاد، امکان مطالعه سینتیک و فعالیت پلیمرشدن‌های آغاز شده با نور را در یک بازه زمانی کوتاه فراهم می‌کند. photo-DSC ارزیابی متغیرهای زیادی مانند ساختار مونومرها و آغازگرهای نوری را در پلیمرشدن، ترکیب فرمول‌بندی، دما و اثر اتمسفر (گازهای خنثی یا اکسیژن) امکان‌پذیر می‌سازد و نتایج قابل اطمینانی ارائه می‌دهد. در چند سال اخیر، این روش به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است.

در این مقاله، ابتدا به شرح مختصری از اساس کار DSC پرداخته می‌شود. سپس photo-DSC، به عنوان نوع جدیدی از گرماسنجی معرفی شده و مطالبی در زمینه اصول کار، مزایا، کاربردها و عوامل مؤثر بر نتایج حاصل از آن بیان می‌شود. در نهایت، چند نمونه عملی از کاربردهای photo-DSC نیز ارائه می‌شود.

اساس کار گرماسنج پویشی تفاضلی

گرماسنج، همان‌طور که از نام آن پیداست، دستگاهی برای گرماسنجی، اندازه‌گیری دمای واکنش‌های شیمیایی، تغییرات فیزیکی و ظرفیت گرمایی ویژه است. گرماسنج‌های پویشی تفاضلی، هم‌دما، سنجش حجمی (تیتراژ) و افزایش‌دهنده سرعت واکنش از معمول‌ترین انواع گرماسنج‌ها هستند. گرماسنج پویشی تفاضلی معمول دارای دو کفه است که روی هر کفه یک بوته قرار دارد. در یک بوته ماده مرجع و در بوته دیگر نمونه قرار می‌گیرد. دستگاه طبق برنامه شروع به گرمادهی می‌کند. سامانه گرمادهی هر بوته مجزاست. اگر نمونه

مورد تجزیه گرمایی باشد، در این حالت دستگاه مقدار گرمای بیشتری به آن منتقل می‌کند. با توجه به آنکه دستگاه تنها تفاضلی را ثبت می‌کند، پیکی به سمت پایین در نمودار ظاهر می‌شود. اگر نمونه گرمای بیشتری (مانند ذوب شدن) پیک رو به بالا خواهد بود. سطح زیر پیک، تغییرات آنتالپی نمونه را نشان می‌دهد که متناسب با ظرفیت گرمایی ویژه آن است. سرعت تغییر دما در دستگاه اثر مستقیمی بر پیک‌های نمودار حاصل دارد. اگر سرعت این تغییرات زیاد باشد، همه پیک‌ها در دستگاه ثبت نمی‌شوند و از دقت لازم در سنجش کاسته می‌شود. بنابراین لازم است، سرعت تغییر دما را در حد امکان کم انتخاب کرد تا همه پیک‌های مورد نظر ثبت شوند. افزون بر این، سرعت افزایش دمای زیاد سبب جابه‌جایی پیک‌ها می‌شود [۲].

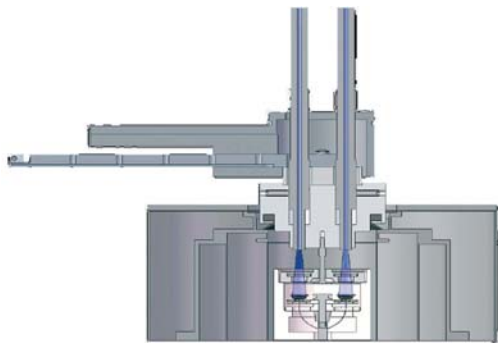
اساس کار Photo-DSC

اساس کار این روش مانند DSC معمولی است، با این تفاوت که در اینجا از یک منبع نور (معمولاً UV) به جای اعمال گرما استفاده می‌شود. با این کار، نه‌تنها پخت نمونه (برای مثال کامپوزیت‌های دندان‌های کامل شده، بلکه زمان لازم برای انجام آزمون بسیار کوتاه می‌شود [۳]. در شکل ۱ دستگاه photo-DSC و نحوه قرارگیری نمونه، اعمال نور و انجام آزمون نشان داده شده است. جدول ۱ نیز شرایط دستگاهی یک نمونه سامانه photo-DSC را ارائه می‌دهد.

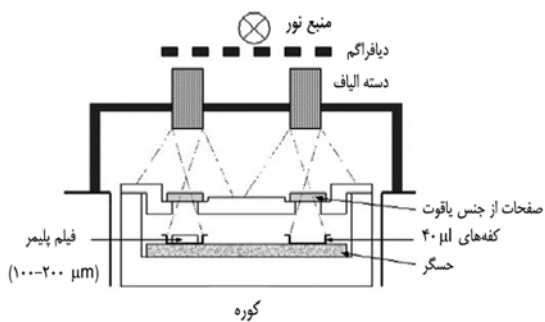
DSC با دمای تنظیم شده (modulated DSC, MT-DSC) عبارتی کلی برای روش‌های DSC است که در آن از سرعت گرم یا سرد کردن غیرخطی نمونه در جدا کردن داده‌های سینتیکی از داده‌های ترمودینامیکی استفاده می‌شود. در DSC با پویش مرحله‌ای (step scan DSC)، از یک مجموعه مراحل گرمایش (سرماپیش) در حد میکرو به دنبال نگه‌داشتن هم‌دما استفاده می‌شود. این موضوع باعث می‌شود تا بتوان داده‌ها را به شکل یک منحنی CP تعادلی که پاسخ ترمودینامیکی نمونه و نیز یک خط منبای هم‌سینتیک (isokinetics) که پاسخ سینتیکی را نشان می‌دهد، جدا کرد. برخلاف برخی از روش‌ها، این موارد به طور مستقل محاسبه می‌شود. این روش نوفه‌های (noises) سینتیکی انتقالات، مانند فرارفت آنتالپی (enthalpic overshoot) یا پیک گرمای پخت را از یک تداخل Tg حذف می‌کند [۵].

نام‌های مختلف گرماسنجی پویشی تفاضلی نوری

گرماسنجی پویشی تفاضلی نوری با نام‌های مختلف زیر شناخته می‌شود:



(ب)



(د)



(الف)



(ج)

شکل ۱- نمایی از دستگاه photo-DSC و نحوه انجام کار با آن [۳،۴].

- پخت نوری
- تخریب نوری به عنوان تابعی از شدت نور
- بررسی پایداری نوری داروها و فرمول بندی‌های دارویی،
- بررسی ایجاد تغییرات در چندشکلی (polymorphism) حاصل از اعمال نور که با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی معمول قابل حصول نیستند.
- بررسی واکنش‌های پخت گرمایی و نوری (پخت دوتایی)

- Photo-DSC
- Hyper DSC
- UV-DSC
- Double furnaces DSC [۶].

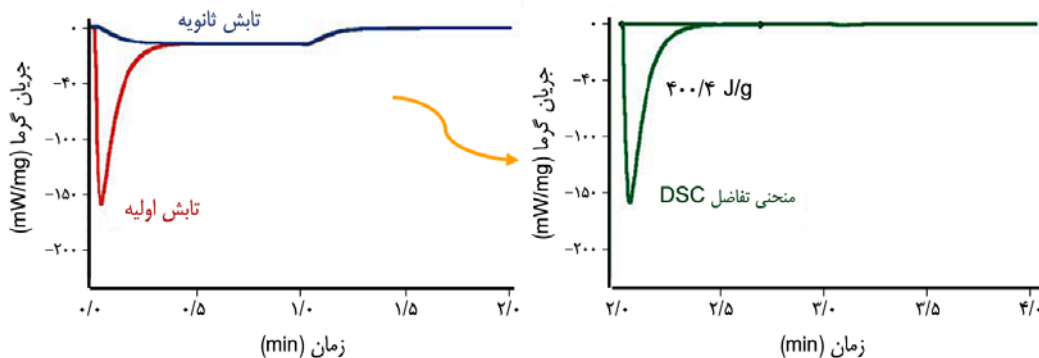
کاربردهای Photo-DSC

- بررسی واکنش‌های گرمایی آغاز شده با نور شامل:

جدول ۱- شرایط دستگاهی در یک نمونه سامانه photo-DSC [۴].

	۱۰۰ تا ۲۰۰	محدوده دمایی (°C)
	آلومینیم درباز	بوته‌ها
OmniCure S 2000	DELOLUX 04	انواع لامپ‌های جیوه پیشنهادی
> ۱۰	۹/۹	بیشترین قدرت (W/cm ²)
۳۲۰ تا ۵۰۰*	۳۱۵ تا ۵۰۰*	محدوده طول موج (nm)
۱۰۰۰ تا ۰/۲	۱۰۰۰ تا ۰/۱	زمان تابش (s)
۸، ۴، ۲	۸، ۴، ۲	قطر اریفیس موجود (mm)
۲۰۰۰	۱۵۰۰	نیمه عمر لامپ (h)

(* متغیر و قابل ارائه با فیلترهای مختلف).



شکل ۲- تعیین گرمای مورد نیاز واکنش پخت با استفاده از photo-DSC [۴].

- تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها،
- توان عملیاتی زیاد،
- انتخابی بودن دما، اتمسفر، شدت نور، طول موج و مدت زمان تابش و
- کاربرد راحت [۴،۶،۷].

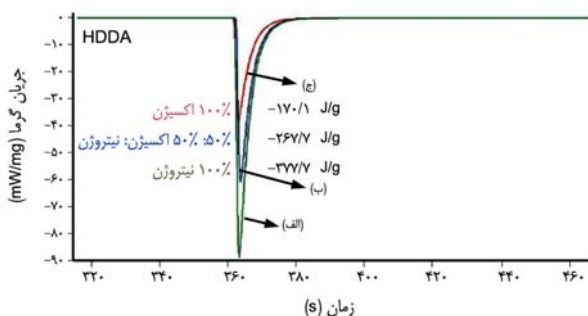
عوامل مؤثر بر نتایج حاصل از Photo-DSC

- منبع نور،
- مدت زمان اعمال نور و
- شدت اعمال نور [۶،۷].

نمونه‌های عملی استفاده از Photo-DSC

تعیین گرمای مورد نیاز واکنش پخت

نمونه و مرجع با استفاده از نور UV در دمای ثابت تابش دهی شده تا نمونه پخت شود. پس از آن، نمونه پخت شده و مرجع، برای بار دوم برای همان مدت و در همان دما تابش دهی می‌شوند. در نهایت، اختلاف بین تابش اول و دوم (منحنی تفریق) برای تعیین گرمای خالص واکنش محاسبه می‌شود (شکل ۲) [۴].

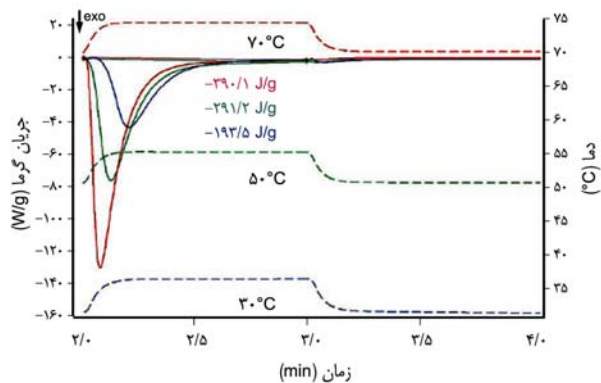


شکل ۳- بررسی اثر تغییر نوع اتمسفر بر گرمای لازم برای ایجاد اتصال عرضی در یک نمونه رنگ از HDDA [۴].

- رزین‌های پلیمری، چسب‌ها، رنگ‌ها و پوشش‌ها یا به عبارتی اندازه‌گیری مقدار اتصال عرضی موجود در سامانه،
- محاسبه مقدار پخت باقی‌مانده (residual cure)،
- قابل کاربرد برای سامانه‌های پخت رادیکالی یا کاتیونی برای شناسایی چسب‌ها،
- بررسی پلیمرشدن‌های افزایشی و رادیکالی آغاز شده با تابش پرتوی،
- شناسایی تغییرات کوچک ایجاد شده در مواد پس از تابش نمونه با نور UV به حالت درجا،
- اندازه‌گیری انرژی پخت، انرژی فعال‌سازی واکنش و انتقال شیشه‌ای نمونه‌های پخت شده،
- استفاده از آنتالپی به منظور محاسبه درجه پخت،
- محاسبه مقدار گرمای واکنش پخت،
- بررسی فعالیت آغازگر نوری در ساخت نانوکامپوزیت‌های پخت شده با UV،
- مطالعه اثر پایدارکننده‌های UV در داروها، مواد آرایشی و غذاها (آثار مخالف) و
- تعیین زمان پخت در واکنش پخت کامپوزیت‌های دندانی [۴،۶،۷].

مزایای Photo-DSC

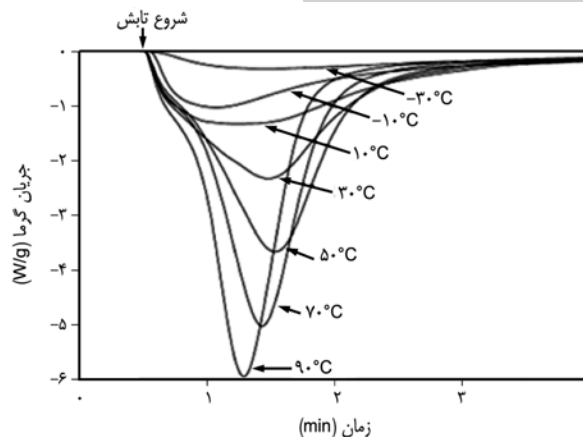
- قابلیت اندازه‌گیری مستقیم شدت نور UV،
- قابلیت برقراری پایداری نوری هم‌دما،
- امکان ارزیابی متغیرهای مورد نیاز در دماها و زمان‌های خیلی کم (در حد ثانیه)،
- امکان ترکیب واکنش‌های پخت گرمایی و نوری (پخت دو تایی)،
- امکان تهیه نمونه بدون نیاز به حلال (مخلوط دو مونومر بدون نیاز به اختلاط شدید)،



شکل ۵- بررسی اثر دما بر سرعت واکنش پخت کاتیونی نمونه چسب رزین اپوکسی اصلاح شده [۴].

بررسی اثر دما بر سینتیک پخت نوری

مطلوب‌ترین روش برای پخت رزین‌های وینیل استر تجاری، که به طور گسترده به عنوان ماتریس کامپوزیت‌های کارآمد تقویت شده با الیاف شیشه کاربرد دارند، پخت درخواستی (cure-on-demand) است. بنابراین، از سامانه آغازگر نوری کامفورکینون-آمین برای پلیمر شدن این رزین استفاده و اثر دما بر سینتیک پخت بررسی می‌شود [۸]. برای این منظور نمونه با شیب دمایی یا به حالت هم‌دما گرم می‌شود که در حالت هم‌دما نمونه در دمای ثابت قرار می‌گیرد [۵]. مشاهده شده است، با افزایش دمای پخت از ۳۰ تا ۹۰°C، سرعت پلیمر شدن نوری به دلیل سریع‌تر شدن واکنش انتشار، تا ده

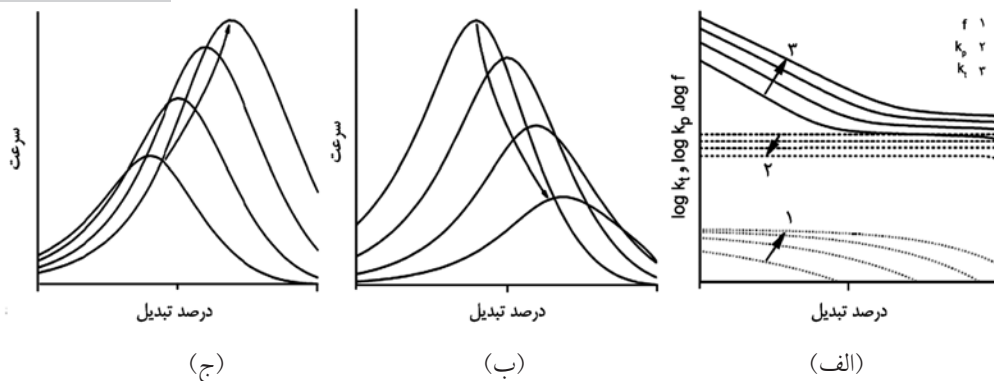


شکل ۴- photo-DSC هم‌دما برای رزین پخت شده در دماهای مختلف با سرعت نسبی ۱/۰ [۸].

بررسی اثر تغییر نوع اتمسفر بر گرمای لازم برای ایجاد اتصال عرضی در نمونه رنگ هگزان‌دی‌ال‌دی‌آکریلات (HDDA) تابش نور به مدت یک ثانیه در سه اتمسفر متفاوت انجام شده است. گرمای لازم برای ایجاد اتصال عرضی در اتمسفر خنثی ۱۰۰٪ نیتروژن (منحنی الف در شکل ۳) در بیشترین مقدار خود یعنی ۳۷۸ J/g است. گرمای لازم در مخلوط ۵۰٪ از اتمسفر نیتروژن و اکسیژن، ۲۶۸ J/g بوده (منحنی ب در شکل ۳) و در اتمسفر اکسیژن گرمای لازم فقط ۱۷۰ J/g است (منحنی ج در شکل ۳). واضح است که با توجه به نفوذ اکسیژن یک واکنش رقابتی وجود دارد [۴].

جدول ۲- خلاصه نتایج photo-DSC هم‌دما برای رزین‌های پخت شده در دماهای مختلف [۸].

دما (°C)	ΔH_p هم‌دما (J/g)	تبدیل هم‌دما (%)	ΔH_p اضافی (J/g)	تبدیل کلی (%)
۹۰	۲۹۰	۸۹	۱۵	۹۳
۸۰	۲۸۲	۸۶	۲۱	۹۳
۷۰	۲۸۴	۸۷	۲۸	۹۵
۶۰	۲۷۳	۸۳	۳۳	۹۳
۵۰	۲۶۹	۸۲	۴۰	۹۴
۴۰	۲۶۶	۸۱	۵۳	۹۷
۳۰	۲۳۶	۷۲	۶۰	۹۰
۲۰	۱۹۶	۶۰	۶۱	۷۹
۱۰	۱۸۱	۵۵	۸۶	۸۲
۰	۱۵۱	۴۶	۱۳۳	۸۸
-۱۰	۱۳۵	۴۱	۱۶۶	۹۲
-۲۰	۹۸	۳۰	۱۹۶	۹۰
-۳۰	۷۱	۲۲	-	-



شکل ۶- نمودارهای تغییر برحسب درصد تبدیل: (الف) بازدهی آغازگر (f)، ثابت سرعت رشد (k_p) و ثابت سرعت اختتام (k_t) به هنگام افزایش غلظت مونومر رقیق کننده (برای سامانه bisGMA /PGEMA، فرض می‌شود K_p ثابت است) و سرعت واکنش برای افزایش غلظت (ب) استیرن و (ج) PGEMA [9].

برابر افزایش می‌یابد (شکل ۴ و جدول ۲) [۸].

بررسی اثر دما بر سرعت واکنش پخت کاتیونی

نمونه چسب رزین اپوکسی اصلاح شده با یک جزء فلئورسنت، با استفاده از نور مرئی ۴۰۰-۵۰۰ nm فعال شده و سازوکار پخت کاتیونی، امکان پخت چسب را پس از مونتاژ اجزای مختلف فراهم می‌کند. دمای زیاد به این واکنش شتاب می‌بخشد. از این چسب می‌توان به منظور اتصال فلز، شیشه یا پلاستیک و به ویژه اتصال همراه با اعمال نیرو (stress-equalizing bonding) یا درزگیری محصولات استفاده کرد (شکل ۵) [۴].

بررسی اثر غلظت رقیق کننده بر سینتیک پخت

سینتیک پلیمرشدن نوری دو نوع رزین وینیل استر تجاری و

یک نمونه استاندارد با سامانه آغازگر نوری کامفورکینون-آمین با استفاده از DSC هم‌دما به منظور بررسی اثر نوع و غلظت رقیق کننده بر سینتیک پخت مطالعه شده است. مشاهده شده است، با کاهش غلظت استیرن (به عنوان مونومر رقیق کننده)، سرعت پلیمرشدن افزایش می‌یابد. در نقطه مقابل، هنگامی که استیرن با رقیق کننده مونومتاکریلات جایگزین می‌شود، سرعت پلیمرشدن نوری از یک بیشینه نزدیک ۷۰٪ وزنی مونومر رقیق کننده عبور می‌کند. این تفاوت در تغییر سرعت پلیمر شدن نوری با کاهش غلظت مونومر به رقابت آثار فعالیت بیشتر رادیکال متاکریلات نسبت به رادیکال استیریل (Styryl) و سرعت کمتر اختتام برای سامانه‌های غنی از دی‌وینیل نسبت داده شده است. از سوی دیگر این موضوع به دلیل آثار کاهش بازدهی انتشار و K_p در اثر جزء افزایش یافته پیوندهای دوتایی آویزان در زمانی است

جدول ۳- خلاصه نتایج Photo-DSC هم‌دما برای رزین‌های bisGMA/استیرن پخت شده در 50°C با استفاده از شدت تابش نسبی ۱/۰ [۹].

تبدیل کلی (%)	تبدیل اضافی (%)	ΔH_p اضافی (J/g)	تبدیل هم‌دما (%)	ΔH_p تجربی* (J/g)	ΔH_p نظری (J/g)	bisGMA/استیرن (wt%)
۷۱	۱۳	۲۶	۵۸	۱۲۲	۲۱۲	۰ / ۱۰۰
۷۹	۸	۲۱	۷۱	۱۸۳	۲۵۶	۱۰ / ۹۰
۸۶	۱۰	۲۹	۷۶	۲۲۸	۲۹۹	۲۰ / ۸۰
۹۴	۱۳	۴۷	۸۱	۲۷۸	۳۴۳	۳۰ / ۷۰
۱۰۳	۱۶	۶۳	۸۷	۳۳۴	۳۸۶	۴۰ / ۶۰
۱۰۷	۱۵	۶۴	۹۲	۳۹۴	۴۳۰	۵۰ / ۵۰

(* هم‌دما، 50°C)

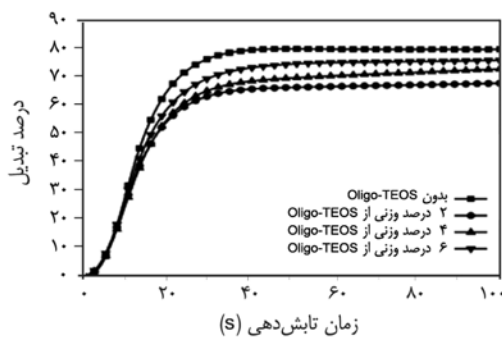
جدول ۴- فرمول‌بندی‌های مختلف بررسی شده [۱۰].

نمونه	Irgacure 2959 (wt%)	TMS-2959 (wt%)	Oligo-TEOS (wt%)
پلیمر خالص	۴	-	-
نانو-Irg2	۲	-	۲
نانو-Irg4	۴	-	۴
نانو-Irg6	۶	-	۶
نانو-TMS2	-	۲	۲
نانو-TMS4	-	۴	۴
نانو-TMS6	-	۶	۶

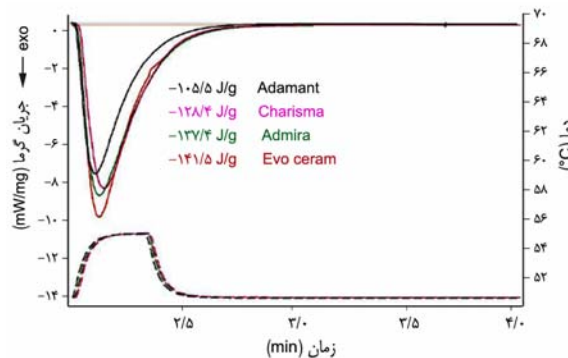
(*) نسبت وزنی HDDA:EB270 برابر با ۱:۴ است.

رادیکال‌ها را برای ادامه پلیمر شدن ایجاد می‌کند. از جمله مزایای استفاده از آغازگر نوری یا پخت با نور UV می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کاهش آلودگی محیطی،
 - کاهش مصرف انرژی و
 - افزایش سرعت پخت.
- آغازگرهای نوری مختلفی را می‌توان برای این منظور استفاده کرد. آغازگر نوری با وزن مولکولی کم معایبی دارد:
- بو،
 - سمیت،
 - کدرکنندگی و
 - درصد زیاد مهاجرت به سطح باقی‌مانده‌های آن.
- اما استفاده از آغازگر نوری پلیمری موجب کاهش مهاجرت به سطح به دلیل درگیری و اتصال شیمیایی اجزای رادیکالی به زنجیرهای پلیمری می‌شود. سه مورد اول موجب محدودیت کاربرد



شکل ۸- رابطه سرعت و درصد تبدیل واکنش پلیمر شدن با زمان تابش‌دهی در photo-DSC برای آغازگر نوری با وزن مولکولی کم [۱۰].



شکل ۷- بررسی اثر نوع پرکننده بر خواص نهایی و سرعت پخت کامپوزیت دندانی UDMA [۴].

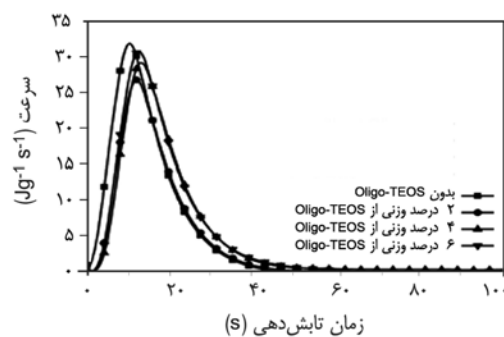
که غلظت مونومر رقیق‌کننده کاهش می‌یابد (شکل ۶ و جدول ۳) [۹].

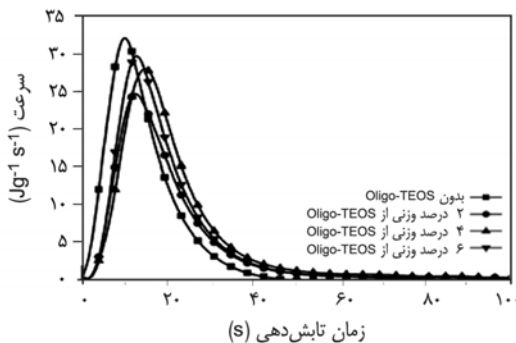
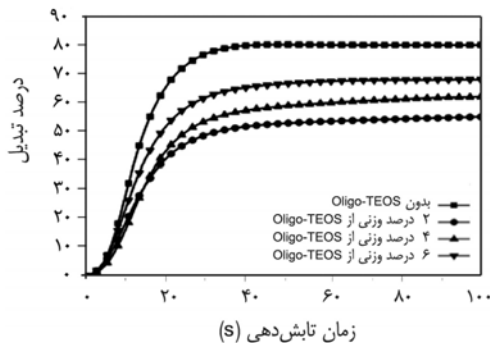
بررسی اثر نوع پرکننده بر خواص نهایی و سرعت پخت

در کاربردهای دندانی، کامپوزیت‌های دندانی پخت شده با نور به عنوان مواد ترمیمی (restoratives) یا روکش (veneering) استفاده می‌شوند. این مواد معمولاً متشکل از سامانه‌های متاکریلاتی نظیر بیس‌گلیکودی‌متاکریلات یا پورتان‌دی‌متاکریلات هستند. مونومرهای اضافه شده به عنوان رقیق‌کننده یا برای ایجاد اطمینان از امکان اتصال عرضی رزین استفاده می‌شوند. استفاده از پرکننده‌های معدنی تا ۸۰٪ وزنی، خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد و جمع‌شدگی ایجاد شده در طول فرایند اتصال عرضی را کاهش می‌دهد. این نتایج در شکل ۷ ارائه شده است [۴].

بررسی تغییر سرعت واکنش پلیمر شدن نوری با استفاده از دو نوع آغازگر نوری

آغازگر نوری، نور تابیده را در یک طول موج خاص جذب کرده و



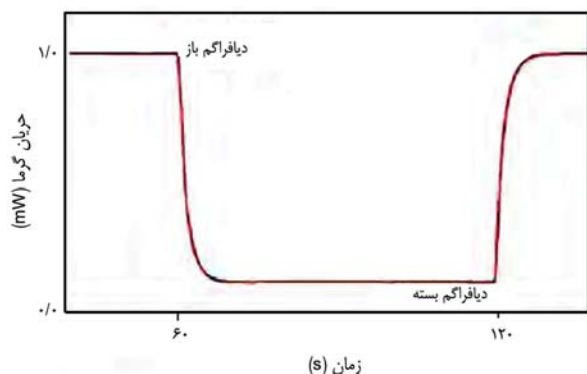


شکل ۹- رابطه سرعت و درجه تبدیل واکنش پلیمر شدن با زمان تابش دهی در photo-DSC برای آغازگر نوری پلیمری با وزن مولکولی کم [۱۰].

سرعت بیشینه واکنش با آغازگر نوری پلیمری نسبت به آغازگر با وزن مولکولی کم، کمتر است. زیرا در این شرایط، گروه تری متوکسی سیلان با Oligo-TEOS واکنش می دهد و شبکه اتصال عرضی تشکیل می شود. این مسئله حرکت مجدد رادیکال های بنزوئیل تشکیل شده را محدود می کند، اما در این مورد نیز با افزایش درصد آغازگر نوری، سرعت بیشینه واکنش پی در پی افزایش می یابد [۱۰].

بررسی تخریب نوری داروها با استفاده از photo-DSC

در این بررسی، Menard و همکاران، تغییر شکل ۵-۱۰ mg از چند نوع داروی مختلف را به شکل تابعی از دما، شدت و مدت زمان تابش نور در دمای ۲۵°C در اتمسفر نیتروژن خالص به مدت ۱ s تا ۱۲۰ s با سرعت ۲۰۰-۳۰۰°C/min با استفاده از خنک کننده poly sic در ۲۰°C یا سامانه Cryofill LN2 با انجام طراحی آزمایش بررسی کردند [۱۱]. شکل ۱۰ نحوه تعیین مقدار انرژی UV برخوردی با نمونه را نشان می دهد چرا که همواره بخشی از انرژی فرودی بازتاب می شود. در جدول ۶ نتایج حاصل از مقدار



شکل ۱۰- تعیین مقدار انرژی UV برخوردی با نمونه [۱۱].

برای پوشش های به کار رفته در بسته بندی مواد غذایی، بهداشتی و دارویی می شود.

Hu و همکاران با استفاده از photo-DSC اثر دو نوع آغازگر نوری را بر سرعت واکنش پلیمر شدن نوری در فرمول بندی های مختلف (جدول ۴) بررسی کردند. با رسم نتایج حاصل از photo-DSC می توان سرعت و نیز درجه تبدیل واکنش پلیمر شدن را معین کرد (شکل های ۸ و ۹). جدول ۵ خلاصه نتایج حاصل را ارائه می دهد. نتایج حاصل از photo-DSC نشان می دهد که:

- رزین آکریلیک خالص بیشترین سرعت بیشینه واکنش و نیز کمترین زمان تابش دهی را برای رسیدن به این سرعت دارد، زیرا:
- الف- با افزودن Oligo-TEOS که عاملی برای تشکیل شبکه اتصال عرضی در سامانه های سل-ژل است، غلظت پیوند دوگانه در رزین رقیق می شود، پس سرعت واکنش کاهش می یابد.
- ب- با افزایش درصد آغازگر نوری، سرعت بیشینه واکنش پی در پی افزایش می یابد.

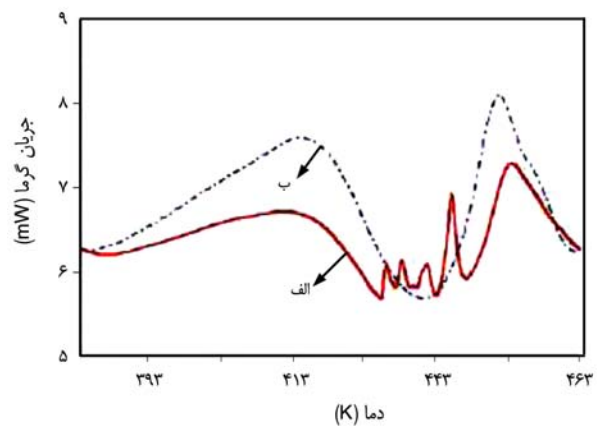
جدول ۵- خلاصه نتایج حاصل از Photo-DSC [۱۰].

نمونه	R_p^{max} (Jg ⁻¹ s ⁻¹)	Pf (%)
پلیمر خالص	۳۲/۱	۸۰
نانو-Irg2	۲۶/۹	۶۸
نانو-Irg4	۲۹/۳	۷۳
نانو-Irg6	۳۰/۹	۷۶
نانو-TMS2	۲۴/۶	۵۵
نانو-TMS4	۲۷/۹	۶۲
نانو-TMS6	۲۹/۶	۶۸

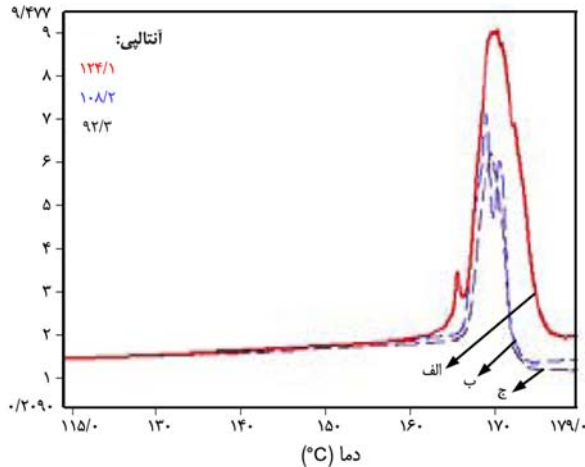
جدول ۶- نتایج حاصل از مقدار تخریب داروها در اثر نور UV، درصدها به ازای هر ثانیه است [۱۱].

تخریب در هر ثانیه (%)	دارو
۰/۱	استامینوفن
۱/۷	استیل سالیسیلیک اسید
۱۹/۰	ستریزین
۲۰/۰	نیفدرین
۱/۱	پانتوپرازول

تخریب چند داروی مختلف در اثر نور UV ارائه شده است.



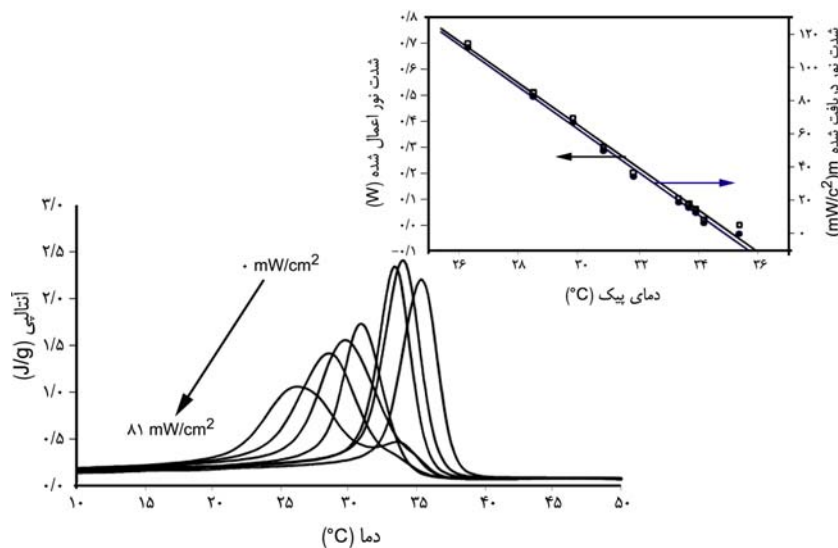
شکل ۱۱- بررسی اثر تابش UV بر داروی ستریزین: (الف) تابش ندیده و (ب) پس از ۵ ثانیه تابش UV (به وجود آمدن پیک‌های جدید در اثر اعمال نور UV) [۱۱].



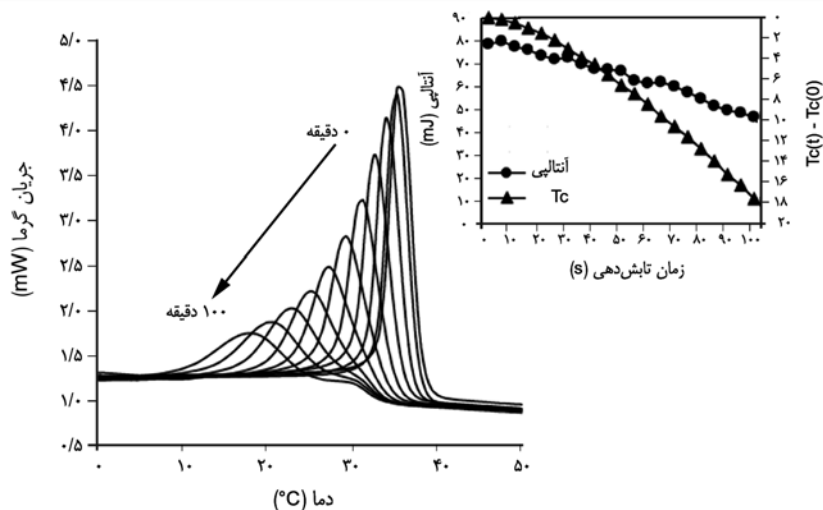
شکل ۱۲- بررسی اثر زمان تابش UV بر داروی نیفدرین در سرعت گرمادهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$: (الف) تابش ندیده، (ب) ۱ s تابش و (ج) $1/5\text{ s}$ تابش [۱۱].

نتایج حاصل از بررسی اثر و مدت زمان اعمال نور UV به دارو نشان داد، با اعمال نور UV، پیک‌های جدیدی در منحنی مربوط به داروی ستریزین ایجاد می‌شود (شکل ۱۱). شکل ۱۲ نیز اثر افزایش زمان تابش دهی به دارو را نشان می‌دهد [۱۱].

مطالعه پیرشدگی نوری شتاب یافته پلیمرهای نیمه‌بلوری از راه دنبال کردن تغییر دما و گرمای بلورینگی به شکل درجا با استفاده از photo-DSC Morel و همکاران با شبیه‌سازی شرایط واکنش پیرشدگی با تغییر



شکل ۱۳- نتایج حاصل از بررسی اثر شدت نور بر گرمانگاشت‌های بلورینگی [۳].

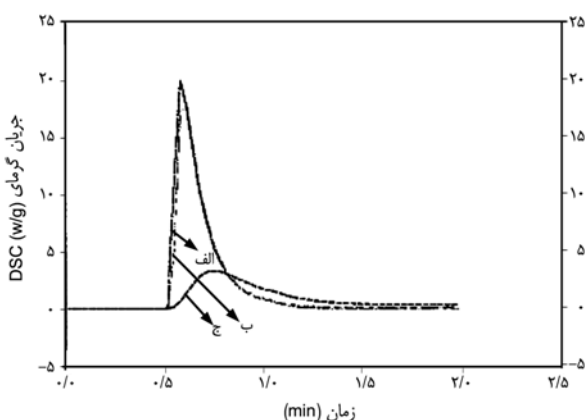


شکل ۱۴- نتایج حاصل از بررسی اثر مدت زمان اعمال نور بر گرمانگاشت‌های بلورینگی [۳].

نور بر گرمانگاشت‌های بلورینگی و نیز تغییر در دمای بلورینگی به عنوان تابعی از زمان تابش نور به ترتیب در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ ارائه شده است [۳].

دنبال کردن ایجاد پیوند عرضی سامانه‌های پوشش‌دهندگی مختلف (هیبریدی، رادیکال آزاد و کاتیونی)

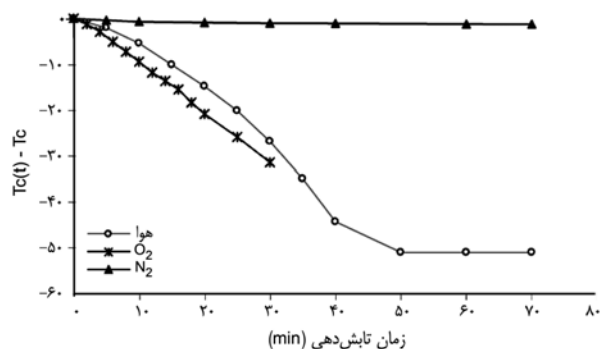
Hong و همکاران به منظور تعیین سرعت پخت سامانه‌ها و بررسی اثر نسبت مونومر به الیگومر بر سرعت پخت، که عامل بحرانی‌تری نسبت به کارایی آغازگر است، از سامانه photo-DSC استفاده کردند. فرمول‌بندی‌های مختلف استفاده شده و ویژگی هر یک از آنها به ترتیب در جدول‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. منحنی photo-DSC سه سامانه مختلف در شکل ۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۶- مقایسه منحنی photo-DSC سه سامانه مختلف: (الف) رادیکال آزاد، (ب) کاتیونی و (ج) هیبریدی [۱۲].

متغیرهای اتمسفر، زمان و شدت تابش نور و دمای پیرشدگی، انجام هم‌زمان مراحل تخریب و تجزیه در کوره DSC و نیز پخت و اندازه‌گیری قابلیت تبلور پلیمر به طور هم‌زمان را با استفاده از photo-DSC بررسی کردند. نمونه مورد آزمایش الاستومر نیمه‌بلوری پلی‌سیکلوآکتن بود. نمونه پس از هر بار که در معرض تابش قرار می‌گرفت، ذوب شده و سپس سرد می‌شد تا گرمادهی حاصل از بلورینگی آن گزارش شود. قابلیت تبلور پلیمر به‌طور تنگاتنگ به زمان تابش وابسته است. بنابراین، برای دنبال کردن پیرشدگی نوری از این وابستگی استفاده می‌شود.

نتایج حاصل از بررسی اثر شدت نور بر گرمانگاشت‌های بلورینگی نشان داد، هم دما و هم گرمای بلورینگی با افزایش شدت نور کاهش می‌یابند. رسم نمودار شدت نور دریافت شده به‌وسیله نمونه در برابر دمای پیک بلورینگی نیز یک ارتباط خطی را نشان داد (شکل ۱۳). نمودارهای مربوط به بررسی اثر مدت زمان اعمال



شکل ۱۵- نتایج حاصل از تغییر دمای بلورینگی به عنوان تابعی از زمان اعمال نور [۳].

جدول ۷- فرمول‌بندی‌های مختلف [۱۲].

سامانه								فرمول
هیبرید HD3	هیبرید CD2	هیبرید CD1	هیبرید HD2	هیبرید HD1	رادیکال آزاد FR2	رادیکال آزاد FR1	کاتیونی Cat.	
۳۸/۷	۷۴/۷	۴۷/۳۵	-	۶۳/۵	۸۶	۵۲	-	EB-248K
-	-	-	-	-	-	-	۸۶	UVR-6110
-	-	-	۶۳/۵	-	-	-	-	EB-629
-	-	-	۳۲	-	-	-	۱۰	DVE-3
۵۶	۲۰	۴۷/۳۵	-	۳۲	-	-	-	HBVE
-	-	-	-	-	-	۳۲	-	HPA
-	-	-	-	-	-	۱۰	-	TPGDA
-	-	-	-	-	۱۰	-	-	HDDA
-	-	-	-	-	-	۲	-	TMPTA
۲/۳۸	۳/۷	۲/۸	۲/۳۲	۲/۳۲	۳	۳	-	Irgacure 184
-	-	-	۱/۱۸	۱/۱۸	-	-	-	Irgacure 261
۱/۹۲	۰/۶	۱/۵	-	-	-	-	۳	UVI-6974
۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	BYK-307

دو سامانه قرار دارند. در شکل ۱۷ نیز مقایسه منحنی Photo-DSC سه فرمول‌بندی مختلف یک سامانه نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر چه نسبت مونومر به الیگومر افزایش یابد، سرعت پخت کاهش می‌یابد. زیرا هر چه مقدار مونومر بیشتر باشد، پیوند هیدروژنی بین مونومرها افزایش می‌یابد. بنابراین، گرانروی افزایش و سرعت پخت کاهش می‌یابد. از طرفی، هر چه

با توجه به نمودار، از تقارن پیک نسبت بهینه مونومر به الیگومر، از زمان القا بازدهی آغاز نوری و از زمان پیک بیشینه سرعت واکنش به دست می‌آید. نتایج نشان می‌دهد، سامانه‌های رادیکال آزاد کوتاه‌ترین زمان القا و زمان پیک بیشینه را دارند که سریع‌ترین سامانه واکنش را القا می‌کند. سامانه‌های کاتیونی در نقطه مقابل سامانه‌های رادیکالی هستند و سامانه‌های هیبریدی حد فاصل این

جدول ۸- ویژگی‌های فرمول‌بندی‌های مختلف [۱۲].

سامانه								ویژگی
هیبرید HD3	هیبرید CD2	هیبرید CD1	هیبرید HD2	هیبرید HD1	رادیکال آزاد FR2	رادیکال آزاد FR1	کاتیونی Cat.	
HB	2H	H	2H	HB	1B	1B	3H	سختی مداد
بد	عالی	بد	عالی	خوب	بد	بد	عالی	مقاومت لکه‌دار شدن
بد	خوب	بد	بد	بد	بد	خوب	بد	مقاومت چین خوردگی
۲۰	۱۰۰	۸۰	۳۰	۸۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	چسبندگی
۳۲/۸	۳۳/۲	۳۳/۱	۳۳/۴	۳۲/۳	۳۱/۵	۳۲/۱	۳۴/۹	زمان القا (s)
۳۶	۳۶	۳۶	۴۰	۳۸	۳۴	۳۶	۴۴	بیشینه پیک (s)
۱۳/۱	۳۲/۸	۲۷/۲	۲۷/۵	۲۶	۱۸/۵	۲۰/۶	۲۹/۳	واکنش داده در پیک (%)
۱۶۱/۷	۱۸۸/۰	۱۸۱/۷	-	-	-	-	-	آنتالپی (J/g)
۴/۷	۱۳/۳	۱۱/۵	۸/۳	۸/۵	۱۲/۱	۱۲/۴	۵/۷	K (min ⁻¹)

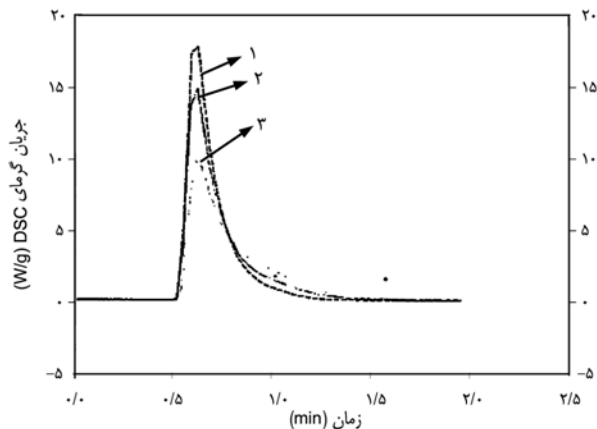
Netzsch -
Perkinelmer -
Tainstruments -

نتیجه گیری

گرماسنجی پوششی تفاضلی نوری نوع جدیدی از گرماسنجی است که به دلیل سادگی و سرعت زیاد، امکان مطالعه سینتیک و فعالیت پلیمرشدن‌های آغاز شده با نور، ارزیابی متغیرهایی مانند ساختار مونومرها و آغازگرهای نوری در فرایند پلیمرشدن، ترکیب فرمول‌بندی‌ها، دما و اثر اتمسفر (گازهای خنثی یا اکسیژن) را در یک بازه زمانی کوتاه فراهم می‌کند و نتایج قابل اطمینانی ارائه می‌دهد. از این‌رو، در چند سال اخیر به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. اساس کار این روش مانند DSC معمولی است با این تفاوت که در اینجا از یک منبع نور (معمولاً UV) به جای اعمال گرما استفاده می‌شود. این کار، نه تنها پخت نمونه (به عنوان مثال کامپوزیت‌های دندان) را کامل کرده، بلکه زمان لازم برای انجام آزمون را بسیار کوتاه می‌کند.

مراجع

1. طلوعی شهره، گرماسنجی پوششی تفاضلی و کاربرد آن در شناسایی پلیمرها، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، ۳، ۲۷۱-۲۵۸، ۱۳۶۹.
2. فقیهان حسین، شاهرخیان سعید، کاظمیان حسین، روش‌های تجزیه گرمایی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۸۵.
3. Morel M., Lacoste J., and Baba M., Photo-DSC I: A New Tool to Study the Semi-crystalline Polymer Accelerated Photo-ageing, *Polymer*, **46**, 9274-9282, 2005.
4. Photocalorimetry – Photo-DSC; Method, Technique, Applications., <http://www.laborpraxis.vogel.de/filesserver/vogelonline/companyfiles/5918.pdf>] Available in 2013/11/10.
5. Differential Scanning Calorimetry (DSC), Frequently Asked Questions, http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf]. Available in 2013/11/19.
6. Thermal Analysis Solutions and Beyond, <http://www.perki->



شکل ۱۷- مقایسه منحنی Photo-DSC سه فرمول‌بندی مختلف یک سامانه: (۱) سامانه هیبریدی CD1، (۲) سامانه هیبریدی CD2 و (۳) سامانه هیبریدی CD3 [۱۲].

مقدار مونومر بیشتر باشد، تقارن پیک نیز افزایش می‌یابد [۱۲].

معتبرترین انواع تجاری photo-DSC موجود در بازار

معتبرترین انواع تجاری دستگاه‌های photo-DSC با نشان‌های تجاری زیراند:

1. [perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74432BRO_DSC-FamilyBrochure.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74432BRO_DSC-FamilyBrochure.pdf)]. Available 2013/11/16.
7. Jakubiak J., Sionkowska A., Linden L.A., and Rabek J., Isothermal Photodifferential Scanning Calorimetry. Crosslinking Polymerization of Multifunctional Monomers in Presence of Visible Light Photoinitiators, *J. Thermal Anal. Calorimetry*, **65**, 435-443, 2001.
8. Scott T.F., Cook W.D., and Forsythe J.S., Photo-DSC Cure Kinetics of Vinyl Ester Resins. I. Influence of Temperature, *Polymer*, **43**, 5839-5845, 2002.
9. Scott T.F., Cook W.D., and Forsythe J.S., Photo-DSC Cure Kinetics of Vinyl Ester Resins II: Influence of Diluent Concentration, *Polymer*, **44**, 671-680, 2003.
10. Hu L. and Shi W., UV-cured Organic-inorganic Hybrid Nanocomposite Initiated by Trimethoxysilane-modified Fragmental

- Photoinitiator, Compos. Part A, *Appl. Sci. Manufac.*, **42**, 631-638, 2011.
11. Menard K., Brostow W., and Menard N., Photodegradation of Pharmaceuticals Studied with UV Irradiation and Differential Scanning Calorimetry, *Chemistry*, **5**, 4, 2011
12. Hong J.W. and Lee H.W., Photo-DSC Studies of UV-Curable Hybrid Coating Systems, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 857-861, 1994.