



جمهوری اسلامی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

شماره استاندارد ایران

۷۱۸۸



پلیمرها- تعیین میزان خلوص به روش
گرماسنجی روبشی تفاضلی- روش آزمون

چاپ اول

آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب قانون، تنها مرجع رسمی کشور است که عهده دار وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) میباشد.

تدوین استاندارد در رشته های مختلف توسط کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان مؤسسه، صاحبان نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط با موضوع صورت میگیرد. سعی بر این است که استانداردهای ملی، در جهت مطلوبیت ها و مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فنی و فن آوری

حاصل از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع شامل: تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، بازرگانان، مراکز علمی و تخصصی و نهادها و سازمانهای دولتی باشد. پیش نویس استانداردهای ملی جهت نظرخواهی برای مراجع ذینفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال میشود و پس از دریافت نظرات و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که توسط مؤسسات و سازمانهای علاقمند و ذیصلاح و با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می شود نیز پس از طرح و بررسی در کمیته ملی مربوط و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی چاپ و منتشر می گردد. بدین ترتیب استانداردهایی ملی تلقی می شود که بر اساس مفاد مندرج در استاندارد ملی شماره ((۵)) تدوین و در کمیته ملی مربوط که توسط مؤسسه تشکیل میگردد به تصویب رسیده باشد.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد میباشد که در تدوین استانداردهای ملی ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندیهای خاص کشور، از آخرین پیشرفتهای علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی استفاده می نماید.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون به منظور حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردها را با تصویب شورای عالی استاندارد اجباری نماید. مؤسسه می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آنرا اجباری نماید.

همچنین بمنظور اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمانها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و گواهی کنندگان سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاهها و کالیبره کنندگان وسایل سنجش، مؤسسه استاندارد اینگونه سازمانها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران مورد ارزیابی قرار داده و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آنها اعطا نموده و بر عملکرد آنها نظارت می نماید. ترویج سیستم بین المللی یکاها، کالیبراسیون وسایل سنجش تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی از دیگر وظایف این مؤسسه می باشد.

کمیسیون استاندارد « پلیمرها- تعیین درجه خلوص به روش گرماسنجی روبشی

تفاضلی»

رئیس	سمت یا نمایندگی
میرمحمد صادقی، گیتی (دکتری مهندسی پلیمر)	دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر
اعضاء	
امیدواری، رکسانا (فوق لیسانس شیمی تجزیه)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران
شکراللهی، فاطمه (فوق لیسانس مهندسی پلیمر)	پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
شکیبا، سودابه (فوق لیسانس مهندسی پلیمر)	کارخانجات تولیدی تهران، واحد تحقیق و توسعه
طبری نیا، فرزانه (فوق لیسانس شیمی فیزیک)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران
نوحی لنگرودی، ساناز (لیسانس شیمی محض)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران
دبیر	
میری قلعه سری، سیده عظمت (لیسانس مهندسی پلیمر)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران

پیش گفتار

استاندارد « پلیمرها-تعیین درجه خلوص به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی» که بوسیله کمیسیون فنی صنایع شیمیایی و پلیمر تهیه و تدوین شده و در دو بیست و نود و هفتمین جلسه کمیته ملی استاندارد شیمیایی و پلیمر مورخ ۱۳۸۲/۱۲/۵ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هرگونه پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استاندارد ارائه شود، در تجدیدنظر بعدی مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین برای مراجعه به استانداردهای ملی ایران باید همواره از آخرین تجدیدنظر آنها استفاده کرد.

در تهیه و تجدیدنظر این استاندارد سعی شده است که ضمن توجه به شرایط موجود و نیازهای جامعه، در حد امکان بین این استاندارد و استانداردهای بین المللی و استاندارد ملی کشورهای صنعتی و پیشرفته هماهنگی ایجاد شود.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد به کار رفته به شرح زیر است:

1 – ASTM E 928 1989 – Test Method for Mol Percent Purity by Differential Scanning Calorimetry

پلیمرها-تعیین میزان خلوص به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی^۱

۱ هدف و دامنه کاربرد:

هدف از تدوین این استاندارد تعیین خلوص پلیمر با استفاده از سیستم گرماسنج روبشی _ تفاضلی می باشد. این استاندارد برای پلیمرهایی که دارای نقطه ذوب مشخص در دستگاه گرماسنج روبشی _ تفاضلی هستند کاربرد دارد. همچنین این روش قابلیت کاربرد در کنترل کیفیت، تحقیق و ارزیابی محصول را داراست. این روش بر تئوری وانت هوف^۲ استوار است .

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد به آن ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد محسوب می شود. در مورد مراجع دارای تاریخ چاپ و / یا تجدیدنظر، اصلاحیه ها و تجدید نظرهای بعدی این مدارک مورد نظر اینست. معهذاً بهتر است کاربران ذینفع این استاندارد، امکان کاربرد آخرین اصلاحیه ها و تجدیدنظرهای مدارک الزامی زیر را مورد بررسی قرار دهند. در مورد مراجع بدون تاریخ چاپ و / یا تجدیدنظر، آخرین چاپ و / یا تجدید نظر آن مدارک الزامی ارجاع داده شده مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است :

۱-۲ استاندارد ملی ایران ۷۱۸۵، سال ۱۳۸۳ پلیمرها- راهنمای آنالیز و شناسایی .

۲-۲ استاندارد ملی ایران ۷۱۸۹، سال ۱۳۸۳ پلیمرها- تعیین میزان آنتالپی ذوب و تبلور به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی

1- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

2-Van't Hoff Theory.

این روش شامل ذوب کردن آزمون تحت شرایط برنامه ریزی شده است که در آن جریان گرمایی ورودی یا خروجی بصورت تابعی از زمان ثبت می گردد. سطح زیر پیک گرماگیر اغلب بعنوان آنتالپی ذوب اندازه گیری می گردد. سطح زیر منحنی سپس به چند قسمت تقسیم می شود (معمولاً به ۱۰ قسمت تقسیم می گردد که در حدود ۱۰ تا ۵۰ درصد از کل ناحیه را تشکیل می دهد). در این تقسیم بندی هر ناحیه جزئی بیانگر یک دماست، با بررسی میزان انحراف منحنی ذوب از خط راست مقدار ناخالصی نمونه تعیین می گردد.

یادآوری ۱- چنانچه میزان خلوص ماده اصلی تشکیل دهنده ترکیب یا آمیزه کمتر از ۹۸/۵ درصد مولی باشد، یا در صورتیکه مقدار آنتالپی افزایشی از ۲۰ درصد آنتالپی ذوب واقعی تجاوز نماید این روش نتایج غیر منطقی ارائه می کند.

یادآوری ۲- تکرار پذیری این روش با کاهش میزان خلوص نمونه کاهش می یابد.

۴ آماده کردن آزمون

۱-۴ آزمون ها بصورت مایع یا جامد، باید کاملاً همگن باشد. نمونه باید از نواحی مختلف انتخاب گردد و سپس با یکدیگر ترکیب شده و از مخلوط به دست آمده آزمون تهیه شود. بطور مثال برای انتخاب آزمون از محتوی یک مخزن، ابتدا مخزن را کاملاً تکان دهید، پس از همگن ساختن آن، نمونه برداری کنید. مقدار یک تا سه میلی گرم آزمون برای هر آنالیز مورد نیاز است. نمونه را در دسیکاتور قرار دهید و در دماهای پائین بمنظور جلوگیری از هرگونه تغییر در آزمون نگهداری کنید.

یادآوری ۱- در مورد نمونه های مایع از نیتروژن مایع جهت انجماد آن استفاده کنید.

۲-۴ از هر گونه (پرداخت) عمل آوری^۱ فیزیکی یا مکانیکی که سبب تغییر شیمیایی در آزمون می گردد، خودداری کنید. (برای مثال، خرد کردن نمونه جهت کوچک نمودن اندازه آزمون، اغلب منجر به تغییر در نتایج گرمای ناشی از اصطکاک می شود).

۱-۵ برسنجیدن دستگاه برطبق استانداردهای ملی ایران به شماره ۲ و..... ASTM E968 انجام می شود. مواد مرجع

مناسب جهت تعیین خلوص و محدوده دمایی نقطه ذوب در جدول ۱- مواد مرجع جهت برسنجش بیان گردیده اند

جدول ۱- مواد مرجع جهت کالیبراسیون

ماده مرجع	دمای ذوب (درجه سلسیوس)	آنتالپی ذوب (ژول بر گرم)
گالیم	۲۹/۷۵	۸۰/۱۸
اسید بنزوئیک	۱۲۲/۳۷	۱۴۷/۴
ایندیم	۱۵۶/۶۳	۲۸/۴
قلع	۲۳۱/۹۷	۵۹/۲۲
سرب	۳۲۷/۵	۲۳/۱۶
روی	۴۱۹/۵۸	۱۱۲/۰

۶ وسایل لازم

۱-۶ دستگاه گرماسنج روبشی _ تفاضلی ، با قابلیت برنامه ریزی جهت افزایش دما با سرعت ۰/۳ تا ۰/۷ درجه سلیسوس بر

دقیقه.

دستگاه فوق باید بطور خودکار، قادر به ثبت اختلاف بین جریان گرمایی آزمونه و جریان گرمایی ماده مرجع را بصورت

تابعی از زمان باشد. باید ارتباط منطقی بین دما و زمان برقرار باشد. دقت جریان گرمایی دستگاه باید در حد ± 1 درصد

باشد.

۲-۶ رسام^۱، یا ابزار مناسب دیگری برای تعیین نواحی مورد نظر با دقت حدود ± 1 درصد.

۲- تا تدوین استاندارد ملی ایران به ASTM E967,968 مراجعه کنید.

۶-۳ ظرف آزمون، از جنس آلومینیم یا موادی که دارای هدایت حرارتی بالا باشند و با آزمون واکنش ندهند.

۶-۴ نیتروژن، یا گازهای بی اثر دیگر

۶-۵ ترازو، با دقت توزین ۰/۰۱ میلی گرم.

۷ روش اجرای آزمون

یادآوری - بخارات سمی و خورنده ممکن است در طی فرایند گرما دهی از آزمون متصاعد گردد لذا کاربر باید ملاحظات ایمنی مناسب را رعایت کند.

۷-۱ ظرف آزمون را در متیلن کلرید و یا استون و یا حلال مناسب دیگر شستشو دهید و سپس در دمای ۴۲۵ درجه سلسیوس بمدت یک دقیقه حرارت دهید.

۷-۲ ظرف آزمون را پس از خنک شدن در دسیکاتور تا زمان استفاده نگهداری کنید.

۷-۳ مقدار یک تا سه میلی گرم آزمون را با دقت ۰/۰۱ میلی گرم را در ظرف آزمون که از قبل تمیز شده است توزین کنید.

۷-۴ تحت شرایط محیطی، ظرف آزمون را نسبت به محیط اطراف کاملاً درزبندی کنید. فضای آزاد بین آزمون و درپوش را بمنظور جلوگیری از تصعید بر روی بدنه درپوش به حداقل برسانید.

۷-۵ جریانی از نیتروژن خشک با دبی ۱۵ تا ۲۵ سانتی متر مکعب در دقیقه در دستگاه برقرار کنید.

۷-۶ ظرف حاوی آزمون را در محل مخصوص در دستگاه قرار داده و دما را در ۲۵ درجه سلسیوس ثابت کنید.

۷-۷ سرعت گرمادهی بین ۰/۳ تا ۰/۷ درجه سلسیوس بر دقیقه را اعمال کنید.

۷-۸ آزمون را تحت حرارت قرار داده و داده ها را از ۵ درجه سلسیوس، بالاتر از دمای شروع آزمون (بند ۸-۲-۶) ثبت کنید.

یادآوری - در ناحیه ذوب ثبت حداقل ۲۰۰ داده الزامی است.

۷-۹ نمونه را بعد از کامل شدن عملیات مجدداً توزین کنید. (مطابق یادآوری زیر(در بند ۱)، محفظه یا نگهدارنده آزمون را بررسی کنید که چیزی از آن جدا نشده باشد). داده هایی که جرم از دست رفته در آنها بیشتر از یک درصد باشد را حذف کنید.

یادآوری - عوامل مؤثر در ایجاد خطا

۱- بسیاری از ناخالصی ها ممکن است سبب گسترده شدن محدوده ذوب گردد، لذا تعیین نوع ناخالصی مفید نبوده و صرفاً میزان درصد خلوص مولی قابل اندازه گیری است.

۲- ناخالصی محلول، در مذاب ماده اصلی تشکیل دهنده (پلیمر پایه) بر اساس تئوری محلول ایده ال (تئوری وانت - هوف) توصیف می شود.

۳- ماده اصلی تشکیل دهنده باید دارای یک پیک گرما گیر واضح و مشخص در محدوده دمایی مورد نظر باشد. مطالعه میکروسکوپی مذاب و جامد اطلاعات بیشتری راجع به ناخالصی موجود در نمونه ارائه می دهد.

۴- در بعضی از نمونه ها ممکن است وجود هوا در طی چرخه حرارتی سبب واکنش نمونه شود که به جابجایی نقطه انتقال (تغییر در داده های اندازه گیری شده) منجر می شود. در این موارد، نمونه توسط جریان گاز بی اثر نسبت به حضور هوا آب بندی می شود.

۵- از آنجاکه در بعضی از نمونه ها، ناحیه ذوب به ناحیه تخریب آزمون نزدیک است، دقت کافی جهت تمایز این دو باید اعمال شود.

۶- با توجه به مقادیر بسیار کم آزمون (در حد میلی گرم) باید از همگن بودن آن اطمینان حاصل کنید. همچنین آزمون باید نماینده واقعی نمونه باشد.

۷- تصعید منجر به تغییر گرمای مصرفی می گردد و شاید در اجزاء سازنده نیز تغییر ایجاد نماید.

۸- قبل از هر آزمون از تمیزی ظرف آزمون اطمینان حاصل کنید، بدین منظور پس از هر آزمون ظرف آزمون را از نظر وجود بلور بررسی کنید.

۸ بیان نتایج و گزارش آزمون

۸-۱ روش محاسبه

۸-۱-۱ سطح کل زیر پیک ذوب را مطابق شکل ۱ محاسبه و اندازه گیری کنید (ABCA).



شکل ۱- منحنی ذوب

۸-۱-۲ ناحیه (ABCA) را به حداقل ۱۰ قسمت (از خط پایه تا منحنی ذوب) تقسیم کنید.
 ۸-۱-۳ سطح هر جزء را اندازه گیری کنید و کسر سطحی هر جزء را نسبت به کل سطح مطابق فرمول زیر محاسبه کنید:

$$F = \frac{A_{DEA}}{A_{BCA}}$$

F: کسر سطحی هر جزء

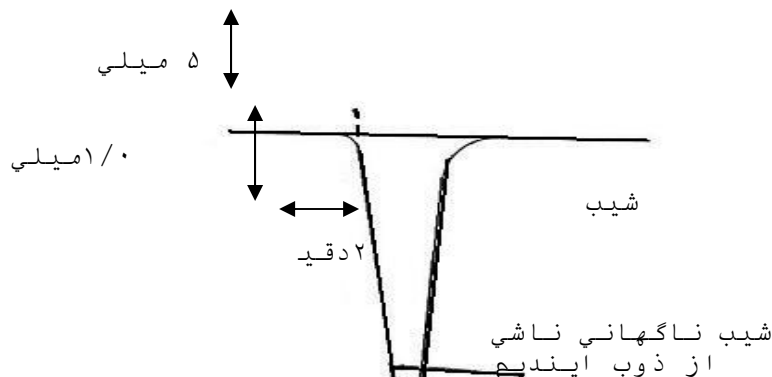
ADEA: سطح یک جزء

ABCA: سطح کل زیر پیک

۸-۱-۴ فقط اجزاء بین ۱۰ تا ۵۰ درصد سطح کل را در نظر بگیرید.

۸-۱-۵ دمای T_F را برای هر جزء دارای دمای ذوب، به روش زیر تعیین کنید.

۸-۱-۶ نمونه مرجع ایندیم را در شرایط آزمون قرار دهید. (شکل ۲)



شکل ۲- پیک ذوب مرجع

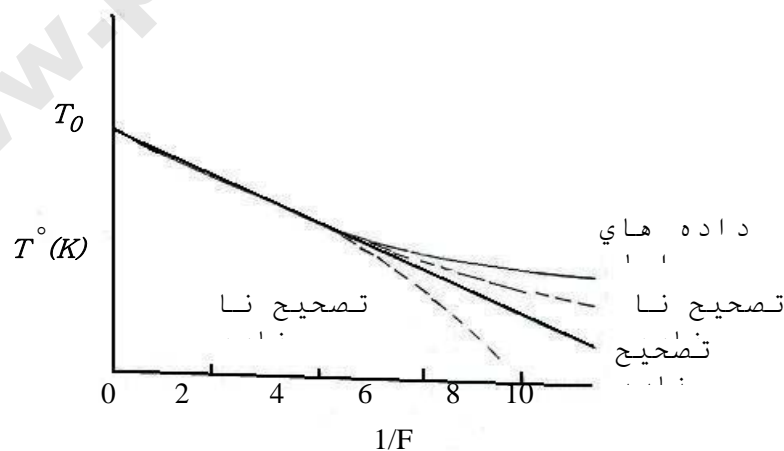
۸-۱-۷ یک خط از نقطه C تا نقطه E و از آنجا به G روی خط پایه وصل کنید. (رجوع شود به شکل ۱) نقطه G دمایی است که جزء ADEA ذوب می گردد. در این روش، تعداد تقسیم بندی ها اهمیت زیادی دارند. ممکن است دمای مطلق بوسیله تعدادی از دماها (بدون تأثیر فاحش روی محاسبه خلوص) نادیده گرفته شود. ۸-۱-۸ نمودار دما بر حسب معکوس جزء ذوب شده را رسم کنید. (رجوع شود به شکل ۳). ۸-۱-۹ دلیل رفتار غیر خطی بدلیل وجود اغتشاش قابل ملاحظه است.

منحنی می تواند با استفاده از عدد ثابت x که توسط معادله ۲ قابل محاسبه است به صورت خط مستقیم ترسیم گردد.

$$\text{معادله ۲: } \frac{1}{F} = \frac{ABCA + x}{ADEA + x}$$

از طریق این معادله، $\frac{1}{F}$ را حساب کنید و نمودار T بر حسب $\frac{1}{F}$ را مجدداً ترسیم کنید.

عدد ثابت x را آنقدر تغییر می دهیم تا زمانیکه خط ترسیم T_0 بر حسب $\frac{1}{F}$ به صورت خط راست درآید.



شکل ۳- نحوه ترسیم $1/F$ به

۸-۱-۱۰ شیب و عرض از مبدا که به ترتیب T_0 و ضریب $\frac{1}{F}$ می باشد را محاسبه کنید، و در رابطه زیر قرار دهید. خط T_F (دمای ذوب) را ترسیم کنید.

$$T_F = (Slope) \frac{1}{F} + T_0$$

۸-۱-۱۱ با استفاده از معادله زیر، جزء مولی ناخالصی را محاسبه کنید:

$$x_2 : \text{جزء مولی ناخالصی} = -(Slope) \times \frac{\Delta H_f}{RT_0^2}$$

R : ثابت گاز ها که برابر است با $8.314 \frac{J}{mol.K}$

ΔH_f : گرمای ذوب (ژول بر مول) جزء اصلی محلول

T_0 : نقطه ذوب جزء خالص بر حسب درجه کلون

۸-۱-۱۲ خلوص از طریق میزان ناخالصی بر حسب درصد بیان می گردد.

۸-۱-۱۳ با استفاده از کامپیوتر کلیه مراحل بالا قابل انجام است.

۸-۲ گزارش آزمون

گزارش باید شامل موارد زیر باشد :

۸-۲-۱ کلیه مشخصات مواد آزمون شامل نام تولید کننده و منبع.

۸-۲-۲ مشخصات وسایل و دستگاه مورد استفاده

۸-۲-۳ نمودار $\frac{1}{F}$ و توصیف هر نوع تصحیح جهت ترسیم خط مستقیم.

۸-۲-۴ میزان خلوص بر حسب درصد مولی

۸-۲-۵ متوسط عدد در نظر گرفته برای آنتالپی ذوب بر حسب ژول و دمای ذوب ماده خالص (T_0) بر حسب درجه سلسیوس و

کلون

۸-۲-۶ هر خاصیت غیر معمول که در آزمون مشاهده شود: نظیر عدم همگن بودن ، تغییر در رنگ یا ظاهر آن پس از

آزمون.

۸-۲-۷ شماره استاندارد ملی ایران که بر اساس آن آزمون انجام می شود.

۸-۲-۸ تاریخ انجام آزمون



ISLAMIC REPUBLIC OF IRAN

Institute of Standards and Industrial Research of Iran

ISIRI NUMBER

7188



Polymers – Test Method for Mol Percent

Purity

by Differential Scanning Calorimetry

1st. Revision

www.parsethylene-kish.com