



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



سخت‌سازی پلی‌استر غیر اشباع توسط لیزر CO₂ و تحلیل ساختار شیمیایی آن توسط طیف‌سنجی‌های رامان و مادون قرمز تبدیل فوریه

حمیدرضا جعفری^۱، ارسلان یدی^۱، حمیدرضا محمدی^۱، غلامعلی کوهمره^۲، محمود سلطان‌الکتابی^۱

اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه فیزیک^۱

اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه پلیمر^۲

چکیده - یک پلی‌استر غیر اشباع توسط لیزر CO₂ سخت‌سازی شده است. ساختار شیمیایی آن قبل و بعد از سخت‌سازی به کمک طیف‌سنجی رامان و مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که طیف‌سنجی رامان به مراتب بهتر از طیف‌سنجی FT-IR می‌تواند تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی را نشان دهد.

کلید واژه- پلی‌استر غیر اشباع، پیوند عرضی، طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، لیزر CO₂.

Unsaturated polyester hardening by CO₂-Laser and analysis its chemical structure by Raman and FT-IR Spectroscopy

Hamid reza jafary¹, Arsalan yadi¹, Hamid reza mohammadi¹, Gholamali koohmareh², Mahmood soltanolkotabi¹

Isfahan, Isfahan University, Department of physics¹

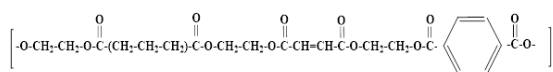
Isfahan, Isfahan University, Department of polymer²

Abstract- Unsaturated polyester was hardened by CO₂-laser. Its chemical structure before and after of hardening was studied by using of Raman and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The results indicated that Raman spectroscopy is much better than FT-IR spectroscopy to demonstrate the changes in chemical structure.

Keywords: unsaturated polyester, cross-link, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), laser CO₂.

مقدمه

پیوند عرضی را در یک پلی استر سخت سازی شده توسط تابش لیزر CO₂ مشاهده و میزان آن را محاسبه کنیم و نتایج حاصله را با روش FT-IR مقایسه کنیم.



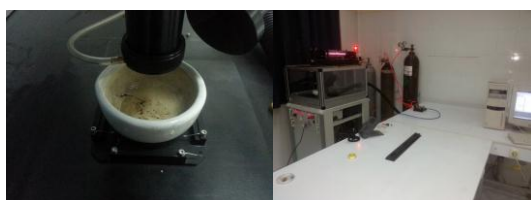
شکل (۱) ساختار شیمیایی پلی استر غیراشباع

جدول (۱) جدول مکان پیوندها و میزان شدت آن‌ها [3, 4].

Functional Group/vibration	Region cm ⁻¹	Raman intensity	Infrared intensity
C=O	1680-1820	medium	Strong
C=C	1500-1900	strong	Weak
C-C	600-1300	medium	Medium
CH ₃	1380	medium	Strong
CH ₃ & CH ₂	1400-1470	medium	Medium
C-C	1580-1600	Strong	Medium
Aromatic	1450-1500	medium	Medium

کارهای تجربی

برای آن که بتوان تغییرات به وجود آمده در پیک‌های موجود در طیف رامان و FT-IR را به صورت کمی بررسی کنیم کافی است میزان مشخصی از ماده را سخت سازی کرده و قبل و بعد از سخت سازی از آن طیف بگیریم



شکل (۲) چیدمان آزمایشگاهی برای سخت سازی پلی استر

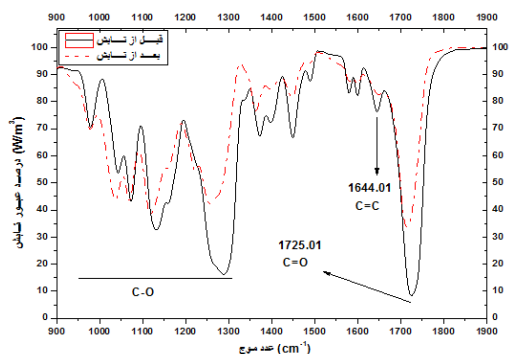
برای طیف‌سنجی رامان مقدار مشخصی از ماده را انتخاب کرده از آن طیف می‌گیریم سپس جرمی مساوی با نمونه قبل، را سخت سازی کرده و عمل طیف‌گیری را تکرار می‌کنیم (شکل (۳)). برای طیف FT-IR مقدار مشخص از ماده را روی قرص KBr آغشته و سپس طیف می‌گیریم سپس همان قرص را تحت تابش نور لیزر CO₂ به مدت ۶ دقیقه قرار داده باز طیف‌گیری می‌کنیم تا نمودار زیر حاصل شود (شکل (۴)) [۱].

برای مطالعه پیوندهای شیمیایی پلی استرها روش‌های گوناگون طیف‌سنجی وجود دارد. از جمله این روش‌ها بیناب‌نمایی‌های رامان و FT-IR است؛ که هر کدام ویژگی‌های خاص خود را دارند. مطالعه نشان می‌دهد که بعضی از تقارن‌های مولکولی توسط بیناب‌سنجی FT-IR مشخص نمی‌شود در حالی که در بیناب‌نمایی رامان این تقارن‌ها هویدا می‌شود. عامل سخت شدن پلیمرها ایجاد پیوند عرضی^۱ در ساختار خطی پلیمر می‌باشد؛ که این پیوندها از نوع C-C بوده که طیف‌سنجی FT-IR قابلیت آشکارسازی آن را ندارد این در حالی است که در روش طیف‌سنجی رامان پیوندهای مذکور به خوبی خود را نشان می‌دهند. همچنین در ساختار پلی استر غیراشباع مورد بحث چون پیوند C=C در ساختار خطی پلیمر دارای تقارن می‌باشد و این ساختار را نمی‌توان در طیف FT-IR به خوبی رصد کرد، با توجه به علت‌هایی که در ادامه بیان می‌کنیم ناحیه مشاهده شدن این پیوند (۱۶۰۰ cm⁻¹ تا ۱۷۰۰ cm⁻¹) برای ما از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. لذا انتظار می‌رود با روش رامان بتوان بهتر آن تغییرات را مشاهده کرد. در این مقاله قصد داریم با مقایسه این دو روش طیف‌سنجی نشان دهیم که روش رامان بسیار کارآمدتر می‌باشد.

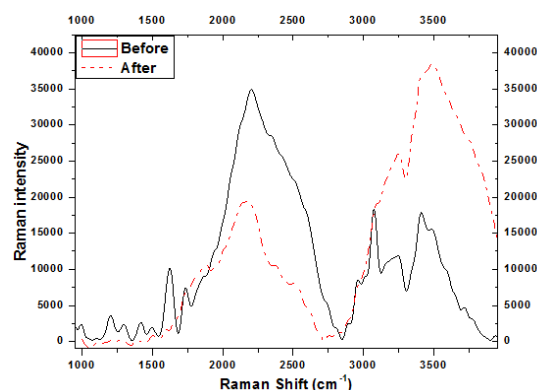
آشنایی با ساختار شیمیایی

پلیمر استفاده شده پلی استر غیراشباع بوده که فرمول شیمیایی آن در شکل (۱) آورده شده است. این پلی استر را می‌توان توسط تابش لیزر CO₂ در مدت ۳ تا ۶ دقیقه سخت کرد [۱]. همان‌طور که می‌دانیم علت سخت سازی ایجاد پیوندهای عرضی C-C در ساختار پلی استر است که این پیوندها از شکسته شدن پیوند دوگانه کربن (C=C) حاصل می‌شود و می‌تواند دو ساختار خطی پلی استر را به یکدیگر متصل کند [۲]. در روش‌های شیمیایی برای اثبات ایجاد چنین پیوندی و سخت سازی از روش تیتراسیون استفاده می‌کنند تا هم سخت شدن و هم میزان شکسته شدن پیوند C=C را مشخص کنند. در مقاله قصد داریم با استفاده از طیف‌سنجی رامان، شکسته شدن و ایجاد

^۱.Cross Link



شکل (۶) طیف FT-IR فاز مایع و جامد پلی استر به ترتیب باخطوط توپر و منقطع، مشکی و قرمز آورده شده است و پیوندهای مهم روی نمودار مشخص شده است.



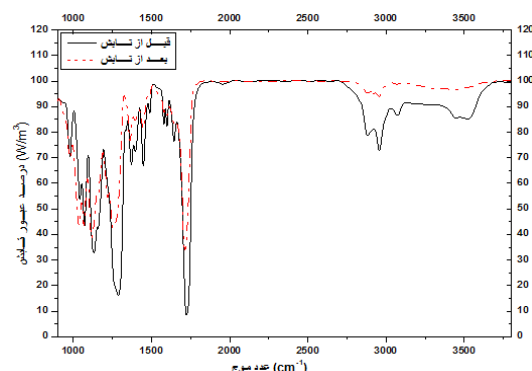
شکل (۳) نمودار طیف رامان برای پلیمر، نقطه چین بعد از سخت سازی و خط توپر قبل از سخت سازی است.

همان گونه که انتظار داشتیم پیوند $C=C$ در طیف رامان به مراتب بزرگ تر از پیوند $C=O$ است، همچنین پیوند $C-C$ که در طیف FT-IR خود را نشان نداده در این طیف به خوبی خود را در بازه 900 cm^{-1} تا 1300 cm^{-1} نشان می دهد. چون عامل اصلی ایجاد پیوند عرضی از بین رفتن این پیوند و تبدیل شدن به پیوند $C-C$ عرضی است، برای ما تغییرات در این پیک (1624 cm^{-1}) و ایجاد پیوندهای جدید در بازه مربوط به پیوندهای $C-C$ بسیار حائز اهمیت است. ابتدا به سراغ تغییرات مشاهده شده بین پلیمر مایع و سخت سازی شده از دید طیف FT-IR می رویم. همان طور که در شکل (۴) مشاهده می کنید پیوند $C=C$ خود را در 1644 cm^{-1} نشان می دهد نمودار بعد از سخت سازی کاهش زیادی در ارتفاع پیکها نشان می دهد (علت این امر کدر شدن ماده است) چون در میزان ارتفاع پیکها غلظت ماده نقش مهم دارد پس میزان ارتفاع پیکها نمی تواند تنها ملاک برای شکسته شدن پیوند باشد برای اثبات کاهش تعداد پیوندها باید نسبت مساحت زیر نمودار مربوط به پیوند $C=C$ با مساحت زیر نمودار مربوط به پیوندی که می دانیم در جریان سخت سازی تغییری در میزان آن شکل نگرفته است را قبل و بعد از سخت سازی محاسبه کنیم [۱].

$$\frac{S_{C=C}^{Before}}{S_{C=O}^{Before}} = \frac{801.2}{5985.8} = 0.134$$

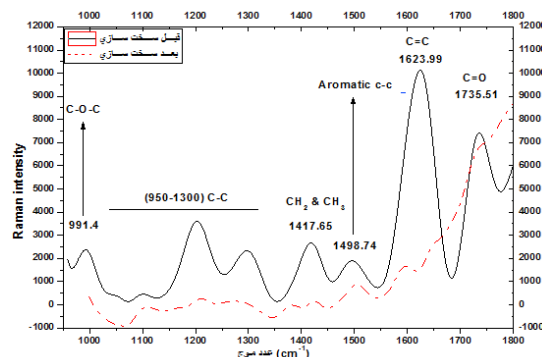
$$\frac{S_{C=C}^{After}}{S_{C=O}^{After}} = \frac{173.3}{3851.8} = 0.045$$

همان طور که مشاهده می کنید کاهش این نسبت نشان دهنده شکسته شدن پیوند دوگانه کربن ($C=C$) است. در واقع میزان پیوند دوگانه کربن باقی مانده $3/33\%$



شکل (۴) نمودار طیفی FT-IR، خطوط توپر مربوط به پلیمر مایع و نقطه چین پلیمر سخت سازی شده با تابش لیزر.

برای بررسی نحوه سخت سازی به سراغ ناحیه ای می رویم که در آن پیوندهای $C=O$ و $C=C$ مشاهده می شوند ($900-1800\text{ cm}^{-1}$). به کمک نرم افزار Origin و داده های تجربی این بازه را رسم می کنیم تا شکل (۴) و حاصل شود. (۵)



شکل (۵) دو نمودار طیف رامان قبل و بعد از سخت سازی روی هم قرار گرفته که پیکهای $1623/99\text{ cm}^{-1}$ و $1735/51\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به $C=C$ و $C=O$ است.

نتیجه‌گیری

با توجه به آنکه این روش سخت‌سازی زمان سخت شدن پلیمر را به کمتر از ۷ دقیقه کاهش داده و با توجه به این نکته که ساختار شیمیایی پلی‌استر برخلاف روش‌های سنتی (که در آن از سخت کننده استفاده می‌شود) دچار تغییر عمده‌ای جز در ناحیه ایجاد پیوندهای عرضی نشده است. برای کپسوله کردن و لیتوگرافی پیشنهاد می‌شود از این ماده با روش فوق بهره برده شود. همچنین با مشاهده تفاوت‌های موجود در نمودار طیفی FT-IR و رامان می‌توان نکات زیر را استخراج کرد.

(I) طیف‌سنجی رامان بهترین روش برای آشکارسازی پیوندها در مولکول‌های غیر قطبی است. مخصوصاً مولکول‌هایی که به علت تقارن در ساختار شیمیایی قابلیت شناسایی کمتری در روش‌های مرسوم دارد. برخلاف طیف‌سنجی FT-IR که بیشتر مدهای چرخشی و ارتعاشی پیوندهایی قطبی مانند C-H و C-O را نشان می‌دهد طیف رامان می‌تواند ساختارهای غیر قطبی چون C-C و C-O-C را نیز نشان می‌دهد.

(II) بهتر است از نمونه هم‌طیف رامان و هم‌طیف FT-IR گرفته شود. اگر از یک ماده هم‌طیف رامان و هم‌طیف FT-IR بگیریم خواهیم دید این دو مکمل یکدیگرند. در نهایت می‌توان گفت در بررسی سخت‌سازی پلی‌استرها چون هم پیوند C=C و هم C-C به‌خوبی در طیف FT-IR دیده نمی‌شود. طیف‌سنجی رامان روش بهتری است. البته میزان تابش لیزر هماهنگ دوم Nd-YAG در طیف‌گیری رامان نباید به اندازه‌ای باشد که باعث تغییر در ساختار شیمیایی شود.

مراجع

- [۱]. ح. جعفری، "بررسی اثرات گرما نوری در پلی‌استر غیر اشباع و سخت‌سازی آن با لیزر دی‌اکسید کربن با دمش امواج رادیویی"، دانشکده فیزیک دانشگاه اصفهان (اصفهان، دانشگاه اصفهان، ۱۳۹۳).
- [۲]. س. ا. میرشکرایی، مبنای شیمی پلیمر (انتشارات دانشگاه پیام نور، ۱۳۸۵).
- [3]. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, and J. R. F. N. W. Brown, "Chapter 5 - Analytical Chemistry, in Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)(Academic Press, San Diego, 2003), pp. 267-293.
- [4]. J. R. F. N. W. Brown, "Index, in Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)(Academic Press, San Diego, 2003), pp. 423-434.
- [5]. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY (Westen Washington University Bellingham Washington 1996).

بعد از ۶ دقیقه تابش است. در این نمودار نمی‌توان ایجاد پیوندهای عرضی را به‌صورت مستقیم مشاهده کرد بلکه تنها می‌توان به واسطه‌ای پیوندهای ایجاد شده در ساختار C-O این تغییرات را حدس زد. در ضمن کوچک بودن ارتفاع پیک مربوط به C=C باعث می‌شود نتوان میزان تغییرات حاصل از شکسته شدن آن پیوند را به‌خوبی رصد کرد؛ اما جابه‌جایی به وجود آمده در پیک‌ها به سمت طول‌موج‌های بلند یکی دیگر از دلایل شکسته شدن پیوند دوگانه کربن و ایجاد پیوندهای عرضی است (درواقع وجود رزونانس در ساختار شیمیایی که از قرار گرفتن پیوند C=O در مجاورت C=C حاصل می‌شود باعث می‌شود پیک C=O به‌جای آن‌که خود را در 1715 cm^{-1} نشان دهد در 1725 cm^{-1} نشان دهد پس با از میان رفتن پیوند دوگانه انتظار داریم این پیوند به‌جای اصلی خود بازگردد [۵]. (شکل ۵). اما در طیف رامان نکات بسیار جالبی نهفته است. نسبت کاهش پیک‌ها عبارت است از:

$$\frac{S_{\text{Before}}^{\text{C=C}}}{S_{\text{Before}}^{\text{C=O}}} = 729934.97 / 460634.33 = 1.6$$

$$\frac{S_{\text{After}}^{\text{C=C}}}{S_{\text{After}}^{\text{C=O}}} = 75801.71 / 384544.2 = 0.2$$

میزان پیوند C=C باقی‌مانده که از این نسبت‌ها استخراج می‌شود ۱۲/۵٪ است. اختلاف زیاد میان نسبت به‌دست‌آمده از طیف FT-IR (۳۳/۳٪) با طیف رامان (۱۲/۵٪) بیانگر این حقیقت است که طیف رامان تغییرات ایجاد شده در این پیوند را به‌مراتب بهتر از طیف FT-IR نشان می‌دهد. برای درک بهتر توانایی‌های رامان به شکل (۴) توجه کنید. همان‌طور که مشاهده می‌کنیم در بازه $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به پیوند C-C است می‌توان پیوندهای عرضی را با افزایش تعداد پیک‌ها که به‌صورت هم‌پوشانی هستند به‌خوبی مشاهده کرد. همچنین تبدیل شدن پیک 1417 cm^{-1} که مربوط به ساختار CH_2 و CH_3 است به دو پیک و اضافه شدن پیک $1423/43 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به ساختار CH_3 است) چون CH_3 به‌تنهایی در انتهای زنجیره وجود دارد، نشان از کوتاه شدن زنجیره پلیمری است. کاهش پیک $99/4 \text{ cm}^{-1}$ (ساختار C-O-C) نیز مبین این واقعیت است که ساختار خطی پلیمر در مکان مشخصی شکسته شده و این امر سبب کوتاه شده طول زنجیره و آمورف شدن ساختار شیمیایی می‌شود.