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 CO_2 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 سلطان الکتابی[۱]

اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه فیزیک[۱]

اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه پلیمر[۲]

چکیده – یک پلی‌استر غیر اشباع توسط لیزر CO_2 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* می‌توانند تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی را نشان دهند.

کلید واژه- پلی‌استر غیر اشباع، پیوند عرضی، طیف‌سنجی رامان ، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، لیزر CO_2 .

Unsaturated polyester hardening by CO_2-Laser and analysis its chemical structure by Raman and FT-IR Spectroscopy

Hamid reza jafary[1], Arsalan yadi[1], Hamid reza mohammadi[1], Gholamali koohmareh[2], Mahmood soltanolkotabi[1]

Isfahan, Isfahan University, Department of physics[1]

Isfahan, Isfahan University, Department of polymer[2]

Abstract- Unsaturated polyester was hardened by CO_2-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 CO_2.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]

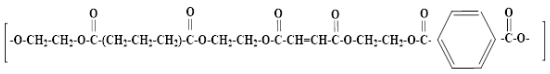
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

مقدمه

برای مطالعه پیوندهای شیمیایی پلی‌استرها روش‌های گوناگون طیف‌سنجی وجود دارد. ازجمله این روش‌ها بیناب‌نمایی‌های رامان و FT-IR است؛ که هرکدام ویژگی‌های خاص خود را دارند. مطالعه نشان می‌دهد که بعضی از تقارن‌های مولکولی توسط بیناب‌سنجی FT-IR مشخص نمی‌شود درحالی‌که در بیناب‌نمایی رامان این تقارن‌ها هویدا می‌شود. عامل سخت شدن پلیمرها ایجاد پیوند عرضی[1] 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 درروش طیف‌سنجی رامان پیوندهای مذکور به‌خوبی خود را نشان می‌دهند. همچنین در ساختار پلی‌استر غیراشباع مورد بحث چون پیوند C=C در ساختار خطی پلیمر دارای تقارن می‌باشد و این ساختار را نمی‌توان در طیف FT-IR به‌خوبی 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 استفاده‌شده پلی‌استر غیراشباع بوده که فرمول شیمیایی آن در شکل (۱) آورده شده است. این پلی‌استر را می‌توان توسط تابش لیزر CO_2 در مدت ۳ تا ۶ دقیقه سخت کرد [۱]. همان‌طور که می‌دانیم علت سخت سازی ایجاد پیوندهای عرضی C-C در ساختار پلی‌استر است که این پیوندها از شکسته شدن پیوند دوگانه کربن (C=C) حاصل می‌شود و می‌تواند دو ساختار خطی پلی‌استر 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 پیوند عرضی را در یک پلی‌استر سخت‌سازی شده توسط تابش لیزر CO_2 مشاهده و میزان آن را محاسبه کنیم و نتایج حاصله را با روش FT-IR مقایسه کنیم.



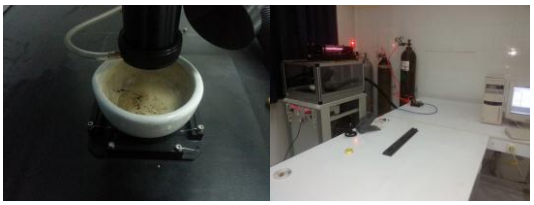
شکل (۱) ساختار شیمیایی پلی‌استر غیراشباع

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 Aromatic	1580-1600 1450-1500	Strong medium	Medium Medium

کارهای تجربی

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

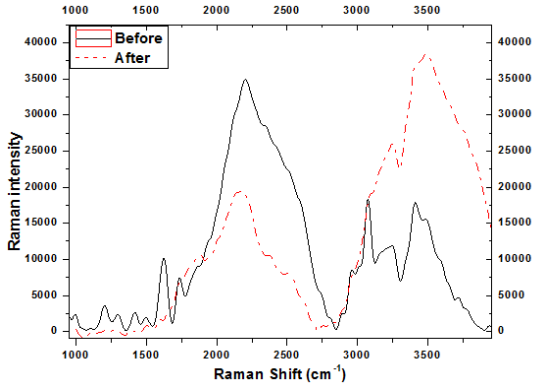


شکل (۲) چیدمان آزمایشگاهی برای سخت سازی پلی‌استر

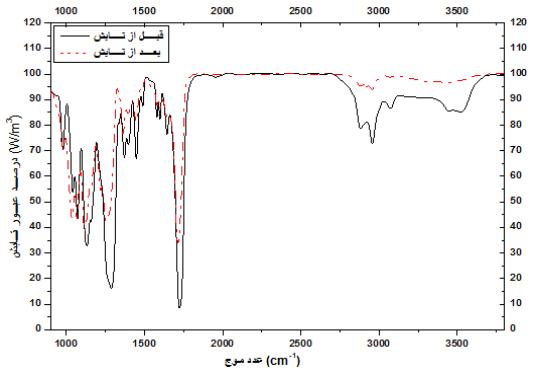
برای طیف‌سنجی رامان مقدار مشخصی از ماده را انتخاب کرده از آن طیف می‌گیریم سپس جرمی مساوی با نمونه قبل، را سخت سازی کرده و عمل طیف گیری را تکرار می‌کنیم (شکل (۳)). برای طیف FT-IR مقدار مشخص از ماده را روی قرص KBr آغشته و سپس طیف می‌گیریم سپس همان قرص را تحت تابش نور لیزر CO_2 به مدت ۶ دقیقه قرار داده باز طیف گیری می‌کنیم تا نمودار زیر حاصل شود (شکل (۴))[۱].

[1].Cross Link

[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]

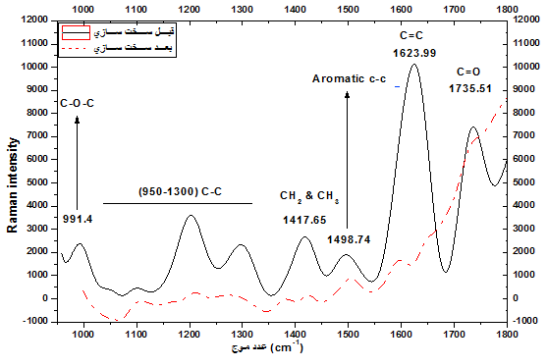


شکل (۳) نمودار طیف رامان برای پلیمر، نقطه‌چین بعد از سخت سازی و خط توپر قبل از سخت سازی است.

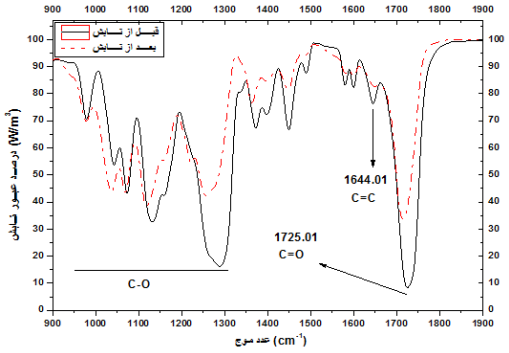


شکل (۴) نمودار طیفی FT-IR، خطوط توپر مربوط به پلیمر مایع و نقطه‌چین پلیمر سخت سازی شده با تابش لیزر.

برای بررسی نحوه سخت سازی به سراغ ناحیه‌ای می‌رویم که در آن پیوندهای C=O وC-O و C=C مشاهده می‌شوند (cm^{-1} ۹۰۰-۱۸۰۰). به کمک نرم‌افزار Orgin و داده‌های تجربی این بازه را رسم می‌کنیم تا شکل (۴) و (۵) حاصل شود.



شکل (۵) دو نمودار طیف رامان قبل و بعد از سخت سازی روی‌هم قرارگرفته که پیک‌های cm^{-1} ۱۶۲۳/۹۹ و cm^{-1} ۱۷۳۵/۵۱ به ترتیب مربوط به C=C و C=O است.



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

همان‌گونه که انتظار داشتیم پیوند C=C در طیف رامان به‌مراتب بزرگ‌تر از پیوند C=O است، همچنین پیوند C-C که در طیف FT-IR خود را نشان نداده در این طیف به‌خوبی خود را در بازه cm^{-1} ۹۰۰ تا cm^{-1} ۱۳۰۰ نشان می‌دهد. چون عامل اصلی ایجاد پیوند عرضی از بین رفتن این پیوند و تبدیل‌شدن به پیوند C-C عرضی است، برای ما تغییرات در این پیک (cm^{-1} ۱۶۲۴) و ایجاد پیوندهای جدید در بازه مربوط به پیوندهای C-C بسیار حائز اهمیت است. ابتدا به سراغ تغییرات مشاهده‌شده بین پلیمر مایع و سخت سازی شده از دید طیف FT-IR می‌رویم. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌کنید پیوند C=C خود را در cm^{-1} ۱۶۴۴ نشان می‌دهد نمودار بعد از سخت سازی کاهش زیادی در ارتفاع پیک‌ها نشان می‌دهد (علت این امر کدر شدن ماده است) چون در میزان ارتفاع پیک‌ها غلظت ماده نقش مهم دارد پس میزان ارتفاع پیک‌ها نمی‌تواند 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 می‌دانیم در جریان سخت سازی تغییری در میزان آن شکل نگرفته است را قبل و بعد از سخت سازی محاسبه کنیم[۱].

$$S_{C=C}^{Befor} / S_{C=O}^{Befor} = 801.2/5985.8 = 0.134$$

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

همان‌طور که مشاهده می‌کنید کاهش این نسبت نشان‌دهنده شکسته شدن پیوند دوگانه کربن (C=C) است. درواقع میزان پیوند دوگانه کربن باقی‌مانده۳۳/۳٪

[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]

بعد از ۶ دقیقه تابش است. در این نمودار نمی‌توان ایجاد پیوندهای عرضی را به‌صورت مستقیم مشاهده کرد بلکه تنها می‌توان به واسطه‌ای پیوندهای ایجادشده 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 cm^{-1} ۱۷۱۵ نشان دهد در cm^{-1} ۱۷۲۵ 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:

$$S^{C=C}_{Before} / S^{C=O}_{Befor} = 729934.97 / 460634.33 = 1.6$$

$$S^{C=C}_{After} / S^{C=O}_{After} = 75801.71 / 384544.2 = 0.2$$

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 ایجادشده 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 cm^{-1} (۱۳۰۰-۱۰۰۰) که مربوط به پیوند C-C است می‌توان پیوندهای عرضی را با افزایش تعداد پیک‌ها که به‌صورت هم‌پوشانی هستند به‌خوبی مشاهده کرد. همچنین تبدیل‌شدن پیک cm^{-1} ۱۴۱۷ که مربوط به ساختار CH_2 و CH_3 است به دو پیک و اضافه شدن پیک cm^{-1} ۱۴۲۳/۴۳ (مربوط به ساختار CH_3 است) چون CH_3 به‌تنهایی در انتهای زنجیره وجود دارد، نشان از کوتاه شدن زنجیره پلیمری است. کاهش پیک cm^{-1} ۹۹/۴ (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.

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 هم FT-IR بگیریم خواهیم دید این دو مکمل یکدیگرند. درنهایت می‌توان گفت در بررسی سخت سازی 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 طیف گیری رامان نباید به‌اندازه‌ای باشد که باعث تغییر در ساختار شیمیایی شود.

مراجع

[۱]. ح. جعفری, "بررسی اثرات گرما نوری در پلی استر غیر اشباع و سخت سازی آن با لیزر دی اکسید کربن با دمش امواج رادیویی," دانشکده فیزیک دانشگاه اصفهان(اصفهان, دانشگاه اصفهان, ۱۳۹۳).

[۲]. س. ا. میرشکرایی، مبانی 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).

[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]