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

استفاده از طیف‌سنجی فروشکست القاییده لیزری (LIBS) در ردیابی شکست پیوند دوگانه کربن – کربن و ایجاد پیوندهای عرضی در پلیمرها

حمیدرضا جعفری، ارسلان یدی، حمیدرضا محمدی، محمود سلطان الکتابی

اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه فیزیک

چکیده – ساختار شیمیایی یک پلی‌استر غیر اشباع را قبل و بعد از سخت‌سازی لیزری به کمک طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری (*LIBS*) بررسی کرده‌ایم. نشان داده‌ایم که در کنار روش‌های معمول *FT-IR* و *Raman* می‌توان برای اثبات شکسته شدن پیوند دوگانه کربن و ایجاد پیوندهای عرضی (عامل اصلی در سخت شدن پلیمرها) در ساختار شیمیایی پلیمرها مناسب باشد.

کلید واژه- طیف‌سنجی فروشکست القاییده- پیوند عرضی- پلی‌استر غیر اشباع- سخت‌سازی- .

Detection of breaking carbon double band (C=C) and creation cross link in polymers by Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique

Hamid reza jafary, Arsalan yadi, Hamid reza mohammadi, Mahmood soltanolkotabi

Isfahan, Isfahan university, Department of physics

Abstract- A chemical structure of unsaturable polyester before and after laser hardening has been investigated using LIBS technique. We have shown LIBS along. With the usual techniques such as FT-IR and Raman can be used to identity in chemical structure of polymers.

Keywords: **Laser-induced breakdown spectroscopy- Crass link- unsaturable polyester- Hardening.**

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-01]

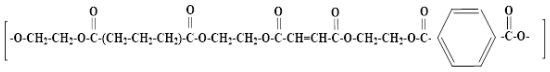
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

طیف‌سنجی فروشکست القاییده لیزری(LIBS)، یک روش طیف‌سنجی گسیل اتمی می‌باشدکه با استفاده از پلاسمای تولید شده توسط لیزر، به صورت‌کمی و کیفی به وجود عناصر در نمونه پی می‌برند[۱]. به طور معمول از روش رامان و روش FT-IR برای تعیین ساختار شیمیایی استفاده می‌شود. روش رامان پیوندهای عرضی و شبکه‌ای شدن ساختار خطی پلیمر سخت‌سازی شده را نشان نمی‌دهد. از طرفی روش FT-IR ایجاد پیوندهای C=C در این پلیمر را به خوبی نشان نمی‌دهد. نشان دادیم روش LIBS مشکلات فوق را ندارد و علاوه بر آن با تابش لیزری کمتری همراه است که امکان تغییر ساختار شیمیایی را کمتر می‌کند.

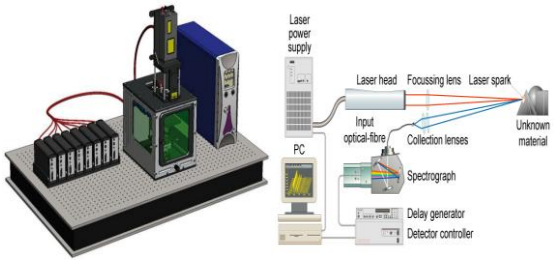
۲- ساختار شیمیایی:

پلیمر استفاده شده در این روش یک پلی‌استر غیر اشباع با فرمول زیر می‌باشد(شکل ۱). در این ساختار تغییرات ایجاد شده در پیوند دوگانه کربن(C=C) در فرآیند سخت‌سازی برای ما بسیار اهمیت دارد. چرا که علت ایجاد پیوندهای عرضی شکسته شدن پیوند دوگانه کربن و تبدیل آن به پیوندهای یگانه C-C در ساختار شبکه‌ای می‌باشد ما این پلیمر را بدون اضافه کردن سخت‌کننده وتنها با تابش لیزر سخت کرده‌ایم[۲].



شکل(۱) فرمول شیمیایی پلی‌استر غیر اشباع..

برای این کار پلیمر را ۶دقیقه تحت تابش لیزر CO_2 پیوسته قرار داده‌ایم سپس با کمک روش طیف‌سنجی LIBS سخت شدن آن را (تبدیل C=C به C-C عرضی) بررسی کرده‌ایم. شایان ذکر است در کارهای قبلی‌مان ایجاد پیوند عرضی را تا حدودی به روش های FT-IR و رامان انجام داده ایم حال می‌خواهیم نتایج را با این روش مقایسه کنیم. برای این کار از ماده قبل و بعد از سخت‌سازی طیف‌گیری کرده و تغییرات گفته شده را در آن دنبال می‌کنیم.

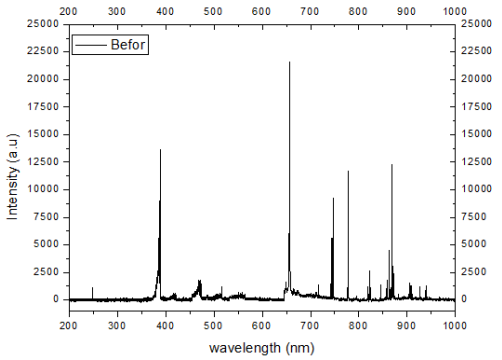


شکل(۲) چیدمان آزمایشگاهی برای دستگاه LIBS

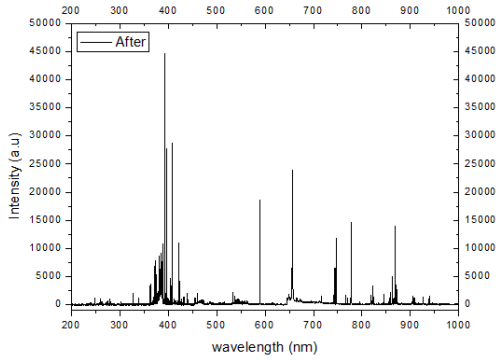
۳-مبانی تجربی:

۳-۱- روش انجام آزمایش

برای این که بتوان قله‌های به وجود آمده در طیف LIBS را قبل و بعد از سخت‌سازی مقایسه کرد مقداری از نمونه مایع را در چیدمان آزمایشگاهیLIBS شکل(۲) قرار داده ایم. برداشته از آن طیف گرفته‌ایم بعد همان ماده را با لیزر CO_2 به مدت ۶دقیقه تابش داده و بعد از اطمینان از سخت شدن باز طیف‌گیری کرده‌ایم. نمودارهای شکل ۳و۴ حاصل شده است.



شکل(۳) طیف LIBS از پلی‌استر مایع



شکل(۴) طیف LIBS از پلی‌استر سخت‌سازی شده با تابش لیزر به مدت۶دقیقه

در طیف‌گیری LIBS نکات زیر برای بالا بردن دقت در اندازه‌گیری رعایت کرده ایم:

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-01]

۱. فاصله ماده تا سامانه لیزری برای فاز مایع و جامد یکسان و به اندازه ۶ سانتی متر گرفته شده است و زاویه تابش بر روی نمونه ۳۵ درجه بوده است.

۲. از هر نمونه ۸ بار طیف‌گیری کرده و از داده‌های بدست آمده متوسط‌گیری کردیم.

۳. دمای محیط و فشار هوا در طیف‌گیری در دو نمونه یکسان بوده اند.

برای طیف‌گیری از دستگاه LIBScan۱۰۰ ساخت شرکت Applied photonic استفاده شد. این مجهز به سامانه لیزر Nd: YAG با انرژی خروجی ۱۰۰mJ و پهنای تپ ۷±۲ نانوثانیه و نرخ تکرارمتغییر ۱ تا ۲۰ هرتز می‌باشد. پرتو خروجی لیزر توسط ادوات اپتیکی بر روی نمونه کانونی شده و باعث تولید پلاسما می‌گردد. پلاسمای تولیدی توسط هشت اسپکترومتر که با یکدیگر به صورت سری وصل شده اند و قابلیت ثبت طیف در ناحیه ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر با دقت ۰/۰۰۱ نانومتر را دارا می‌باشد، ثبت گردید. داده‌های بدست آمده توسط نرم افزار Orgin رسم شده‌اند.

۳-۲- ناحیه‌های طیف مورد بررسی

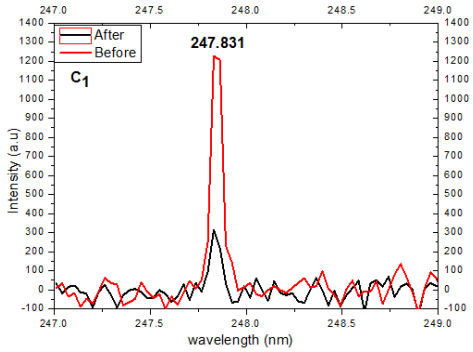
ناحیه ۲۴۷ تا ۲۴۹ نانومتر: این ناحیه مربوط به قله C_1 می‌باشد. که همان کربن یکبار یونیزه بوده و مربوط به پیوند C-C است[۳].

ناحیه ۵۱۶ تا ۵۱۷ نانومتر: این ناحیه متعلق به C_2 و گذار ارتعاشی ۰-۰ (تابع ارتعاشی $\Delta\lambda=0$) که مربوط به پیوند C=C خطی است[۳].

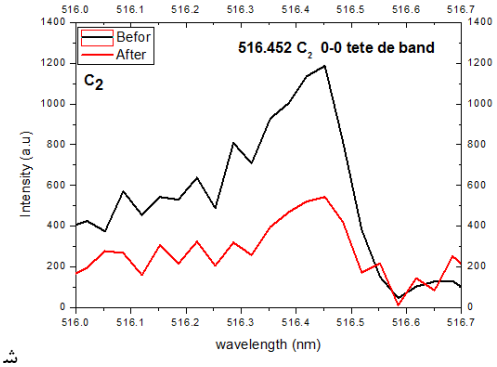
ناحیه ۳۸۰ تا ۳۹۰ نانومتر: در این ناحیه ۵ قله معروف CN وجود دارند. قله ۳۸۸/۳ نانومتر مربوط به گذار ارتعاشی ۰-۰ است [۳].

می‌دانیم که در ساختار شیمیایی پلی‌استر غیر اشباع ترکیبات نیتروژن‌دار وجود ندارد: ترکیبات CN ناشی از کربن یونیزه شده و نیتروژن موجود در هوا است. بطور کلی CN به دو صورت تشکیل می‌شود [۳].

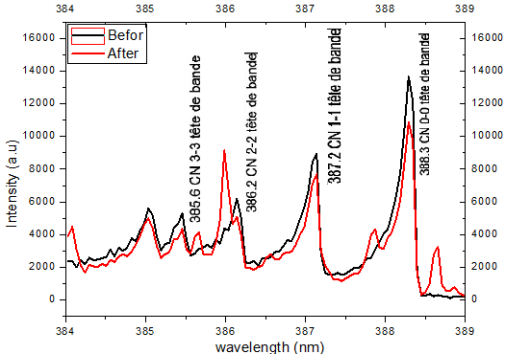
$$C + N \longrightarrow CN$$
$$C_2 + N_2 \longrightarrow 2CN$$



شکل(۶) بازه ۲۴۷ تا ۲۴۹ نانومتر که مربوط به پیوند C_1 می‌باشد. طیف قرمز بعد از سخت‌سازی و طیف سیاه قبل از آن می‌باشد.



شکل(۷) بازه ۵۱۶ تا ۵۱۷ نانومتر که مربوط بهC_2 می‌باشد. طیف قرمز بعد از سخت‌سازی و طیف سیاه قبل از آن .



شکل(۸) بازه ۳۸۰ تا ۳۹۰ نانومتر که مربوط به پیوند CN می‌باشد. نمودار قرمز بعد از سخت‌سازی و مشکی قبل از سخت‌سازی است.

۳-۳- تحلیل داده‌ها

برای مشاهده تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی پلیمر موجود کافیست دو نمودار طیفی LIBS را برای پلی‌استر مایع و سخت‌سازی شده(جامد) توسط نرم‌افزار Orgin تطابق داده‌ایم و نواحی مورد نیاز را از آن جدا کرده‌ایم. شکل (۶-۸) حاصل می‌شود. با مقایسه طیف‌های حاصل شده و آنچه از روش‌های رامان و FT-IR به دست آورده‌ایم تفاوت عمده را مشاهده می‌کنیم. نمودار طیفی

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-01]

LIBS بعد از سخت‌سازی بر خلاف روش‌های FT-IR و رامان که در آن سطح نمودار به علت از بین رفتن شفافیت مایع پلیمر در تبدیل به جامد آن بصورت کلی کاهش پیدا می‌کرد کاهش پیدا نکرده، بلکه در بعضی از طول موج‌ها مانند شکل(۶) افزایش پیدا کرده است. انتظار داریم که بعد از سخت‌سازی به علت از بین رفتن پیوند دوگانه کربن و شبکه‌ای شدن ساختار کربن در ساختار شیمیایی، میزان C_1 مشاهده شده در ساختار پلاسمای ایجاد شده زیادتر شود و همچنین میزان C_2 مشاهده شده وبه تبع آن میزان CN ایجاد شده کاهش پیدا کند. برای واضح شدن این میزان کاهش به سراغ مساحت زیر قله‌های مربوطه و نسبت آن می‌رویم خواهیم داشت[۳] :

$$C_1 \rightarrow \begin{cases} S_{Befor} = 30.54 \\ S_{After} = 97.02 \end{cases} \qquad CN \rightarrow \begin{cases} S_{Befor} = 4607.48 \\ S_{After} = 3968.23 \end{cases}$$

$$C_2 \rightarrow \begin{cases} S_{Befor} = 403.43 \\ S_{After} = 186.48 \end{cases} \qquad H_1 \rightarrow \begin{cases} S_{Befor} = 30798.52 \\ S_{After} = 33378.44 \end{cases}$$

از مقایسه مربوط به سطح زیر نمودارهای C_2 به C_1 داریم:

$$S^{Befor}_{C_2} / S^{Befor}_{C_1} = 13.2 \qquad S^{After}_{C_2} / S^{After}_{C_1} = 1.9$$

از مقایسه سطح زیر نمودار C_1 به سطح قله ۳۸۸/۳ نانومتر نمودار CN داریم:

$$S^{Befor}_{C_1} / S^{Before}_{CN} = 0.0066 \qquad S^{After}_{C_1} / S^{After}_{CN} = 0.0244$$

سومین مقایسه نسبت سطح زیر قله های C_1 ، C_2 و CN به قله ۶۵۶/۲۸ نانومتر، که مربوط به H_1 می‌باشد (این قله مربوط به شرایط محیطی بوده و در فرایند تولید پلاسما به علت رعایت نکات ذکر شده در فرایند طیف‌گیری انتظار می‌رود در جریان سخت‌سازی تغییر زیادی نکند.)

$$\text{Before} \rightarrow \begin{cases} S_{C_1}/S_{H_1} = 0.001 \\ S_{C_2}/S_{H_1} = 0.0131 \\ S_{CN}/S_{H_1} = 0.1496 \end{cases} \qquad \text{After} \rightarrow \begin{cases} S_{C_1}/S_{H_1} = 0.0029 \\ S_{C_2}/S_{H_1} = 0.0056 \\ S_{CN}/S_{H_1} = 0.1189 \end{cases}$$

برای آنکه مقیاس خوبی برای تغییرات داشته باشیم درصد کاهش و افزایش سطح زیر نمودارها را بدست می‌آوریم:

$$\Delta C_1 = 66.48 \quad \text{افزایش} \longrightarrow 68.5\ \%$$

$$\Delta C_2 = -216 \quad \text{کاهش} \longrightarrow 53.78\%$$

$$\Delta CN = -639.25 \quad \text{کاهش} \longrightarrow 13.8\%$$

که در آن $\Delta X = X_2 - X_1$ است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد افزایش C_1 با مجموع درصدهای کاهش CN و C_2 تقریبا برابر است.

۴- نتیجه‌گیری

در اولین مقایسه کاهش شدید سطح زیر نمودار برای C_2/C_1 نشان از کاهش شدید پیوند C=C خطی و افزایش پیوند C-C در پلاسمای ایجاد شده می‌دهد و چون این پیوندها در گذار ارتعاشی ۰-۰ اتفاق می‌افتد می‌توان نشان داد که مربوط به پیوندهای موجود در ساختار شیمیایی پلیمر می‌باشد. چون قله مرکزی CN (۳۸۸/۳ نانومتر) مانند C_2 دارای گذار ارتعاشی ۰-۰ است می‌توان کاهش آن را با کاهش C_2 موجود در ساختار خطی مرتبط دانست. کاهش C_2 و CN و همچنین افزایش C_1 را در مقایسه با قله مرجع H_1 به وضوح در مقایسه آخری آشکار است. و جمع درصد کاهش در C_2 و CN و برابری تقریبی آن با درصد افزایش C_1که دارای یک گذار ارتعاشی می‌باشند نشان از تبدیل شدن پیوند C=C به پیوند عرضی می‌دهد و چون بخش اعظم پیوندهای ایجاد شده در CN مربوط به C_2 می‌باشد کاهش آن باعث کاهش پیک این گذار در CN می‌باشد.

۵- مراجع

[۱] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schchter, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications," (Cambridge University Press, New York, ۲۰۰۶).

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

[۳]. Y. G. M. Kongbonga, H. Ghalila, M. B. Onana, and Z. B. Lakhdar, "Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)," Elsevier Ltd (۲۰۱۳).

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-01]