

سخت‌سازی پلی‌استر غیر اشباع توسط لیزر CO_2 بر پایه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

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 - با تابش لیزر پیوسته CO_2 ابتدا پلی‌استر غیر اشباع مورد نظر را سخت‌سازی کرده‌ایم و سپس با کمک طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه به بررسی تغییرات در ساختار شیمیایی آن پرداخته، نشان می‌دهیم که استفاده از لیزر برای سخت‌سازی نه تنها زمان سخت‌سازی را کاهش می‌دهد بلکه با شکستن پیوند دوگانه کربن-کربن ایجاد پیوند عرضی در پلیمر کرده است بدون آنکه ساختار شیمیایی آن را دست‌خوش تغییرات عمده کند.
کلیدواژه - پلی‌استر غیر اشباع - طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه - پیوند دوگانه کربن-کربن - سخت‌سازی - پیوند عرضی .

Unsaturable polyester hardening by CO_2 laser and based on FT-IR spectroscopy

Hamid Reza jafary¹, Arsalan Yadi¹, Hamid Reza Mohammadi¹, Gholamali koohmareh², Mahmood soltanolkotabi¹

Isfahan- Isfahan university- Department of physics¹

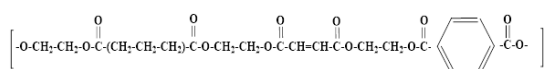
Isfahan- Isfahan university- Department of polymer²

Abstract- we hardened an unsaturable polyester by the CW- CO_2 laser Then we investigated its chemical structure by FT-IR spectroscopy. We showed that not only laser reduces the hardening time but also breaks the C=C band and generated cross link without losing the chemical structure significantly.

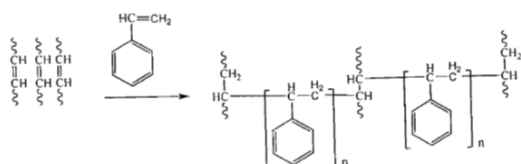
Keywords: Unsaturable polyester-hardening-FT-IR Spectroscopy-Double band-cross link- laser CO_2 Radiation frequency.

۱- مقدمه

نشان داده شده است. همچنین سخت شدن آن توسط دی ونیل بنزن که به ساختار شیمیایی شکل (۲) تبدیل می‌شود، نشان داده شده است.



شکل (۱) فرمول شیمیایی پلی‌استر غیر اشباع را نشان می‌دهد.



شکل (۲) نحوه ایجاد شدن پیوند عرضی توسط سخت‌کننده (دی-ونیل بنزن)

در این مقاله ما بدون اضافه کردن سخت‌کننده با کمک لیزر CO₂ توانستیم این پیوند دوگانه را شکسته و ایجاد پیوند عرضی میان زنجیره‌های خطی پلیمر را فراهم کنیم. لیزر استفاده شده لیزر CO₂ پیوسته با توان ۲۰ وات می‌باشد [۳]. که در جدول زیر مشخصات آن آورده شده است [۳].

مشخصات لیزر CO₂ [۳].

Wavelength	10.6 μm fixed
Output Power	20 W
Power Stability	< ± 3%
Mode Quality	>95% TM ₀₀ M ² <1.3
Beam Size	3.8 ± 0.4 mm

۳- نحوه کار تجربی

برای این کار پلی‌استر مورد نظر را به مدت ۳ و ۶ دقیقه مورد تابش لیزر قرار داده تا کامل سخت شود [۴].



شکل (۳) در سمت راست پلی‌استر مایع و در سمت چپ پلی‌استر سخت سازی شده توسط لیزر را مشاهده می‌کنید.

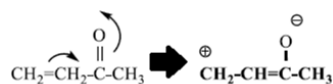
حال برای بررسی نحوه تغییرات حاصل شده در ساختار شیمیایی پلی‌استر به سراغ طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل

پلی‌استرها یکی از پلیمرهای پر کاربرد در صنعت می‌باشند. سخت‌سازی آن معمولا با اضافه کردن ماده‌ای به عنوان سخت‌کننده و حرارت دادن آن انجام می‌گیرد [۱]. در این مقاله به کمک پرتو لیزر پیوسته CO₂ پیوند دوگانه کربن-کربن موجود در ساختار را بدون آسیب به بقیه پیوندهای موجود شکسته و با ایجاد پیوند عرضی^۱، پلی‌استر غیر اشباع را سخت می‌کنیم (همراه با تغییر فاز از مایع به جامد). در این مسیر برای اثبات شکسته شدن پیوند و عدم تغییر در ساختار پیوندهای دیگر از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بهره برده‌ایم. شایان ذکر است روش سخت‌سازی با لیزر علاوه بر مزایای بالا زمان سخت‌سازی را به کمتر از ۱۰ دقیقه کاهش داده این در حالیست که روش‌های سنتی، که اغلب روش‌های حرارتی هستند، علاوه بر تغییر در ساختار شیمیایی برای سخت‌سازی در حدود ۳۰ دقیقه بطور متوسط زمان نیاز دارند و نحوه سخت‌سازی آنها بصورت قالب ریزی می‌باشد نه به صورت گزینشی با سطح مقطع کم. پلی‌استر غیر اشباع از پرکاربردترین پلیمرهای شناخته شده می‌باشد که از این مایع و سخت شده آن در اتصالات گرفته تا قالب‌گیری و ... استفاده می‌شود.

۲- ساختار شیمیایی

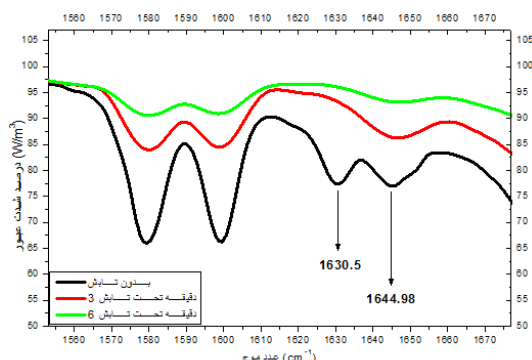
در روش‌های سنتی همواره برای سخت‌سازی پلیمرها از ماده‌ای به عنوان سخت‌کننده استفاده می‌کنند (که برای این پلیمر به نسبت ۳ به ۱ می‌باشد) و آن را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰°C قرار می‌دهند تا پلیمر سخت شود. نحوه سخت‌سازی به این گونه می‌باشد که پلیمر با جذب انرژی لازم با شکسته شدن پیوند دوگانه کربن-کربن به بصورت رادیکال آزاد در می‌آید و با ماده سخت‌کننده (در این مورد دی-ونیل بنزن می‌باشد) وارد پیوند می‌شود [۲]. ماده سخت‌کننده می‌تواند با ۲ زنجیره پلیمری پیوند حاصل کند و همین امر باعث ایجاد شدن پیوند عرضی^۱ با کمک این ماده می‌شود. ایجاد پیوند عرضی باعث شبکه‌ای شدن ساختار خطی پلیمر و در نتیجه سخت شدن آن می‌شود. فرمول شیمیایی پلی‌استر غیر اشباع در شکل (۱)

^۱. Cross link



شکل (۵) رزونانس ایجاد شده در ساختار شیمیایی

همان‌طور که پیش بینی می‌شد پیوند دوگانه ترکیبی حذف شده و پیوند دوگانه منزوی کاهش زیادی پیدا کرده است برای آنکه بتوان میزان پیوند دوگانه باقی مانده را محاسبه کرد از یک پیک مرجع (پیوندی که می‌دانیم دست‌خوش تغییرات نشده) بهره می‌بریم که این پیک مربوط به پیوند دوگانه کربن-اکسیژن (عامل استری C=O) می‌باشد که در 1725 cm^{-1} خود را به صورت یک پیک بزرگ نشان داده است. برای این منظور سطح زیر نمودار C=O و C=C را در هر مرحله محاسبه کرده با هم مقایسه می‌کنیم برای این کار از نرم‌افزار Origin استفاده کرده‌ایم [۵].



شکل (۶) بازه $1540\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ بزرگ‌نمایی شده تا تغییرات رخ داده در ساختار پیوند دوگانه مشخص شود.

نسبت مساحت‌های یاد شده فوق بصورت زیر می‌باشد.

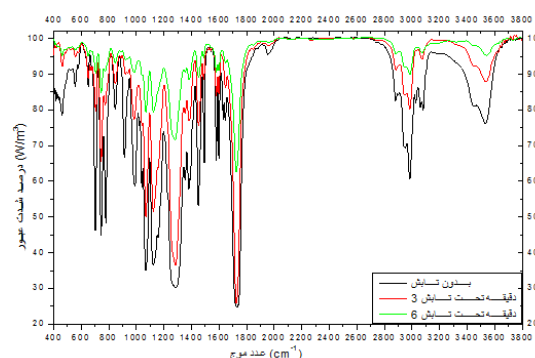
$$\frac{S_{\text{Black}}^{C=C}}{S_{\text{Black}}^{C=O}} = 803.1 / 6074.92 = 0.132$$

$$\frac{S_{\text{Red}}^{C=C}}{S_{\text{Red}}^{C=O}} = 286.9 / 4380.3 = 0.065$$

$$\frac{S_{\text{Green}}^{C=C}}{S_{\text{Green}}^{C=O}} = 110.8 / 2334.73 = 0.047$$

اگر نسبت بدست آمده از نمودار مربوط به مایع (نمودار سیاه رنگ) به عنوان مرجع حساب کنیم می‌توان گفت بعد از ۳ دقیقه که نمونه تحت تابش قرار گرفته در حدوده ۴۹٪ و بعد از ۶ دقیقه تحت تابش در حدوده ۳۵٪ از پیوندهای دوگانه باقی مانده‌اند، پس به نظر می‌رسد که پیوند دوگانه را شکسته و پیوند عرضی ایجاد شده است. این موضوع را با تغییر مشاهده شده در رنگ و عدم حل شدن در حلال اولیه (استون) نیز می‌توان دید. برای آنکه

فوریه^۲ می‌رویم. برای آن که بتوان تغییرات رخ داده در حین تابش را بصورت کمی بررسی کنیم مقدار مشخصی از پلیمر را بر روی قرص KBr قرار داده از آن طیف می‌گیریم سپس قرص را بدون وقفه زیر تابش لیزر قرار داده به مدت ۳ دقیقه تحت تابش و سپس دوباره طیف‌گیری کرده این کار را برای ۳ دقیقه دیگر تکرار می‌کنیم در نتیجه ۳ نمودار خواهیم داشت که دارای نسبت جرمی یکسان می‌باشند که در شکل (۴) نشان داده شده است. در این نمودار پیوند دوگانه کربن-کربن (C=C) در ناحیه $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ بصورت دو پیک نشان داده شده است که پیک 1630 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه ترکیبی^۳ و پیک 1644 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه منزوی می‌باشد. انتظار می‌رود در حین تابش پیوند دوگانه ترکیبی از بین برود. همچنین پیک $1725/5\text{ cm}^{-1}$ که مربوط به پیوند دوگانه کربن-اکسیژن (C=O) می‌باشد انتظار می‌رود در انرژی 1715 cm^{-1} نمایان شود. ولی به علت وجود رزونانس که به علت مجاور بودن یک گروه کربونیلی (C=C) با یک گروه استری (C=O) ایجاد می‌شود (مانند شکل ۵) خود را در این ناحیه نشان می‌دهد انتظار داریم با از بین رفتن پیوند C=C جابه‌جایی ایجاد شده توسط رزونانس کاهش پیدا کرده و پیک مربوط به پیوند C=O به جای خود بازگردد [۵].



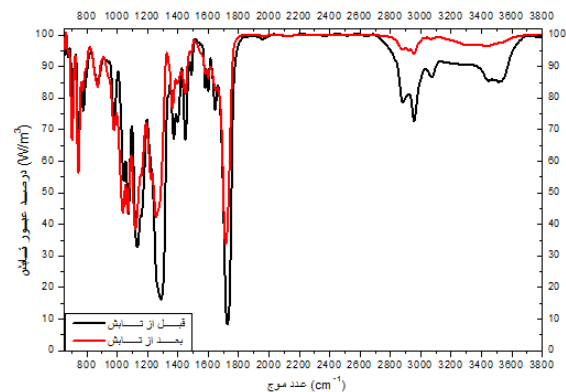
شکل (۴) طیف FT-IR برای ۳ نمونه. رنگ سیاه مربوط به نمونه بدون تابش، قرمز ۳ دقیقه و سبز نمونه ۶ دقیقه تحت تابش قرار گرفته است.

در شکل (۶) بازه انرژی $1540\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ بزرگ‌نمایی شده تا تغییرات بهتر دیده شود

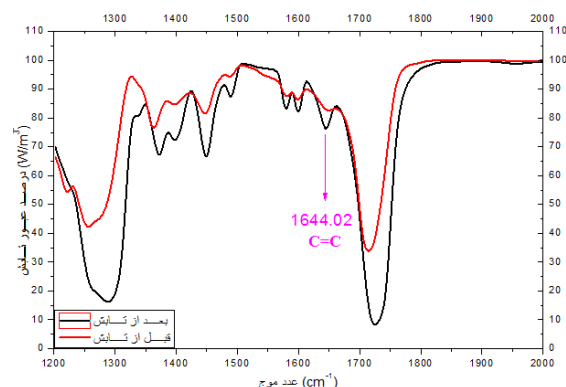
^۲. FT-IR Spectroscopie

^۳. Isolated C=C $1640\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$
Conjugated C=C $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$

نشان دهیم روش استفاده شده برای تمام پلی‌استرهای غیر اشباع بر قرار است این کار را برای یک پلی‌استر عام تکرار کردیم و مانند قبل با درصد جرمی یکسان برای ۶ دقیقه تحت تابش قرار دادیم.



شکل (۷) طیف FT-IR برای پلی‌استر غیر اشباع عام. در این نمودار پیوند C=C خود را در 1644 cm^{-1} بصورت یک پیک هویدا می‌شود.



شکل (۸) بازه $1200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ بزرگ‌نمایی شده که در آن کاهش و جابه‌جایی پیک 1644 cm^{-1} و 1725 cm^{-1} به خوبی مشهود است.

مانند قبل پیوند C=O را مرجع قرار داده کارهای قبل را تکرار کردیم تا میزان پیوندهای باقی مانده از C=C را بدست آوریم.

$$\frac{S_{Black}^{C=C}}{S_{Black}^{C=O}} = 831.08 / 5954.26 = 0.14$$

$$\frac{S_{Red}^{C=C}}{S_{Red}^{C=O}} = 319.24 / 4743.68 = 0.067$$

در این ماده پس از ۶ دقیقه تابش به ماده میزان پیوند C=C باقی مانده در حدود ۰.۴۸٪ می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

همان‌گونه که در شکل (۱) مشاهده شد جز پیوندهای

C=C در 1630 cm^{-1} و 1644 cm^{-1} بقیه پیوندها دست نخورده باقی‌مانده و این را می‌توان از تغییر نکردن نسبت مساحت مربوط به پیک مرجع (C=O) قبل و بعد از تابش به خوبی مشاهده کرد. جز پیوندهایی که به طور غیر مستقیم به پیوند C=C مرتبط می‌باشند مانند هیدروژن ونیلی^۴ که کاهش زیاد آن نشانه تغییرات عمده در C=C می‌باشد. پیوندهای عرضی^۵ در این طیف‌سنجی مشاهده نشد اما تغییرات به وجود آمده در پیوندهای C-O در ناحیه‌ای $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ نشان از تغییراتی در ساختار خطی پلی‌استر می‌دهد. انتظار می‌رود پیوندهای مذکور (C=C و C-C) خود را در طیف‌سنجی رامن بهتر نشان دهند چرا که تقارن موجود در این ساختارها (شکل (۲)) باعث نا کارآمدی طیف‌سنجی FT-IR شده است. در ضمن کاهش ارتفاع پیک‌ها در هر مرحله از تابش به علت کدر شدن پلیمر و افزایش بازتاب از سطح پلیمر می‌باشد. می‌دانیم که پیوند C=C دارای انرژی پیوندی در حدود ۶۱۱ کیلوژول می‌باشد که با توجه به جذب ۲۰٪ طول موج لیزر CO_2 (۱۰/۶ میکرومتر) در ماده و اندازه کم‌پرتو که روی ماده قرار می‌گیرد، همچنین مدت تابش لیزر مذکور میزان انرژی لازم برای شکستن پیوند را به ماده می‌دهد. ایجاد رادیکال آزاد و بالا بودن انرژی پیوند برای باز ترکیب پیوند C=C باعث می‌شود پیوندهایی با انرژی کمتر ایجاد شوند که چون رادیکال آزاد روی پیوند دوگانه کربن رخ داده این پیوند همان پیوند C-C عرضی می‌باشد.

مراجع

- [۱]. س. ا. میرشکرای، مبانی شیمی پلیمر (انتشارات دانشگاه پیام نور، ۱۳۸۵).
- [۲]. م. پ. استیونز، شیمی پلیمر (انتشارات دانشگاه تربیت معلم، ۱۳۷۶).
- [۳]. ح. جعفری، "راه اندازی، تعمیر و بهینه سازی لیزر دی اکسید کربن با دمش امواج رادیویی موجود و بررسی نمایه پرتو آن"، دانشکده فیزیک دانشگاه اصفهان (اصفهان، ۱۳۹۲).
- [۴]. ح. جعفری، "بررسی اثرات گرما نوری در پلی‌استر غیر اشباع و سخت سازی آن با لیزر دی اکسید کربن با دمش امواج رادیویی، in دانشکده فیزیک دانشگاه اصفهان (اصفهان، دانشگاه اصفهان، ۱۳۹۳).
- [5]. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY (Westen Washington University Bellingham Washington 1996)

^۴ . هیدروژن ونیلی هیدروژن متصل به پیوند C=C را می‌گویند که در 3080 cm^{-1} و 3060 cm^{-1} نشان می‌دهد.