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 بر پایه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

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 – 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.

کلید واژه- 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 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- 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.

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

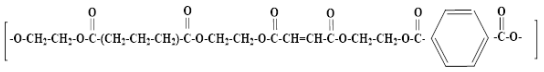
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

۱- مقدمه

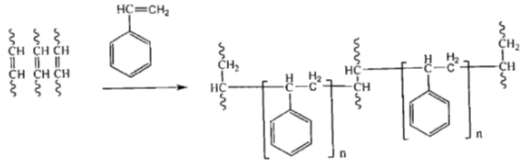
پلی‌استرها یکی از پلیمرهای پر کاربرد در صنعت می‌باشند. سخت‌سازی آن معمولا با اضافه کردن ماده‌ای به عنوان سخت‌کننده و حرارت دادن آن انجام می‌گیرد [۱]. در این مقاله به کمک پرتو لیزر پیوسته CO_2 پیوند دوگانه کربن-کربن موجود در ساختار را بدون آسیب به بقیه پیوندهای موجود شکسته و با ایجاد پیوند عرضی[1]، پلی‌استر 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 سخت سازی 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 70^{o} 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[1] با کمک این ماده می‌شود. ایجاد پیوند عرضی باعث شبکه‌ای شدن ساختار خطی پلیمر و در نتیجه سخت شدن آن می‌شود. فرمول شیمیایی پلی‌استر غیراشباع در شکل(۱) 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 CO_2 توانستیم این پیوند دوگانه را شکسته و ایجاد پیوند عرضی میان زنجیره‌های خطی پلیمر را فراهم کنیم. لیزر استفاده شده لیزر CO_2 پیوسته با توان ۲۰ وات می‌باشد[۳] .که در جدول زیر مشخصات آن آورده شده است[۳].

مشخصات لیزرCO_2 [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 ۳و۶ دقیقه مورد تابش لیزر قرار داده تا کامل سخت شود[۴].



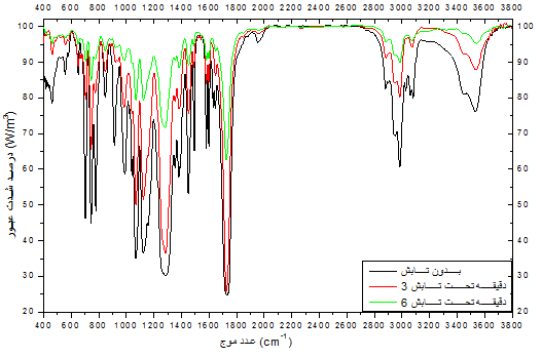
شکل(۳) در سمت راست پلی‌استر مایع و در سمت چپ پلی‌استر سخت سازی شده توسط لیزر را مشاهده می کنید.

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

[1]. Cross link

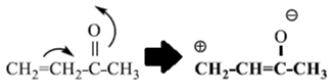
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

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 ۳دقیقه 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 cm^{-1} ۱۶۰۰-۱۷۰۰ بصورت دو پیک نشان داده شده است که پیک cm^{-1} ۱۶۳۰ مربوط به پیوند دوگانه ترکیبی[۳] و پیک cm^{-1} ۱۶۴۴ مربوط به پیوند دوگانه منزوی می‌باشد. انتظار می‌رود در حین تابش پیوند دوگانه ترکیبی از بین برود. همچنین پیک cm^{-1} ۱۷۲۵/۵ که مربوط به پیوند دوگانه کربن-اکسیژن (C=O) می‌باشد انتظار می‌رود در انرژی cm^{-1} ۱۷۱۵نمایان 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].



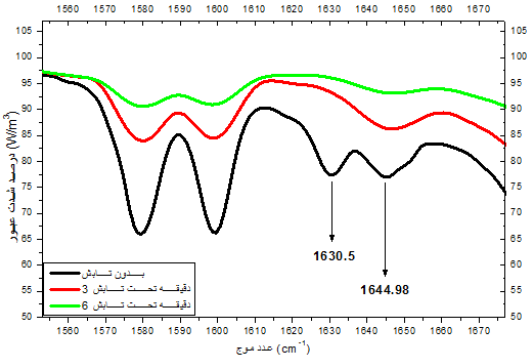
شکل(۴) طیف FT-IR برای ۳ نمونه. رنگ سیاه مربوط به نمونه بدون تابش، قرمز ۳دقیقه و سبز نمونه ۶ دقیقه نمونه تحت تابش قرار گرفته است.

در شکل(۶) بازه انرژی cm^{-1} ۱۵۴۰-۱۶۸۰ بزرگ‌نمایی شده تا تغییرات بهتر دیده شود



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 cm^{-1} ۱۷۲۵ 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 Orgin استفاده کرده‌ایم [۵].



شکل(۶) بازه cm^{-1} ۱۵۴۰-۱۶۸۰ بزرگ‌نمایی شده تا تغییرات رخ داده در ساختار پیوند دوگانه مشخص شود.

نسبت مساحت‌های یاد شده فوق بصورت زیر می‌باشد.

$$S^{C=C}_{Black} / S^{C=O}_{Black} = 803.1 / 6074.92 = 0.132$$

$$S^{C=C}_{Red} / S^{C=O}_{Red} = 286.9 / 4380.3 = 0.065$$

$$S^{C=C}_{Green} / S^{C=O}_{Green} = 110.8 / 2334.73 = 0.047$$

اگر نسبت بدست آمده از نمودار مربوط به مایع (نمودار سیاه رنگ) به عنوان مرجع حساب کنیم می توان 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 می توان دید.برای آنکه

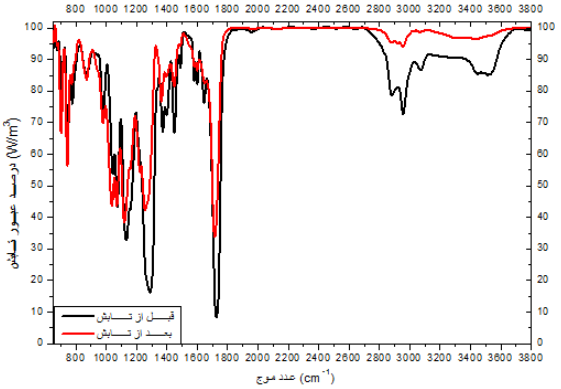
---

[۲]. FT-IR Spectroscope

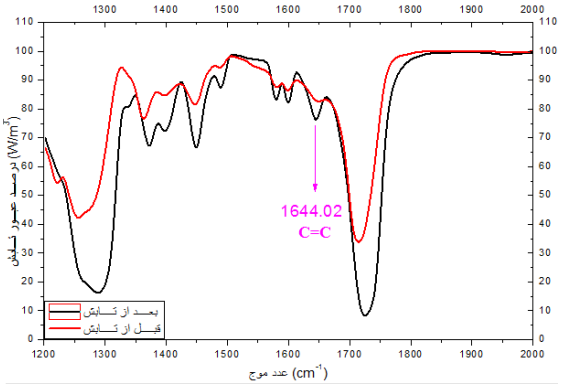
[۳]. Isoland C=C 1640-1680 cm^{-1}
Conjugated C=C 1620-1640 cm^{-1}

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

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 $1644cm^{-1}$ بصورت یک پیک هویدا می‌شود.



شکل(۸) بازه $1200-2000 cm^{-1}$ 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 اوریم.

$$S^{C=C}_{Black} / S^{C=O}_{Black} = 831.08 / 5954.26 = 0.14$$

$$S^{C=C}_{Red} / S^{C=O}_{Red} = 319.24 / 4743.68 = 0.067$$

در این ماده پس از ۶ دقیقه تابش به ماده میزان پیوند C=C باقی مانده در حدود ۴۸٪ می باشد.

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 می توان 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 $1000-1300 cm^{-1}$ نشان از تغییراتی در ساختار خطی پلی‌استر می‌دهد. انتظار می‌رود پیوندهای مذکور (C=C و C-C) خود را در طیف‌سنجی رامان 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 کمرپرتو که روی ماده قرار می‌گیرد، همچنین مدت تابش لیزر مذکور میزان انرژی لازم برای شکستن پیوند را به ماده می دهد. 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. میرشکرایی، 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 ان،" دانشکده فزیک دانشگاه اصفهان(اصفهان، ۱۳۹۲).

[۴]. ح. جعفری، "بررسی اثرات گرما نوری در پلی استر 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 ۳۰۶۰ نشان می‌دهد.

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