

کاربرد طیف‌نمایی لیزر رامان در شیمی و تکنولوژی پلیمر

Application of Laser Raman Spectroscopy in Polymer Chemistry and Technology

امان... امین زاده

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

دریافت: ۷۳/۹/۱۴، پذیرش: ۷۳/۱۲/۲۰

چکیده

طیف‌نمایی رامان یکی از روشهای پیشرفته طیف‌نمایی مولکولی است که در شیمی و تکنولوژی پلیمر نقش بسیار ارزنده‌ای دارد. در این مقاله، مثالهایی از کاربردهای بی‌شمار این روش در تجزیه محصولات پلیمری و کنترل فرایند تولید آنها ارائه می‌شود. از جمله این کاربردها می‌توان به تعیین و شناسایی ساختار پلیمرهایی چون پلی‌آمیدها و کامپوزیت‌های آنها، کنترل فرایند پلیمر شدن و تشخیص ناخالصیهای بسیار ناچیز در محصولات نهایی پلیمری اشاره کرد.

واژه‌های کلیدی: طیف‌نمایی رامان، رامان تبدیل فوری، فرایند پلیمر شدن، ساختار پلیمر، گروه عاملی

Key Words: Raman spectroscopy, FT-Raman, polymerization process, polymer structure, functional group

مقدمه

بخشی از کاربردهای طیف‌نمایی رامان در شیمی پلیمرها قبلاً مورد بررسی قرار گرفته است [۱]. عمده‌ترین محدودیت کاربرد رامان در بررسی پلیمرها وجود فلوتورسان حاصل از پراکنده‌ها یا ذرات بسیار ریز کاتالیزور به جای مانده در پلیمر است که این محدودیت نیز با فنون جدید رامان از جمله رامان ریزکاو شده و رامان تبدیل فوری (FT-Raman) برطرف شده است [۲، ۳]. در این روشها، بویژه رامان ریزکاو شده، توده نمونه مورد نیاز نیست و تنها با مقادیر بسیار کم و با استفاده از پوشش مکرر می‌توان طیف قابل قبولی به دست آورد [۴].

طیف‌نمایی رامان از همان ابتدا و قبل از به‌کارگیری لیزر در این روش مورد استفاده متخصصان پلیمر بوده است، ولی با پیدایش لیزر و کاربرد آن در طیف‌نمایی رامان، دامنه این کاربردها وسیعتر شده است. اساس کاربرد این روش در پلیمرها حساسیت آن به بسیاری از گروههای عاملی موجود در پلیمرها از جمله C-C، C=C، C-N است. هریک از این گروهها نوار شدیدی را در طیف رامان ایجاد می‌کنند. طیف‌نمایی

رامان محدودیت تهیه نمونه خاص را (که در طیف‌نمایی IR وجود دارد) ندارد و اصولاً هر نوع پلیمری را به همان صورت اولیه یا به هر شکل دیگر می‌توان مورد بررسی قرار داد [۱]. شدت قابل ملاحظه نوار مربوط به پیوند C=C در طیف رامان، این روش را یک وسیله مخصوص برای تجزیه پلی‌دی‌انها و پلیمرهای دارای پیوندهای سیر نشده تبدیل کرده است. تاکنون طیف رامان ترکیبات زیادی از جمله پلی‌کلروپرن، پلی‌ایزوپرن و پلی‌بوتادی‌انها ثبت شده و مورد بررسی قرار گرفته است. روش رامان این مزیت را دارد که می‌توان آن را در دماها و شرایط مختلف واکنش پلیمر شدن و برای هر نوع نمونه (بودری، تزریقی، لوله، فیلم و ورقه) مورد استفاده قرار داد. از مزایای دیگر این روش امکان انجام طیف‌نگاری در شرایط دقیق فرایند، یعنی در جاست و از این رو می‌توان فرایندهای پلیمر شدن را به همان صورتی که انجام می‌شوند مورد تجزیه و بررسی قرار داد.

در این مقاله برخی کاربردهای ویژه رامان در پلیمرها و

فرایندهای پلیمر شدن مورد بررسی قرار می‌گیرد. مباحث نظری طیف‌نمایی رامان در محدوده این مقاله نمی‌گنجد و در جای دیگری بدان اشاره شده است [۵].

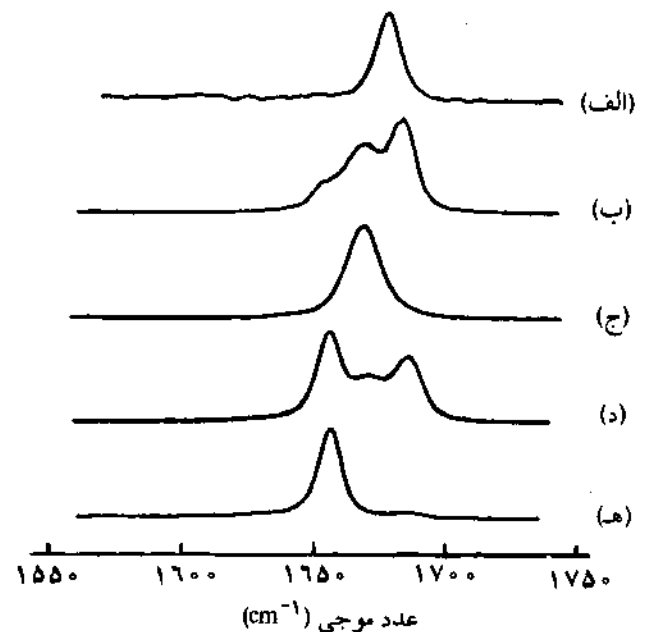
اساس عملی

طیف‌نمایی رامان شاید یکی از ساده‌ترین روشهای مورد استفاده در شیمی باشد که به آسانی و در هر محیطی می‌توان آن را به کار گرفت. قسمتهای اصلی دستگاه را منبع نور لیزر و طیف‌سنج (دو سیستم پشت سرهم) تشکیل می‌دهد. قسمتهای دیگر دستگاه شامل اجزایی است که برای ثبت طیف به کار می‌روند.

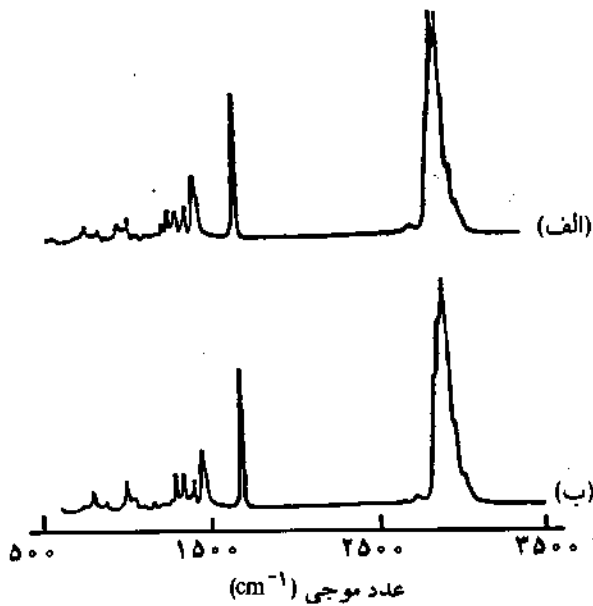
روش کار بدین ترتیب است که نمونه مورد آزمایش به هر صورتی که باشد به محل مخصوص خود منتقل می‌شود و زیر تابش نور لیزر قرار می‌گیرد. نور پراکنده شده جمع‌آوری (معمولاً در زاویه ۹۰ درجه) و به وسیله یک عدسی به داخل طیف‌سنج هدایت می‌شود. سپس، همانند سایر روشهای طیف‌نمایی، طیف رامان روی کاغذ (یا صفحه نمایشگر) ثبت می‌شود و سرانجام طیف به دست آمده تعبیر و تفسیر می‌شود.

اساس نظری

یکی از کاربردهای اولیه و جالب طیف‌نمایی رامان تشخیص و تعیین ساختار پلیمرهاست. حساسیت این روش بدان حد است که می‌توان



شکل ۱ - طیف رامان پلی بوتادیان در ناحیه $1550-1750\text{ cm}^{-1}$: (الف) ترانس - ۴،۱ بالا؛ (ب) ترانس - ۴،۱ متوسط؛ (ج) سیس - ۴،۱ بالا؛ (د) وینیل - ۲،۱ متوسط و (ه) وینیل - ۲،۱ بالا [۷].



شکل ۲ - طیف رامان در ناحیه $500-3500\text{ cm}^{-1}$: (الف) آلفا ترانس - ۴،۱ و (ب) بتا ترانس - ۴،۱ پلی‌ایزوپرن [۸].

ساختار ریز پلیمر را تشخیص داد [۶]. در شکل ۱ طیف پلی بوتادیان در ناحیه $1550-1750\text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است و همان‌گونه که از این شکل پیداست، انواع ساختارهای ترانس - ۴،۱ بالا (دارای درصد بالایی از این ایزومر) و متوسط؛ سیس - ۴،۱ بالا؛ وینیل - ۱ و ۲ بالا و وینیل - ۲،۱ متوسط نشان داده شده است. وجود این نوارها در کوپلیمرهای بوتادیان به تشخیص نوع کوپلیمر کمک می‌کند [۷، ۱]. ایزوپرن ترانس به دو صورت متبلور می‌شود که یکی آلفا ترانس - ۴،۱ و دیگری بتا ترانس - ۴،۱ نامیده می‌شود. در شکل ۲ طیف رامان این دو پلیمر با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که از شکل پیداست در این طیفها اختلاف محسوسی به چشم می‌خورد که در راس آن تغییر مکان نوار $\text{C}=\text{C}$ ، تغییر شدت نوار 2881 cm^{-1} نسبت به نوار 2910 cm^{-1} و تفکیک نوار 1325 cm^{-1} به 1319 cm^{-1} است [۸]. این اطلاعات طیفی به روشنی وجود دو نوع حالت بلوری در پلی‌ایزوپرن را نشان می‌دهد.

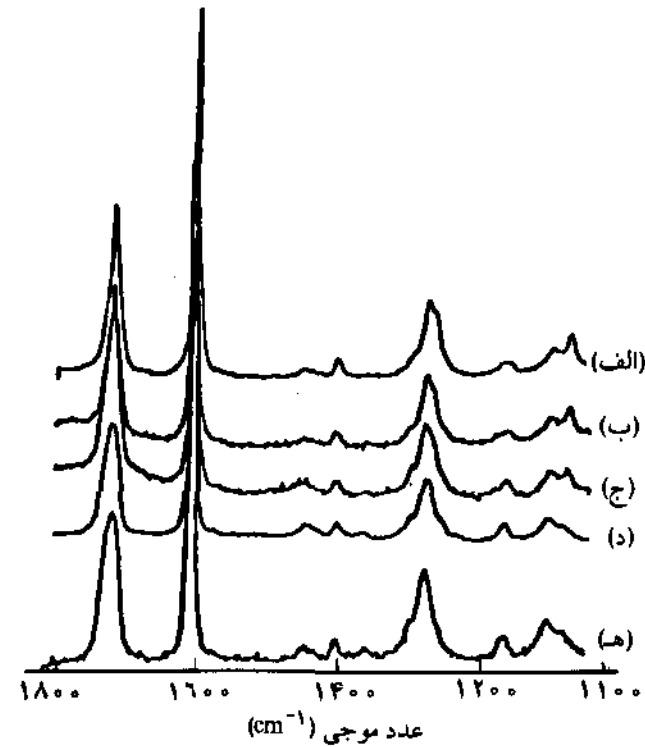
کنترل فرایند پلیمر شدن

طیف‌نمایی رامان رامی‌توان برای کنترل مستقیم فرایند پلیمر شدن مورد استفاده قرار داد که در این صورت اطلاعات مربوط به میزان پلیمر شدن، ساختار پلیمر و محصول نهایی به دست می‌آید. طیف رامان بویژه برای مطالعه واکنشهای پلیمر شدن کاملاً مناسب است که در آنها از مونومردی‌ان با پیوند $\text{C}=\text{C}$ استفاده می‌شود. پیوند $\text{C}=\text{C}$ دارای نواری بسیار قوی در

طیف رامان است که همزمان با پیشرفت واکنش پلیمر شدن از شدت این نوار کاسته می‌شود. بدین ترتیب با اندازه‌گیری شدت این نوار در زمانهای مختلف میزان پلیمر تشکیل شده مشخص می‌شود و علاوه بر آن امکان مطالعات سینتیکی فراهم می‌آید. شکل ۳ طیف رامان پلیمر شدن ۳، ۴- بوتادی‌ان را در زمانهای مختلف پلیمر شدن نشان می‌دهد. در این شکل طیف الف شروع پلیمر شدن را نشان می‌دهد که در آن نوار 1642cm^{-1} مربوط به ارتعاش $\text{C}=\text{C}$ است. با پیشرفت واکنش پلیمر شدن شدت این نوار کم می‌شود (طیف ب) و سرانجام در محصول نهایی (طیف ج) به کلی محو می‌گردد [۹].

در فرایند تولید الیاف پلیمری با استفاده از طیف‌نمایی رامان می‌توان تغییراتی را پیگیری کرد که در شرایط مختلف تولید در این الیاف به وجود می‌آید [۱۰]. شکل ۴ طیف رامان پنج رشته الیاف پلی‌استر را، که در شرایط مختلف تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد [۱۱]. همان‌گونه که از شکل پیداست، سرعت برداشت الیاف و عمل تنش‌زدایی که در شرایط مختلف انجام شده بر نوع الیاف اثر گذاشته است. با توجه به این طیفها حساسیت طیف‌نمایی رامان به این نوع تغییرات مشخص می‌شود، ولی تعبیر و تفسیر داده‌ها مثلاً افزایش یا کاهش شدت برخی نوارها کار چندان آسانی نیست [۱۰، ۱۱].

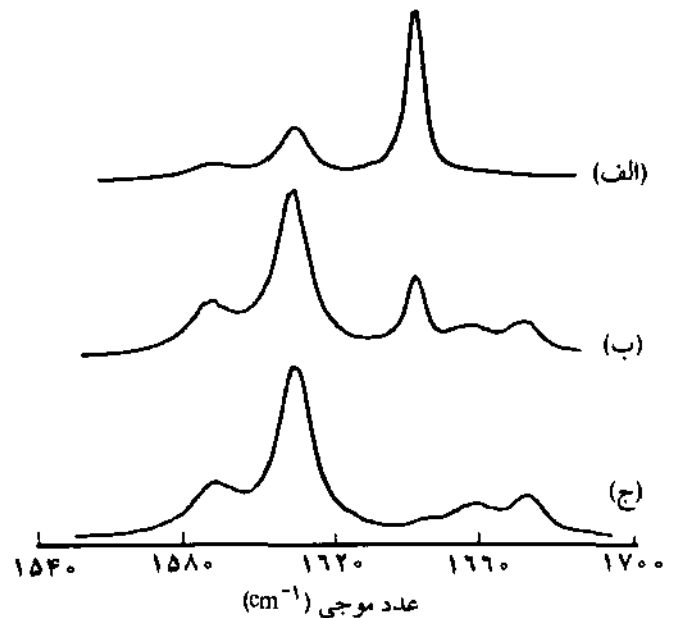
در کopolymer شدن ۲، ۳- دی متیل بوتادی‌ان و متیل متاکریلات که از راه ایجاد رادیکال آزاد پلیمر می‌شود، طیف‌نمایی رامان نقش ویژه‌ای در تشخیص نوع پلیمر و ایزومرهای از دی متیل بوتادی‌ان دارد



شکل ۴- طیف رامان الیاف پلی‌استر در ناحیه 1800cm^{-1} - 1100cm^{-1} : (الف، ب و ج) تنش‌زدایی شده در شرایط مختلف، (د) پلی‌استر تنش‌زدایی شده در 70°C و (ه) در سرعت برداشت $3/3$ کیلومتر در دقیقه [۱۱].

که در کopolymer وارد می‌شوند. در طیف رامان، ناحیه 1800cm^{-1} - 1600cm^{-1} برای مطالعه پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{O}$ به کار می‌رود. در این ناحیه نوار 1662 مربوط به ایزومر ترانس - ۴، ۱ و 1650 به ایزومر سیس - ۴، ۱ و 1640cm^{-1} به ایزومر وینیل - ۲، ۱ در بوتادی‌ان است.

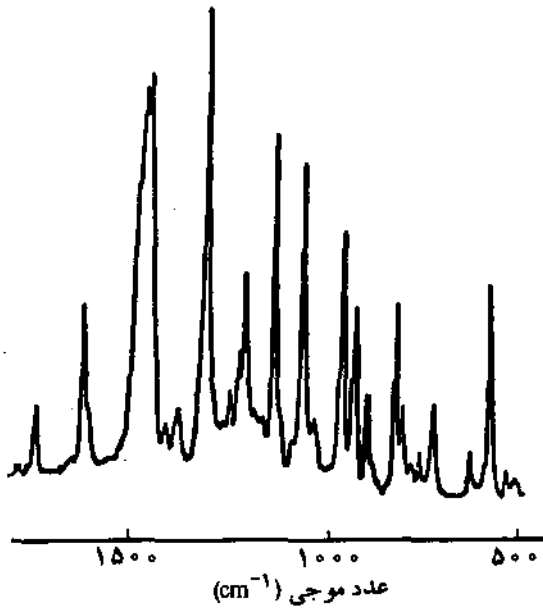
در شکل ۵ طیفهای رامان کopolymer ۲، ۳- دی متیل بوتادی‌ان و متیل متاکریلات در ترکیب درصدهای مختلف مونومرها نشان داده شده است. بدین ترتیب که از بالا به پایین (الف تا د) به ترتیب درصد متیل متاکریلات کاهش و درصد ۲، ۳- دی متیل بوتادی‌ان افزایش یافته است. همان‌گونه که از طیف پیداست شدت نوار مربوط به $\text{C}=\text{O}$ کاهش یافته است، ولی در نوار مربوط به بوتادی‌ان افزایش نسبی به چشم می‌خورد. مسئله قابل توجه دیگر در این طیفها این است که در کopolymer فقط ایزومر ترانس - ۴، ۱ وجود دارد و ایزومرهای دیگر بوتادی‌ان نقشی ندارند. در مورد کopolymer بوتادی‌ان و استیرن معلوم شده است که هر سه ایزومر نقش فعالی دارند [۱].



شکل ۳- طیف رامان مراحل مختلف پلیمر شدن ۱، ۳- بوتادی‌ان در ناحیه 1700cm^{-1} - 1540cm^{-1} : (الف) آغاز واکنش، (ب) نیمه واکنش و (ج) پایان واکنش [۹].

تجزیه محصولات پلیمری

یکی از ساده ترین و متداولترین کاربردهای طیف‌نمایی رامان، تجزیه و شناسایی محصولات پلیمری است. از مزایای دیگر روش یاد شده این است که گروه‌های ناقطبی مانند C-C، S-S و N-N، که در طیف IR بسیار ضعیف ظاهر می‌شوند، در طیف رامان به صورت قوی و شدید پدیدار می‌گردند [۱۲]. این موضوع شناسایی سریع و دقیق گروه‌های یاد شده را آسان می‌سازد. علاوه بر این در انواع کوپلیمرها تشخیص درصد مونومرها و حتی انواع ایزومرهای مختلف مونومر امکان‌پذیر است [۱]. از مسائل بسیار مهم در کنترل کیفی محصولات پلیمری تشخیص ناخالصیهای بسیار جزئی در آنهاست که گاهی حتی در مقادیر ناچیز، باعث تغییرات زیادی در کیفیت محصول می‌شوند. طیف رامان و بخصوص رامان ریز کائونده [۱۳، ۱۴] در این میان نقش بسیار ویژه‌ای دارد. برای تجزیه مقادیر بسیار جزئی، نمونه مورد آزمایش زیر میکروسکوپ قرار می‌گیرد و از لکه‌های ناخالصی طیف گرفته می‌شود. شکل ۶ طیف رامان نوعی لکه‌های موجود در فیلم پلی‌اتیلن را نشان می‌دهد. که باعث کدوری و نامرغوبی فیلم می‌شود. با بررسی طیف رامان این ناخالصی معلوم می‌شود که جنس آن از همان ماده ضد اکسنده‌ای است که در فرایند تولید فیلم با پلی‌اتیلن مخلوط می‌شود و احتمالاً نقص موجود در سیستم مخلوط‌کن باعث می‌شود که ضد اکسنده به‌طور یکنواخت در فیلم پراکنده نشود [۱۳].



شکل ۶- طیف رامان ناخالصی ضد اکسنده موجود در فیلم پلی‌اتیلن در ناحیه ۵۰۰-۱۶۰۰ cm⁻¹ [۱۳].

در صنایع فضایی و الکترونیک یافته‌اند. این مواد به صورت چسب و مواد پوششی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مهمترین خاصیت پلی‌آمیدها پایداری شیمیایی و گرمایی آنهاست. از نظر شیمی پلیمر، پلی‌آمیدها محصولات پلیمر شدن تراکمی یک دی‌آمین و یک اسید تراکربوکسیلیک می‌باشند [۱۵].

طیف‌نمایی رامان برای تشخیص نوع پلی‌آمید و همچنین پیگیری فرایند تولید مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۷ طیف رامان N-فنیل مال‌ایمید را در ناحیه ۲۰۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ نشان می‌دهد. نوارهای طیفی را می‌توان با توجه به مراجع طیف رامان مشخص کرد و برای اندازه‌گیریهای بعدی مورد استفاده قرار داد.

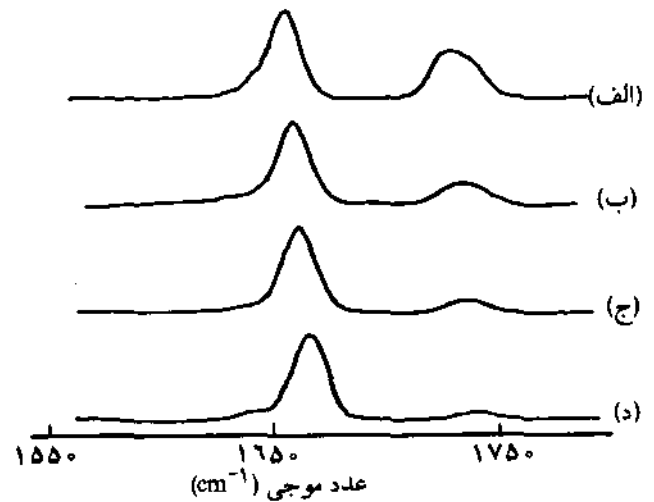
قابلیت روش رامان بدان حد است که پیگیری مراحل مختلف فرایند تولید پلی‌آمیدها را ممکن می‌سازد. شکل ۸ طیف رامان پلی‌آمید نوع N(۳-اتیل فنیل) مال‌ایمید را در مرحله شروع واکنش (الف) و در مرحله نهایی (ب) نشان می‌دهد. نوار مشاهده شده در حدود ۲۱۲۰ cm⁻¹ در طیف الف مربوط به گروه C≡C است که سرانجام در طیف ب به کلی محو می‌شود [۱۶].

کاربردهای ویژه

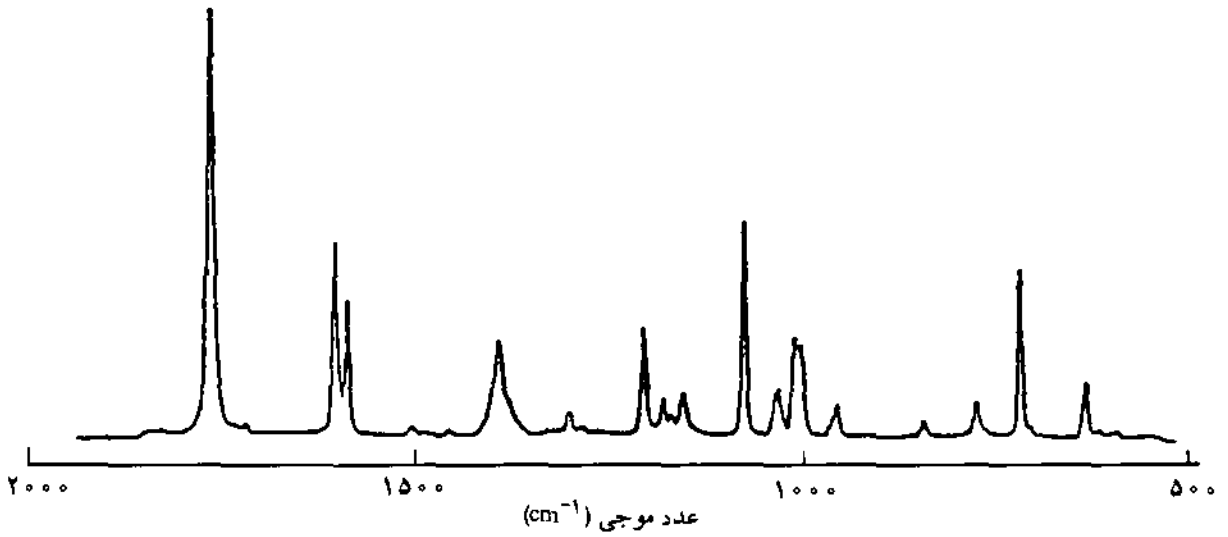
در انگلستان نوعی عروسک پلاستیکی از سال ۱۹۴۰ تولید شده که به نام کارخانه سازنده، عروسک پدی‌گری (Pedigree Doll) نام گرفته

پلی‌آمیدها و کامپوزیت‌های آنها

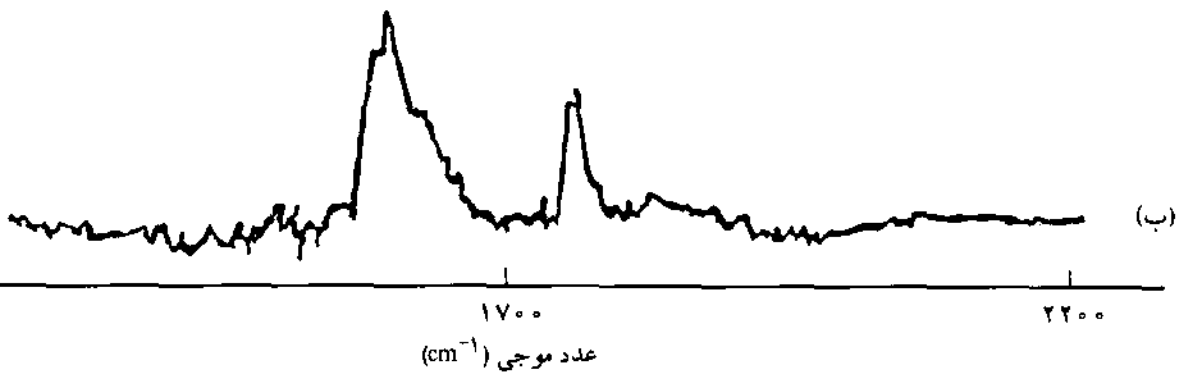
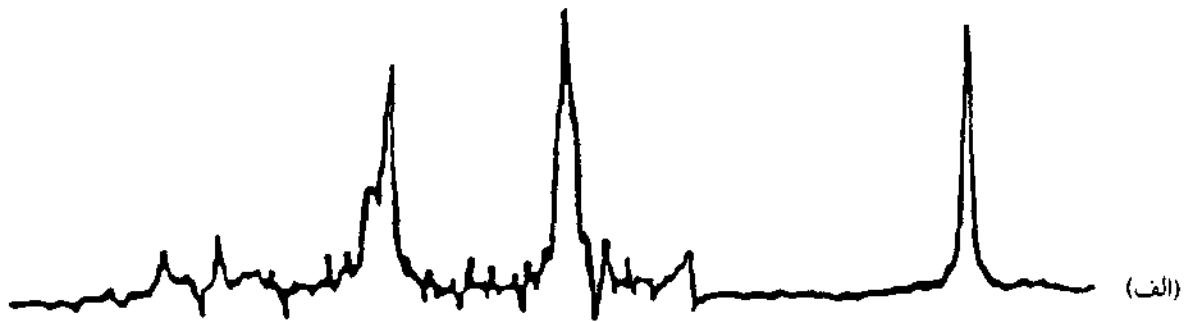
پلی‌آمیدها دسته مهمی از پلیمرها می‌باشند که امروزه کاربردهای وسیعی



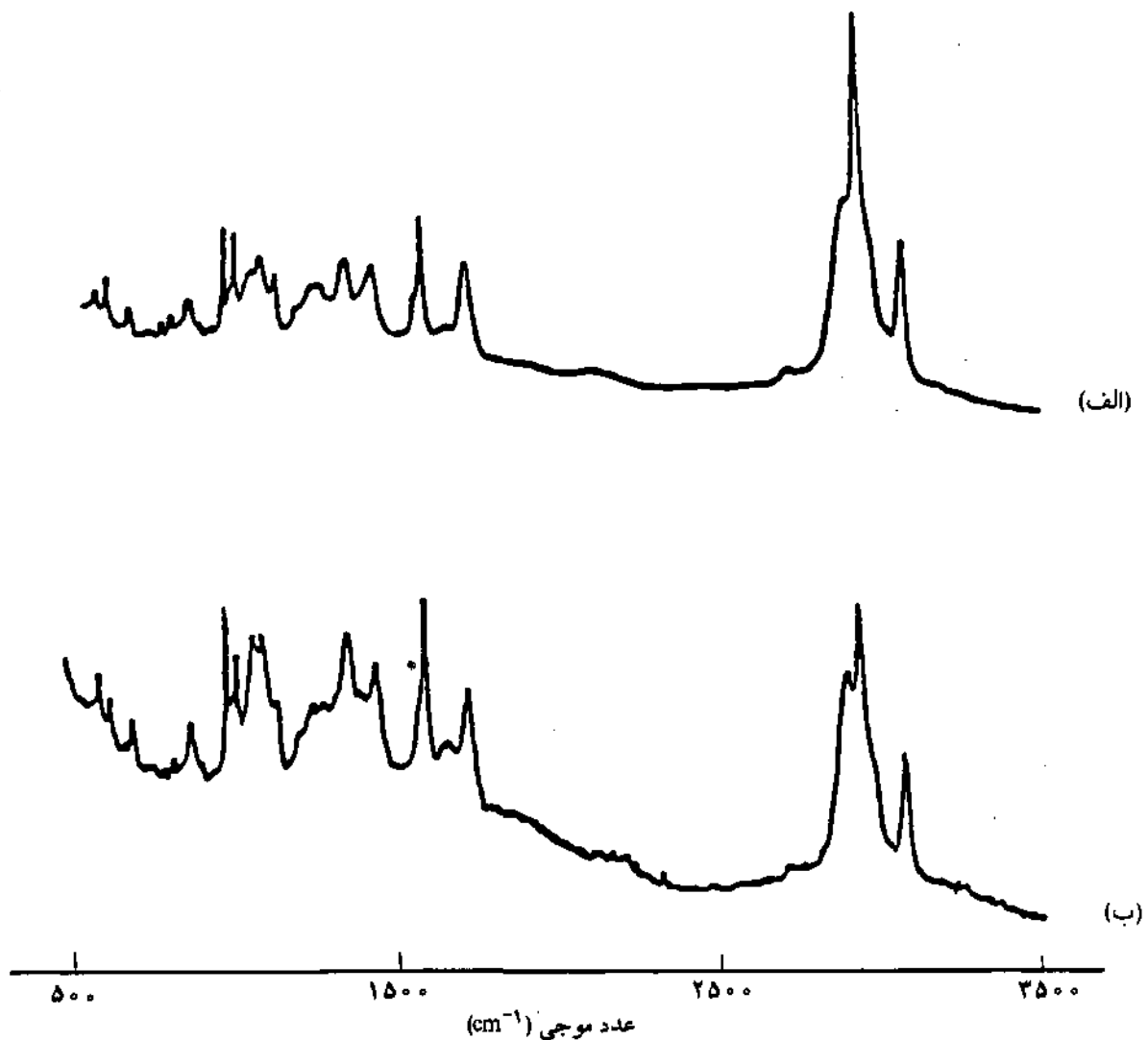
شکل ۵- طیف رامان نمونه‌های کوپلیمر ۴،۲-دی متیل بوتادی‌ان و متیل متاکریلات در درصدهای مختلف مونومرها (الف تا د) در ناحیه ۱۵۵۰-۱۸۰۰ cm⁻¹ [۱].



شکل ۷- طیف رامان N- فنیل مال ایمید در ناحیه $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ [۱۶].



شکل ۸- طیف رامان N (۳- اتیل فنیل) مال ایمید در ناحیه $1200 - 2200 \text{ cm}^{-1}$: (الف) ماده اولیه و (ب) محصول نهایی [۱۶].



شکل ۹ - طیف رامان پلیمر مصرفی در عروسک پدی‌گری در ناحیه $500-3500 \text{ cm}^{-1}$: (الف) عروسک سالم و (ب) عروسک بیمار [۱۷].

مکانیسم عمل آنها شامل قواعد مختلفی است. به همین جهت نوارهایی که طبق قواعد انتخاب در طیف IR ضعیف‌اند یا ظاهر نمی‌شوند در طیف رامان قوی و شدید پدیدار می‌گردند. بدین ترتیب، روش رامان در بررسی مسائل مربوط به پلیمرها نقش ویژه‌ای پیدا می‌کند. از سوی دیگر، در این روش نیازی به تهیه نمونه مخصوص (مثل IR) نیست و انواع پلیمرها را در مقادیر ماکرو و میکرو می‌توان به همان صورت اولیه تجزیه و شناسایی کرد.

ظریف بودن تابش نور و شدت زیاد آن، باعث می‌شود که هر نقطه یا محل خاصی در پلیمر را بتوان شناسایی کرد و مهمتر از همه اینکه روش رامان را می‌توان در شرایط دقیق محیط آزمایش مورد استفاده قرار داد. طیف‌نمایی رامان به دلیل این مزایا در

اخیرا مشاهده شده است که برخی از این عروسکها دچار نوعی فساد و تخریب می‌شوند که به بیماری عروسک پدی‌گری معروف شده است. در این مورد ویژه نیز با کمک طیف‌نمایی رامان نوع تخریب پلیمر مورد شناسایی قرار گرفته است. شکل ۹ طیف رامان پلیمر موجود در عروسک سالم (الف) و عروسک بیمار (ب) را نشان می‌دهد. در دو طیف تغییرات محسوسی وجود دارد که بر اساس آن علت تخریب پلیمر استفاده از مواد نامرغوب (احتمالا دارای باقیمانده سولفوریک اسید) بوده است [۱۷].

نتیجه‌گیری

طیف‌نمایی رامان از نظر ماهیت مکمل طیف‌نمایی IR است، ولی

- 8 Petcavich R.J. and Coleman M.M.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **18**, 2097, 1980.
- 9 Gulari E., Mc Keigue E. and Ng K.Y.S.; *Macromolecules*; **17**, 1822, 1984.
- ۱۰ - امین‌زاده امان...، پذیرفته شده در مجله علوم و تکنولوژی پلیمر.
- 11 Bulkin B.J.; *Analytical Raman Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 234, 1991.
- 12 Long D.A.; *Raman Spectroscopy*; McGraw Hill, 1977.
- 13 Aminzadeh A.; *Iran. J.Sci. Tech.*; Inpress.
- 14 Dhamelincourt P.; *Anal. Chem.*; **51**, 414, 1979.
- 15 Wilson D., Stenzburger H.D. and Hergentrotter P.M.; *Polyamides*; Blackie, 1990.
- 16 Parker S.F., Lander J.A., Gerrard D.L., Bowely H.J. and Hay J.N.; *High Performance Polym.*; **1**, 311, 1989.
- 17 Edwards H.G.M., Johnson A.F., Lewis I.R. and Turner P.; *Polym. Deg. Stab.*; **41**, 257, 1993.

شیمی و تکنولوژی پلیمرها کاربردهای وسیع و ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است.

مراجع

- ۱ - امین‌زاده امان...، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال ششم، شماره ۲، صفحه ۱۲۵، مرداد ۱۳۷۲.
- 2 Aminzadeh A., Submitted for Publication in *Iran. J.Sci.*
- 3 Williams K.P.J. and Mason S.M.; *Spectrochim. Acta*; **A46**, 187, 1990.
- 4 Aminzadeh A.; *Iran. J. Sci.*; **2**, 28, 1991.
- ۵ - امین‌زاده امان...، مجله شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۲، صفحه ۷۷، ۱۳۶۲.
- 6 Frankland J.A., Edwards H.G.N., Johnson A.F., Lewis I.R. and Poshyachinda S.; *Spectrochim. Acta*; **A47**, 1511, 1991.
- 7 Edwards H.G.M., Johnson A.F. and Lewis I.R.; *J.Raman Spectrosc.*; **24**, 475, 1993.