

طیف‌سنجی زیرقرمز نزدیک تبدیل فوری به تابش قطبیده و کاربرد آن در اندازه‌گیری جهتگیری مولکولی پلیمرها

Application of the Near Infrared Fourier Transform Polarized Spectroscopy for Determination of Polymers' Molecular Orientation

مصطفی زاهدی

امور تحقیق و توسعه پتروشیمی اراک

دریافت: ۷۶/۵/۲۹، پذیرش: ۷۷/۲/۱۳

چکیده

امروزه، تابشهای زیرقرمز نزدیک با طول موجی در محدوده ۱۰۰۰ تا ۲۵۰۰ nm به عنوان مکمل تابشهای زیرقرمز میانه جهت شناسایی و ارزیابی کمی مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این حوزه نوری مزیت‌های خاصی بر حوزه نوری میانه دارد. از جمله این مزیتها، استفاده از نمونه‌های ضخیم تا چند میلی‌متر و کاربرد سلولهایی از جنس شیشه، کوارتز و یاقوت است. نسبت بالای علامت به نوفه امکان استفاده از تارهای نوری را در این حوزه فراهم آورده است. در این پژوهش با استفاده از پرتو زیرقرمز نزدیک قطبیده خواص نوری پلیمر PET تا ضخامت ۶۰۰ μm بررسی و با توجه به پدیده نوارهای تلفیقی موقعیت نوارها محاسبه می‌شود. از آنجا که در این ناحیه نوری اولین و دومین بالاتن ارتعاشهای کششی CH، NH و OH و همچنین دومین و سومین بالاتن C=O مشاهده می‌شود، درباره اولین و دومین بالاتن ارتعاشهای کششی CH و همچنین دومین بالاتن C=O مطالعه می‌گردد. پرتوهای زیرقرمز نزدیک را نیز می‌توان قطبیده کرد و با استفاده از این خاصیت، نسبت دوفامی و ضریب جهتگیری مولکولی معین می‌شود. ضریب جهتگیری مولکولی تابعی است از عدد کوانتومی ارتعاشی و این ضریب با افزایش عدد کوانتومی ارتعاشی کاهش می‌یابد. با افزایش ضخامت، پدیده‌های ناشی از فرایند کشش به درجه کششی بالاتر منتقل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: تابشهای زیرقرمز نزدیک، ثابت ناهماهنگی، بالاتن، نور قطبیده، رزونانس فرمی

Key Words: near infrared radiation, nonharmonicity constant, overtone, polarized light, fermi resonance

مقدمه

ناحیه نوری زیرقرمز نزدیک را اولین بار در سال ۱۸۰۰ میلادی ویلیام هرشل، دانشمند منجم انگلیسی، بطور اتفاقی کشف کرد [۱]. ناحیه نوری امواج زیرقرمز نزدیک (NIR) محدوده طول موج ۱۰۰۰ تا ۲۵۰۰ nm را در برمی‌گیرد. به عبارت دیگر، محدوده عدد موجی 4000 تا $10,000$ cm^{-1} است. امروزه، پرتوهای زیرقرمز نزدیک به

عنوان مکمل امواج زیرقرمز میانه (MIR) کاربردهای متعددی از جمله شناسایی و ارزیابی کمی مواد پیدا کرده است [۲]. به علت میزان انرژی زیاد پرتوهای زیرقرمز نزدیک در این حوزه، مولکولها بر اثر جذب انرژی به ترازهای دوم و سوم ارتعاشی برانگیخته می‌شوند. بنابراین، در این ناحیه نوری تنها پیکهای ناشی از پدیده بالاتنها مشاهده می‌شوند [۲]. بالاتنهایی که در حوزه نوری IR پدید می‌آیند، از

$$E = h\nu(V + \frac{1}{\nu}) - X_a h\nu(V + \frac{1}{\nu})^2 \quad (1)$$

در این معادله X_a ثابت ناهماهنگی خوانده می‌شود که برای مولکولهای متفاوت متغیر است. این معادله کاملاً منطبق بر یافته‌های تجربی است. براساس این معادله، فواصل ترازهای ارتعاشی با افزایش عدد کوانتومی ارتعاشی به اندازه ضریب ثابت ناهماهنگی بطور پیوسته کاهش می‌یابد (شکل ۱). زیرا، ضریب ثابت ناهماهنگی از تراز پایه به بالا بطور دایم افزایش می‌یابد. با توجه به معادله ۱ می‌توان دقیقاً انرژی ترازهای ارتعاشی و ضرایب ثابت ناهماهنگی هر تراز ارتعاشی را محاسبه کرد. براساس محاسبات بدست آمده، ثابت ضریب ناهماهنگی برای اولین، دومین و سومین بالاتن به ترتیب ۲، ۶ و ۱۲ است.

ثابت ناهماهنگی X_a را می‌توان از تفاضل عددموجی پایه (ν_1) و اولین بالاتن (ν_2) طبق معادله ۲ محاسبه کرد:

$$X_a = \frac{2\nu_1 - \nu_2}{\nu_1} \quad (2)$$

ثابت ناهماهنگی برای مولکولهای مختلف متفاوت است و برای مولکولهای سبک (مانند هیدروژن) از مولکولهای سنگین (مانند ید) بزرگتر است. جدول ۱ میزان ثابت ناهماهنگی تعدادی از مولکولها را نشان می‌دهد [۸].

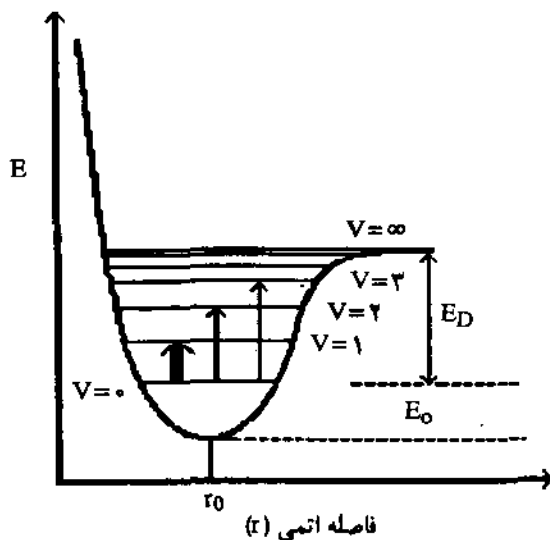
پدیده بالاتن براساس معادله ۲ نیز توجیه پذیر است و انتقالهای ارتعاشی از تراز پایه به ترازهای بالاتر مانند تراز ارتعاشی دوم و سوم مجاز شناخته می‌شوند [۹]. میزان احتمال انتقال از تراز پایه به دومین و سومین تراز ارتعاشی به ترتیب ۱/۰ و ۰/۰۱ کاهش می‌یابد. به همین دلیل شدت جذب پیکهای طیف اولین و دومین بالاتن به همین میزان کاهش می‌یابد. با توجه به این پدیده می‌توان نمونه‌های تا هزار برابر ضخیمتر را در حوزه نوری NIR مورد بررسی قرار داد و بدین طریق محدودیتهای حوزه زیرقرمز میانه را تا حدود زیادی برطرف کرد [۱۰].

ضخامتهایی را که می‌توان در ناحیه زیرقرمز نزدیک بررسی کرد در جدول ۲ آمده است.

در ناحیه نوری زیرقرمز نزدیک اولین و دومین ارتعاشهای

جدول ۱ - ثابت ناهماهنگی چند مولکول متفاوت.

مولکول	X_a
H ₂	۰/۰۵۳
HCl	۰/۰۱۸
Cl ₂	۰/۰۱۴
I ₂	۰/۰۰۴



شکل ۱ - میزان انرژی پتانسیل مولکولی در مقابل افزایش فاصله اتمی.

قانون دو برابر یا چهار برابر شدن هماهنگیها پیروی نمی‌کنند، بلکه همیشه کمترند. مثلاً ارتعاش کششی کربونیل در پلیمر PET حدود 1740 cm^{-1} ظاهر می‌شود و انتظار می‌رود که اولین بالاتن در 3480 cm^{-1} نمایان گردد، در حالی که این بالاتن در حوزه 3440 cm^{-1} پدیدار می‌شود. این کاهش از قانونمندی نوسانگر ناموزون پیروی می‌کند. با توجه به این قانونمندی می‌توان دقیقاً محل ظهور تمام بالاتنها را محاسبه کرد [۴].

نظریه پیدایش بالاتنها

انرژی پرتو زیرقرمز میانه با طول موجی برابر با $2.5 - 25 \mu\text{m}$ که در دستگاههای معمولی IR بکار گرفته می‌شود، برای تحریک ارتعاشهای کششی و خمشی مولکولها کفایت می‌کند. در این حوزه نوری نوارهای طیفی تراز پایه ناشی از ارتعاشهای کششی و خمشی برای شناسایی، تعیین ساختار مولکولی و اندازه‌گیری کمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. دستگاههای جدید طیف‌سنجی زیرقرمز IR حوزه زیرقرمز نزدیک (NIR) رانیز دربرمی‌گیرد. در حوزه زیرقرمز نزدیک پدیده‌های دیگری نیز اتفاق می‌افتد که با تعاریف و قوانین وضع شده در فیزیک کوانتومی انطباق ندارد. جذب تابش زیرقرمز به وسیله مولکولها طبق معادله شرودینگر کوانتومی است [۵]. براساس همین نظریه فرکانسها یا به عبارت دقیقتر، انرژیهای مشخصی از تابشهای زیرقرمز را مولکول جذب می‌کند. نتایجی که از قانون شرودینگر بدست می‌آید تا حدود زیادی با مشاهدات عملی تناقض دارد. برای رفع این تناقضها، انرژی ارتعاشی مولکولی پس از مطالعات فراوان به صورت معادله ۱ اصلاح شده است [۶،۷]:

جدول ۲- ارتباط ضخامت و حدود ظهور پیکهای مربوط [۱۱].

از تعاش	ضخامت	عدد موجی (cm ⁻¹)
ارتعاش ترازپایه	۵۰ μm - ۱ mm	۲۸۰۰-۴۰۰۰
ارتعاشهای ترکیبی	۰/۵ mm - ۲ cm	۴۰۰۰-۵۵۰۰
اولین بالاتن	۱ mm - ۱ cm	۵۵۰۰-۷۰۰۰
دومین بالاتن	۱ cm - ۲۰ cm	۷۰۰۰-۱۰۰۰۰
سومین و چهارمین بالاتن	> ۱۰ cm	۱۰۰۰۰-۱۷۰۰۰

یکی دیگر از مزیت‌های ناحیه نوری NIR، استفاده از سلولهای از جنس شیشه، کوارتز و یاقوت است و این در حالی است که پرتوهای زیرقرمز میانه در شیشه و کوارتز جذب می‌شود. بدین دلیل، در ناحیه نوری MIR از سلولهای هالیدی از قبیل NaCl، KBr و CsBr استفاده می‌شود. بکارگیری این گونه سلولها به دلیل حساسیتشان در مقابل رطوبت و نمونه‌های دارای آب، عملاً محدود است. با توجه به عدم حساسیت ناحیه نوری NIR به رطوبت و آب، برای تعیین دقیق میزان آب مولکولها و مواد می‌توان از طیف‌سنجی NIR بخوبی استفاده کرد [۱۹].

در کنار این مزیتها، کم بودن نوارهای طیفی و پدیده رزونانس فرمی در ناحیه نوری NIR باعث شده بود که مدت‌ها به ناحیه زیرقرمز نزدیک کمتر توجه شود. رزونانس فرمی موقعی اتفاق می‌افتد که سطح انرژی دو ارتعاش متفاوت نزدیک به هم باشد و این نزدیکی سبب می‌شود که نوارها بر اثر همپوشانی، کمی بهتر شوند و شدت جذب آنها کاهش پیدا کند [۲۰]. هرگاه، انرژی اولین بالاتن هم تراز با انرژی نوارهای ترکیبی باشد، این پدیده شدت بیشتری پیدا می‌کند. در این صورت، ارتعاشهای ترازپایه با پدیده رزونانس فرمی چنان تداخل می‌کنند که شکل نوارها بشدت تغییر می‌یابد. در این صورت، نوارهای طیفی بسیار پهن و شدت جذب آنها یکسان می‌شود [۲۱]. بدین جهت، ناحیه زیرقرمز نزدیک محدودیت‌هایی از نظر بررسی کیفی ایجاد می‌کند. ویژگیهای زیرقرمز نزدیک نسبت به میانه در جدول ۳ آمده است.

بر اساس محاسبات به عمل آمده، در محدوده نوری NIR میزان جذب با بیشتر شدن ضخامت بطور خطی افزایش پیدا می‌کند [۲۲]. برای تایید این مطلب در یک مجموعه آزمایش پلیمرشدن متیل متاکریلات توسط میلر و همکارانش مطالعه و بررسی شد. در این پژوهش، تغییرات میزان جذب نوار طیفی ۱/۶۵ μm (۱۶۰۶۰ cm⁻¹)

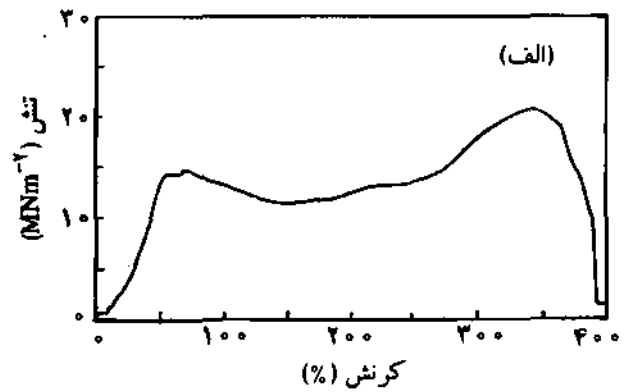
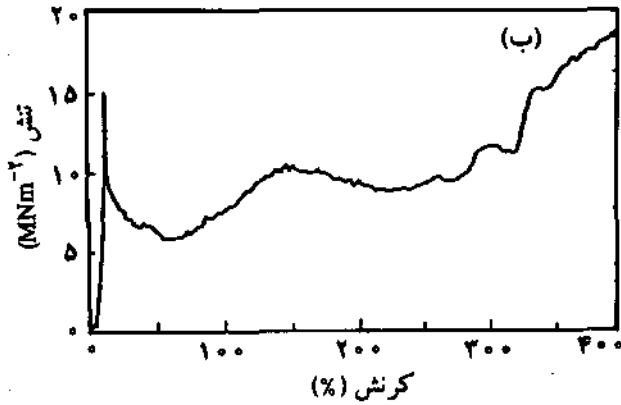
جدول ۳- مقایسه ویژگیهای ناحیه MIR و NIR.

وضعیت نوارها	ارتعاشهای ترازپایه	
	ناحیه MIR	ناحیه NIR
بررسی کیفی	خوب	بد
بررسی کمی	خوب	خیلی خوب
میزان جذب	زیاد	کم
ضخامت نمونه	کم و تا حداکثر ۱۰۰ μm	زیاد و تا چند میلیمتر
نوع سلول	KBr, NaCl	کوارتز، شیشه و یاقوت
نسبت علامت به نوفه	< ۱۰,۰۰۰	>> ۱۰,۰۰۰

کشی (CH) در حدود ۶۰۰۰ و ۹۰۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شوند. همچنین، اولین و دومین ارتعاشهای کشی OH، NH و سومین بالاتن (C=O) در همین منطقه پدیدار می‌گردند. به علت اثر ضریب ثابت ناماهمبندی در موقعیت پیکهای طیفی، نوارهای OH و NH در ناحیه NIR کاملاً بطور جداگانه ظاهر می‌شوند [۱۲]. به همین علت تشخیص الکلها و آمینها از یکدیگر و همچنین الکلها نوع اول، دوم و سوم بخوبی امکان‌پذیر است، در حالی که در ناحیه MIR تشخیص نوارهای طیفی OH و NH و انواع الکلها به آسانی ممکن نیست.

یکی دیگر از مزیت‌های NIR، نسبت بالای علامت به نوفه (noise) است (S/N >> ۱۰,۰۰۰). این پدیده باعث بکارگیری تارهای نوری در طیف‌سنجی شده است [۱۳]. کاربرد تارهای نوری، افقی تازه به جهان تجزیه دستگاهی گشوده است. زیرا، استفاده از تارهای نوری امکان کنترل کیفی و تعیین مکانیسم واکنشهای شیمیایی را بدون حضور فیزیکی در محل آزمایش امکان‌پذیر ساخته است. نصب تارهای نوری در داخل راکتور برای کنترل کیفی واکنشهای خطرناک شیمیایی، خسارت‌های جانبی را کاهش داده و زمان تجزیه شیمیایی را بسیار کوتاه کرده است [۱۴]. نسبت بالای علامت به نوفه در این ناحیه به علت کاربرد منابع نوری قوی مانند لامپ تنگستن و لامپهای هالوژن‌دار و همچنین آشکارسازهای حساس و کم‌اغتشاش مانند PbS و InSb و دیگر آشکارسازهای نیمه‌رساناست [۱۵].

یک پدیده کاملاً استثنایی که در حوزه NIR به چشم می‌خورد، پیدایش بالاتن مواد مقارنی است که در حوزه MIR فعال نیستند [۱۶]. روشن است که در ناحیه زیر قرمز تنها پیوندهایی فعالند که گشتاور قطبی دارند و چنانچه گشتاور دوقطبی مولکولی تغییر نکند، پرتوهای زیر قرمز جذب نخواهد شد. اما این گونه مواد در طیف‌سنجی رامان فعالند. موادی که فعالیت رامان نشان می‌دهند (مولکولهای مقارن مانند CH_۴، N_۲ و H_۲) در ناحیه NIR فعالند و اولین و سومین بالاتنهای آنها مشاهده می‌شود، در حالی که دومین بالاتن این گونه مواد ظاهر نمی‌شود [۱۷]. پیدایش یا عدم ظهور پیکهای طیفی مولکولهای مقارن در حوزه NIR به ترتیب به دلیل تغییر مرکز تقارن (وارونگی از مرکز) و عدم تغییر مرکز تقارن (یکسانی) است [۱۸].



شکل ۲ - منحنیهای تشنش-کرنش فیلم PET بی شکل در جهت طولی برای ضخامت فیلم: (الف) $350 \mu\text{m}$ و (ب) $30 \mu\text{m}$.

شده است.

برای قطباندن نور، طیف سنج زیرقرمز (MIR) و قطبند ۵ KRS که ترکیبی از TII با نسبت ۵۶ درصد و TIBr با نسبت ۴۴ درصد است، بکار گرفته شده است. کشش فیلمهای پلیمری با دستگاه کششی شرکت سوپراشیت از شهر کلن آلمان غربی انجام یافته است. گرم کردن محوطه نمونه، با هوای گرم صورت گرفته و با کمک دماسنج، دمای پلیمر کنترل شده است. درباره روش آماده سازی فیلم و نحوه اندازه گیری خواص در دو مقاله گذشته اشاره شده است [۲۴،۲۵].

نتایج و بحث

خواص مکانیکی

منحنی تشنش-کرنش شکل ۲ الف میزان مقاومت و استحکام کششی فیلم بی شکل و ضخیم PET را در دمای 80°C نشان می دهد. از آن جا که در دو مقاله گذشته [۲۴،۲۵] بطور مفصل روی خواص و تغییراتی که در پلیمر بر اثر اعمال کشش بوجود می آید بحث شده است، بنابراین تنها به ذکر یک تفاوت با دیگر منحنیهای تشنش-کرنش اشاره می شود. این تفاوت به علت ضخامت نمونه ایجاد می شود. همان طور که از شکل ۲ الف بخوبی مشهود است، شروع نقطه تسلیم در حدود ۶۰ درصد افزایش طول است. در حالی که، در نمونه های کم ضخامت شروع نقطه تسلیم در حدود ۲ تا ۵ درصد افزایش طول است. با افزایش ضخامت، نقطه تسلیم به افزایش طول بالاتری انتقال می یابد [۲۶]، بدین معنا که در فرایند و مکانیسم افزایش طول در نمونه های ضخیم، ضخامت نمونه نقش اساسی ایفا می کند. در شکل ۲ ب نمودار تشنش-کرنش نمونه کم ضخامت برای مقایسه آورده می شود.

در مقابل افزایش غلظت مونومر بین ۱/۰ تا ۲/۵ درصد بصورت کاملا خطی مشاهده شد [۲۳]. با توجه به میزان کم شدت جذب، برای محاسبه دقیق کمی از نوارهای این ناحیه می توان استفاده کرد.

در دو مقاله گذشته اشاره شد [۲۴،۲۵] که پرتوهای زیرقرمز قطبیده یکی از عوامل مهم تشخیص و تعیین ساختار مولکولی پلیمرهاست و با استفاده از این پرتوها و خاصیت دو فامی پلیمرها، می توان ضریب جهت گیری مولکولی فیلمهای پلیمری را محاسبه کرد. این قانونمندیها در ناحیه NIR نیز بخوبی صادق است. در این پژوهش، با استفاده از پرتوهای زیرقرمز نزدیک قطبیده به بررسی خواص نوری پلیمر PET در جهت کشش طولی و عرضی به طور خلاصه اشاره می شود. با استفاده از نسبت دو فامی (R) که از نسبت شدت جذب نور قطبیده در حالت موازی $E_{||}$ به میزان جذب نور قطبیده در موقعیت عمودی E_{\perp} بدست می آید، ضریب جهت گیری مولکولی (f) در فرایند کشش طولی و عرضی بررسی می شود.

تجربی

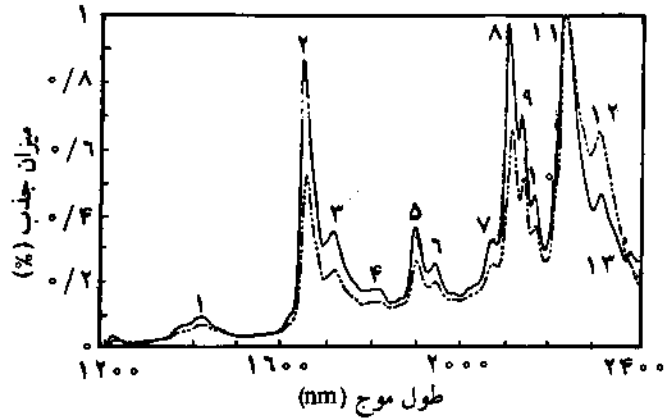
مواد

آزمایشها در مرحله کشش طولی (MD) و عرضی (TD) روی فیلم PET، که از صنایع تولیدی فیلم ICI تهیه شده، انجام گرفته است. این نمونه ها در ابتدا بی شکل و ضخامت فیلمها در این مرحله $600 - 200 \mu\text{m}$ بوده است.

دستگاهها

برای اندازه گیری خواص نوری و تعیین نسبت دو فامی از دستگاه طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بروکر مدل IFS ۱۲۰ HR استفاده

می‌شود، شروع جهتگیری هر سه نوار طیفی از نقطه صفر یعنی بی‌شکلی کامل آغاز می‌شود. میزان و روند جهتگیری مولکولی گواه این مطلب است که میزان این جهتگیری در نمونه‌های ضخیم و در ناحیه NIR کمتر است و از مکانیسم دیگری پیروی می‌کند. در مقایسه با نمونه‌های کم ضخامت [۲۴] این نتیجه بدست می‌آید که با افزایش ضخامت، نقطه شروع جهتگیری مولکولی به افزایش درصد طول بالاتری انتقال می‌یابد. همچنین، ضریب جهتگیری مولکولی هر سه نوار در مقایسه با نمونه‌های کم ضخامت [۲۴] بطور محسوسی کاهش یافته است. با محاسبه دقیق می‌توان دریافت که این میزان با انتقال از تراز پایه به بالاترها هر بار نصف می‌شود. همچنین، میزان جهتگیری مولکولی دومین بالاتن گروه کربونیل ($\nu(\text{C}=\text{O})$) به اندازه نصف جهتگیری مولکولی اولین بالاتن ($\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$) کاهش یافته است. در حالی که میزان جهتگیری گروه کربونیل و نوارهای بلوری در ناحیه نوری MIR برابر بود [۲۵]. بنابراین، براساس این روند می‌توان نتیجه گرفت که میزان جهتگیری مولکولی در هر بالاتن در مقایسه با تراز ارتعاشی پایه به اندازه عکس عدد کوانتومی ارتعاشی کاهش می‌یابد [۲۶]. با توجه به این پدیده و در نظر گرفتن ضخامت نمونه، باید در مناطق بی‌شکل عملاً هیچ‌گونه جهتگیری مولکولی مشاهده نشود. روند جهتگیری نوار 4403 cm^{-1} که نوار ناحیه بی‌شکل است، دقیقاً بیان‌کننده همین مطلب است و فرایند کشش اثر مطلوبی بر میزان جهتگیری این ناحیه



شکل ۳- طیف فیلم PET با ضخامت $250 \mu\text{m}$ در ناحیه NIR در موقعیت عمودی و موازی قطبیده.

خواص نوری

در شکل ۳ طیف فیلم PET در ناحیه نوری NIR در دو موقعیت موازی و عمودی قطبیده و در جدول ۴ ارتعاشهای متعلق به آن نشان داده شده است. این تفاوت از آنجائیکه می‌شود که میزان شدت جذب در طیف‌سنجی زیرقرمز با مجذور حاصلضرب بردار الکتریکی نور (E) و ممان دو قطبی مولکول (M) و زاویه بین آنها (α) برابر است:

$$A = (EM)^2 \cos^2 \alpha \quad (3)$$

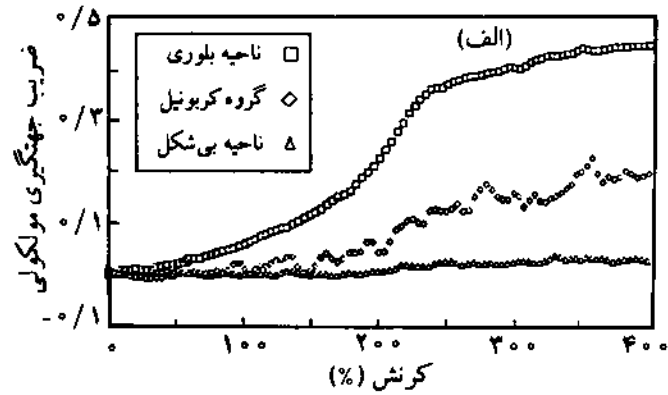
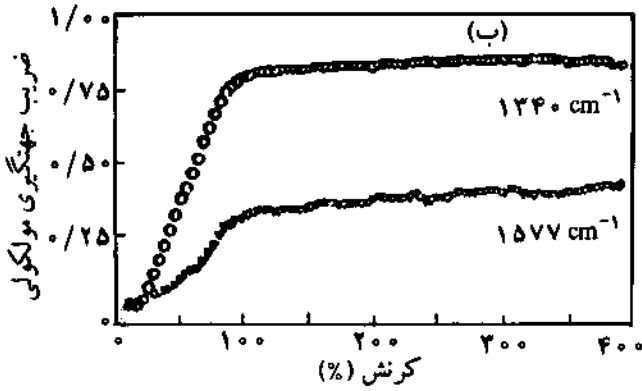
از آنجا که بردار الکتریکی نور یعنی موقعیت قطبیده تغییر می‌کند، لذا دو شدت جذب متفاوت مشاهده می‌شود. همان طور که اشاره شد، از تفاوت جذب پیکهای طیفی می‌توان نسبت دو فامی هر پیک را بطور مستقل محاسبه و ضریب جهتگیری مولکولی را تعیین کرد. در این پژوهش، پیکهای 6017 و 4403 cm^{-1} که به ترتیب نوار بلوری و بی‌شکل محسوب می‌شوند و پیک 5123 cm^{-1} مربوط به دومین بالاتن ارتعاش کششی گروه کربونیل ($\nu(\text{C}=\text{O})$) ارزیابی می‌شود. پیکهای 6017 و 4403 cm^{-1} هر دو دارای گشتاور انتقالی همسو با محور اصلی پلیمرند، بنابراین، برای تعیین ضریب جهتگیری مولکولی این دو نوار از معادله $f = (R-1)/(R+2)$ و برای تعیین ضریب جهتگیری مولکولی دومین بالاتن ارتعاش کششی گروه کربونیل ($\nu(\text{C}=\text{O})$)، به دلیل عمود بودن گشتاور انتقالی این ارتعاش با محور اصلی پلیمر، از معادله $f = -2(R-1)/(R+2)$ استفاده می‌شود [۲۴، ۲۵].

روند جهتگیری مولکولی

در شکل ۴ الف روند جهتگیری مولکولی نوارهای بلوری، بی‌شکل و گروه کربونیل به نمایش گذاشته شده است. همان طور که مشاهده

جدول ۴- موقعیت ارتعاشهای فیلم PET در حوزه NIR [۲۷، ۲۸].

ارتعاش	عدد موجی (cm^{-1})	شماره نوار
$\nu(\text{OH})$	7042	۱
$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$	6017	۲
$\nu(\text{CH})_{\text{al}}$	5814	۳
$\delta(\text{CH})$ (کج، ترانس)	5519	۴
$\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$	5241	۵
$\nu(\text{C}=\text{O})$	5123	۶
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	4798	۷
$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}(\text{A}, \text{B}, \text{u}) + \nu(\text{CC})_{\text{ar}}$	4690	۸
	4634	۹
	4576	۱۰
$\nu(\text{CH})_{\text{al}} + \delta(\text{CH})$	4427	۱۱
$\delta(\text{CH})_{\text{al}} + \nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) + \nu(\text{CH})_{\text{ar}}$	4288	۱۲
	4181	۱۳



شکل ۴- نمودار ضرب جهتگیری مولکولی فیلم PET بی شکل در جهت طولی: (الف) ضخیم در 80°C و (ب) کم ضخامت در 78°C .

اثر فرایند کشش اتفاق می افتد (نقطه تسلیم، شروع جهتگیری مولکولی و نقطه بی شکلی ظاهری) و از طریق مبانی دو فازی می توان در ناحیه نوری MIR آنها را معین و حساب کرد، در فیلمهای ضخیم نیز با یک تاخیر زمانی اتفاق می افتد و در ناحیه نوری NIR دقیقاً قابل بررسی و حساب است.

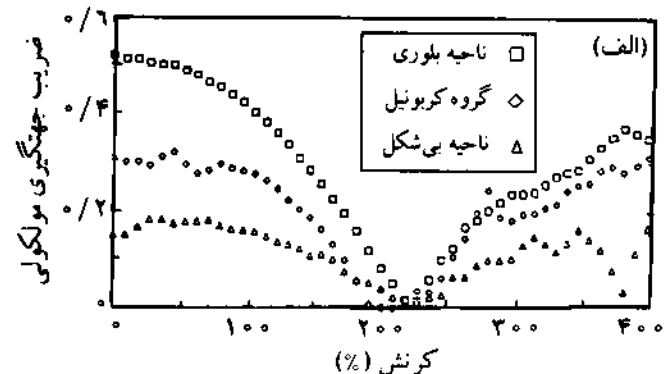
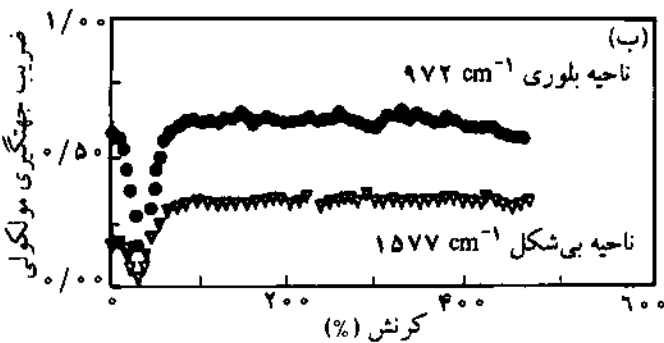
تغییرات نظم فضایی

در دو مقاله گذشته [۲۴، ۲۵] به این مطلب بطور مفصل اشاره شد که در پلیمر PET مجموعه ای از نوارهای طیفی وجود دارد که شدت جذب آنها تابعی از میزان فراورش مکانیکی و گرمایی است و افزایش شدت جذب یک نوار در صورت کاهش میزان جذب نوار دیگری اتفاق می افتد. همچنین، در ناحیه نوری MIR روند و میزان تغییرات صورتبندی (ترانس-کج) پلیمر PET طی فرایند گرمادهی و کشش با استفاده از مبانی دو فازی و فرمول جذب ساختاری A_s محاسبه و بررسی می شود. در ناحیه نوری NIR نیز می توان پدیده فوق را با همین روش مطالعه کرد. برای تعیین میزان و روند تغییرات ترانس-کج، دو نوار

ندارد و این مناطق همچنان بی شکل باقی می مانند (شکل ۴ الف). در شکل ۴ ب روند جهتگیری مولکولی پلیمر بی شکل کم ضخامت PET در جهت طولی از مرجع ۲۴ برای مقایسه آورده شده است.

جهتگیری در جهت عرضی

شکل ۵ الف نمودار ضرب جهتگیری مولکولی خطوط طیفی یادشده را در جهت عرضی نشان می دهد. این روند با نتایجی که از آزمایشهای فیلمهای کم ضخامت [۲۵] بدست آمد، با یک تفاوت، کاملاً مطابقت دارد. همان طور که از این نمودارها پیداست، در این جا نیز ضرب جهتگیری مولکولی بر اثر فرایند کشش در جهت عرضی کاهش می یابد و در حدود ۲۰۰ درصد افزایش طول به نقطه بی شکلی ظاهری می رسد. این در حالی است که در نمونه های کم ضخامت نقطه بی شکلی ظاهری در حدود ۳۰ درصد افزایش طول بدست می آید (شکل ۵ ب). با زیاد شدن میزان کشش، ضرب جهتگیری مولکولی دوباره افزایش می یابد، ولی میزان جهتگیری اولیه در جهت طولی بدست نمی آید. از این آزمایشها نتیجه می شود، تمام تغییراتی که در فیلمهای کم ضخامت بر

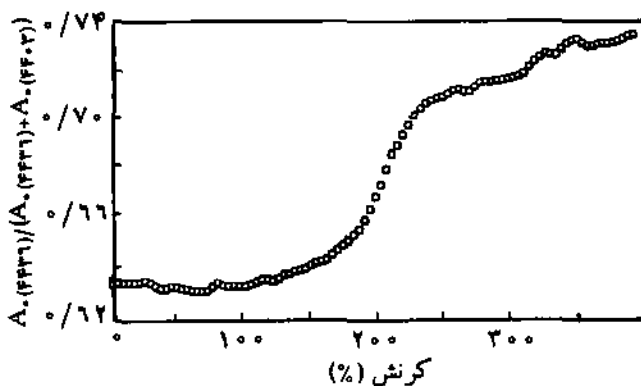


شکل ۵- نمودار ضرب جهتگیری مولکولی فیلم PET در جهت عرضی نمونه برای ضخامت فیلم: (الف) $350\ \mu\text{m}$ و (ب) $30\ \mu\text{m}$.

کوانتومی ارتعاشی است و با افزایش این عدد بطور معکوس کاهش می‌یابد. تغییرات نظم فضایی ترانس-کج نیز در این محدوده نوری قابل بررسی و محاسبه است و میزان و روند آن مطابقت با ناحیه نوری زیرقرمز میانه دارد. منحنیهای تنش- کرنش نمونه‌های ضخیم همانند نمونه‌های کم ضخامت است، ولی با افزایش ضخامت نقطه شروع تغییرات ساختاری، که بر اثر فرایند کشش بوجود می‌آیند، بطور پیوسته به افزایش طول نسبی بیشتری انتقال پیدا می‌کند.

مراجع

- 1 Herschel W.; *Philos. Trans. MDCCC*; **284**, 1800.
- 2 Ciurzak E. W.; *Chemtech*; **1992**, 234, 1992.
- 3 Whetsel K. B.; *Appl. Spectr. Rev.*; **2**, 1, 1.67, 1968.
- 4 Wheeler O. H.; *Chem. Rev.*; **59**, 4, 629, 1959.
- 5 Günzler H. and Böck H.; *IR-Spektroskopie*; Verlag Chemie, Weinheim; 1975.
- 6 Goddu R. F.; *Adv. Anal. Chem. Instr.*; **1**, 347-427, 1960.
- 7 Kaye W.; *Spectrochimica Acta*; **6**, 257, 1954.
- 8 Weidlein J. and Müller U.; *Schwingungsspektroskopie*; Georg Thieme Verlag, 1982.
- 9 Wilson E. B., Decius J. C. and Cross P. C.; *The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; Mc Graw Hill, New York, 1975.
- 10 Siesler H. W. and Paul Ch.; *Nachr. Chem. Tech. Lab.*; **37**, 1989.
- 11 Kradjel C.; *Fressnius J. Anal. Chem.*; **339**, 66, 1991.
- 12 Siesler H. W., The Break Through of Near-Infrared Spectroscopy in the Chemical Industry: Reasons, Chances and Prospects; *Proceedings of 3rd International Conference of Near Infrared Spectroscopy*; Brussel, Belgium; June 25-9, 1990.
- 13 Zettler M.; *On Line Optical Spectroscopy Teams up with Fiber Optics*; Guided Wave (Reprinted from I & CS Magazine), April 1987.
- 14 Liecmeier W.; *Angew. UV Spektroskopie*; **12**, 1984.
- 15 *Spectrochimica Acta*; **7**, 181, 1954.
- 16 Weyer L. G.; *Appl. Spec. Rev.*; **21**, 1&2, 1...43, 1985.
- 17 Molt K.; *GIT Fachz. Lab.*; **36**, 2, 107, 1992.
- 18 Atkins P. W.; *Physical Chemistry*; Oxford University, 1979.



شکل ۶ - روند تغییرات ترانس-کج در ناحیه نوری NIR.

۴۴۳۷ و 4402 cm^{-1} در نظر گرفته می‌شود. در شکل ۶ میزان و روند این تغییرات به نمایش گذاشته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بر اثر فرایند کشش میزان صورتبندی ترانس نیز مانند نمونه‌های کم ضخامت افزایش می‌یابد، ولی این تغییرات در افزایش طول بیشتری شروع می‌شود و آغاز این تغییرات و روند آن با نقطه شروع جهتگیری مولکولی در شکل ۴ الف مطابقت کامل دارد. در این مجموعه آزمایشها میزان ضخامت نمونه بطور پیوسته افزایش می‌یابد و بررسیهای انجام شده نشان می‌دهد که نقطه شروع کلیه تغییرات به افزایش طول بیشتری انتقال پیدا می‌کند.

نتیجه‌گیری

استفاده از ناحیه نوری زیرقرمز نزدیک افق جدیدی را برای شیمی تجزیه و طیف‌سنجی گشوده است. استفاده از این ناحیه نوری محدودیتهای تجزیه‌ای طیف‌سنجی زیرقرمز میانه را در شناسایی مواد شیمیایی و پلیمری از بین برده است. امروزه، دامنه استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز نزدیک به علت وجود نارساییها در ساختار و مکانیسم دستگاههای طیف‌سنجی زیرقرمز میانه و همچنین امکان استفاده محدود از نمونه‌ها، وسیع‌تر شده است. در این ناحیه نوری، اولین و دومین بالاتنهای ارتعاشهای گروههای عاملی مشاهده می‌شود. با استفاده از تفاضل اولین و دومین بالاتن می‌توان ضریب ناهماهنگی مولکولی را حساب کرد. از آنجا که میزان جذب تنها نسبت به ارتعاش تراز پایه بسیار ضعیف است، می‌توان از نمونه‌های بسیار ضخیم استفاده کرد. در این پژوهش، نمونه‌های ضخیم تا $350 \mu\text{m}$ آزمایش و بررسی شد. با توجه به پدیده نوارهای تلفیقی و بالاتنها، موقعیت نوارها بدست آمد. با استفاده از نسبت دوقامی پلیمر، روند و میزان ضریب جهتگیری مولکولی در این ناحیه معین و این تغییرات با ناحیه میانه مقایسه شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که ضریب جهتگیری مولکولی تابعی از عدد

- 1956.
- ۲۴ - زاهدی مصطفی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال نهم، شماره ۳۴، صفحه ۲۲۹، زمستان ۱۳۷۵.
- ۲۵ - زاهدی مصطفی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دهم، شماره اول، صفحه ۱۳، بهار ۱۳۷۶.
- 26 Zahedi M.; *Schwingungsspektroskopische und Thermoanalytische Untersuchungen von Poly(ethylen terphthalat)*; J. E. Verlag, Leverkusen, FRG, 1992.
- 27 Miller Ch. E. and Eichinger B.E.; *Appl. Spectr.*; **44**, 3, 496, 1990.
- 28 Krimm S.; *Fortschr. Hochpol.*; **2**, 51-172, 1960.
- 19 Autorenkollektiv; *The Measurement of Low Levels of Water in Solvents part I Guided*; **A1**, 387, 1988.
- 20 Woodward L. A.; *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*; Clarendon, Oxford, 1972.
- 21 Hummel D. O.; *Applied Infrared Spectroscopy: Polymer Spectroscopy, Monographs in Modern Chemistry*; **6**, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- 22 Siesler H. W.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **52**, 123, 1991.
- 23 Miller R. G. J. and Willis H. A.; *J. Appl. Chem.*; **6**, 385,