

# کاربرد طیف بینی رامان در شیمی پلیمر

## Application of Raman Spectroscopy in Polymer Chemistry

امان ... امین زاده

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

### چکیده

علی رغم کاربرد وسیع و در برخی موارد بی نظیری که طیف بینی رامان در زمینه شناسایی و تعیین ساختار پلیمرها دارد، متأسفانه در کشور ما این روش هنوز جایگاه خود را پیدا نکرده است. در این مقاله، گوشه‌ای از کاربردهای روش یاد شده در زمینه های مختلف تعیین ساختار و شناسایی پلیمرها، از جمله تعیین درصد کوپلیمر، تعیین درصد مونومر باقیمانده، تشخیص ایزومری و غیره، چه در آزمایشگاه و چه در صنعت مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین با ارائه مثالهایی از کاربرد طیف بینی رامان در شیمی پلیمر نشان داده می‌شود که در مواردی این روش در تشخیص پلیمرهای ویژه منحصر به فرد است.

واژه‌های کلیدی: طیف بینی رامان، پلیمر، پلی بوتادیان، پلی استیرون، ساختار مولکولی

**Key Words: Raman spectroscopy, polymer, polybutadiene, polystyrene, molecular structure**

### مقدمه

انتهایی مختلفی وجود دارد که نوع آنها به نحوه پلیمر شدن وابسته است و در نهایت ساختار این مولکول به صورت  $A-(CH_2-CH)-B$  است. از  $CH_2$

سوی دیگر، پلیمرهای خطی کاملاً به صورت خطی نیستند و ممکن است تحت شرایط پلیمر شدن شاخه‌دار شوند.

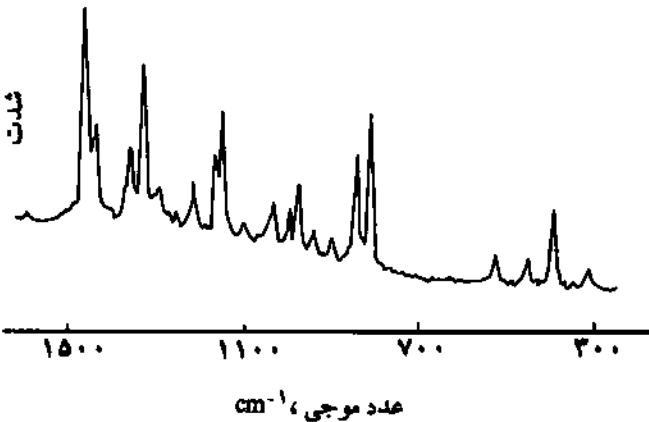
ساختار هندسی (فضایی) پلیمر خود نیز یکی دیگر از ویژگیهای مولکولهای پلیمر است. یک مولکول پلیمر خطی در محلول رقیق به صورت زنجیر مستقیم نیست، بلکه حالت مارپیچ نامنظم به خود می‌گیرد. در حالت جامد بی شکل نیز مولکول پلیمر تقریباً حالتی شبیه همان مارپیچ نامنظم دارد، ولی در حالت بلورین شکل مولکول تغییر می‌کند. ویژگیهای ساختاری بالا همگی در تعیین خواص فیزیکی پلیمر نقش عمده‌ای دارند و در اصل این ساختار درشت مولکول است که تا میزان زیادی خواص پلیمر را تعیین می‌کند. به عنوان مثال، خواصی نظیر انحلال پذیری، انعطاف پذیری، قابلیت کشش و خواص مکانیکی پلیمر

هر پلیمر از درشت مولکولهایی تشکیل می‌شود که خود از تکرار واحدهای کوچکی به وجود می‌آیند. در این گزارش موضوع مورد بحث، تعیین ساختار و شناسایی این گونه درشت مولکولها با استفاده از روش طیف بینی رامان است.

ساختار مولکولهای پلیمری به گونه‌ای است که ارائه یک مدل ساختاری برای آن تنها با در نظر گرفتن برخی تقریبات امکان پذیر است. در این ساختار، واحدهای تشکیل دهنده پلیمر ممکن است همه به طور یکسان و یکنواخت قرار نگرفته باشند. به عنوان مثال، در ترکیبی مانند بنزن (مایع) یا اتان (گاز) همه مولکولها یکسان و مشابه‌اند، ولی در یک پلیمر مانند پلی پروپیلن درشت مولکول مورد نظر به طور کامل از تکرار واحدهای  $-CH_2-CH-$  به وجود نیامده است و در ساختار آن گروههای  $CH_3$

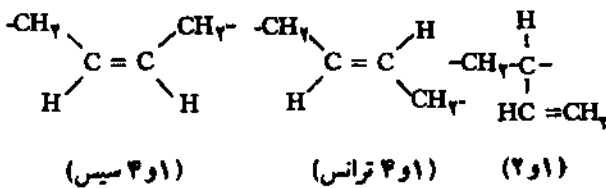
کاربردهای طیف بینی رامان

ساده ترین کاربرد این روش در شناخت توده پلیمر بدون نیاز به نمونه برداری اختصاصی است. در این مورد هر نوع توده پلیمر را به همان شکل اولیه می توان زیر تابش نور لیزر قرار داد و سپس از راه مقایسه طیف حاصل با طیفهای مرجع به گونه ای که متداول است نمونه را ارزیابی کرد. شکل ۱ نمونه ای از طیف رامان را نشان می دهد. این طیف مربوط به پلی پروپیلن است و به طور مستقیم از طرف پلاستیکی ساخته شده از این پلیمر به دست آمده است. در شکل ۲ طیف PVC و پلی استیرن نشان داده شده است [۵]. وجود نوارهای قوی و روشن، مقایسه این طیفها با طیفهای مرجع و تشخیص توده پلیمر را بسیار آسان می کند. دوباره یادآوری می شود که برای تهیه این طیفها نیازی به نمونه برداری نیست و می توان به طور مستقیم توده پلیمر را آزمایش و شناسایی کرد.



شکل ۱- طیف رامان پلی پروپیلن در ناحیه  $300-1500\text{ cm}^{-1}$

یکی از مزایای طیف بینی رامان این است که گروههای ناقطبی مانند C-C، S-S، C=C و N-N که در طیف IR بسیار ضعیف ظاهر می شوند در طیف رامان نوار قوی دارند [۳] و این موضوع شناسایی دقیق و سریع این گروهها را ممکن می کند. شکل ۳ طیف رامان پلی بوتادی ان را در محدوده  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد. پلی بوتادی ان با تشکیل کویلیم برای افزایش قدرت تراکم پذیری پلی استیرن مورد استفاده قرار می گیرد. پلی بوتادی ان به سه صورت زیر وجود دارد:



همگی به ساختار پلیمر بستگی دارند. بحث در مورد ساختار فضایی پلیمرها موضوع بسیار گسترده ای است که نیاز به اطلاعات جامع و کامل از نظریه گروه و تقارن پلیمرها دارد و در قالب این مقاله کوتاه نمی گنجد. در اینجا صرفاً چند کاربرد ویژه روش طیف بینی رامان در شناسایی و تعیین برخی خواص ساختاری مولکولهای پلیمر مورد بررسی قرار می گیرد.

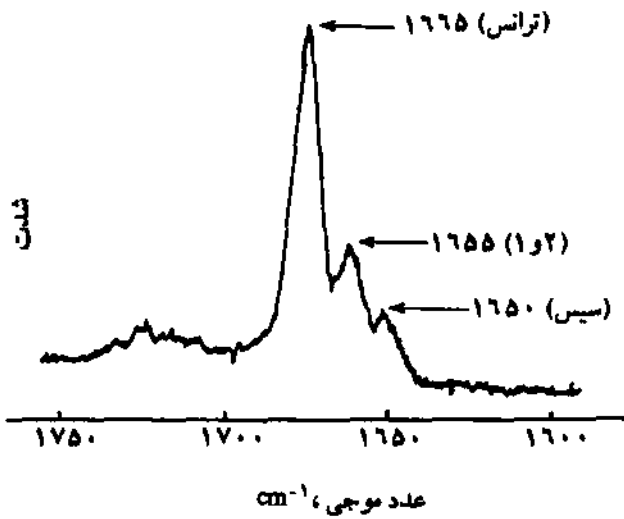
بحث

روش طیف بینی رامان

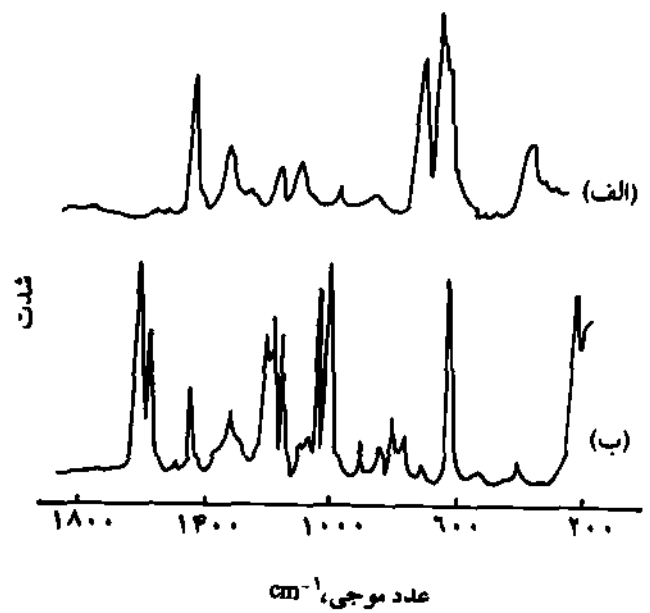
در این گزارش مجالی برای تشریح روش رامان چه از دید نظری و چه از دید تجربی نیست و در این مورد کتب و مراجع متعددی وجود دارد [۳-۱]. قدر مسلم این است که از حدود سال ۱۹۶۴ این روش به منبع نور فوق العاده لیزر دست یافت و سیستمهای رامان با عنوان "طیف بینی رامان لیزری" (Laser Raman Spectroscopy) کاربردهای زیادی پیدا کرد. استفاده از طیف بینی رامان در بررسی پلیمرها موضوع جدیدی نیست و به نظر می رسد که همزمان با طیف بینی زیر قرمز (IR) تکلیک رامان نیز مورد استفاده قرار گرفته است. عده ای بر این باورند که روشهای رامان و زیر قرمز مکمل یکدیگرند و به طور اتفاقی در مسائل مربوط به طیف نگاری ارتعاشی (vibrational spectrography) این موضوع تا اندازه ای واقعیت پیدا می کند، ولی شکی نیست که این دو روش کاملاً متفاوتند و در برخی موارد کاربرد آنها تفاوتهایی را ایجاد می کند. در اینجا مناسب به نظر می رسد که قبل از بررسی موارد کاربرد طیف بینی رامان، به طور خلاصه این دو روش با هم مقایسه شوند:

مورد مقایسه	رامان	زیر قرمز
اساس طیف بینی	پراکندگی نور	جذب نور
نظرف نمونه	شیشه ای	نسکی
سیستم نوری	شیشه	NaCl, CsI, KBr
پیچیدگی دستگاه	متوسط	زیاد
قیمت دستگاه	گران	ارزان
تهیه نمونه برای تجزیه	(محدود ۲۰۰،۰۰۰ دلار)	(محدود ۳۰،۰۰۰ دلار)
محدودیت نمونه	آسان و بدون آماده سازی قبلی	مشکل و با آماده سازی قبلی
دامنه پوشش	هیچ محدودیتی ندارد	مطلوهای آبی، هرات و بلورها
	$0-5000\text{ cm}^{-1}$ (نرمال)	$250-5000\text{ cm}^{-1}$ (نرمال)

با یک بررسی کوتاه، می توان دریافت که به استثنای قیمت دستگاه، طیف بینی رامان به مراتب کاربرد بیشتری نسبت به روش زیر قرمز دارد.



شکل ۳- طیف رامان پلی بوتادیان در کوپلیمر پلی استیرن - پلی بوتادیان در ناحیه  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$



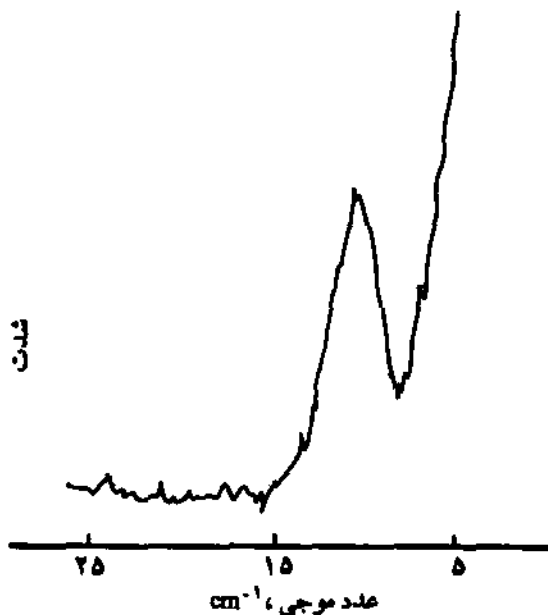
شکل ۲- طیف رامان PVC (الف) و پلی استیرن در ناحیه  $200-1800\text{ cm}^{-1}$

شکل ۳- طیف رامان پلی بوتادیان در کوپلیمر پلی استیرن - پلی بوتادیان در ناحیه  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$  به روشنی می توان مشاهده کرد. در این طیفها که به ترتیب نشان دهنده پلی اتیلن به صورت HDPE (الف)، چگالی پایین LDPE (ب) و مذاب (ج) می باشند، طیف LDPE نوارهایی را در  $1070\text{ cm}^{-1}$ ،  $1405\text{ cm}^{-1}$  و  $1440\text{ cm}^{-1}$  در بر دارد که در طیف HDPE مشاهده نمی شود، ولی این نوارها در طیف مذاب وجود دارد. این موضوع نشان می دهد که احتمالاً این نوارها مربوط به گروه  $\text{CH}_2$ - در طول زنجیر باهم آرایشی کج (gauche) است. از این رو می توان چنین طیفهایی را در مطالعه زنجیرهای پلیمری به کار برد.

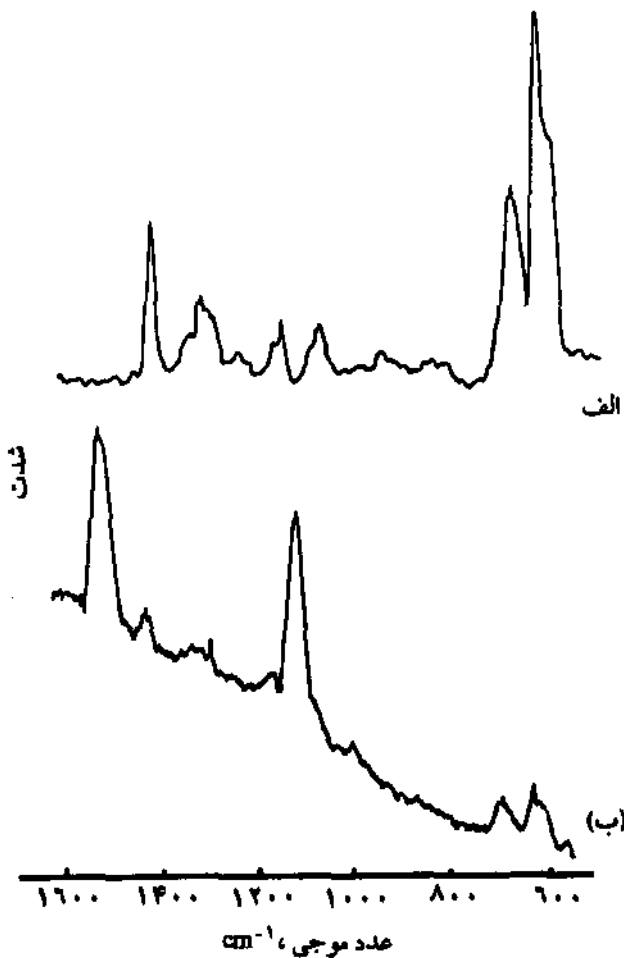
قدرت تراکم پذیری پلی استیرن بستگی به نسبت درصد این سه نوع ایزومر دارد. در شکل ۲ وجود سه ایزومر در کوپلیمر به روشنی مشخص شده است. بدیهی است که با در دست داشتن یک منحنی درجه بندی یا از راه مقایسه می توان به طور کمی درصد این ایزومرها را در کوپلیمر مشخص کرد. این مثال قدرت طیف بینی رامان را به عنوان یک روش بی نظیر تجزیه در آزمایشگاههای کنترل کیفیت محصولات پلیمری نشان می دهد. این کاربرد و این مثال منحصر به فرداست، زیرا در سایر روشهای طیف بینی و تجزیه برای تشخیص پلی بوتادیان باید پلی استیرن را از محیط خارج کرد که در مورد کوپلیمر ناممکن است.

در روش رامان، همان گونه که اشاره شد، به راحتی می توان ناحیه فرکانسهای  $5-250\text{ cm}^{-1}$  را مورد شناسایی و تجزیه و تحلیل قرار داد [۲]. نوارهای موجود در این ناحیه، که در طیف IR استاندارد مشاهده نمی شوند مشخصه پلیمرهاست. این نوارها با عنوان LAM (Longitudinal Acoustic Modes) برای تشخیص انواع مختلف یک پلیمر اهمیت دارند و حتی برخی از آنها به عنوان "اثر انگشت" (finger print) شناخته می شوند. شکل ۴ طیف رامان پلی اتیلن را در ناحیه  $5-250\text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد. نوار موجود در  $12\text{ cm}^{-1}$  مشخصه پلی اتیلن با چگالی بالا، HDPE، است.

در شکل ۵ طیف رامان پلی اتیلن در سه حالت چگالی بالا، چگالی پایین و مذاب در محدوده  $1600-1000\text{ cm}^{-1}$  مقایسه شده است. تغییرات ساختاری پلیمر را در این سه طیف، به ویژه در ناحیه

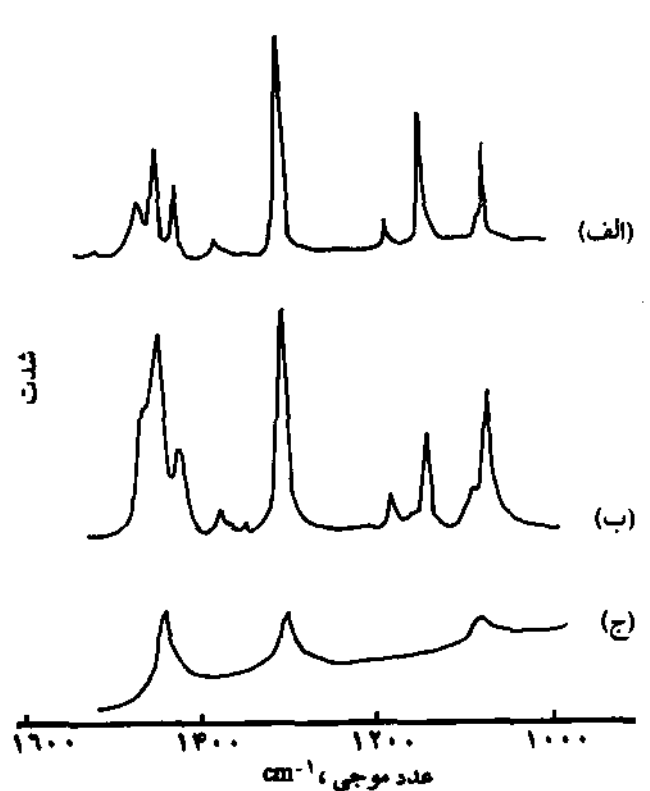


شکل ۴- طیف رامان پلی اتیلن در ناحیه  $5-25\text{ cm}^{-1}$



شکل ۶- طیف رامان PVC: (الف) PVC خالص، (ب) PVC هیدروکلروزدوده در ناحیه  $600-1600 \text{ cm}^{-1}$

در پزشکی (جراحی پیوند استخوان، دندانپزشکی و غیره) مورد استفاده قرار می‌گیرد. وجود مقادیر بسیار جزئی مونومر متیل متاکریلات (حدود ۱-۱٪ درصد) در این پلیمر سمومیت زاست [۶] و به همین جهت روش سریع و قابل اعتمادی برای تشخیص مقادیر ناچیز مونومر در پلیمر مورد نیاز است. تکنیکهایی چون کروماتوگرافی، پلاروگرافی یا روشهای شیمیایی از یکسو مخرب و از سوی دیگر وقت گیرند. در این مورد نیز تاکنون طیف بینی رامان بهترین روش شناخته شده است. از آنجا که مونومر متیل متاکریلات پیوند دوگانه  $C=C$  دارد و این پیوند دارای نوار قوی در طیف رامان می‌باشد، از این رو می‌توان، همان‌گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است وجود مونومر را تشخیص داد (نوار  $1640 \text{ cm}^{-1}$ ). علاوه بر این با اندازه‌گیری نسبت شدت نوار  $C=C$  به نوار کربونیل  $C=O$ ، که در حدود  $1730 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود، می‌توان حتی مقدار درصد مونومر را با یک منحنی درجه‌بندی به دست آورد.



شکل ۵- طیف رامان پلی اتیلن با: (الف) چگالی بالا، HDPE، (ب) چگالی پایین، LDPE و (ج) مذاب در ناحیه  $1000-1600 \text{ cm}^{-1}$

PVC پلیمری است که به مقدار زیاد در تهیه انواع وسایل پلاستیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پلیمر چنانچه حدود  $80^\circ \text{C}$  گرما ببیند یا در معرض تابش نور ماورای بنفش قرار گیرد یک مولکول  $\text{HCl}$  از دست می‌دهد و یک پیوند دوگانه در ترکیب ایجاد می‌شود. در پلیمر حاصل (دارای پیوند دوگانه) ممکن است پیوندهای عرضی (cross link) ایجاد شود و خواص فیزیکی و مکانیکی آن را تغییر دهد. با استفاده از روش طیف بینی رامان رزونانسی، مطابق آنچه که در شکل ۶ نشان داده شده است، می‌توان وقوع هیدروکلرزدایی (dehydrochlorination) و ایجاد پیوند دوگانه را مشخص کرد. این اندازه‌گیری با رسم یک منحنی استاندارد با درصد مشخص از پلیمر دهیدروکلرینه شده انجام پذیر است. در این شکل در طیف (ب) نوار رزونانسی  $C=C$  در حدود  $1500 \text{ cm}^{-1}$  به روشنی وجود پیوند دوگانه را مشخص می‌کند. این روش تجزیه به قدری دقیق است که می‌توان مقادیر بسیار جزئی پلیمر هیدروکلروزدوده را به صورت کمی محاسبه کرد.

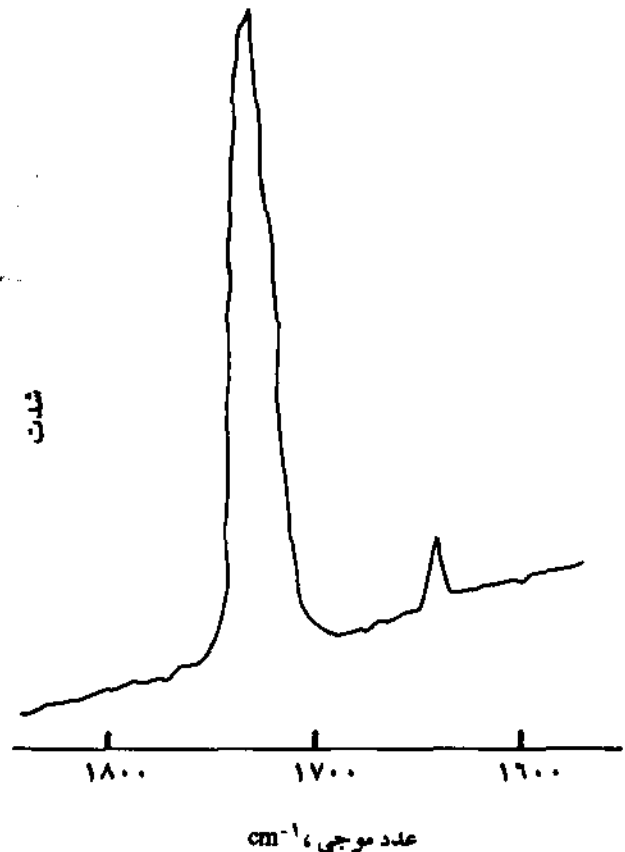
گاهی در فرایند پلیمر شدن مقدار جزئی از مونومر در داخل پلیمر باقی می‌ماند و این عمل خواص ناخواسته‌ای را باعث می‌شود. به عنوان مثال، در پلیمر پلی متیل متاکریلات (PMMA) معمولاً درصد بسیار کمی از مونومر متیل متاکریلات (MMA) در پلیمر وجود دارد. پلیمر یاد شده

## نتیجه گیری

همان طور که اشاره شد، مزایای طیف بینی رامان نسبت به طیف بینی زیرقرمز، کاربرد وسیعتر آن را در زمینه شناسایی پلیمرها می‌طلبد. به کاربردن نمونه بدون آماده سازی قبلی خود عاملی است که طیف بینی رامان را به روشی سریع و ساده برای به دست آوردن اطلاعات تبدیل می‌کند. قوی بودن نوار گروهای ناقطبی، داشتن نوارهای LAM و مزایای دیگر که همراه با مثال در این مقاله مورد بحث قرار گرفت نشان می‌دهند که طیف بینی رامان به عنوان یک تکنیک قوی می‌تواند پاسخگوی بسیاری از مسائل در شیمی پلیمرها باشد.

## مراجع

- 1 A. Aminzadeh, *J.Chem. & Chem.Eng. Iran*, 2, 77, 1983.
- 2 D.J. Gardiner, and P.R. Graves, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer Verlag, 1989.
- 3 D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1977.
- 4 N.B. Colthup, L.H. Lawrence, and S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 1990.
- 5 H.A. Willis, and M.E.A. Cudby, in *Molecular Spectroscopy*, Institute of Petroleum, London, 1972.
- 6 H. Phillippe, P.V. Cole, and A.W.F. Lettin, *Brit.Med.J.*, 3, 460, 1971.



شکل ۷- طیف رامان پلی متیل متاکریلات مخلوط با مونومر متیل متاکریلات در ناحیه  $1600-1800\text{ cm}^{-1}$