

طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوری و کاربرد میکروسکوپ زیر قرمز در علوم و صنایع پلیمر

Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Application of Infrared Microscope in Polymer Science and Industries

محمد علی صیادنژاد
پژوهشگاه صنعت نفت

واژه‌های کلیدی:

تبدیل فوری، پلیمر چند لایه، میکروسکوپ، تداخل نگاشت، زیر قرمز

چکیده

طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوری، FT-IR، یک فن پویا و جدید دستگاهی برای تجزیه و شناسایی مواد است. این فن در مقایسه با طیف سنجی زیر قرمز معمولی (تفرقی) مزایای زیادی دارد که مهم‌ترین آنها سرعت زیاد طیف گیری، نسبت بالای علامت به لرزش، ثابت بودن قدرت تفکیک، دقت عدد موجی در نواحی بالاتر و مزیت انرژی می‌باشد.

با اتصال میکروسکوپ زیر قرمز به FT-IR، می‌توان نمونه‌های پلیمری کوچکتر از ۱۰ میکرون مانند فیلم‌های پلیمری چند لایه، الیاف و ژل‌ها را تجزیه و شناسایی کرد و همچنین شکل شناسی پلیمرها را مورد مطالعه قرار داد.

مقدمه

فن طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوری در چند سال اخیر مورد استفاده متخصصان و محققان مراکز پژوهشی، دانشگاهی و صنعتی کشور ما قرار گرفته است. در این مقاله سعی می‌شود تا این فن و کاربرد آن در شناسایی پلیمرها، مزایای آن نسبت به طیف بینی زیر قرمز معمولی (تفرقی) [2] و همچنین نقش میکروسکوپ زیر قرمز در علوم و صنایع پلیمر مورد بررسی قرار گیرد. پرتوهای زیر قرمز (infrared) که با اختصار IR نامیده می‌شود قسمتی از طیف الکترومغناطیس است که بین ناحیه سرئی و میکروموج (microwave) قرار دارد. محدوده طیفی این پرتوها بین طول موج ۰/۷۵ میکرون (μ) تا یک میلی متر است و به سه ناحیه زیر قرمز نزدیک، متوسط و دور تقسیم می‌شود که مهم‌ترین کاربرد آن در ناحیه طیفی زیر قرمز متوسط ($2/5 - 25\mu$ یا $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) است [2].

این پرتوها در سال ۱۸۰۰ توسط ویلیام هرشل (Herschel) کشف شد. نخستین طیف بین جدید IR در اواخر دهه سوم قرن حاضر در آلمان توسط لِر (Lehrer) ساخته شد [1]. دهه گذشته شاهد یک تحول و انقلاب واقعی در طیف بینی IR بوده است. دلیل این تحول، توسعه فن طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوری (fourier transform) یا FT-IR می‌باشد. اساس این فن در واقع در اواخر قرن نوزدهم با اختراع تداخل سنج مایکلسون (Michelson) بنا نهاده شد. در سال ۱۸۹۲ مایکلسون و لرد رایله (L. Rayleigh) دریافتند که به طور نظری می‌توان تداخل نگاشت (interferogram) حاصل از یک تداخل سنج را با استفاده از عملیات ریاضی معروف به تبدیل فوری به یک طیف تبدیل کرد [3]. اما پنج دهه وقت لازم بود تا با توسعه کامپیوترهای رقمی بتوان محاسبات تبدیل فوری را با سرعت زیاد و هزینه کم انجام داد. فلگت (Fellgett) نخستین کسی بود که در سال ۱۹۴۹ یک تداخل نگاشت را به طیف زیر قرمز تبدیل کرد [4]. کامپیوترهای دهه پنجاه به کندی عمل می‌کردند و زمان محاسبه تبدیل فوری از چند دقیقه تا چندین ساعت طول می‌کشید و به علت گران بودن کامپیوتر امکان استفاده از آن در آزمایشگاهها عملی نبود. پیشرفت غیر منتظره تکنولوژی ساخت لیزرهای گازی کوچک و میکرو کامپیوترها در اواخر دهه ۶۰، محاسبه طیفهای مربوط به تداخل نگاشت را در آزمایشگاهها ممکن ساخت و سرانجام در سال ۱۹۷۵ طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوری به عنوان یک فن پویا و جدید پذیرفته شد.

از طیف بینی زیر قرمز که یکی از مهم‌ترین و دقیقترین روشهای طیف بینی است برای شناسایی و تعیین ساختار مولکولی، کنترل کیفیت و درجه خلوص مواد پورسی سینتیک و اکتشافات شیمیایی، تجزیه کمی مواد و غیره در صنایع مختلف از جمله علوم و صنایع پلیمر استفاده می‌شود.

Key Words: fourier transform, multilayer polymer, microscope, interferogram, infrared

مولکولهای مواد شیمیایی شامل مجموعه‌ای از اتمها هستند که توسط پیوندهای شیمیایی گرد هم آمده‌اند. اتمها نسبت به یکدیگر مرتش می‌شوند و پیوند بین آنها مانند فنر عمل می‌کند. به طور کلی، مولکولها دارای دو نوع ارتعاش به شرح زیرند:

الف - ارتعاشهای خمشی: در ارتعاشهای خمشی (bending vibrations) زوایه‌های پیوندی بین اتمهای مولکول تغییر می‌کند.

ب - ارتعاشهای کششی: در ارتعاشهای کششی (stretching vibrations) طول پیوند بین اتمهای مولکول تغییر می‌کند و فاصله بین اتمها در امتداد پیوند کم و زیاد می‌شود. انرژی لازم برای این نوع ارتعاشها بیشتر از انرژی ارتعاشهای خمشی است.

فرکانس ارتعاش طبیعی اکثر مولکولهای آلی و بعضی از مواد معدنی در ناحیه فرکانسهای زیر قرمز قرار دارد. این فرکانس به جرم اتمها و ثابت نیروی بین آنها بستگی دارد و اغلب تحت تأثیر آرایش فضایی گروههای شیمیایی موجود در مولکول قرار می‌گیرد. از این رو، هر مولکول مجموعه‌ای از فرکانسهای ارتعاشی مخصوص به خود دارد که با فرکانسهای ارتعاش سایر مولکولها متفاوت است. اگر فرکانس ارتعاش طبیعی برابر فرکانس پرتو تابیده شده باشد، عمل رزونانس صورت می‌گیرد و انرژی جذب می‌شود. طیف بین زیر قرمز مقدار جذب (absorbance) پرتو توسط نمونه یا درصد عبور (transmission) آن از نمونه را برحسب تغییرات فرکانس یا طول موج اندازه‌گیری کرده نتایج حاصل را به صورت یک طیف ثبت می‌کند. یک طیف خود از مجموعه‌ای قله (peak) تشکیل شده است و مکان جذبی قله‌ها برحسب طول موج یا عدد موج (تعداد موج در یک سانتی متر) مشخص می‌شود.

دستگاهی

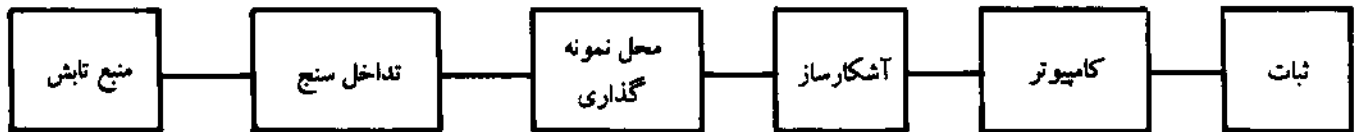
شکل ۱ نمای کلی یک دستگاه طیف سنج FT-IR را نشان می‌دهد که از شش قسمت اصلی زیر تشکیل شده است: منبع تابش، تداخل سنج، مایکلسون، محل نمونه گذاری، آشکارساز، کامپیوتر و ثبت.

کند و از پایداری و ثبات برخوردار باشد. منبع تابش گلوبار (Globar) به دلیل عمر طولانی، حساسیت کم نسبت به تغییرات ولتاژ، سهولت کاربرد، قابلیت نشر تابش تا عدد موجی 800 cm^{-1} و استحکام مکانیکی مناسبترین منبع تابش در اکثر دستگاهها به ویژه دستگاههای تحقیقاتی می‌باشد.

تداخل سنج مایکلسون: مهمترین قسمت نوری دستگاه FT-IR تداخل سنج مایکلسون است. این تداخل سنج از یک شکافنده پرتو، BS، (beam splitter)، و دو آینه عمود برهم تشکیل می‌شود (شکل ۲). یکی از آینه‌ها ثابت (M1) و دیگری متحرک (M2) است. آینه متحرک می‌تواند به موازات محور خود حرکت کند. شکافنده پرتو با زاویه ۴۵ درجه بین دو آینه قرار دارد و تابش حاصل از منبع پس از برخورد به آن به دو قسمت مساوی شکافته می‌شود. نیمی از آن بازتابیده می‌شود و به آینه M1 برخورد می‌کند و نیم دیگر آن عبور می‌کند و به آینه M2 می‌رسد. پرتوها پس از بازتابش به شکافنده باز می‌گردند و با یکدیگر تداخل می‌کنند. پرتو حاصل از تداخل پس از عبور از نمونه وارد آشکارساز ساز می‌شود. اگر فاصله‌ای که آینه متحرک می‌پوید مضرب صحیحی از طول موج (λ) باشد تداخل سازنده (تقویتی) و اگر این فاصله مضرب فردی از $\frac{\lambda}{4}$ باشد تداخل غیر سازنده (مخرب) رخ می‌دهد. بدیهی است پرتو حاصل از تداخل، تمام طول موجهای تابش را داراست و آینه متحرک در یک رفت و برگشت تمام طول موجهای یاد شده را پوشش (scan) می‌کند.

محل نمونه گذاری: در طیف بینی IR نمونه مایع معمولاً بین پنجره‌های هالیدهای قلیایی مانند سدیم کلرید یا پتاسیم برمید قرار می‌گیرد. نمونه گازی در محفظه ویژه گاز وارد می‌شود. نمونه جامد یا در روغنهای مخصوص پارافینی حل می‌شود یا با پتاسیم برمید (تقریباً با نسبت ۱ به ۱۰۰) مخلوط می‌گردد و زیر فشار ۱۰ تا ۱۵ تن بر سانتی متر مربع به صورت قرص شفاف در می‌آید. نمونه را پس از آماده سازی در محل نمونه گذاری و در مقابل منبع تابش قرار می‌دهند و طیف آن را به دست می‌آورند.

برای آماده سازی نمونه‌های پلیمری بسته به حالت فیزیکی پلیمر، یکی از روشهای آماده سازی مایع، گاز (برای مونومرها)، جامد، انحلال



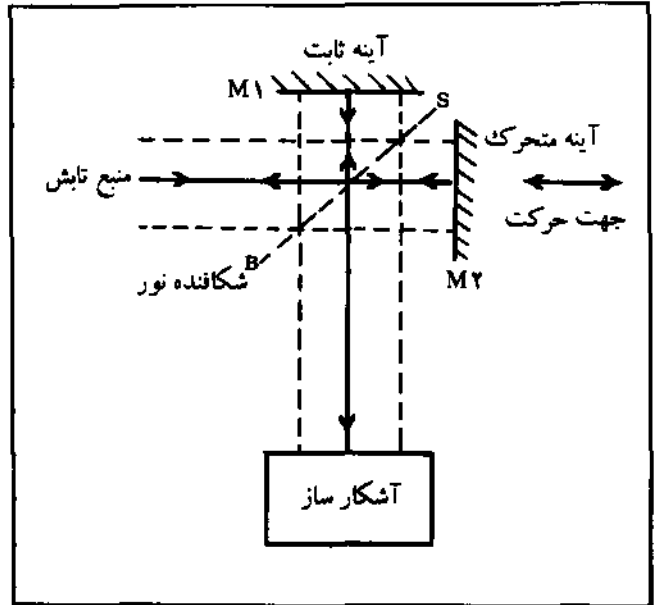
شکل ۱ - نمای کلی طیف بین زیر قرمز تبدیل فوری

در یک حلال مناسب، تهیه فیلم نازک با استفاده از برش یا فشردن نمونه در گرما به کار گرفته می‌شود. پلیمرهایی که به صورت فیلم نازک و شفاف باشند به طور مستقیم در محل نمونه گذاری قرار می‌گیرد و طیف آنها به دست می‌آید.

شرح هریک از قسمتهای دستگاه به قرار زیر است:

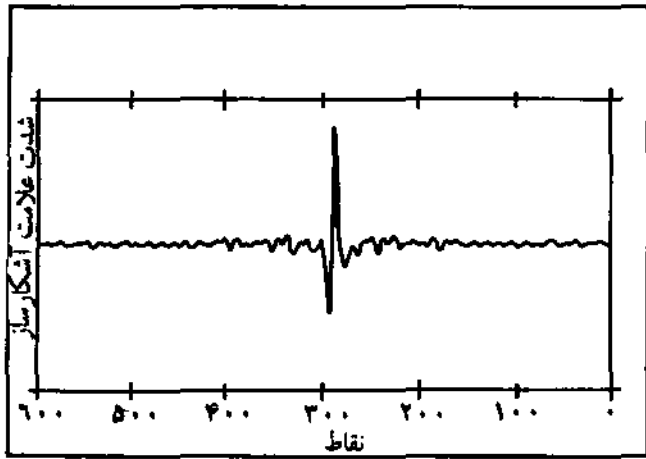
منبع تابش: منبع تابش باید بتواند پرتوهای زیر قرمز را در ناحیه مورد مطالعه ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) به طور پیوسته و یکپوخت تولید

آشکارساز: از آنجا که در FT سرعت طیف گیری بسیار زیاد و زمان پویش خیلی کوتاه است نمی توان از آشکارسازهای گرمایی IR معمولی به علت کندی عمل و کم بودن حساسیت استفاده کرد.



شکل ۲ - نمودار تداخل سنچ مایکلسون

الکتریکی تبدیل می شود. به مجموعه این علامتهای اندازه گیری شده که شدتهای متفاوتی دارند و به صورت تعداد زیادی نقاط در حافظه کامپیوتر ضبط می گردند تداخل نگاشت می گویند. شکل ۳ تداخل نگاشت پلی ایزوبوتیلن را نشان می دهد که با استفاده از آشکارساز DTGS تهیه شده است.



شکل ۳ - تداخل نگاشت پلی ایزوبوتیلن (PIB)

کامپیوتر: از آنجا که تداخل نگاشت شامل تعداد زیادی نقاط دارای اطلاعات در قلمرو زمان (time domain) است، لذا قابل تفسیر نیست. کامپیوتر با انجام عملیات تبدیل فوری، اطلاعات مربوط به تداخل نگاشت را به اطلاعات در قلمرو فرکانس (frequency domain) که همان طیف است تبدیل می کند. کامپیوتر علاوه بر انجام اعمال یاد شده، قسمتهای نوری دستگاه را کنترل می کند و با آن می توان عملیات تفریق طیفی و حذف حلال را انجام داد و شدت و انتگرال نوارهای جذبی را نیز محاسبه کرد.

نکات: در دستگاه FT-IR طیف موجود در حافظه کامپیوتر می تواند روی صفحه نمایش نشان داده شود یا توسط قلم روی کاغذ رسم گردد.

مزایای FT-IR بر IR معمولی

مهمترین مزایای FT-IR بر IR معمولی به شرح زیر است:

۱ - سرعت طیف گیری: زمان پویش در FT-IR یک یا کسری از ثانیه است*، در صورتی که در IR معمولی حدود چند دقیقه می باشد. سرعت زیاد در این دستگاه امکان انجام آزمایشهای زیر را فراهم می آورد:

الف - بررسی سینتیک واکنش: در بررسی سینتیک یک واکنش* بدیهی است در هر پویش ابتدا تداخل نگاشت تشکیل می شود و بعد با انجام عمل تبدیل فوری توسط کامپیوتر، این تداخل نگاشت در مدت یک یا چند ثانیه (بسته به سرعت کامپیوتر) به طیف تبدیل می گردد.

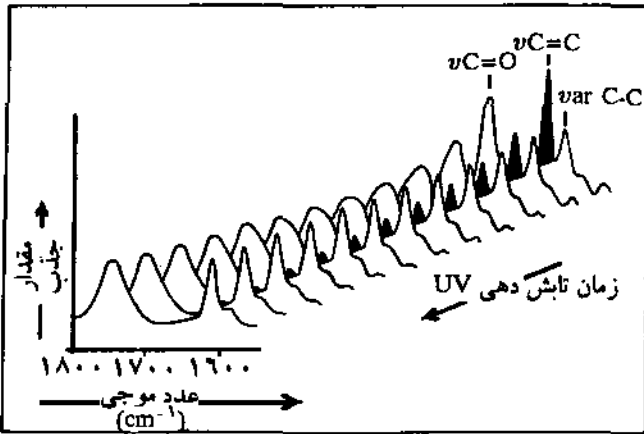
آشکارسازهای زیر در FT-IR کاربرد فراوانی دارند.

الف - آشکارسازهای گرمایی پیروالکتریک: ممان دو قطبی بعضی از بلورها نسبت به گرما حساس است به طوری که با قرار گرفتن این بلورها در بین صفحات فلزی، یک خازن حساس به دما تشکیل می شود. برخورد تابش IR به این بلورها موجب تغییر دمای آنها می گردد که در نتیجه درجه قطبش آنها نیز تغییر می کند و باعث تولید علامت الکتریکی می شود. مناسبترین بلور برای این نوع آشکارساز بلور تری گلیسین سولفات دو تریمر دار، DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate)، می باشد که از حساسیت و سرعت پاسخ بالایی برخوردار است. آشکارساز DTGS نواحی طیفی وسیعی را دربر می گیرد و یک آشکارساز عمومی برای دستگاههای FT-IR می باشد.

ب - آشکارسازهای فوتونی: متداولترین آشکارساز فوتونی در FT-IR آشکارساز جیوه-کادمیم تلورید، (Mercury-Cadmium MCT-Telluride) می باشد که از مخلوط دو نیم رسانا تشکیل شده است. برای افزایش حساسیت و کاهش لرزش این آشکارساز، آن را با نیتروژن مایع خنک می کنند. آشکارساز MCT نسبت به DTGS نواحی طیفی کمتری را می پوشاند ولی سرعت پاسخ آن بیشتر است، از این رو در آزمایشهایی از آن استفاده می شود که تعداد ۲۰ تا ۳۰ پویش در ثانیه یا بیشتر مورد نیاز باشد.

تابش خروجی از نمونه پس از برخورد با آشکارساز به علامتهای

در حدود چند ثانیه و کمتر از آن است طیف گرفت. امروزه دستگاههای FT-IR با تعداد ۵۰ پویش در ثانیه [4] وارد بازار شده‌اند و جهت بررسی واکنشهای خیلی سریع و حتی واکنشهای هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند.



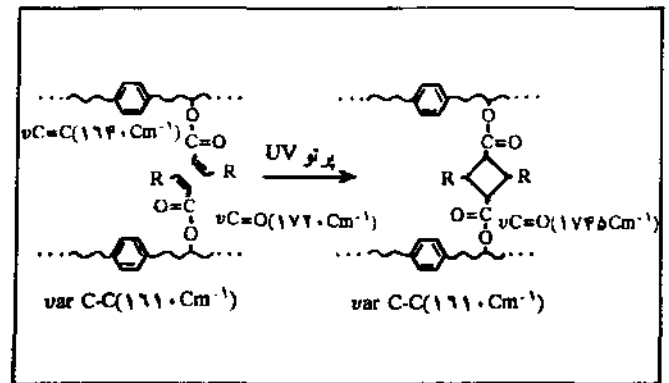
شکل ۵- پیشرفت واکنش ایجاد پیوندهای عرضی توسط نور UV: جذب IR بر حسب زمان تابش UV [5]

ب- می‌توان از نمونه‌هایی که با گذشت زمان تجزیه می‌شوند یا به نور حساس هستند (مانند پلیمرهای نوری) و همچنین از نمونه‌های فوق‌العاده سمی، مانند گازهای شیمیایی و بعضی از مونومرها، به سرعت طیف گرفت. اگر همه پارامترهای دو دستگاه IR معمولی و FT یکسان در نظر گرفته شوند، مدت زمان لازم برای تهیه یک طیف با قدرت تفکیک 2cm^{-1} توسط IR معمولی ۳۰ دقیقه، در صورتی که با FT-IR یک ثانیه است [4].

ج- با اتصال دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) به دستگاه FT-IR می‌توان به طور مستقیم طیف اجزای خارج شده از ستون GC را به دست آورد. در صورتی که در IR معمولی ابتدا باید نمونه را به اندازه کافی (حدود چند میلی‌گرم یا میکرولیتر) جمع آوری و بعد طیف آن را تهیه کرد. با استفاده از این فن می‌توان از اجزاء و مونومرهای حاصل از پیرولیز لاستیکها (مانند SBR)، کامپوزیتها، پلیمرها و غیره طیف گرفت و در نتیجه نمونه را شناسایی و مکانیسم تخریب و سینتیک آن را بررسی کرد. قابل توجه است که به دلیل حساسیت بالای دستگاههای GC/FT-IR می‌توان نمونه‌هایی در حد چندین میکروگرم را مورد شناسایی قرار داد [6].

۲- مزیت بالا بودن انرژی: در FT-IR برای محدود کردن قطر پرتو و جلوگیری از واگرایی تابش در تداخل سنج، از روزه مدور استفاده می‌شود. بزرگتر بودن سطح این روزه‌ها در مقایسه با شکافها و توریها (grating) در IR معمولی، سبب رسیدن انرژی بیشتر به آشکارساز خواهد شد. این افزایش انرژی در FT-IR به مزیت انرژی یا مزیت جاکینو (Jacquinot) معروف است که با در نظر گرفتن کیفیت دستگاه انرژی FT-IR می‌تواند ۴۰ تا ۲۰۰ برابر بیشتر از IR معمولی باشد.

غلظت، درجه تبدیل یا پارامترهایی که با پیشرفت واکنش تغییر می‌کنند مورد مطالعه قرار می‌گیرد. با استفاده از دستگاه FT-IR می‌توان گستره شدن هرگونه پیوند و ایجاد پیوندهای جدید در طول پلیمر شدن را بررسی کرد، زیرا تغییرات حاصل در پیوندها موجب ظهور یا محو نوارهای جذبی در طیف زیر قرمز می‌گردد. به عنوان مثال، پلیمرهای نوری قابل پخت توسط پرتوهای ماورای بنفش (UV) که اصطلاحاً پلیمرهای نوری منفی نامیده می‌شوند به وسیله این پرتوها دارای پیوند عرضی شده و نامحلول می‌گردند. برای توسعه و بهینه سازی این گونه پلیمرها دانستن درجه تبدیل، سرعت واکنش، اثر مواد افزودنی مانند حساس کننده‌ها و عوامل ایجاد پیوند عرضی بر سرعت واکنش بسیار مفید است. با استفاده از دستگاه FT-IR می‌توان پارامترهای یاد شده را به آسانی به دست آورد. شکل ۴ واکنش یک پلیمر قابل پخت با پرتوهای UV را نشان می‌دهد که گروههای هیدروکسیل (OH) پلیمر با یک کربوکسیلیک اسید سیر نشده α و β (مانند آکریلیک اسید) واکنش می‌دهد و گروه استری سیر نشده α و β حاصل می‌شود که در اثر پرتوهای UV حلقه سیکلوتان تولید می‌کند. بنابراین، نوار کششی $C=C$ در ناحیه 1640Cm^{-1} به تدریج محو می‌شود و از تغییرات آن برای اندازه گیری سرعت واکنش استفاده می‌کنند. نوار کششی کربونیل $C=O$ نیز با پیشرفت واکنش از 1720Cm^{-1} به 1745Cm^{-1} انتقال می‌یابد، ولی نوار کششی کربن - کربن (C-C) آروماتیک بدون تغییر باقی می‌ماند.



شکل ۴- واکنش تشکیل پیوندهای عرضی در یک پلیمر قابل پخت با پرتوهای ماورای بنفش [5]

شکل ۵ ناپدید شدن تدریجی نوارهای $C=C$ در طیفهای IR را با افزایش زمان تابش UV نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از تجزیه کمی طیفهای IR فرض سرعت مرتبه دو را برای واکنش یاد شده تایید می‌کند [5,14].

بررسی سینتیک واکنشهایی که سرعت زیاد دارند با IR معمولی ممکن نیست. با استفاده از FT-IR می‌توان سرعت و زمان پایان واکنش را تعیین کرد و حتی از ترکیبات واسطه (گونه‌های گذرا) که طول عمر آنها

۳- نسبت بالاتر علامت به لرزش: عوامل مختلفی از جمله مزاحمهای الکترونیکی دستگاه به صورت لرزش (نوارهای ریز و نامنظم) در طیف ظاهر و محدودیتی در حساسیت دستگاه ایجاد می‌کند. برای تشخیص یک علامت (نوار اصلی) از لرزش باید نسبت علامت به لرزش، SNR (signal - to - noise ratio) دستکم برابر ۳ تا ۴ باشد. این نسبت با در نظر گرفتن شرایط و پارامترهای (قدرت تفکیک، زمان اندازه‌گیری طیف و غیره) یکسان در FT-IR به مراتب بیشتر از IR معمولی است، زیرا در آن محدودیتی برای تعداد پویش وجود ندارد. توانایی گرفتن داده‌ها به طور سریع و افزودن پی در پی پویشها روی هم به نام مزیت چند تایی (multiplex) یا فلگت (Fellgett) معروف است و یک مزیت اساسی و مهم نسبت به IR معمولی به حساب می‌آید. هرچه تعداد پویشها برای یک نمونه افزایش یابد، SNR برای طیف میانگین بیشتر می‌شود و افزایش SNR متناسب با جذر تعداد پویش خواهد بود. مزیت انرژی و SNR بالا در FT-IR سبب شده است که از نمونه‌های بسیار ریز، کدر، مواد پلیمری و پلاستیکی با کربن زیاد و نمونه‌هایی که قابلیت عبور نور از آنها بسیار کم (حتی کمتر از یک درصد) است یا طیف ضعیفی ایجاد می‌کنند، بتوان به سهولت و با کیفیت بالا طیف تهیه کرد و همچنین بتوان لوازم جانبی مانند میکروسکوپ زیر قرمز، دستگاه تجزیه گرمایزنی TGA، (thermogravimetric analyzer)، کروماتوگراف گازی، بازتابندگی پخشیده، DR (diffuse reflectance) و غیره را به آسانی به دستگاه وصل کرد. ولی در IR معمولی به دلیل سرعت، انرژی و SNR کم، اتصال بعضی از این لوازم یا غیر ممکن است یا در صورت اتصال، کارکردن با آنها مشکل می‌شود و طیف قابل قبولی به دست نمی‌آید. ترکیب مزیت انرژی و مزیت چندتایی سبب شده است که دستگاههای FT-IR تجارتي ۲۰۰۰ بار حساستر از دستگاههای IR معمولی باشند. کیفیت اجزای به کار رفته در دستگاه، به ویژه کارایی آشکارساز می‌تواند مقدار یاد شده را تحت تاثیر قرار دهد [4].

۴- دقت بیشتر در عدد موجی: دقت عدد موجی در IR معمولی بستگی به کیفیت دستگاه دارد و از $2 \pm \text{cm}^{-1}$ تا $8 \pm \text{cm}^{-1}$ متغیر است [7]. در صورتی که در FT-IR به دلیل درجه بندی شدن تداخل نگاشت توسط لیزر (که نور آن تکفام است) دقت عدد موجی حدود $0.1 \pm \text{cm}^{-1}$ است. این مزیت به عنوان مزیت کنز (Connes) شناخته می‌شود. بالا بودن دقت عدد موجی در تکنیک FT-IR موجب می‌شود که تفریق طیفی یا جستجوی طیف نمونه مجهول از بین طیفهای معلوم موجود در حافظه کامپیوتر دستگاه، دقیقتر از IR معمولی صورت گیرد. از آنجا که تفسیر طیف زیر قرمز نیاز به تخصص و تجارب زیادی دارد، از این رو اهمیت جستجوی طیف توسط دستگاه بر کسی پوشیده نیست. شکل ۶ طیف IR یک نمونه مجهول پلیمری را نشان می‌دهد که کامپیوتر دستگاه آن را با طیفهای موجود در حافظه خود مقایسه و طیف معادل آن را یافته است.

۵- ثابت بودن قدرت تفکیک: در IR معمولی به دلیل افزایش پهنای شکاف تکفام ساز در طول موجهای بالا، قدرت تفکیک کاهش می‌یابد، از این رو مقدار آن در تمام محدوده طول موج یکسان نیست و تغییر می‌کند. در صورتی که در FT-IR قدرت تفکیک به مراتب بیشتر از IR معمولی است و به فاصله پوییده شده توسط آینه متحرک و دیگر پارامترهایی که در طول پویش ثابت‌اند بستگی دارد و در نتیجه مقدار آن در تمام محدوده طول موج ثابت است.

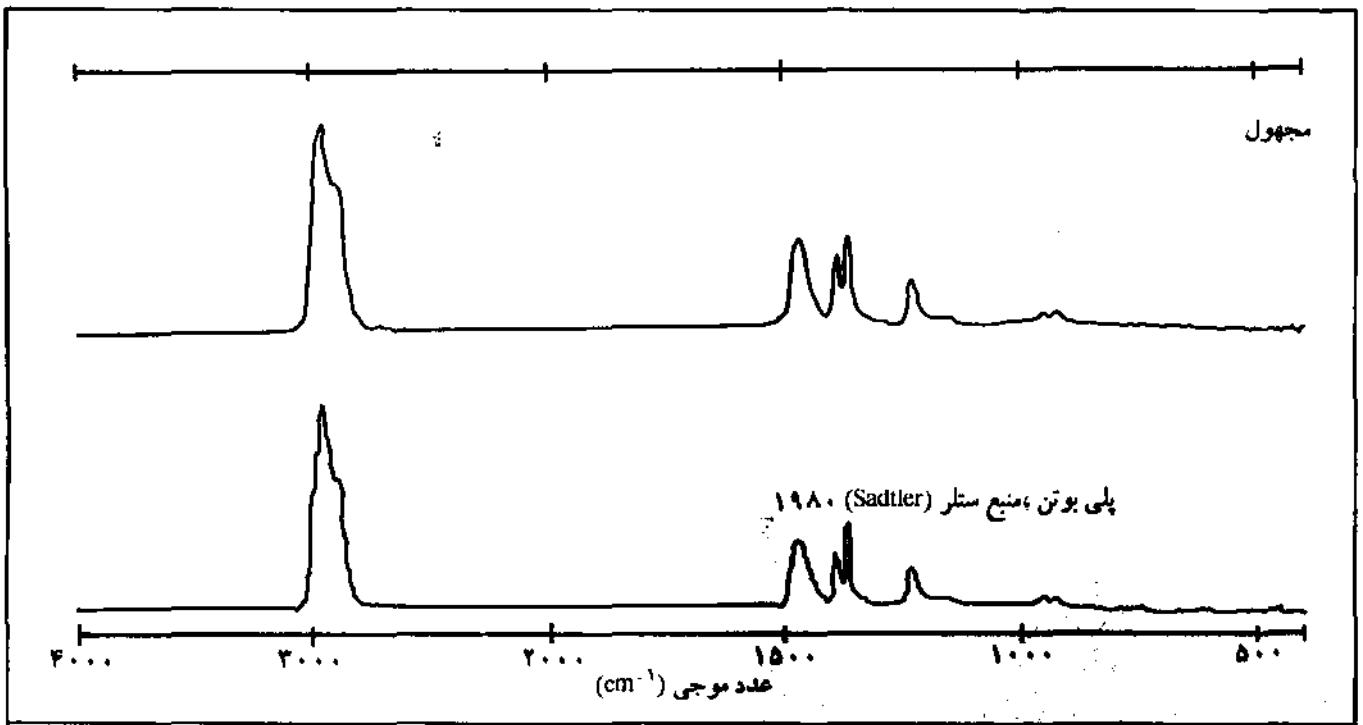
میکروسکوپ زیر قرمز

تجزیه نمونه‌های بسیار ریز (میکرونمونه‌ها) با طیف سنجهای IR معمولی به دلیل حساسیت پایین آنها با مشکلات زیادی روبرو بوده است. با نصب لوازم جانبی متمرکز کننده پرتو (beam condenser) تا حدودی این مشکلات برطرف و امکان تهیه طیف از این گونه نمونه‌ها فراهم شده است. با استفاده از این لوازم جانبی می‌توان تابش زیر قرمز را روی ناحیه کوچکی از یک نمونه متمرکز ساخت و طیف آن ناحیه را به دست آورد. در کاربرد یک متمرکز کننده پرتو، محدودیتها و معایب زیر وجود دارد:

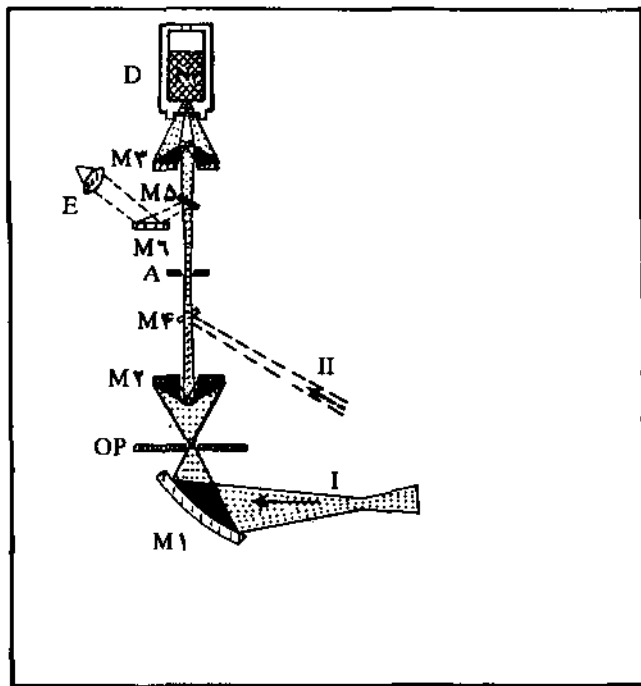
- آماده سازی نمونه، کاری دشوار و طولانی است زیرا برای تهیه طیف ناحیه کوچکی از یک نمونه بسیار ریز (مانند یک نقطه کوچک روی یک پلیمر) باید قسمتهای دیگر آن پوشانده شود که با چشم غیر مسلح مشکل است و گاهی نیاز به میکروسکوپ نوری دارد.
- از آشکارساز استاندارد استفاده می‌شود که اندازه سطح آن برای نمونه‌های بسیار ریز مناسب نیست.

- تهیه طیف بازتابشی تقریباً ناممکن است.

کنترلی روی نقطه مورد آزمایش توسط نور مرئی وجود ندارد و حتی با تجهیز متمرکز کننده پرتو به سیستمهای نوری کمکی، نمی‌توان پرتو را روی نقطه مورد نظر متمرکز ساخت. برای رفع این اشکال ایده به کاربردن میکروسکوپ نوری برای مشاهده یک نمونه و تهیه طیف زیر قرمز آن همواره توجه پژوهشگران را به خود جلب می‌کرد، تا اینکه در اوایل سال ۱۹۵۰ [8] یک میکروسکوپ زیر قرمز تجارتي وارد بازار شد. اما به دلیل حساسیت پایین طیف سنجهای IR معمولی از آن استقبال نشد و چندان مورد استفاده قرار نگرفت. با توسعه دستگاههای FT-IR و با توجه به مزایای آنها، در اواسط دهه ۱۹۸۰ دوباره میکروسکوپ زیر قرمز تجارتي تولید و وارد بازار شد و تحولی را در زمینه تجزیه نمونه‌های بسیار ریز به وجود آورد و حتی بررسی نمونه‌هایی (مانند پلیمرهای چند لایه) را که تجزیه آنها تا آن زمان با IR غیر ممکن بود میسر ساخت. میکروسکوپ زیر قرمز را می‌توان در محل نمونه گذاری یا خارج از دستگاه FT به آن متصل کرد که معمولاً اتصال از خارج صورت می‌گیرد. آن گاه، با دوربین چشمی آن سطح نمونه را مشاهده و با روزنه‌های قابل تغییر محل مورد اندازه‌گیری را انتخاب کرد. با چرخاندن



شکل ۶- مقایسه طیف IR نمونه مجهول با طیف موجود در حافظه کامپیوتر



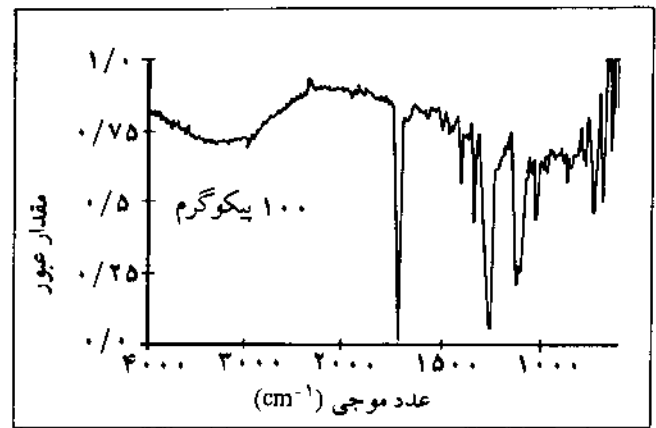
شکل ۷- نمودار میکروسکوپ زیر قرمز:

I- پرتو عبوری IR، II- پرتو بازتابشی IR، M1- آینه مقعر، M2 و M3- آینه شیئی، M4- شکافنده پرتو، M5 و M6- آینه متحرک، OP- محل نمونه گذاری، A- روزنه، E- عدسی چشمی و D- آشکارساز سرد شده با نیتروژن مایع [11].

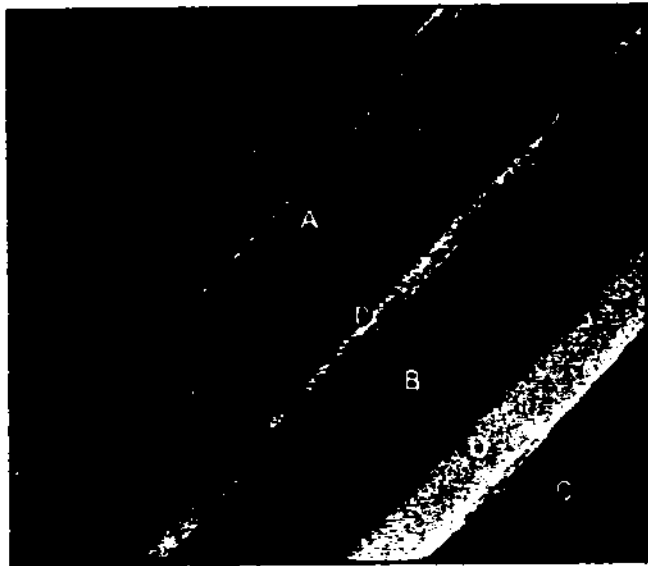
دوربین چشمی در جهت یا همگن جهت حرکت عقربه‌های ساعت (بستگی به کارخانه سازنده دارد) می‌توان مد (mode) نوری میکروسکوپ را به مد زیر قرمز تغییر داد. پرتو IR حاصل از تداخل سنج دستگاه I-T، بعد از ورود به میکروسکوپ همان مسیر نور مرئی را طی می‌کند و پس از عبور از نمونه وارد آشکارساز می‌شود و طیف نمونه به دست می‌آید. مد زیر قرمز میکروسکوپ خود دارای دو مد عبور و بازتاب است. از مد عبور جهت تهیه طیف نمونه‌های شفاف و از مد بازتاب برای نمونه‌های کدر و پوشش سطوح استفاده می‌شود. شکل ۷ نمودار یک میکروسکوپ زیر قرمز و مسیر پرتو IR را در آن نشان می‌دهد.

آماده سازی نمونه در میکروسکوپ زیر قرمز مانند میکروسکوپ نوری است و از نمونه‌های ضخیم معمولاً نمی‌توان طیف قابل قبولی به دست آورد. برای کاهش ضخامت نمونه روش برش یا فشردن به کار می‌رود. در میکروسکوپ زیر قرمز عموماً می‌توان از نمونه‌هایی به قطر ۲۰ میکرون و بیشتر طیف گرفت. با استفاده از عدسی‌های ویژه با بزرگنمایی بالا طیف‌گیری از نمونه‌های با قطر کمتر از ۲۰ میکرون نیز ممکن می‌شود. در واقع، حد پراش میکروسکوپ تعیین کننده حداقل اندازه قطر نمونه است. شکل ۸ طیف ۱۰۰ پیکوگرم از پلی اتیلن ترفتالات (PET) به قطر ۸ میکرون را نشان می‌دهد. از SNR این طیف می‌توان نتیجه گرفت که حدود تشخیص این نوع پلیمرها با استفاده از میکروسکوپ FT-IR ده پیکوگرم است [9].

گذاری میکروسکوپ قرار می‌گیرد. آن گاه، با تمرکز تابش زیر قرمز روی هر لایه طیف آن به دست می‌آید. از لایه‌های مختلف می‌توان عکسبرداری کرد و در نتیجه ضخامت آنها را اندازه گرفت. تلفیق اطلاعات به دست آمده مانند ضخامت و وضعیت هر لایه با طیف زیر قرمز آن، به شناسایی کامل یک پلیمر چند لایه منجر می‌شود. با توجه به اینکه صنعت بسته بندی در میانه تحولی است که در آن پلاستیکهای چند لایه جایگزین سایر مواد می‌شوند می‌توان به اهمیت میکروسکوپ زیر قرمز برای تجزیه و شناسایی این گونه مواد پی برد. در شکل ۹ میکروگراف یک پلیمر چند لایه نشان داده شده است که با استفاده از میکروسکوپ، طیف IR لایه‌های مختلف آن تهیه و مورد شناسایی قرار گرفته است.



شکل ۸- طیف ۱۰۰ پیکوگرم پلی اتیلن ترفثالات، PET [9]



شکل ۹- میکروگراف یک پلیمر چند لایه: لایه A پلی اتیلن، لایه B پلی وینیلیدن کلرید، لایه C پلی استیرن، لایه D اتیلن وینیل استات [15]

ب- مطالعه شکل شناسی دوگانه پلیمرها: در مورد پلیمرهایی که شکل شناسی ناهمگن یا دوگانه (بی شکل و بلوری) دارند می‌توان این شکل شناسی دوگانه را با استفاده از نور مرئی قطبیده میکروسکوپ مشاهده کرد و با به کار بردن قطبنده زیر قرمز از مناطق مختلف پلیمر که شامل گوی سنگهای (spherulites) کوچک و بزرگ است طیف گرفت و به مطالعه فاز بی شکل و بلوری پرداخت. به عنوان مثال، برای مطالعه شکل شناسی دوگانه کوپلیمر اتیلنی - اولفینی می‌توان از مناطق مربوط به گوی سنگهای کوچک و بزرگ طیف تهیه کرد. آن گاه، جهت بررسی طیفهای حاصل می‌توان نوار مربوط به گروه متیلن (CH_2) را که در اثر تعاشهای خمشی خارج از صفحه در ناحیه 1436cm^{-1} ظاهر می‌شود به عنوان نوار مرجع (reference) قرار داد و تغییرات شدت نوار گروه متیل (CH_3) را نسبت به آن مطالعه کرد. در طیفهایی که نوار مربوط به گروه متیل (در

مهمترین مزایای میکروسکوپ زیر قرمز نسبت به متمرکز کننده پرتو به شرح زیرند:

- آماده سازی نمونه در زمان بسیار کوتاهی انجام می‌گیرد و متمرکز ساختن پرتو روی نقطه مورد آزمایش امکان دارد.
- مشاهده تمام نقاط نمونه عملی است و با استفاده از روزنه‌های تغییر پذیر می‌توان منطقه مورد اندازه گیری را کنترل کرد. از این رو، برای شناسایی و گرفتن طیف یک نقطه، نیاز به پوشاندن (masking) سایر قسمتهای دیگر نمونه نیست.

- محدوده تشخیص نمونه در میکروسکوپ پیکوگرم می‌باشد در صورتی که در متمرکز کننده پرتو نانوگرم است.

- علاوه بر نصب در محل نمونه گذاری دستگاه FT-IR، این میکروسکوپ در خارج از آن نیز وصل می‌شود که بدین ترتیب محل نمونه گذاری برای کارهای روزمره اشغال نمی‌شود.

- اندازه آشکارساز برای نمونه‌های کوچک بهینه سازی شده است، در نتیجه دستیابی به حساسیت بالا ممکن می‌شود.

- با یک سیستم می‌توان طیف بازتابشی و عبوری نمونه را به دست آورد. انتخاب مد عبور یا بازتاب به آسانی با یک دگمه صورت می‌گیرد و نیازی به تنظیم مجدد سیستمهای نوری نیست.

کاربرد میکروسکوپ زیر قرمز

بیشترین کاربرد میکروسکوپ زیر قرمز در علوم و صنایع پلیمر است. مهمترین کاربرد آن در زمینه پلیمر به قرار زیر است:

الف- تجزیه و شناسایی پلیمرهای چند لایه: پلیمرهای چند لایه ساختار پیچیده‌ای دارند و تعداد لایه‌های آنها از ۲ تا ۱۰ لایه (و حتی بیش از آن) متغیر است. در این گونه پلیمرها معمولاً لایه‌ها ضخامت مختلف دارند، به طور محکم به هم چسبیده‌اند و جداسازی و تجزیه آنها با روشهای معمولی ممکن نیست. برای مشاهده لایه‌های مختلف یک فیلم پلیمری یک برش عرضی نازک از آن تهیه می‌شود و در محل نمونه

ناحیه (1376cm^{-1}) دارای شدت زیادتری باشد، گوی سنگهای کوچک حضور بیشتری در منطقه مورد آزمایش دارند و به دلیل شاخه‌ای بودن پلیمر توانسته‌اند به اندازه کافی رشد کنند. در نتیجه، نسبت فاز بی شکل بیشتر است. برعکس، در طیفهایی که شدت نوار یاد شده کمتر باشد دلیلی بر حضور بیشتر گوی سنگهای بزرگ در منطقه مورد آزمایش است و نشان می‌دهد که نسبت فاز بلوری بیشتر است [10].

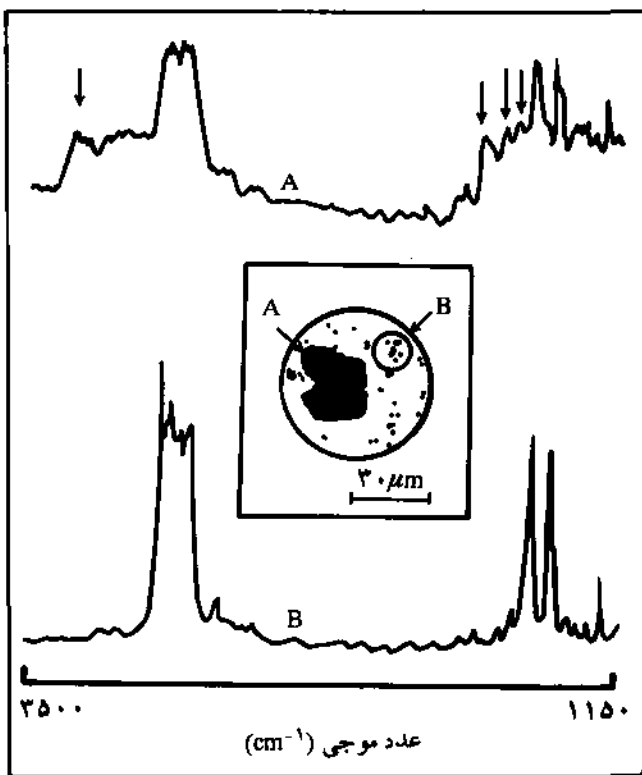
امروزه این فن حوزه جدیدی از پژوهش‌ها را در رشته علوم پلیمر گشوده است و داده‌های مفیدی ارائه می‌دهد که به تفصیل منشاء مولکولی در شکل شناسی پلیمرها را توضیح خواهد داد.

ج - تجزیه و شناسایی الیاف: طیف IR الیاف نه تنها برای تعیین ساختار مولکولی، درجه بلورینگی و درجه جهت یابی آنها مفیدند بلکه در بررسی تخریب، پایداری و سایر هدفها در تجزیه اطلاعات ارزشمندی را ارائه می‌دهند [11].

تجزیه الیاف در ماتریس پلیمرها، صنایع کاغذ و منسوجات، علوم قضایی (در جرم شناسی) و آلوده کننده‌های صنعتی و همچنین بررسی چگونگی توزیع پرکننده‌ها و رنگدانه‌ها در ماتریس الیاف از مهمترین کاربردهای میکروسکوپ در زمینه الیاف است. اصولاً پرکننده‌ها و رنگدانه‌ها باید به طور یکنواخت در الیاف و دانه‌های پلیمری پخش شوند، به طوری که هیچ گونه تجمع ذرات در آنها مشاهده نگردد. پخش ناهمگن و تجمع این ذرات در یک ناحیه، موجب تغییر شدت نوارهای جذبی آن ناحیه نسبت به نواحی دیگر می‌شود. با تهیه یک برش عرضی نازک از یک دانه یا لیف پلیمری و قرار دادن آن در محل نمونه گذاری میکروسکوپ می‌توان از نواحی آن طیف گرفت و مورد بررسی قرار داد. شکل ۱۰ میکروگراف حاصل از برش عرضی یک لیف پلی پروپیلن رنگدانه دار و طیفهای بازتابشی مربوط به ناحیه تجمع ذرات رنگدانه (A) و خارج از آن ناحیه (B) را نشان می‌دهد.

د - بررسی همزمان تجزیه گرمایی و زیر قرمز پلیمرها: از داده‌های حاصل از تجزیه گرمایی پلیمرها می‌توان برای بررسیهای سینتیکی، تعیین نوع یک پلیمر و کاربردهای دیگر استفاده کرد. در برخی موارد این روش برای تجزیه کمی مناسب نیست، زیرا پلیمرها نقطه و گرمای ذوب معینی ندارند و ممکن است پلیمرهای مختلف دارای فرایندهای ذوب مشابه باشند. این مسئله ارزش کمی داده‌های روش مزبور را پایین آورده و در نتیجه نمی‌توان از آن جهت اهداف کمی استفاده کرد. علی‌رغم این محدودیتها تجزیه گرمایی یک روش کاملاً مفید است. این روش با اتصال سلول دستگاه گرماسنج روبشی دیفرانسیلی (DSC) به میکروسکوپ FT-IR به طوری نظیری توسعه یافته است. با استفاده از این روش می‌توان به طور همزمان با مشاهده عملکرد گرمایی یک نمونه در سلول DSC، قبل، بعد و حین ذوب از آن طیف تهیه کرد.

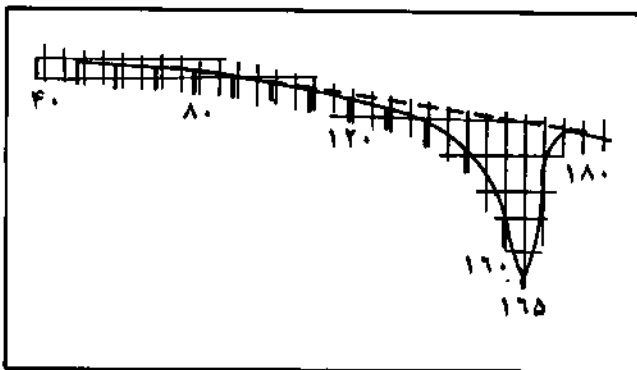
بدون شک گستره کاربرد این فن جدید بسیار وسیع است. انتقال



شکل ۱۰ - میکروگراف و طیفهای بازتابشی یک لیف پلی پروپیلن رنگدانه دار: A: ناحیه تجمع ذرات رنگدانه، B: ناحیه خارج از تجمع ذرات رنگدانه [11]

فازهای گوناگون و پاسخهای گرمایی پلیمرهای بلوری و بی شکل، مخلوط پلیمرها، پلیمرهای بلور مایع و مولکولهای کوچک را می‌توان به اطلاعات ساختاری حاصل از طیفهای زیر قرمز که به طور همزمان جمع آوری می‌شوند ارتباط داد.

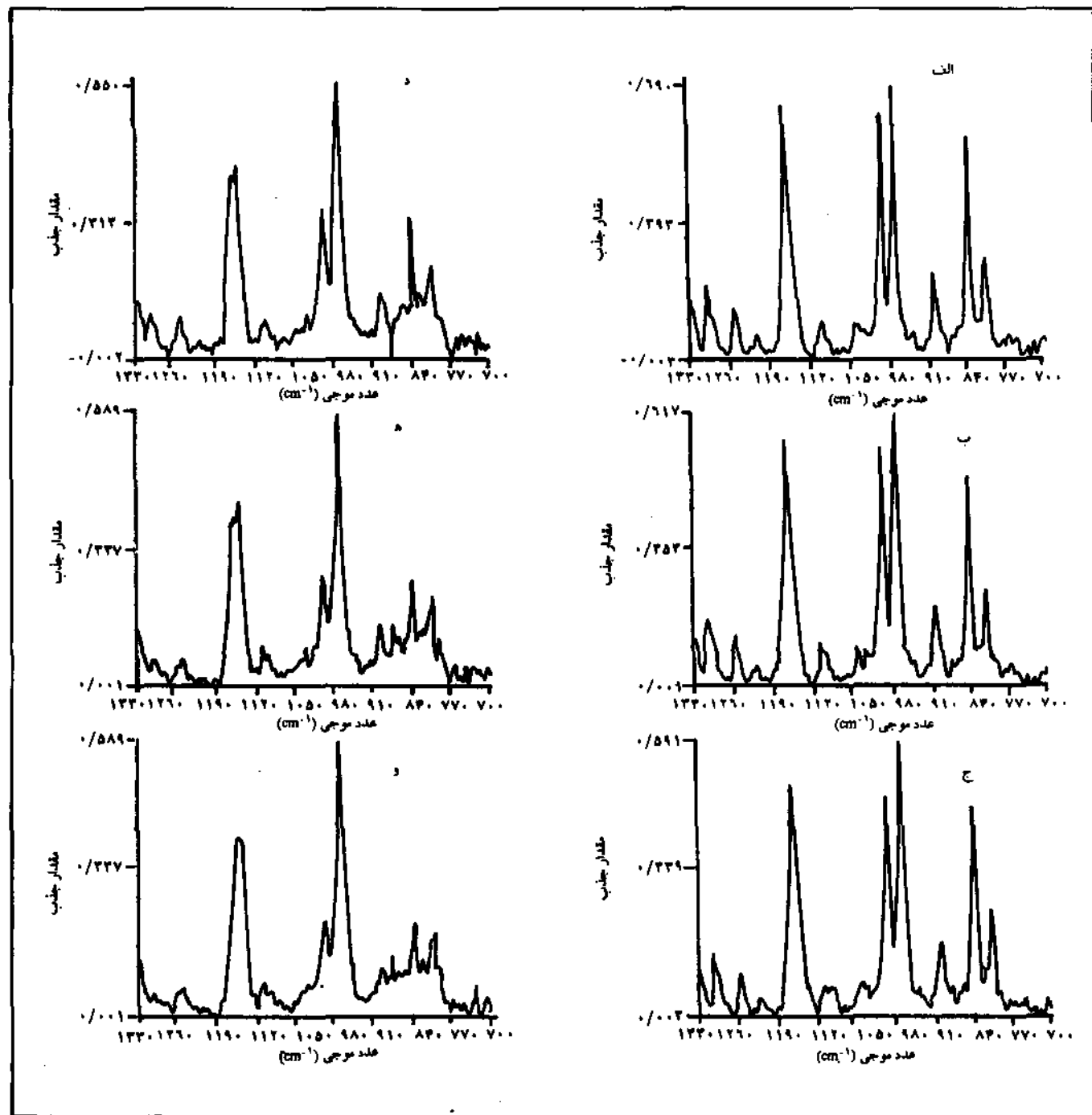
شکل ۱۱ گرما نگاشت DSC یک میلی گرم پلی پروپیلن (PP) را نشان می‌دهد. نمونه پیش از آزمایش، ذوب و پس از سرد شدن در طی ۳۰/۵ ساعت در سلول DSC متصل به میکروسکوپ FT قرار داده شده است [10].



شکل ۱۱ - گرما نگاشت DSC پلی پروپیلن PP [10]

گرماگیری نمونه در گرما نگاشت DSC در شکل ۱۱ می باشد. تغییرات وسیع در طیفهای IR در حالت گذر از گرماگیری ذوب در گرما نگاشت به وقوع پیوسته اند. امروزه با این فن جدید می توان تغییرات مربوط به ناپدید شدن و

از بین طیفهای IR به دست آمده در سراسر گرما نگاشت تعدادی انتخاب (شکل ۱۲) و مورد بررسی قرار گرفته اند. اولین تغییرات مربوط به طیف حاصل در 110°C (ج) است. تغییرات این طیف که در فاصله دمایی 110°C - 100°C گرفته شده است* مطابق با نخستین نشانه های



شکل ۱۲ - طیفهای زیر قرمز انتخاب شده در سراسر گرما نگاشت DSC. طیفها به صورت زیر گرفته شده اند: (الف) همدمای 25°C ، (ب) 82°C در فاصله دمایی 82°C - 72°C ، (ج) 110°C در فاصله دمایی 110°C - 100°C ، (د) همدمای 155°C ، (ه) همدمای 160°C و (و) همدمای 165°C [10].
* سرعت برنامه ریزی گرمایی DSC برابر $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و سرعت طیف گیری میکروسکوپ FT 100 پوش در دقیقه بوده است.

میکروسکوپ FT-IR نه تنها تجزیه و شناسایی نمونه‌های بسیار ریز، پلیمرهای چند لایه و الیاف را ممکن می‌کند، بلکه باب جدیدی از تحقیقات را در زمینه مطالعه شکل شناسی دوگانه پلیمرها می‌گشاید و داده‌های مفیدی درباره منشاء مولکولی و شکل شناسی پلیمرها در اختیار پژوهشگران و دانشمندان قرار می‌دهد. اتصال سلول DSC به این میکروسکوپ یک روش جدید برای تجزیه گرمایی و زیر قرمز پلیمرها به طور همزمان می‌باشد و با بهره‌گیری از آن می‌توان تغییرات ایجاد شده در پیوندهای شیمیایی، سینتیک تبلور، اکسایش و درجه تاثیرگذاری مواد افزودنی بر پلیمرها را مورد مطالعه قرار داد.

مراجع

- [1] Brugel, W., "An Introduction to Infrared Spectroscopy", Methuen and Co Ltd, 1962.
- [2] مجله علوم و تکنولوژی پلیمر سال سوم شماره اول.
- [3] Perkins, W.D., J.Chem.Educ, Vol.63, A5 - (1986).
- [4] Griffiths, P.R and De Haseth, J.A., "Fourier Transform Infrared Spectrometry", Wiley Interscience, 1986.
- [5] Koch, F., Bruker FT-IR Application Note, No.31.
- [6] Bourne, S., Haefner, A., Norton, K.L. and Griffiths, P.R., Anal.Chem., Vol.62, P.2448 - (1990).
- [7] Perkins, W.D., J.Chem.Educ, Vol.64, A269 - (1987).
- [8] Perkins, W.D., J.Chem.Educ, Vol.64, A302 - (1987).
- [9] Turner, P.H., Anal.Proceedings, Vol.23, P.268 - (1986).
- [10] Roush, P.B., ed., "Infrared Microscope", ASTM STP 949, 1987.
- [11] Durcova, O. and Diacikova, A., Bruker Report, 1, P.13 - (1989).
- [12] Claybourn, M. and Colombel, P., Bruker Report, 1, P.8 - (1990).
- [13] Forster, P., Bruker Report, 1, P.13 - (1990).
- [14] Udagawa, A., Sakurai, F. and Takahashi, T., J.Appl.Polym. Sci., Vol.42, P.1861 - (1991).
- [15] An Introduction to Fourier Transform IR Spectroscopy, Published by Philips Scientific, P.13 - (1988).

فرکانس و همچنین تغییرات بزرگ نوارهای جذبی که در اثر گرما در طیف IR یک پلیمر ایجاد می‌شود را به تغییرات ایجاد شده در پیوند شیمیایی نسبت داد و بدین ترتیب نوع پیوند را تعیین کرد. به علاوه، می‌توان سینتیک تبلور، اکسایش، درجه تاثیرگذاری مواد افزودنی و غیره را مورد مطالعه قرار داد.

۵- تجزیه غیر مخرب پلیمرها: تهیه طیف عبوری از همه نمونه‌های پلیمری ممکن نیست، زیرا برای بسیاری از پلیمرها حلال مناسب وجود ندارد یا حل کردن آنها در یک حلال، موجب کاهش درجه بلورینگی می‌شود. از طرفی، جدا کردن پوشش پلیمری از سطح برخی قطعات، مانند کیت‌های الکترونیکی به آنها خسارت‌های جبران ناپذیر وارد می‌سازد. با میکروسکوپ FT-IR می‌توان به طور مستقیم و غیر مخرب از نمونه‌های بسیار ریز طیف بازتابشی تهیه کرد و به شناسایی آنها پرداخت. با این روش می‌توان طیف بازتابشی نمونه‌های کدر، ضخیم و گرانتر و را به دست آورد و همچنین پوشش‌های پلیمری روی سطوح بازتابشی (مانند فلزات)، رزین‌های پوششی روی چوب، پلیمرهای دارای پرکننده کربن، مناطق کوچک روی الیاف، پلیمرهای به کار رفته در کیت‌های الکترونیکی و غیره را مورد مطالعه قرار داد [12,13].

و- تجزیه و شناسایی ذرات و ژل‌ها: برای تجزیه و شناسایی ژل‌ها، ذرات منفرد یا نواحی خاص و ناهمگن در یک پلیمر ابتدا باید آنها را جدا کرد و بعد عمل طیف‌گیری را انجام داد. جداسازی سیستم‌های دوزهای، به ویژه، کاری بسیار دشوار و وقتگیر است. با استفاده از میکروسکوپ FT-IR می‌توان این ذرات و نواحی را مشاهده کرد و با به کار بردن روزه مناسب به طور مستقیم طیف هر ذره یا ناحیه مورد نظر را به دست آورد. از میکروسکوپ زیر قرمز FT-IR علاوه بر کاربرد در علوم و صنایع پلیمر می‌توان در صنایع میکروالکترونیک، تحقیقات مواد معدنی (مانند شناسایی ناخالصی‌های موجود در یک بلور)، صنایع نیم رساناها، علوم پتروشیمی، کنترل آلودگی محیط زیست، علوم قضایی، زیست شیمی، کاغذ، تجزیه و کنترل مدارهای مجتمع (IC) حتی در حین فرایند و غیره نیز استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

مزایای FT-IR بر IR معمولی سبب شده است که بر دامنه کاربرد طیف بینی زیر قرمز به طور چشمگیری افزوده شود و تحولی در آن به وجود آید. امروزه با این فن می‌توان سینتیک واکنش‌های شیمیایی از جمله واکنش‌های پلیمر شدن را که با IR معمولی ناممکن است مورد بررسی قرار داد و از اطلاعات به دست آمده برای توسعه و بهینه‌سازی پلیمرها بهره جست.

مزیت انرژی و SNR بالا در طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوری امکان اتصال لوازم جانبی گوناگون را به دستگاه فراهم کرده و بر کارآیی آن در زمینه‌های مختلف علوم افزوده است.