

الباب الثامن

طيف الأشعة تحت الحمراء

لعديد الجزيئات والراتنجات

**Infrared spectra
of polymers and resins**

obeikandi.com

تقنية عديدة الجزئيات Polymer sampling technique

الطريقة المستخدمة والمسلم بها لدراسات عديدة الجزئيات هي تقنية الأفلام والأغشية، والطريقة المباشرة هو توزيع عجينة مذيب العديد الجزئيء علي سطح كلوريد الصوديوم، ثم بعد ذلك يتم التبخير. وتتم عادة عملية التبخير بواسطة مبخر أو عند درجات حرارة منخفضة في جو خامل وذلك لمنع عملية التكسير، ولإنتاج الأفلام لإعطاء نتيجة جيدة يمكن إجراؤها بعناية وذلك بانتشار العجينة بواسطة ورقة عشب وعموما عملية إجراء مثل تلك الأفلام إنما تعتمد أساسا علي شكل وهيئة عديد الجزئي فمثلا عديد الجزئي الايثيلين يمكن تحضيره من تسخين العينة وضغطه وفي كل الحالات يجب الحذر والأخذ بعدة تمرينات وذلك لمنع السخونة المفرطة التي تؤدي إلي الأكسدة أو التكسير للعينة. وبالنسبة لراتجات الفينول فورمالدهيد، تقنية الفيلم لتحضير العينة هي المستخدمة لفحصها بواسطة الأشعة تحت الحمراء. وفي حالات عديدة حدوث تداخل ناتج من سمك الفيلم وبالتالي يعطي امتصاص صعب التفسير مثل هذا الوضع في الشكل (1-8) خصوصا خلال منطقة المجموعة الوظيفية في المنطقة 5000 حتى 1429Cm^{-1} .

Solutions

المحاليل

تقنيه هذا النوع قليله التطبيق لعديد الجزئيات، وهذا يعود إلي قله الذوبانية لمعظم تلك المواد في المذيبات اللا قطبية أو شحيحة الذوبانية وأفضل الطرق لتقنيه المحاليل هو تحديد التركيز، والقابلية لإهمال تغيرات الطيف الناشئ من التبلور والقابلية لحماية النظام من الأكسدة ومثلما ذكرنا سابقا، ربما تكون عدم الأفضلية أكثر ندرة وبين تفاعلات تأثير المذيب الداخلية مثل رباط الأيدروجين وإمكانية التفاعل بين عديد الجزئيء والمذيب (أو شوائب المذيب مثل فوق الأكسيدات وهيدرو فوق الأكسيد) الذي يؤدي إلي انحراف لطيف الأشعة لنقطة قد تؤدي إلي طيف تم الحصول عليه بواسطة تقنيات أخرى تكون متعذرة.

Mulls and pellets

التكوير والتسخين (الخاطئة)

الطرق المستخدمة الشائعة لتحضير العينة الصلبة للفحص تحت الأشعة الحمراء وهي الأقراص (التكوير) والتسخين. وكل تقنيه يجب أخذها بعناية منعا من التحليل للعينة. وعلى الكيميائي يجب أن يعرف طيف الأشعة المسجل ليس هو أصل عديد الجزىء أو الراتنج.

Pyrolysis

التحلل الحراري

التحكم الحراري للعينات لإعطاء صفات الانحلال تمت دراستها كما أن العديد من المواد ليست مؤهلة لتحليلها بالأشعة تحت الحمراء بواسطة تقنيات المعلومة. وبسبب الخاصية الفيزيائية، التحلل الحراري لمثل تلك المواد ربما يحدث لها تغيير في الشكل البنائي بعد التبريد. وعموما ناتج التقطير الجاف لتلك المواد المعقدة تجيز التسجيل للطيف المتولد والخاص للمادة الأصلية. يمكن تمثيل حالتين في الشكل (2-8) لمركب نايلون 66 وعديد جزئ ساران (Saran).

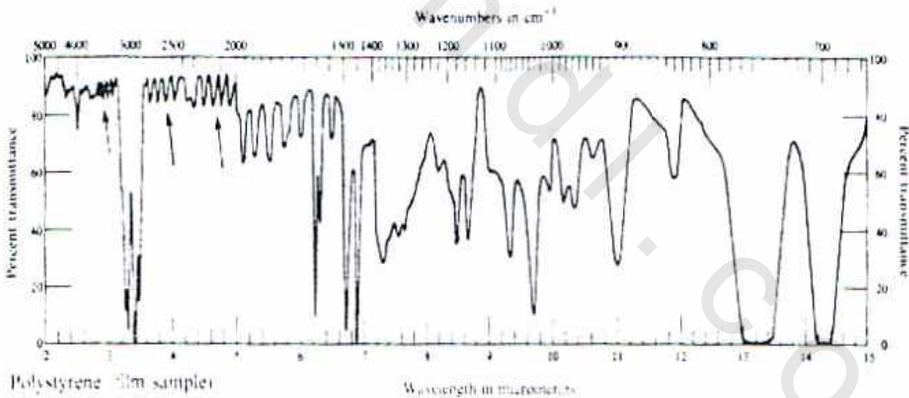


Fig. 8.1 Spectrum of polystyrene showing typical fringe patterns (arrows) obtained from thin film samples.

Attenuated total reflectance إجمالي معامل الانكسار المرقق

الاستخدام لإجمالي معامل الانكسار المرقق (ATR) تمت دراسته مسبقا. هذه الطريقة لها قيمة في فحص المواد العديدة الجزىء الحادية لمجموعة أمين حيث يمكن أن ترسب العينة على سطح لا انعكاسي

يلقي في قالب أو يصنع كفيلم لسمك ليس شفاف لضوء الأشعة تحت الحمراء لجهاز الطيف. شكل (8-3) يقارن طيف ATR للنايلون بما يقابله بطيف من ترسيب فيلم من محلول علي سطح ملح.

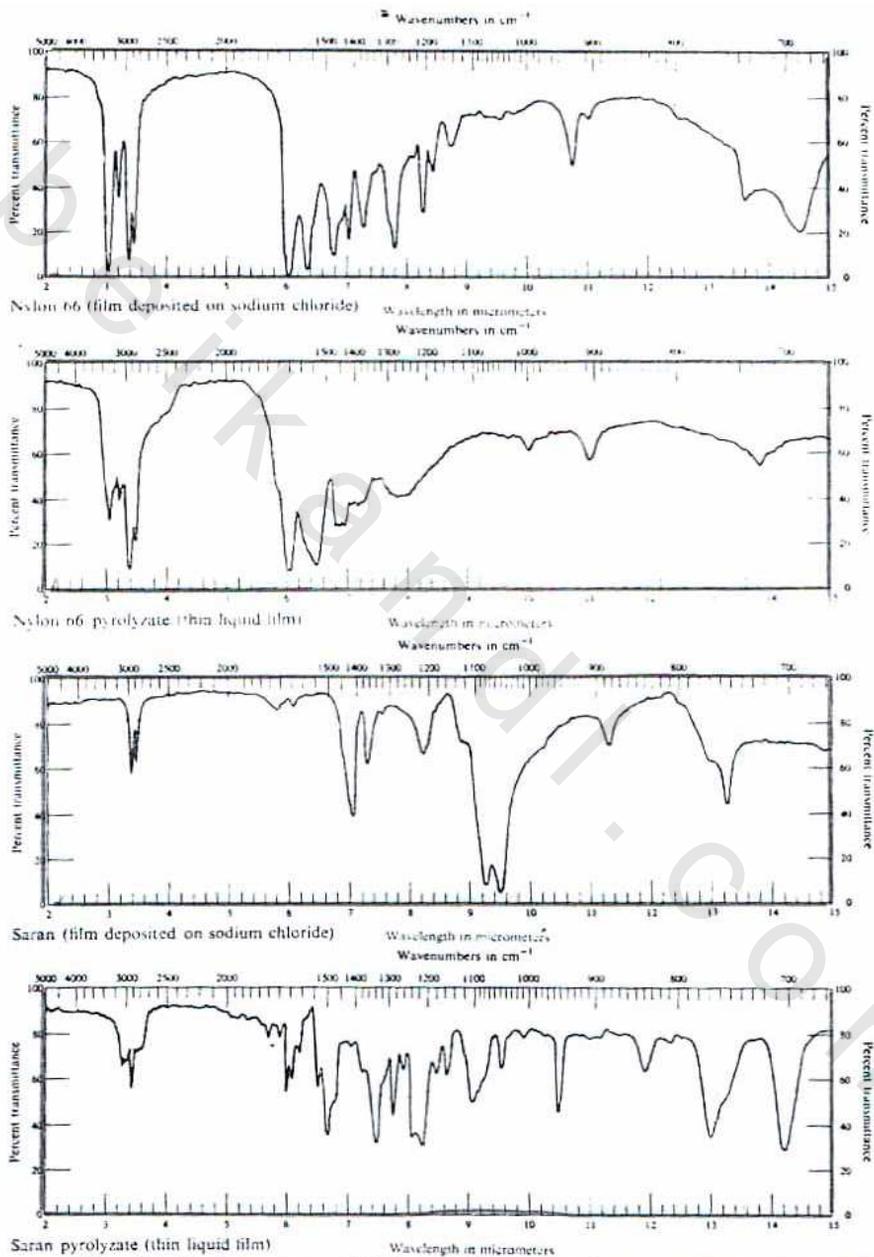
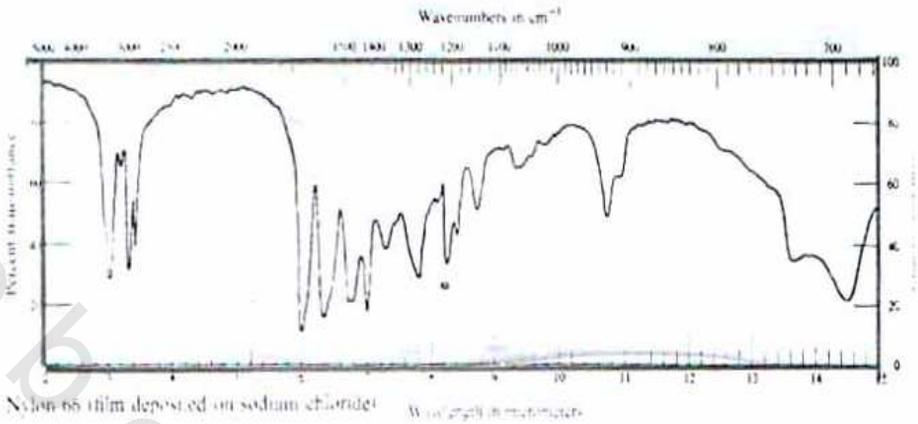
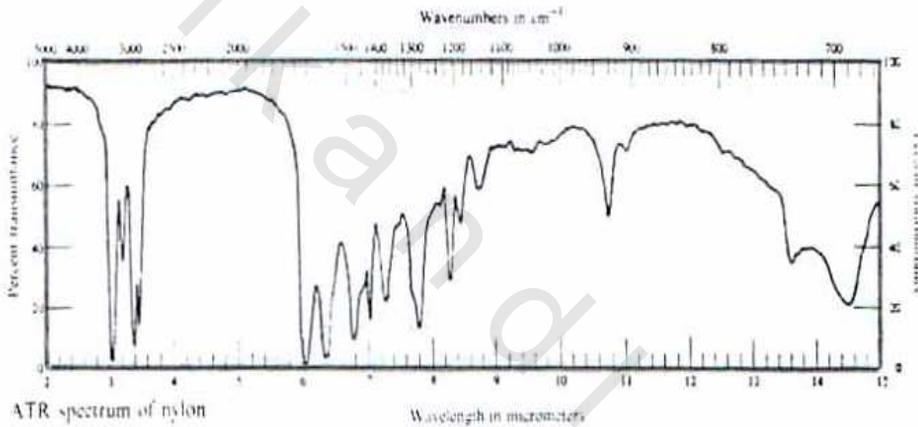


Fig. 8.2 Typical spectra of Nylon and Saran polyryzates contrasted with their respective polymer spectra.



Nylon 66 film deposited on sodium chloride



ATR spectrum of nylon

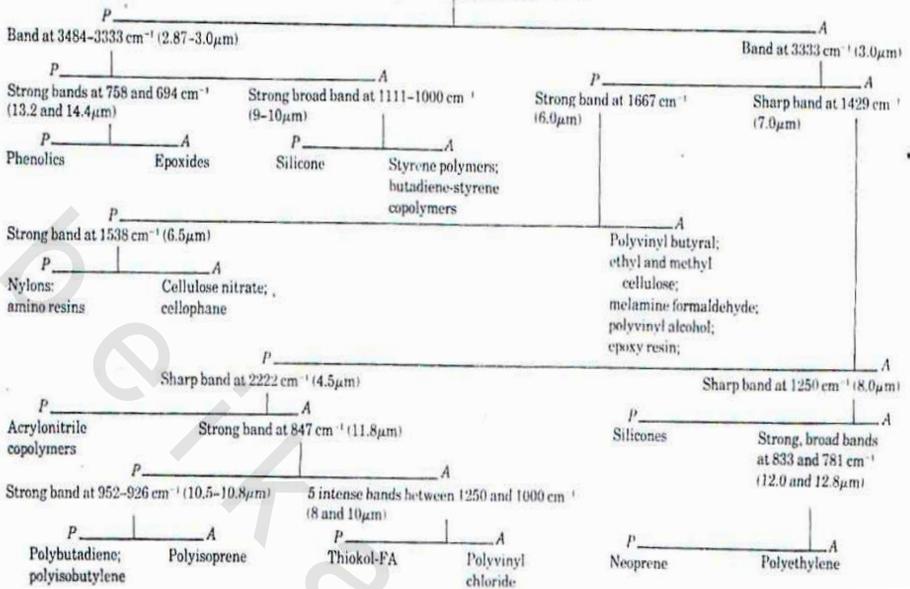
Fig. 8.3 ATR spectrum of Nylon contrasted with the spectrum of Nylon obtained from a film sample.

التحليل الكيفي لعديد الجزئ

الشكل (8-4) يبين تخطيطاً منظماً لعينات مجهولة الطيف، مثل هذا الجدول يسمح أو يعين الكيميائي لتعيين عديد الجزئي أو يقسم عديد الجزئي حسب نوع المقارنة مع المواد المعلومة الطيف. وشكل (8-5) يشرح الأمثلة النموذجية للطيف. شكل (8-6) يبين الطيف لعديد جزئي مختلط مع طيف لعديد متجانس. ويلاحظ القارئ مبدئياً التقييم للمجموعات الفعالة في كل حالة.

Spectrum of Unknown:

No Band at 1740 cm^{-1} ($5.75\mu\text{m}$)
 Aromatic Bands at $1605, 1587, 1493\text{ cm}^{-1}$, etc.



Carbonyl Band at 1740 cm^{-1} ($5.75\mu\text{m}$)
 Aromatic Bands at $1605, 1587, 1493\text{ cm}^{-1}$, etc.

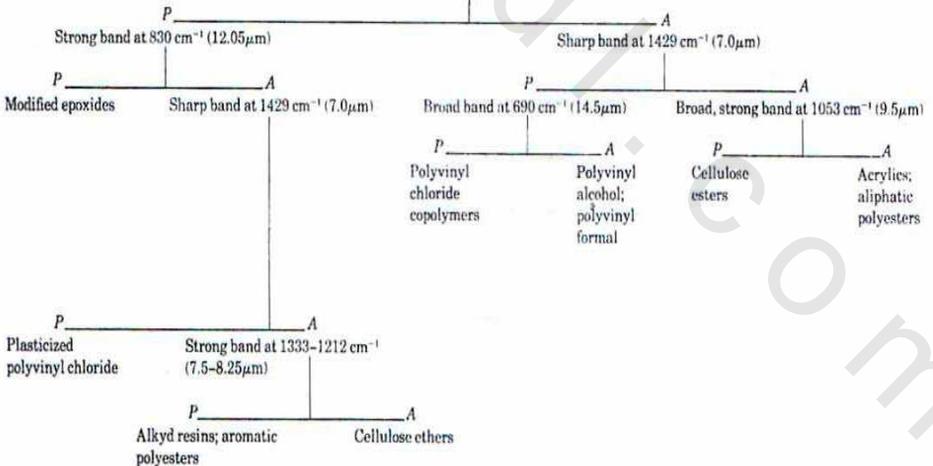


Fig. 8.4 A systematic scheme for the identification of polymers from their infrared spectra. A = band absent; P = band present.

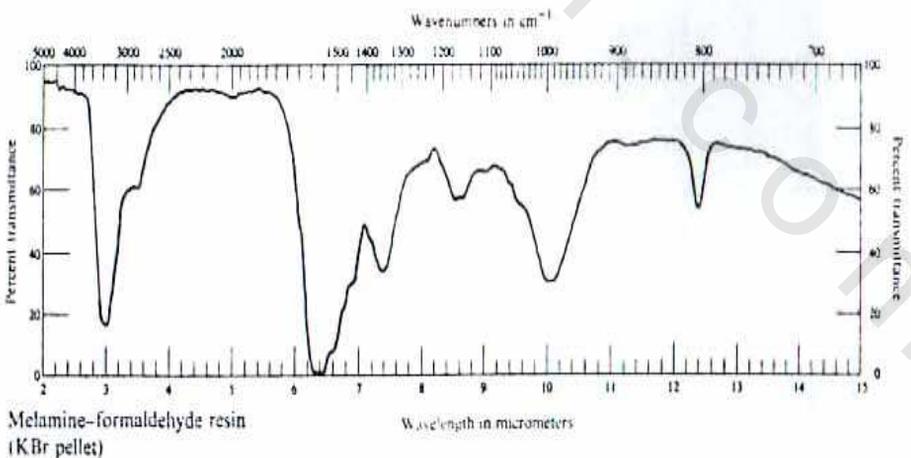
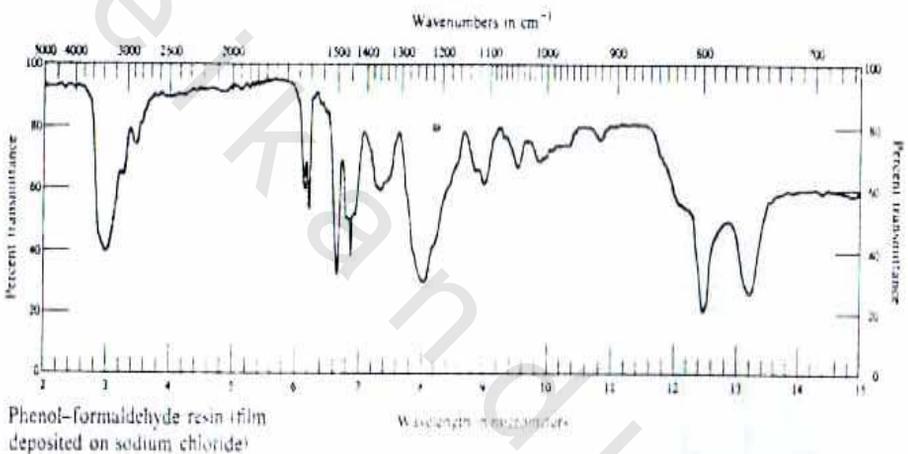
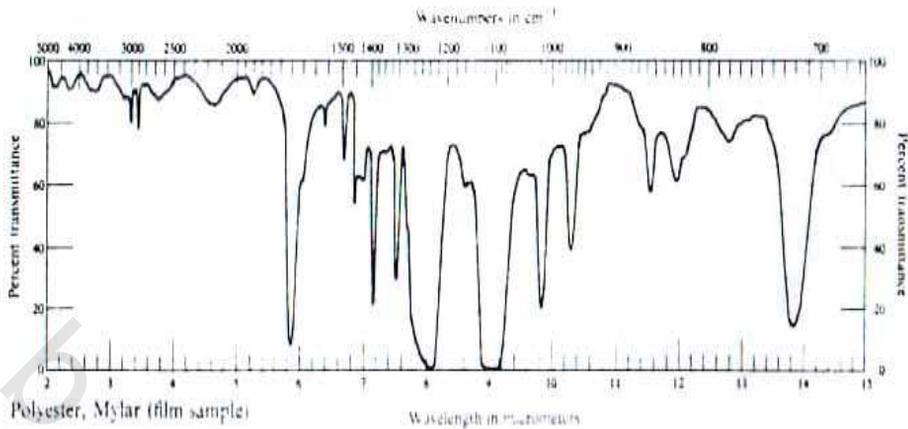


Fig. 8.5 (contd.).

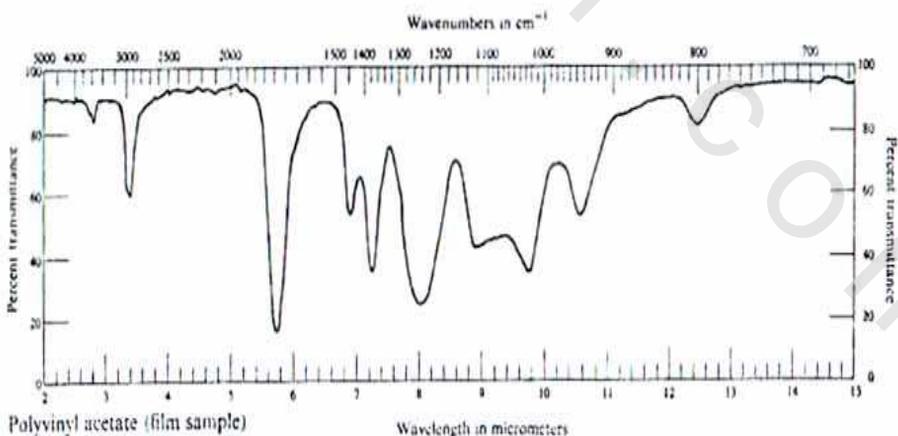
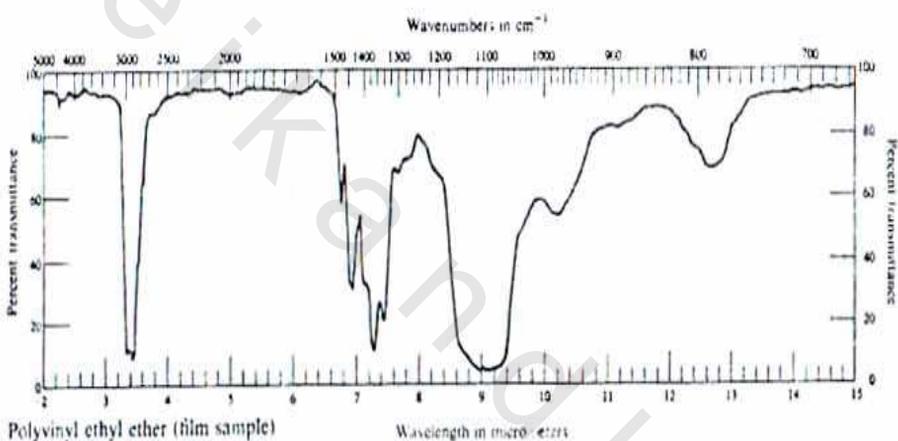
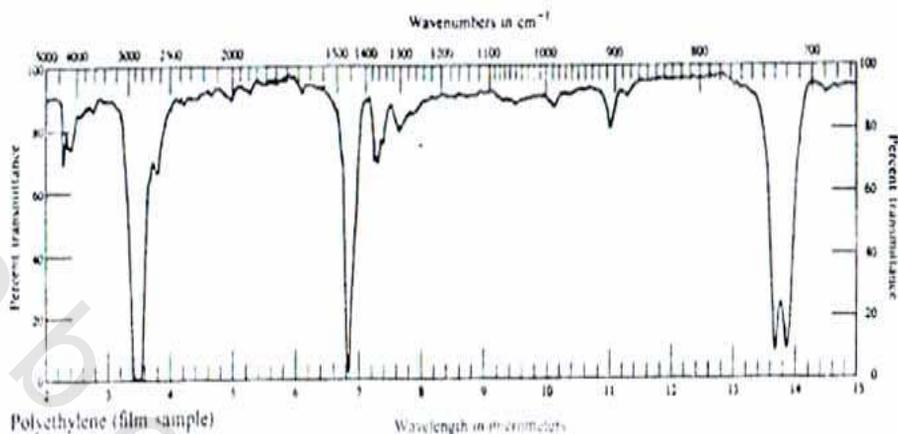


Fig. 8.5 Representative spectra of polymers and resins. For other examples see Figs. 8.1, 8.2, 8.6, 8.7, and 8.9.

Table 8.1. Literature References to the Infrared Spectra of Polymers
(See the numbered list at the end of this chapter.)

<i>Polymer</i>	<i>Lit. Reference</i>
Acrylonitrile	(6)
Acrylonitrile-butadiene copolymer	(6) (13) (19) (117) (119) (126) (136) (137) (170)
Acrylonitrile-butadiene-phenolic resin	(6)
Acrylonitrile-vinyl chloride copolymer	(3) (6) (20)
Aldehydes	(95) (96) (100)
Aklyd resins	(135) (149) (152) (160) (163)
Amides	(3) (5) (6) (14) (35) (41) (48) (68) (85) (99) (104) (129) (190)
Benzylcellulose	(3)
Butadiene	(43) (50) (60) (130) (138) (151)
Butadiene-styrene copolymer	(4) (6) (19) (129) (136) (138) (139) (151) (159) (161) (168) (176)
Cellulose	(3) (30) (45) (58) (98) (110) (111) (112) (125) (154)
Cellulose acetate	(3) (5) (30) (56) (131) (154) (162)
Cellulose acetate-butyrate	(3) (30)
Cellulose butyrate-stearate	(3)
Cellulose caprate	(3)
Cellulose nitrate	(3) (17) (18) (104) (111) (154) (111)
Cellulose triacetate	(6) (19) (44) (89) (118) (136) (145) (149) (158) (91) (121)
Chloroprene	(3) (6) (82)
Chlorosulfonate ethylene	(2) (3) (6) (39) (40) (66) (86) (87) (88) (122) (123) (124) (153) (173) (174) (179)
Epoxy resins	(3) (19) (131)
Esters	(3) (12) (14) (42) (46) (48) (56) (61) (62) (63) (64) (65) (78) (97) (101) (105) (108) (109) (113) (114) (115) (128) (141) (146) (148) (156) (165) (172)
Ethylcellulose	(80) (81)
Ethylene	(71)
Ethylene glycol	(5) (6) (36) (39) (51)
<i>p</i> -Fluorostyrene	(125) (126)
Ethylenē terephthalate	(30)
Glyceryl phthalate	(19) (72) (128) (129)
Hydroxyethylcellulose	
Isobutylene	

Table 8.1 – Cont.

<i>Polymer</i>	<i>Lit. Reference</i>
Isobutene-isoprene copolymer	(6) (13) (19) (44) (136)
Melamine-formaldehyde resin	(6)
Methylacrylate	(129)
Methacrylonitrile	(22)
Methylmethacrylate	(3) (22) (104) (129) (131) (161)
<i>m</i> -Methylstyrene	(31)
Peptides	(8) (11) (15) (26) (27) (28) (29) (57)
Phenol-formaldehyde resin	(2) (3) (6) (9) (10) (104) (106) (137) (171)
Phenylbutadiene	(103)
Propylene	(5) (84) (102)
Propylene glycols	(143)
Rubber (natural)	(6) (13) (19) (37) (41) (67) (83) (107) (116) (117) (118) (119) (125) (126) (129) (131) (132) (149)
Rubber (synthetic)	(19) (107) (139) (170)
Silicones	(3) (6) (7) (74) (75) (120) (133) (140) (150) (155)
Styrene	(3) (56) (69) (104) (125) (129) (167) (189)
Sulfides	(19) (136)
Tetrafluoroethylene	(3) (5) (90)
Tetrafluoroethylene-trifluorochloroethylene copolymer	(59)
Trifluorochloroethylene	(3) (6) (70)
Urea-formaldehyde resin	(3) (6) (23)
Urethanes	(5) (147)
Vinyl acetate	(3) (14) (21) (41) (56) (125) (129)
Vinyl acetate-vinyl chloride copolymer	(5) (111) (129) (131) (178)
Vinyl alcohol	(3) (14) (21) (29) (41) (48) (52) (79) (129)
Vinyl chloride	(3) (14) (38) (41) (48) (54) (55) (56) (92) (93) (94) (118) (129) (142) (157)
Vinyl chloride-vinylidene chloride copolymer	(6) (33) (76) (92) (129) (164)
Vinyl ethers	(34)
Vinyl formal	(6) (21)
Vinyl fluoride	(16)
Vinyl nitrate	(77)

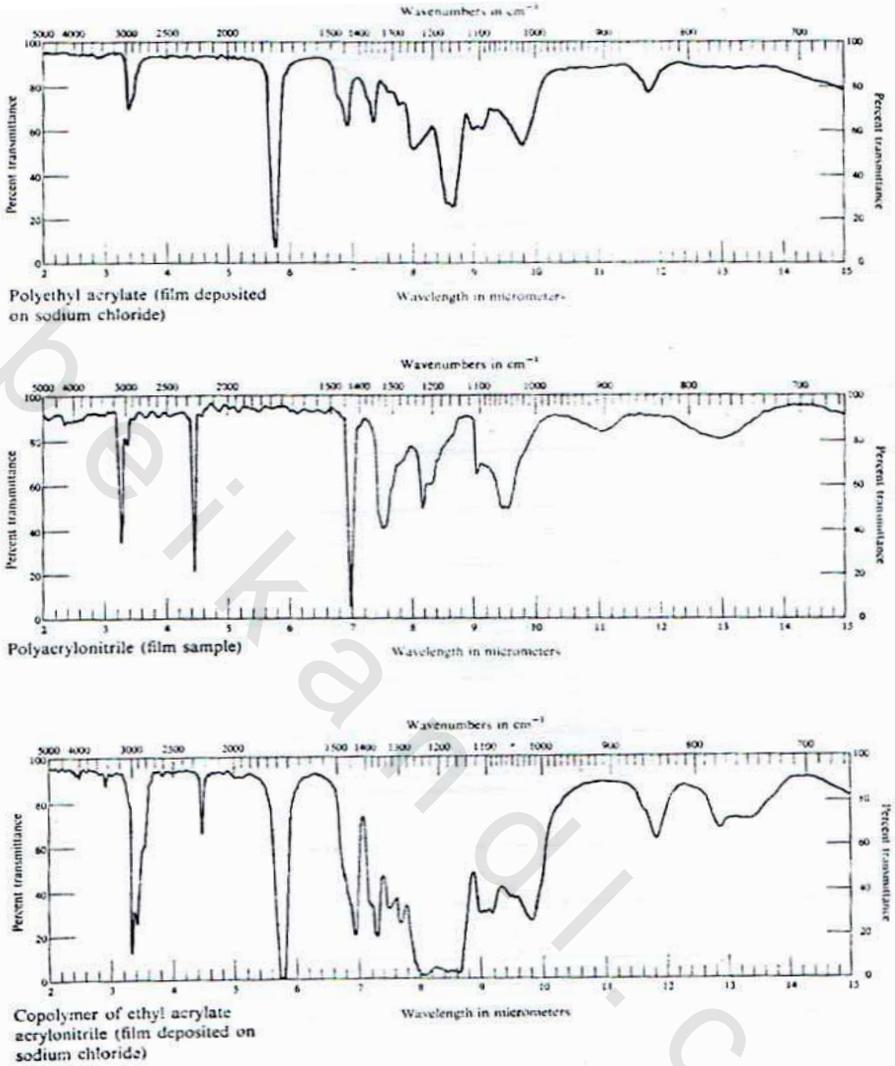


Fig. 8.6 Typical copolymer contrasted with the corresponding homopolymers.

التحليل الكمي لعديد الجزئي

بناء على المناقشات السابقة. من الممكن فحص عدة مجموعات دالة كيميا لعديد الجزئي، كما في عديد السيليكون الذي يحتوي علي استبدالات ميثيل وفينيل في السلسلة. ونسبه الميثيل إلي الفينيل تكون مميزة للعديد من تلك المجموعات. انظر الشكل (7-8) الذي يبين طيف مثل تلك الأنواع علي شكل فيلم للنوعين ويمكن أيضا إيجاد النسبة

بينهما حيث كانت 1266cm^{-1} إلى 1441cm^{-1} ويمكن الوصول إلى منحنى مدرج من إيجاد النسبة لعينه معلومة. انظر الشكل (8-8).

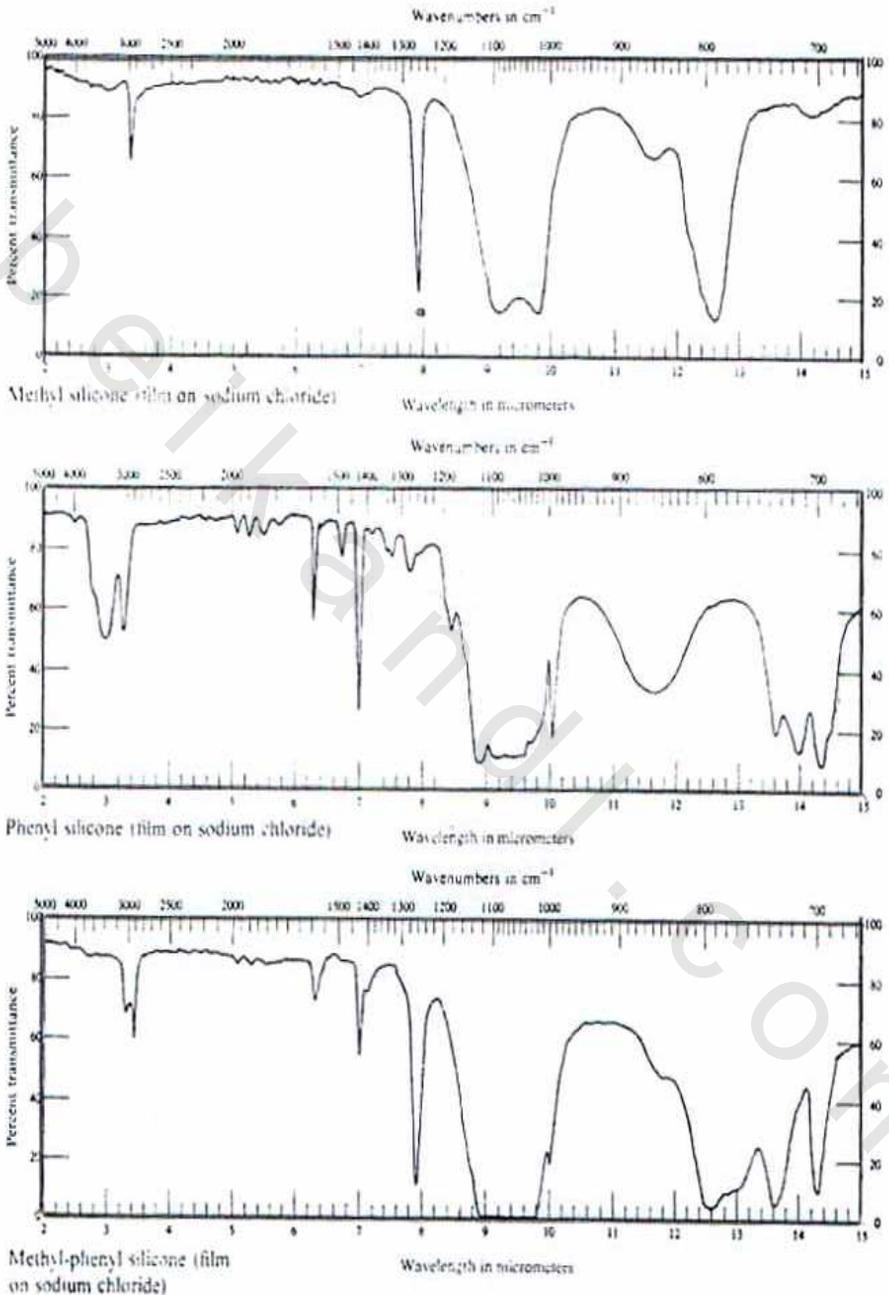


Fig. 8.7 Spectra of typical silicone polymers.

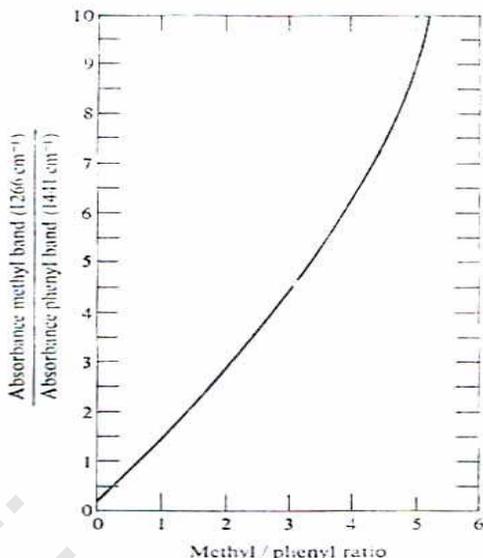


Fig. 8.8 Calibration curve for the determination of the methyl-to-phenyl ratio in silicone polymers (cf. Fig. 8.7).

وفي معظم الأحيان اتخاذ قانون بير لإيجاد كمية العناصر الفعالة في العديد الجزئي. ومن الممكن إيجاد متوسط الوزن الجزيئي للراتج من امتصاص الحزمة. شكل (8-9) يبين طيف لنوع ايبوكسي. انظر الشكل (8-10) والحزمة عند 830Cm^{-1} ، 1205Cm^{-1} ربما تعود إلي مجموعة ايبوكسيد Epoxide عند نهاية السلسلة ويأخذ الحزمة المرجعية عند 1610Cm^{-1} ونسبة الامتصاص عند 830Cm^{-1} ، 1205Cm^{-1} ، يمكن إيجاد المقارنة .

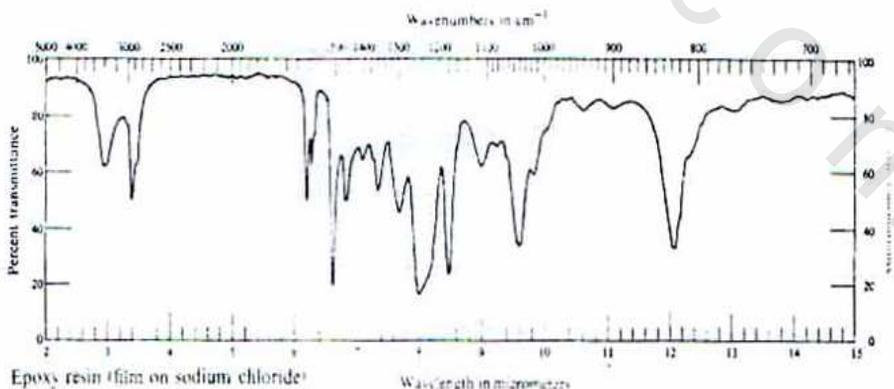
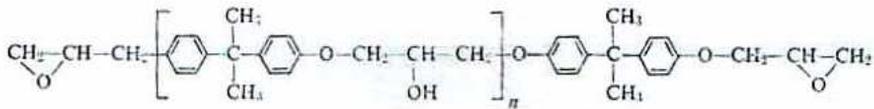


Fig. 8.9 Typical spectrum of an epoxy resin.



$n = \text{repeat unit}$

Fig. 8.10 Structural repeat unit for the epoxy resin in Fig. 8.9.

Polymerization

التبلمر

التطبيق علي القياسات النوعية عموما في أنظمة عديد الجزىء يمكن تقييمها جيدا. مثل فقد لمجموعة الايبوكسيد الطرفية يمكن إتباعها طيفيا لإيجاد المعدل لعملية التبلمر. وهذا يعتبر في حد ذاته دراسة حركية. وجدول (8-2) يعطي ملخص تطبيقي باستخدام طيف تحت الحمراء.

Table 8.2. Literature References to Quantitative Infrared Methods for Polymers

(See the numbered list at the end of this chapter.)

Polymer	Lit. Reference
Acrylonitrile-butadiene copolymer	(170)
Acrylonitrile-butadiene-methylisopropenyl ketone terpolymer	(175)
Acrylonitrile-styrene copolymer	(167)
Alkyd resins	(135) (149) (152) (160) (163)
Butadiene-methylmethacrylate copolymer	(169)
Butadiene-styrene copolymer	(139) (151) (159) (161) (168) (176)
Butadiene	(138)
Cellulose	(154)
Cellulose acetate	(162)
Cellulose plastics	(166)
Chloroprene	(145) (158)
Esters	(153) (173) (174) (179)
Ethylene	(141) (146) (148) (156) (165) (172)
Ethylene-propylene copolymer	(180)
Isoprene	(139) (170)
Methylmethacrylate	(161)
Methylmethacrylate-vinyl acetate copolymer	(144)
Phenolic resin	(137) (171)
Propylene glycols	(143)
Rubber (natural and synthetic)	(136) (145) (149) (177)
Silicone	(140) (150) (155)
Urethane	(147)
Vinyl acetate-vinyl chloride copolymer	(178)
Vinyl chloride	(142) (157)
Vinyl chloride-vinylidene chloride	(164)

SUGGESTED READING

- 1- W. J. POTTS, "The use of infrared spectroscopy in the characterization of polymer structure, " *ASTM Special Tech. Publ.* 247 (1958), 225- 241.
- 2- O. D. SHREVE, "Infrared, Ultraviolet and Raman spectroscopy, " *Anal. Chem.*, 24 (1952), 1692.

