

تحلیل کمی طیف زیر قرمز تبدیل فوریه پلی لاکتیک اسید پس از تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن

Quantitative Analyze of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) of Poly (Lactic Acid) after UV/Ozone Irradiation

فرناز السادات فتاحی*

دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

پلی لاکتیک اسید یک پلیمر گرمانرم زیست تخریب پذیر می باشد که دارای زنجیرهای پلیمری فنری شکل است و از محصولات گیاهی مانند ذرت، برنج، گندم و سیب زمینی شیرین تولید می شود. پلی لاکتیک اسید از طریق واکنش های سوخت و ساز در بدن موجود زنده به کربن دی اکسید و آب تجزیه می گردد. در این پژوهش برای بررسی ساختار شیمیایی پلی لاکتیک اسید از روش طیفسنجی زیر قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. ابتدا طیف استاندارد پلی لاکتیک اسید بررسی شد، سپس با طیف نمونه های تابش شده توسط پرتو فرابنفش و گاز ازن در شرایط متفاوت، مقایسه گشت. برای بررسی نوع و میزان تغییرات شیمیایی ایجاد شده در ساختار لیاف، از روش تجزیه و تحلیل کمی طیف استفاده شد، بدین منظور مساحت پیک های تغییر یافته اندازه گیری شدند و پیک مربوط به پیوند کربن-هیدروژن در محدوده عدد موج ۲۹۷۹-۳۵۲۸ بر سانتیمتر به عنوان پیک مرجع انتخاب گردید، سپس با تقسیم نمودن مساحت سایر پیک ها به مساحت پیک مرجع و بهنجار شدن طیف ها، میزان تغییرات شیمیایی ساختار لیاف پس از تابش مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان می دهند که با تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن در شرایط مختلف، تعداد پیوندهای کربن-کربن و کربن-هیدروژن تغییر نمی یابند، اما تعداد گروه های عاملی اکسیژن دار (کربونیل و هیدروکسیل) افزایش قابل توجهی دارند که این امر نشان دهنده فرایند اکسید شدن لیاف می باشد. از طرف دیگر با پیش آغشته سازی لیاف در محلول های مختلف و سپس تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن، اکسید شدن با شدت و سرعت بیشتری حاصل می شود، به گونه ای که برخی از گروه های قطبی از انتهای زنجیرهای پلیمری زدوده می شوند.

۱- مقدمه

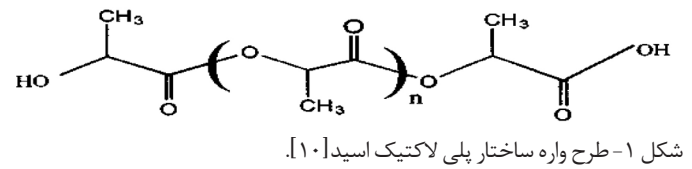
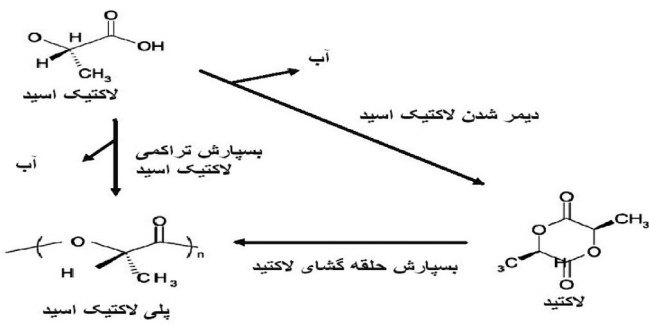
این پلیمر از ذرت، بحران غذایی ایجاد نمی شود [۵]. به علت افزایش سریع قیمت نفت، این پلیمر در مقایسه با پلیمرهای سنتزی مانند پلی استر و پلی پروپیلن که از منابع فسیلی تولید می شوند، از نظر اقتصادی مزیت دارد [۶]. تولید نمودن پلی لاکتیک اسید نسبت به تولید پلیمرهای بر پایه نفت باعث صرفه جویی ۲۵-۵۵٪ در مصرف انرژی فسیلی و منابع سوخت فسیلی می شود [۷]. کربن درون ساختار پلی لاکتیک اسید از کربن دی اکسیدی که توسط فتوسنتز درون گلوکوز تولید می شود، حاصل شده است [۸]. به همین دلیل، کربن دی اکسید حاصل از مصرف، سوزاندن و تخریب پلی لاکتیک اسید، مقدار کل کربن دی اکسید اتمسفر را افزایش نمی دهد و انتشار گازهای گلخانه ای کمتر می شود [۹]. شکل

در دنیای امروز حفاظت از محیط زیست موضوعی حائز اهمیت است، از طرفی، ذخایر پتروشیمی مانند نفت رو به کاهش است [۱]. در نتیجه، تولید پلیمرهای جدید از منابع گیاهی از اهداف مهم صنایع پلیمر و پتروشیمی است [۲]. پلی لاکتیک اسید اولین پلیمر مصنوعی می باشد که از منابع تجدید پذیر مانند گندم، چغندر قند، آب پنیر، برنج، سیب زمینی شیرین و ذرت تولید می گردد و صد درصد قابل تبدیل شدن به کود است [۳]. از آنجایی که پلی لاکتیک اسید از منابع گیاهی تولید می گردد، به اصطلاح زیست پلیمر نامیده می شود [۴]. از آنجایی که ذرت مصرفی در تولید پلی لاکتیک اسید، کمتر از ۰/۲ مقدار کل تولید جهانی آن است، با تولید نمودن

کلمات کلیدی

پلی لاکتیک اسید،
طیف زیر قرمز تبدیل فوریه،
تجزیه و تحلیل کمی،
پرتو فرابنفش/گاز ازن،
لیاف

*مستول مکاتبات، پیام نگار: fattahi_farnaz@yahoo.com



شکل ۲- پلیمر شدن لاکتیک اسید [۱۸].

۱ طرح واره ساختار پلی لاکتیک اسید که در اصطلاح پلیمر سبز نامیده می شود را نشان می دهد [۱۰]. پلی لاکتیک اسید، یک پلی استر خطی و زیست تخریب پذیر می باشد که از مونومر لاکتیک اسید (۲-هیدروکسی پروپینیک اسید) تشکیل شده است [۱۱]. لاکتیک اسید از نشاسته و یا قند حاصل از منابع طبیعی گیاهی توسط یک واکنش تخمیر باکتریایی و یا یک واکنش شیمیایی تولید می گردد [۱۲]. پلی لاکتیک اسید از طریق فرآیند هیدرولیز به الیگومرهایی با وزن مولکولی و درجه پلیمر شدن پایین تر تبدیل خواهد شد و مولکول های کوچکی مانند لاکتیک اسید نیز تولید می گردد که در نهایت به کربن دی اکسید و آب تجزیه می شوند [۱۳]. نخستین بار دلبیو.اچ. کاروترز این پلیمر را در سال ۱۹۳۰ تولید کرد [۱۴]. تولید پلی لاکتیک اسید توسط استخراج نشاسته از گیاهانی مانند ذرت و یا استخراج قند از گیاهانی مانند چغندر قند آغاز می شود [۱۵]. نشاسته را می توان از برنج، گندم، گندم سیاه و سیب زمینی شیرین نیز استخراج کرد. قند نیز از چغندر قند، آب پنیر و شیر قند قابل استخراج است [۱۶]. اگر تولید با استفاده از نشاسته انجام شود، نشاسته از راه فرایند آبکافت آنزیمی به قندهای قابل تخمیر (مانند گلوکوز و دکستروز) تبدیل می شود. میکرواورگانیزم ها قند را طی فرایند تخمیر شکسته، به قطعه های کوچک تر لاکتیک اسید تبدیل می کنند [۱۷]. دو روش اصلی برای تولید پلی لاکتیک اسید از مونومر لاکتیک اسید وجود دارد (شکل ۲) [۱۸]. روش معمول برای تولید پلی لاکتیک اسید، بسپارش تراکمی لاکتیک اسید است [۱۹ و ۲۰]. این فرایند در خلأ و دمای بالا انجام می شود. یک حلال نیز برای استخراج آب تولید شده در واکنش تراکم، استفاده می شود. پلیمر حاصل به علت حذف آب و ناخالصی ها، دارای وزن مولکولی متوسط (۲۰۰۰-۱۰۰۰۰) است [۲۱]. واکنش دوم بر لاکتید انجام می شود که یک دایمر حلقوی واسط می باشد و از واکنش پسایش لاکتیک اسید به دست می آید [۲۲ و ۲۳]. این روش به تولید پلیمری با وزن مولکولی کنترل شده منجر می شود، همچنین واکنش در شرایط ملایم تری انجام می گردد [۲۴]. پلی لاکتیک اسید در موارد مختلفی مانند صنایع پزشکی (تولید نخ بخیه، سیستم های رهایش دارویی، زخم پوش، داربست های مهندسی بافت و غشاء دیالیز)، صنایع بسته بندی مواد غذایی (تولید فیلم و کامپوزیت بهداشتی بسته بندی مواد غذایی، محصولات یک بار مصرف مانند کارد، چنگال، بشقاب، فنجان، درب و نی آشامیدنی) و صنایع نساجی

تجربیات

شرح دستگاه و روش آزمایش

در این پژوهش از پارچه خام پلی لاکتیک اسید تولید شده توسط شرکت نیچر وُرک کانادا استفاده شد (جدول ۱). در این شرکت الیاف پلی لاکتیک اسید از نشاسته ذرت تولید می شوند.

جدول ۱- ویژگی های پارچه پلی لاکتیک اسید.

خلوص (%)	وزن (گرم بر متر مربع)	ضخمت (میلی متر)	تراکم پودی (بر سانتیمتر)	تراکم تار (بر سانتیمتر)	دانسیته خطی نخ (دسی تکس بر فیلامنت)	ساختار پارچه
۱۰۰	۱۸/۴۵	۰/۷۸۱	۲۵	۲۳	۱۵۰/۱۴۴	تافته

جدول ۲- شماره گذاری الیاف پلی لاکتیک اسید عمل شده با استفاده از پرتو فرابنفش/گاز ازن در شرایط مختلف.

شماره نمونه ها	شرایط پیش اغشته سازی نمونه ها	مدت زمان تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن (دقیقه)
۱	-	-
۲	-	۵
۳	-	۱۰
۴	-	۲۰
۵	-	۴۰
۶	آب مقطر	۴۰
۷	محلول هیدروژن پراکسید با غلظت ۴ میلی لیتر بر لیتر	۴۰
۸	محلول هیدروژن پراکسید با غلظت ۴ میلی لیتر به همراه سدیم سیلیکات با غلظت ۷ گرم بر لیتر	۴۰

زیر قرمز مدل ۶۸۰ جاسکو ساخت آمریکا، استفاده شد. به منظور افزایش دقت اندازه گیری، هر نمونه ۲۵ بار اسکن شد و میانگین نمودارها ثبت گردید.

نتایج و بحث

بررسی تغییرات شیمیایی ساختار الیاف بر اثر تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن طیف استاندارد زیر قرمز تبدیل فوریه پلی لاکتیک اسید در شکل ۳ مشاهده می شود.

شکل ۴ طیف زیر قرمز تبدیل فوریه الیاف پلی لاکتیک اسید خام و الیاف پلی لاکتیک اسید عمل شده توسط تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن به روش خشک به مدت ۴۰ دقیقه را نشان می دهد.

با توجه به طیف زیر قرمز تبدیل فوریه در شکل ۴، می توان مشاهده نمود که پس از تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن بر سطح الیاف، پیک جدید در طیف ایجاد نمی شود اما مساحت برخی پیکها تغییر می نمایند، که در شکل ۴ با علامت دایره مشخص شده اند. به همین دلیل با انجام تحلیل کمی، با توجه به پژوهش انجام شده توسط چن و همکاران [۴۵]، با اندازه گیری مساحت پیک های ۶ منطقه و انتخاب پیک مربوط به ارتعاشات کششی پیوند کربن-هیدروژن در محدوده عدد موج ۲۹۷۹-۳۵۲۸ بر سانتیمتر به عنوان پیک مرجع، و تقسیم نمودن مساحت تک تک پیکها

ماده سطح فعال غیر یونی مورد استفاده در این پژوهش، سِرا-وت تولید شرکت دای استار می باشد، همچنین محلول هیدروژن پراکسید ۳۵٪ و سدیم سیلیکات (۷۲ درجه توادل) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. آماده سازی الیاف به منظور برطرف کردن ناخالصی های الیاف، نمونه ها در محلول ۱ گرم بر لیتر سطح فعال غیر یونی، با نسبت مایع به کالای ۵۰ به یک، در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه شست و شو شدند، سپس با آب سرد آب کشی گشتند و در دمای محیط و هوای آزاد بدون اعمال هیچ گونه تنش خشک شدند.

تابش الیاف توسط پرتو فرابنفش/گاز ازن

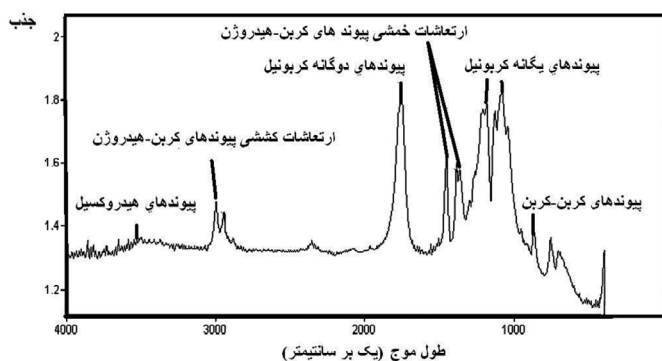
به منظور اکسید شدن الیاف و ایجاد گروه های قطبی، از دستگاه تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن استفاده شد. این دستگاه شامل یک محفظه تابش با ۶ لامپ تولید کننده پرتو فرابنفش دارای شدت تابش ۱۱ میلی وات بر سانتی متر مربع است که به طور عمده در طول موج های ۱۸۵ و ۲۵۴ نانومتر تابش می نمایند و با خروجی دستگاه مولد گاز ازن ساخت شرکت آردا فرانسه تولید کننده جریان ازن با سرعت ۱۰ گرم بر ساعت، تغذیه می شود. سیستم تابش پرتوهای فرابنفش بر اساس پژوهش های قبلی [۴۴-۴۱] و به منظور انجام اکسید شدن موثر الیاف انتخاب گردیدند. فاصله نمونه ها تا لامپ های مولد پرتو فرابنفش روی ۱ سانتی متر تنظیم شد و هر دو سمت نمونه ها تحت تابش قرار گرفتند.

تابش نمونه ها به دو روش خشک (تابش نمونه ها بدون پیش اغشته سازی) و تر (تابش نمونه ها بعد از پیش اغشته سازی نمونه ها در محلول های مختلف، سپس فولارد کردن نمونه ها با سرعت ۲ متر بر دقیقه، فشار ۱/۱ بار و میزان برداشت ۷۰٪) انجام شد. شرایط عمل آوری نمونه ها در جدول ۲ نمایش داده شده است.

پس از پایان تابش، پارچه ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد شست و شو شدند. سپس به منظور خنثی سازی، نمونه ها در محلول استیک اسید ۱٪ به مدت ۳ دقیقه قرار گرفتند و آب کشی نهایی انجام گردید.

طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

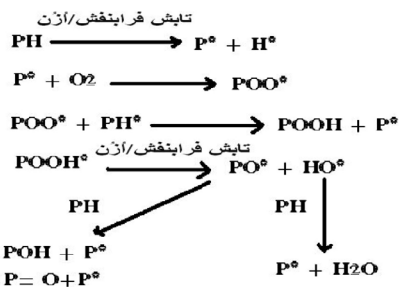
به منظور بررسی تغییرات ساختار شیمیایی الیاف از دستگاه طیف سنجی



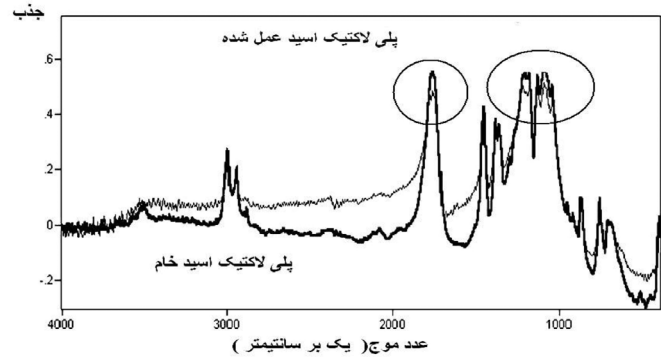
شکل ۳- طیف استاندارد زیر قرمز تبدیل فوریه پلی لاکتیک اسید.

پلی لاکتیک اسید: PH
جدایش اتم هیدروژن

تجزیه هیدروپراکسید
(گسستگی در محل پیوند بتا)



شکل ۵: اثر تابش پرتو فرابنفش/گاز اُزن بر پلی لاکتیک اسید.



شکل ۴- طیف زیر قرمز تبدیل فوریه پلی لاکتیک اسید خام (خط نازک)، طیف زیر قرمز تبدیل فوریه پلی لاکتیک اسید عمل شده به روش خشک به مدت ۴۰ دقیقه (خط ضخیم).

به معنای اکسید شدن لیف بر اثر تابش پرتو فرابنفش/گاز اُزن می باشد. زیرا در خلال تابش پرتو فرابنفش/گاز اُزن بر سطح الیاف پدیده هایی رخ می دهد که ناشی از اثر متقابل بین سطح الیاف و اجزاء واکنش پذیر درون محفظه می باشد. مهم ترین این پدیده ها، شکل گیری گروه های جدید واکنش پذیر می باشد [۳۹]. برای توجیه این پدیده می توان بیان نمود که در خلال تابش پرتو فرابنفش/گاز اُزن رادیکال های آزاد بر سطح نمونه تشکیل می شوند. از طرفی اکسیژن اتمی یک جزء تهییج شده است که در حین تابش پرتو فرابنفش/گاز اُزن تولید می گردد. این جزء از فعالیت بالایی برخوردار است و می تواند بسیاری از مواد را اکسید نماید [۴۱ و ۴۲]. این فعل و انفعالات شیمیایی در شکل ۵ مشاهده می شوند [۴۳ و ۴۲].

مقادیر جذب بهنجار شده پیوندهای هیدروکسیل و کربونیل نمونه ها به صورت تابعی از زمان تابش در شکل ۵ مشاهده می شوند، تا اثر زمان تابش بر شکل گیری میزان گروه های عاملی اکسیژن دار بررسی شود.

به مساحت این پیک، طیف ها بهنجار شدند. مقادیر جذب بهنجار شده پیک های طیف الیاف پلی لاکتیک اسید در جداول ۳ الی ۵ مشاهده می شوند.

با مقایسه نتایج جداول ۳ الی ۵، مشاهده می شود که پس از تابش الیاف پلی لاکتیک اسید در شرایط مختلف، مساحت پیک های مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای کربن-کربن و ارتعاشات متقارن و نامتقارن خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن تغییر نیافته اند، اما مساحت پیک های مربوط به پیوندهای حاوی اکسیژن (ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل و ارتعاشات کششی پیوندهای هیدروکسیل) تغییر نموده اند. این نتایج نشان می دهند که با تابش پرتو فرابنفش/گاز اُزن بر سطح الیاف پلی لاکتیک اسید میزان گروه های عاملی اکسیژن دار (گروه های کربونیل و هیدروکسیل) در ساختار لیف افزایش یافته اند، این امر

جدول ۳- مشخصات پیک مرجع و پیک های مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل و هیدروکسیل.

شماره نمونه	ارتعاشات کششی پیوندهای هیدروکسیل		ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه کربونیل		ارتعاشات کششی پیوندهای کربن-هیدروژن (پیک مرجع)	
	قله پیک	مساحت پیک	قله پیک	مساحت پیک	قله پیک	مساحت پیک
۱ (نمونه خام)	۳۵۳۱	۱/۱۹	۱۷۶۲	۴۱/۷۳	۳۰۰۰	۲/۸۳
۲	۳۵۶۴	۰/۷۱	۱۷۵۱	۹	۳۰۰۰	۰/۵۸
۳	۳۵۳۹	۱/۱۸	۱۷۵۱	۱۸/۷	۳۰۰۰	۱/۱
۴	۳۵۳۹	۰/۴	۱۷۵۱	۵/۰۷	۳۰۰۰	۰/۲۸
۵	۳۵۷۱	۲/۷۸	۱۷۵۱	۳۴/۶۸	۳۰۰۰	۱/۸۹
۶	۳۵۰۲	۰/۷۵	۱۷۷۲	۲۰/۱۰۹	۳۰۰۰	۱/۳۵
۷	۳۵۰۱	۲/۳۸	۱۷۷۸	۸۵/۸۱	۳۰۰۰	۵/۶۷
۸	۳۵۰۶	۰/۵۸	۱۷۵۸	۲۰/۶۸	۳۰۰۰	۱/۳۴

جدول ۴- مشخصات پیک های مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای یگانه کربونیل.

شماره نمونه	ارتعاشات کششی پیوندهای یگانه کربونیل در محدوده عدد موج ۱۱۶۱-۱۳۳۲ بر سانتیمتر		ارتعاشات کششی پیوندهای یگانه کربونیل در محدوده عدد موج ۹۶۲-۱۱۶۱ بر سانتیمتر	
	قله پیک	مساحت پیک	قله پیک	مساحت پیک
۱ (نمونه خام)	۱۲۱۸	۲۵/۳۷	۱۰۹۳	۳۹/۲۹
۲	۱۱۸۸	۳/۶۲	۱۰۹۳	۷/۹۱
۳	۱۲۱۱	۹/۰۹	۱۰۴۱	۱۶/۴۷
۴	۱۱۸۲	۲/۵۹	۱۰۷۸	۴/۷۵
۵	۱۲۱۵	۲۰/۷۹	۱۰۹۳	۳۲/۸۱
۶	۱۲۲۲	۱۴/۶۳	۱۰۹۲	۲۰/۱۰۹
۷	۱۱۸۸	۵۴/۶۶	۱۰۸۷	۷۷/۱۴
۸	۱۲۱۵	۱۱/۵۸	۱۲۴۲	۱۹/۵۷

جدول ۵- مشخصات پیک های مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای کربن-کربن و ارتعاشات متقارن و نامتقارن خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن.

شماره نمونه	ارتعاشات کششی پیوندهای کربن-کربن		ارتعاشات متقارن و نامتقارن خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن در محدوده عدد موج ۱۳۳۲-۱۴۲۵ بر سانتیمتر		ارتعاشات متقارن و نامتقارن خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن در محدوده عدد موج ۱۴۳۱-۱۵۱۲ بر سانتیمتر	
	قله پیک	مساحت پیک	قله پیک	مساحت پیک	قله پیک	مساحت پیک
۱ (نمونه خام)	۱۴۵۸	۲/۵	۱۳۸۸	۸/۴۹	۸۶۹	۷/۶
۲	۱۴۵۸	-۰/۵۳	۱۳۸۸	۱/۷۴	۸۷۱	۱/۵۳
۳	۱۴۵۸	۱/۱۵	۱۳۸۸	۳/۳	۸۶۹	۳/۲۲
۴	۱۴۵۸	-۰/۲۷	۱۳۸۸	۰/۸۴	۸۶۹	-۰/۸۵
۵	۱۴۵۸	۱/۸۸	۱۳۸۸	۶	۸۶۹	۶
۶	۱۴۵۸	۱/۲۲	۱۳۸۶	۴/۰۵	۸۶۹	۳/۸۵
۷	۱۴۵۸	۵	۱۳۸۸	۱۷/۰۹	۸۷۱	۱۷
۸	۱۴۵۸	۱/۲	۱۳۸۴	۴/۴۸	۸۶۷	۳/۸۵

عاملی اکسیژن دار در الیاف پلی لاکتیک اسید شده اند. به همین دلیل در جدول ۷ مقادیر جذب بهنجار شده پیوندهای کربونیل و هیدروکسیل نمونه های عمل شده پس از پیش آغشته سازی در محلول های مختلف و سپس تابش به مدت ۴۰ دقیقه، به صورت جداگانه با نمونه شماره ۵ که به صورت خشک به مدت زمان ۴۰ دقیقه تحت تابش قرار گرفته است، مقایسه شدند.

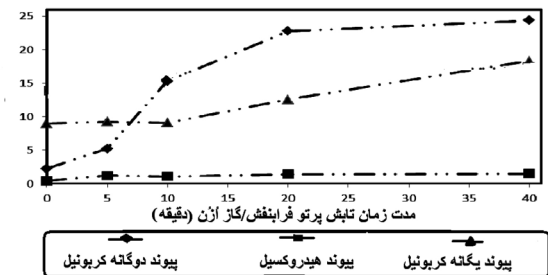
برای بررسی دلایل این پدیده، اجزاء واکنش پذیر موجود در محفظه تابش را در ۳ حالت روش تر بررسی می نماییم که در ادامه بیان می شوند:

- پیش آغشته سازی الیاف در آب مقطر: اگر در محیط تابش فرابنفش/ گاز ازن مولکول آب وجود داشته باشد، قادر است با اکسیژن اتمی موجود واکنش دهد و رادیکال های هیدروکسیل تولید نماید. بنابراین انتظار می رود در این روش نسبت به روش خشک، اکسید شدن در سطح بالاتری بر الیاف ایجاد شود.

- پیش آغشته سازی الیاف در محلول هیدروژن پراکسید: محفظه تابش نمونه ها در این روش شامل سه جزء مختلف است: پرتو فرابنفش، گاز ازن و محلول هیدروژن پراکسید. ازن و هیدروژن پراکسید جنبه اکسید شدن شیمیایی را تشکیل می دهند در حالیکه پرتو فرابنفش، تابش را ایجاد می نماید. ازن در محلول شامل پراکسید هیدروژن با تابش فرابنفش (که در حقیقت نقش کاتالیزور را ایفا می نماید) تجزیه می شود و تعداد زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید می نماید. رادیکال های هیدروکسیل با سطح الیاف در سرعتی بالا واکنش می دهند. بنابر این انتظار می رود پس از پیش آغشته سازی سطح پارچه با هیدروژن پراکسید، اکسید شدن با شدت و سرعت قابل توجهی انجام شود.

- پیش آغشته سازی الیاف در محلول هیدروژن پراکسید و سدیم سیلیکات: در این روش نیز اثر پایدار کنندگی سدیم سیلیکات در حمام

جذب بهنجار شده گروه های عاملی اکسیژن دار



شکل ۶- مقادیر جذب بهنجار شده پیوندهای عاملی اکسیژن دار بر حسب زمان تابش.

شکل ۶ نشان می دهد که در روش خشک با افزایش مدت زمان تابش از ۵ به ۴۰ دقیقه، میزان پیوندهای کربونیل و هیدروکسیل افزایش می یابد، که نشان دهنده افزایش شدت و میزان اکسید شدن الیاف با افزایش زمان تابش است. جدول ۶ مقادیر جذب بهنجار شده پیوندهای فاقد اکسیژن الیاف پلی لاکتیک اسید را نشان می دهند. با بررسی این داده ها می توان نتیجه گرفت که مقادیر جذب بهنجار شده مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای کربن-کربن و ارتعاشات متقارن و نامتقارن خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن پس از انجام تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن در شرایط مختلف ثابت می ماند. به عبارت دیگر اکسید شدن پلی لاکتیک اسید توسط تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن، تاثیری بر پیوندهای فاقد اکسیژن ندارد، اما مقادیر جذب بهنجار شده مربوط به پیک های کربونیل و هیدروکسیل (گروه های عاملی اکسیژن دار) الیاف پلی لاکتیک اسید پس از انجام تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن افزایش می یابند.

بررسی دقیق تر جدول های ۳ الی ۶ نشان می دهند که در روش تر، تابش الیاف پیش آغشته سازی شده باعث کاهش در میزان گروه های

جدول ۶: مقادیر جذب بهنجار شده پیوندهای فاقد اکسیژن الیاف پلی لاکتیک اسید.

شماره نمونه	ارتعاشات کششی پیوندهای کربن-کربن	ارتعاشات متقارن و نامتقارن خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن در محدوده طول موج ۱۴۳۱-۱۵۱۲ بر سانتیمتر	ارتعاشات متقارن و نامتقارن خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن در محدوده طول موج ۱۳۳۲-۱۴۲۵ بر سانتیمتر
۱ (نمونه خام)	۰/۹	۳	۳
۲	۰/۹	۳	۳
۳	۰/۹	۳	۳
۴	۰/۹	۳	۳
۵	۰/۹	۳	۳
۶	۰/۹	۳	۳
۷	۰/۹	۳	۳
۸	۰/۹	۳	۳

جدول ۷: مقادیر جذب بهنجار شده گروه های عاملی اکسیژن دار الیاف پلی لاکتیک اسید عمل شده به روش تر

الیاف پلی لاکتیک اسید	ارتعاشات کششی پیوندهای هیدروکسیل	ارتعاشات کششی پیوندهای یگانه کربونیل در محدوده عدد موج ۱۱۶-۱۳۳۲ بر سانتیمتر	ارتعاشات کششی پیوندهای یگانه کربونیل در محدوده عدد موج ۹۶۲-۱۱۶۱ بر سانتیمتر	ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه کربونیل
تابش شده در حالت خشک به مدت ۴۰ دقیقه	۰/۲۵	۱۷	۱۸	۱۹
تابش شده بعد از پیش آغشته سازی در آب مقطر به مدت ۴۰ دقیقه	۰/۵۵	۱۰	۱۴	۱۴
تابش شده بعد از پیش آغشته سازی در محلول هیدروژن پراکسید به مدت ۴۰ دقیقه	۰/۴۵	۹	۱۳	۱۵
تابش شده بعد از پیش آغشته سازی در محلول هیدروژن پراکسید و سدیم سیلیکات به مدت ۴۰ دقیقه	۰/۴۲	۸	۱۵	۱۵

پلی لاکتیک اسید پس از تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن در شرایط مختلف (خشک و تر)، به روش بهنجارسازی پیک ها انجام گرفت. نتایج تحلیل کمی طیف ها نشان می دهند که میزان گروه های عاملی اکسیژن دار (کربونیل و هیدروکسیل) در ساختار الیاف افزایش می یابد. این امر نشان دهنده اکسید شدن الیاف پس از تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن می باشد. در ضمن با افزایش زمان تابش از ۵ تا ۴۰ دقیقه، فرایند اکسید شدن با شدت بیشتری رخ می دهد (تعداد گروه های کربونیل و هیدروکسیل در ساختار الیاف افزایش می یابد). دلیل این پدیده، ایجاد رادیکال های واکنش پذیر بر سطح الیاف بر اثر تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن می باشد که با یون های اکسیژن موجود در محفظه واکنش می دهند و گروه های عاملی قطبی در ساختار الیاف ایجاد می شود. از طرف دیگر پیش آغشته سازی الیاف در محلول های مختلف (آب مقطر، هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید/سدیم سیلیکات) و سپس تابش الیاف توسط پرتو فرابنفش/گاز ازن، باعث می شود اکسید شدن بسیار شدید تری نسبت به روش خشک حاصل شود، به طوری که با افزایش شدت و سرعت فرایند اکسید شدن، برخی از گروه های قطبی از انتهای زنجیرهای پلیمری سطح الیاف زدوده می شوند و در حقیقت حالت تعادل بین شکل گیری گروه های قطبی و پاره شدن زنجیرهای پلیمری ایجاد می شود.

هیدروژن پراکسید، منجر به تجزیه آهسته تر این ماده می شود، در نتیجه الیاف مدت زمان طولانی تری درون محلول هیدروژن پراکسید قرار می گیرند و انتظار می رود اکسید شدن با شدت بیشتری نسبت روش خشک انجام شود.

بنابراین می توان بیان نمود که در روش تر با پیش آغشته سازی الیاف درون محلول های مختلف (آب مقطر، هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید/سدیم سیلیکات) و سپس تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن، به دلیل افزایش قابل توجه یون ها و رادیکال های واکنش پذیر در محفظه عمل آوری الیاف، افزایش سرعت و شدت فرایند اکسید شدن به حدی بوده است که قسمتی از انتهای زنجیرهای جانبی پلیمر در محل گروه های کربونیل و هیدروکسیل از زنجیر اصلی پلیمر جدا شده اند و در حقیقت یک حالت تعادل بین شکل گرفتن و از بین رفتن گروه های قطبی حین تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن شکل گرفته است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، تجزیه و تحلیل کمی طیف زیر قرمز تبدیل فوریه الیاف

منابع

1. Fattahi, F. S., Poly (Lactic Acid) nano-fibers as novel drug delivery systems: A bird's eye view, LAMBERT Academic Publishing, 978-620-0-50572-9, 2020.
2. Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P., Kamal, M., Heuzey, M.,

- Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications, *International Journal of Biological Macromolecules* 125, 307, 2019.
3. Saffari, M., Miab, R. K., Antibacterial property of PLA textiles coated by nano-TiO₂ through eco-friendly low-temperature plasma, *International Journal of Clothing Science and Technology* 28, 830, 2016.
 4. Yang, T., Zhou, W., Ma, P., Manufacture and Property of Warp-Knitted Fabrics with Polylactic Acid Multifilament, *Polymers*, 11, 2019.
 5. Zhou, H., Tang, Y., Wang, Z., Zhang, P., Zhu, Q., Cotton-like micro- and nanoscale poly(lactic acid) nonwoven fibers fabricated by centrifugal meltspinning for tissue engineering, *RSC Advances*, 8, 2018.
 6. Fattahi, F-S., Khoddami, A., Avinc, O., Nano-Structure roughening on PLA substrates: scanning electron microscopy (SEM) surface morphology characterization, *Journal of Nanostructures*, 10, 2, 206-216, 2020.
 7. Silva, R., Júnior, C., Neves, J., Araujo, R., Teixeira, V., Controlling Wettability of the Each Side of the PLA Fabric through Orientation of the Working Gases (O₂ and CH₄) During Cold Plasma Treatment, *Materials Research*, 21, 2018.
 8. Kim, H., Park, Y., Jo, A., Lee, J., Dispersant-free Dyeing of Poly(lactic acid) Knitted Fabric with Temporarily Solubilized Azo Disperse Dyes, *Fibers and Polymers*, 18, 1263, 2017.
 9. Baran, E., Erbil, H., Surface Modification of 3D Printed PLA Objects by Fused Deposition Modeling: A Review, *Colloids Interfaces*, 3, 2019.
 10. Cheng, C., Gupta, M., Surface functionalization of 3D-printed plastics via initiated chemical vapor deposition, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8, 1629, 2017.
 11. Avinc, O., Khoddami, A., Overview of Poly(Lactic Acid) (PLA) fibre part I: production, properties, performance, environmental impact, and end-use applications of Poly(lactic acid) fibers, *Fiber Chemistry*, 41, 391, 2009.
 12. Rezaei, F., Nikiforov, A., Morent, R., De Geyter, N., Plasma Modification of poly lactic acid solutions to generate high quality electro-spun PLA nano-fibers, *Scientific Reports*, 8, 2241, 2018.
 13. Tu, C., Cao, X., Zhang, R., Wang, D., Cui, L., Effects of post-treatment on the properties of modified PLLA/PDLA fibers, *Polymer Advanced Technology*, 30, 254, 2019.
 14. Kuo, C., Liu, L., Liang, W., Liu, H., Chen, C., Preparation of polylactic acid (PLA) foams with supercritical carbon dioxide and their applications for reflectors of white light-emitting diode (LED) lamps, *Materials Research Bulletin*, 67, 170, 2015.
 15. González, E., Shepherd, L. M., Saunders, L., Frey, M., Surface Functional Poly(lactic Acid) electro-spun nano-fibers for biosensor applications, *Materials*, 9, 2016.
 16. Samuel, C., Stereo-complexation of poly-lactide enhanced by Poly(methyl methacrylate): Improved process-ability and thermo-mechanical Properties of stereo-complex-able poly-lactide-based materials, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 11797, 2013.
 17. Tsuji, H., Poly(lactic acid) stereo-complexes: A decade of progress, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 97, 2016.
 18. Cayla, A., PLA with intumescent system containing lignin and ammonium polyphosphate for flame retardant textile, *Polymers*, 8, 2016.
 19. Avinc, O., Khoddami, A., Overview of poly(Lactic Acid) (PLA) fiber part II: wet Processing; Pretreatment, dyeing, clearing, finishing, and Washing Properties of Poly(lactic acid) fibers, *Fiber Chemistry*, 42, 68, 2010.
 20. Fattahi, F-s., Khoddami, A., Avinc, O., Poly (Lactic Acid) nano-fibers as drug-delivery systems: opportunities and challenges, *Nanomedicine Research Journal*, 4, 3, 130-140, 2019.
 21. Fattahi, F-S., Poly(Lactic Acid) Scaffolds for Vascular Regeneration: The Novel Structures, *LAMBERT Academic Publishing*, 978-620-2-52153-6, 2020.
 22. Yin, X., Simultaneous enhancement of toughness, strength and super-hydrophilicity of solvent-free microcrystalline cellulose fluids/poly(lactic acid) fibers fabricated via electro-spinning approach, *Composites Science and Technology*, 167, 190, 2018.
 23. Markowski, J., Preparation and characterization of nano-fibrous polymer scaffolds for cartilage tissue engineering, *Journal of Nano-materials*, 1, 2015.
 24. Casasola, R., Thomas, N-L., Electro-spinning of poly(lactic acid): Theoretical approach for the solvent selection to produce defect-free nano-fibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2016.
 25. Fattahi, F, S., Khoddami, A., Avinc, O., Poly(lactic acid) nano-fibers for bone tissue engineering, *Journal of Textiles and Polymers*, 7, 47, 47-65, 2019.

26. Fattahi, F. S., Khoddami, A., Avinc, O., Nano-fibrous and tubular Poly (lactic acid) scaffolds for vascular tissue engineering, *Nanomedicine Research Journal*, 4, 141, 141-156, 2019.
27. Ma, L., Hemo-compatible poly(lactic acid) membranes prepared by immobilizing carboxylated graphene oxide via mussel-inspired method for hemodialysis, *RSC Advances*, 8, 2018.
28. Fattahi, F. S., Khoddami, A., Izadan, H., A Review on Poly(-lactic acid) textile goods finishing: Plasma treatment, UV/Ozone irradiation, super-hydrophobic surface manufacturing and enzymatic treatment, *Journal of Apparels Textile Science and Technology(Persian)*, 19, 2017.
29. Fattahi, F. S., Khoddami, A., Izadan, H., Review on production, properties, and applications of Poly(lactic acid) fibers, *Journal of Textile Science and Technology(Persian)*, 5, 11, 2015.
30. Fattahi, F. S., Izadan, H., Khoddami, A., Deep dyeing of Poly(lactic acid) and Poly(ethylene terephthalate) fabrics using UV/Ozone irradiation 4th international color and coatings congress, 22-24 November, Tehran, Iran, 2011.
31. Fattahi, F. S., Izadan, H., Khoddami, A., Investigation into the effect of UV/Ozone irradiation on dyeing behavior of Poly(Lactic Acid) and Poly(Ethylene Terephthalate) substrates, *Progress in Color, Colorants and Coatings.*, 5, 15, 2012.
32. Fattahi, F. S., Khoddami, A., Rahmatinejad, J., Introducing nano-scale roughness on the surface of polyester fibers via ultraviolet/ozone treatment, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology (Persian)*, 32, 6, 457-471, 2020.
33. Gashti, M., Pournaserani, A., Ehsani, H., Gashti, M., Surface oxidation of cellulose by ozone-gas in a vacuum cylinder to improve the functionality of fluoro-monomer, *Vacuum*, 91, 7, 2013.
34. Andanson, J., Kazarian, S., In situ ATR-FTIR spectroscopy of poly(ethylene terephthalate) subjected to high-temperature methanol, *Macromolecular Symposia*, 265, 195, 2008.
35. Chalid, M., Prabowo, I., The effects of alkalization to the mechanical properties of the iuk fiber reinforced PLA bio-composites, *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 9, 2015.
36. Moldovan, A., Patachia, S., Buican, R., Tiorean, M., Characterization of polyolefins wastes by FTIR spectroscopy. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov Series I: Engineering Sciences*, 5 (54), 65, 2012.
37. Mashayekhi, M., Mirzadeh, H., Bagheri-Khoulenjani, S., Effects of crosslinking and neutralization agents on the morphology of chitosan electro-spun scaffolds, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology (Persian)*, 29, 521, 2017.
38. Orue, A., The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(-lactic acid)/sisal fiber composites, *Composites: Part A*, 186, 2016.
39. Hah, J., Song, B., Moon, K., Graham, S., Wong, C., Design and surface modification of PET substrates using UV/Ozone treatment for roll-to-roll processed solar photovoltaic (PV) module packaging, 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), San Diego, 2018.
40. Zhua, Z., Kelley, M., IR spectroscopic investigation of the effect of deep UV irradiation on PET films, *Polymer*, 46, 8883, 2005.
41. Osbeck, S., Bradley, R.H., Liu, C., Idriss, H., Ward, S., Effect of an ultraviolet/ozone treatment on the surface texture and functional groups on poly-acrylonitrile carbon fibers, *Caron*, 49, 4322-4330, 2011.
42. Farina, F-E., Azmi, W., Harafuji, K., Ultraviolet-ozone anode surface treatment and its effect on organic solar cells, *Thin Solid Films*, 623, 72-83, 2017.
43. Evren Özçam, A., Efimenko, K., Genzer, J., Effect of ultraviolet/ozone treatment on the surface and bulk properties of poly(dimethyl siloxane) and poly(vinylmethyl siloxane) networks, *Polymer*, 55, 3107-3119, 2014.
44. Royan, N.R.R., Sulong, A.B., Yuhana, N.Y., Chen, R.S., Ghani, M.H.A., Ahmad, S., UV/O₃ treatment as a surface modification of rice husk towards preparation of novel bio-composites, *PLOS ONE*, 2018.

Quantitative Analyze of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) of Poly (Lactic Acid) after UV/Ozone Irradiation

Farnaz-sadat Fattahi*¹

1. Textile Engineering Department, Isfahan University of Technology (8415683111), Isfahan, Iran.

Abstract

Poly (lactic acid) (PLA) is a bio-degradable thermoplastic polymer with helix polymer chains that derived from renewable plant sources, such as corn , rice, wheat and sweet potato. PLA converts in human body to CO₂ and H₂O via metabolic reactions. In this study, the Fourier transform infrared Spectroscopy technique was used to investigate the chemical structure of PLA. First, the standard FTIR of PLA was examined; it was then compared to the FTIR spectrum of UV/Ozone irradiated fibers under different conditions. FTIR Quantitative Analyze method was used to investigate the type and amount of chemical changes in the fiber structure. For this purpose, the area of the modified peaks was measured, and the peak related to the Carbon—Hydrogen bond in the range of 2979-3528 cm was selected as the reference peak. Then by dividing the area of other peaks to the area of the reference peak and normalizing the spectra, the chemical changes in fiber structure were assessed. The results show that with UV/Ozone irradiation under different conditions, the number of Carbon—Carbon and Carbon—Hydrogen bonds do not change; However, the number of oxygen-containing functional groups (Carboxyl, Carbonyl and Hydroxyl) increases significantly. This indicates the oxidation process of the fibers. On the other hand, with pre-impregnating of fibers in different solutions and then UV/Ozone irradiation, oxidation is achieved with greater intensity and speed; so that some polar groups are removed from the ends of polymer chains.

Keywords

Poly (lactic acid),
FTIR Spectroscopy,
Quantitative evaluation,
UV/Ozone irradiation,
Fibers

(*) Address Correspondence to F. Fattahi, E-mail: fattahi_farnaz@yahoo.com