

بررسی خواص الیاف نوری پلیمری و تعیین ناحیه مؤثر کاربرد آن در انتقال امواج الکترومغناطیسی و مقایسه آن با الیاف نوری شیشه‌ای

Investigation of Polymer Optical Fibers Properties and Determination of their Optimum Transmission Waveguide Range and Comparison with Glass Optical Fibers

مصطفی زاهدی^{۱*}، هاینس ویلهلم زیسلر^۲

۱- تهران، شرکت پتروشیمی اراک، واحد تحقیق و توسعه، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۶۵۸۹

۲- آلمان، دانشگاه اسن، دانشکده شیمی فیزیک

دریافت: ۸۲/۴/۳، پذیرش: ۸۳/۷/۱۹

چکیده

به دنبال مشخص شدن ضعف‌های الیاف نوری شیشه‌ای در انتقال امواج الکترومغناطیسی به دلیل ساختار شیمیایی خاص آن، از جمله ناحیه محدود قابل استفاده از این امواج، دانشمندان با توجه به توسعه و رشد شگرف پلیمرها به فکر استفاده از الیاف پلیمری برای انتقال امواج الکترومغناطیسی برآمدند و اکنون نزدیک به یک دهه از کاربرد الیاف نوری پلیمری در صنایع می‌گذرد. الیاف نوری پلیمری تحولی عمیق در طیف سنجی بوجود آورده‌اند. از الیاف نوری پلیمری با توجه به تنوع آنها می‌توان در نواحی مختلف امواج نوری به ویژه ناحیه مرئی استفاده کرد. امروزه، یکی از جدیدترین روش‌های تجزیه طیف سنجی زیرقرمز نزدیک از راه دور استفاده از الیاف نوری پلیمری است. با استفاده از الیاف نوری پلیمری می‌توان میان محل وقوع واکنش‌های شیمیایی و طیف سنج صدها متر فاصله ایجاد کرد. به این ترتیب، کنترل واکنش‌های خطرناک شیمیایی از قبیل واکنش‌های سمی از راه دور میسر شده است. در این مقاله، به بررسی کارایی‌های الیاف نوری پلیمری در مقایسه با الیاف نوری شیشه‌ای و همچنین مقایسه ویژگی‌های بعضی از الیاف نوری پلیمری با یکدیگر پرداخته و مبانی فیزیکی انتقال نور در این الیاف مانند تضعیف، شکست نور و بازتاب کلی آنها توضیح داده می‌شود. در پایان با استفاده از نوعی الیاف نوری پلیمری، واکنش دی‌متیل آمین با ۴.۳ دی‌کلرو فنیل دی‌ایزوسیانات در ناحیه نوری زیر قرمز نزدیک از ابتدا تا انتهای واکنش کنترل بررسی می‌گردد. با توجه به میزان تغییرات نوار 1473 cm^{-1} اولین بالاتن ارتعاش کششی NH دی‌متیل آمین نسبت به زمان به عنوان شاخص آغاز و پایان واکنش ارزیابی می‌شود. با استفاده از روش یاد شده و با بکارگیری مبانی محاسباتی PLS غلظت هر یک از اجزای واکنش به حالت در خط محاسبه می‌گردد.

واژه‌های کلیدی

الیاف نوری پلیمری،
الیاف نوری شیشه‌ای، تضعیف،
بازتاب کلی، طیف سنجی زیر قرمز نزدیک

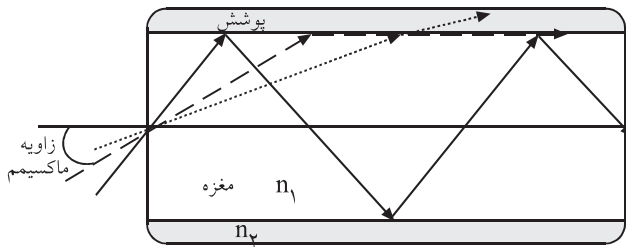
مقدمه

مخابراتی و نوری از الیاف نوری شیشه‌ای، که به GOF معروف است، فقط می‌توان در ناحیه امواج الکترومغناطیسی $870\text{-}850\text{ nm}$ و $1600\text{-}1550\text{ nm}$ استفاده کرد. در این ناحیه نوری، الیاف نوری شیشه‌ای از کمترین میزان تضعیف یا اتلاف برخوردار است [۱]. به دلیل ناحیه محدود قابل

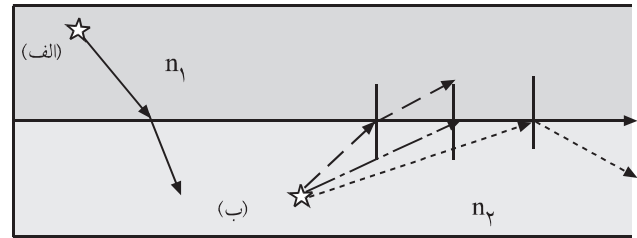
نزدیک به سه دهه از کاربرد الیاف نوری شیشه‌ای، که به نام فیبر نوری معروف است، در صنایع الکترونیک و مخابرات می‌گذرد. به دلیل ساختار شیمیایی الیاف شیشه SiO_2 ناحیه قابل استفاده امواج الکترومغناطیسی در الیاف شیشه بسیار محدود است. برای انتقال علائم

Key Words

polymer optical fiber,
glass optical fiber, attenuation,
total reflection, near infrared spectroscopy



شکل ۳- زاویه حد و مکانیسم بازتاب کلی در الیاف.



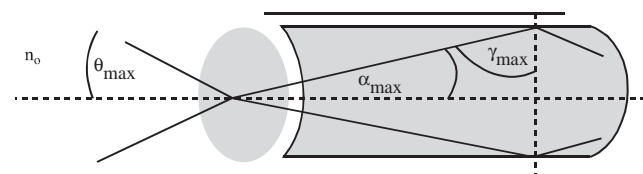
شکل ۱- مکانیسم شکست نور در دو محیط با ضریب شکستهای متفاوت.

اثر بازتاب کلی نور بوجود می آید (شکل ۱ ب).
باتوجه به پدیده بازتاب کلی، دانشمندان الیاف شیشه و سپس الیاف نوری پلیمری را برای انتقال امواج الکترومغناطیسی و پرتوهای نوری طراحی و ارائه کردند.
الیاف نوری پلیمری از یک لیف پلیمر شفاف مرکزی، مغزه با ضریب شکست n_1 و یک پوشش مناسب از پلیمری دیگر با ضریب شکست n_2 تشکیل شده که $n_1 > n_2$ است. شکل ۲ نوعی لیف پلیمری را در دو قطر متفاوت نشان می دهد.

پرتوهایی که با زاویه بزرگتر از زاویه حد به سطح پلیمر مرکزی برخورد می کنند، از داخل لیف عبور می کنند و به سطح لایه پوششی می رسند و سپس تحت فرایند بازتاب کلی، از سمت دیگر لیف خارج می شوند. انتقال نور و علائم الکترونیکی در الیاف شیشه و الیاف نوری پلیمری در اثر پدیده تابش کامل نور انجام می پذیرد (شکل ۳).
ماکسیمم زاویه ای که تحت آن پدیده بازتاب کلی انجام می شود زاویه پذیرش (acceptance angle) و سینوس آن گشودگی عددی (numerical aperture, NA) نامیده می شود (شکل ۴) و طبق معادله ۱ محاسبه می گردد [۱]:

$$NA = \sin \theta_{\max} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1)$$

یکی از مهمترین ویژگیهای الیاف نوری پلیمری ناحیه وسیع گشودگی عددی آنهاست [۶]. گشودگی عددی الیاف نوری پلیمری بین ۰/۹-۱/۰ متغیر است. این تغییر از آنجا ناشی می شود که هم برای لایه مغزه و هم

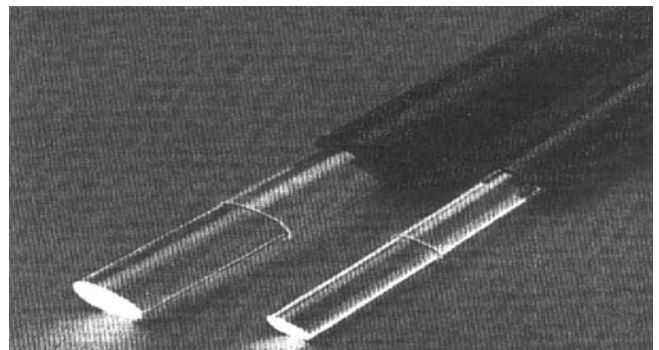


شکل ۴- نمودار زاویه پذیرش و گشودگی عددی [۱].

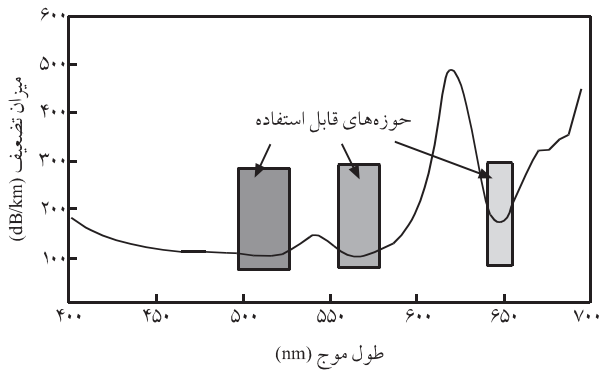
استفاده در الیاف شیشه و توسعه علوم پلیمری دانشمندان در پی استفاده از الیاف نوری پلیمری (polymer optical fiber, POF) برآمدند. با توجه به تنوع این الیاف می توان در نواحی مختلف امواج از ناحیه مرئی تا ناحیه زیرقرمز نزدیک استفاده کرد. بنابراین، POF تحولی عمیق در انتقال امواج الکترومغناطیسی بوجود آورده است. طیفسنجی on-line زیرقرمز نزدیک از راه دور و بررسی واکنشهای شیمیایی چند جزئی از زمینه های این تحولات است [۲-۴].

مکانیسم انتقال نور و ویژگیهای الیاف نوری

مکانیسم انتقال نور در الیاف شیشه و الیاف نوری پلیمری بر پایه بازتاب کلی نور قرار دارد [۵]. اگر یک پرتوی نورانی از محیط رقیق n_1 به محیط غلیظ n_2 وارد گردد، راستای حرکت نور پس از ورود به محیط غلیظ تغییر می کند، در این حالت راستای نور به خط عمود نزدیکتر می شود (شکل ۱ الف). اما، اگر پرتوی نورانی از محیط غلیظ به محیط رقیق وارد گردد، پرتوی گسیل شده از این منبع ضمن ورود به محیط رقیق تر از خط عمود دور می شود. در صورتی که زاویه تابش افزایش پیدا کند، در یک زاویه معین پرتوی شکست بر سطح مرزی دو لایه مماس می گردد، این زاویه را زاویه حد (c) می نامند. اگر زاویه تابش از زاویه حد بزرگتر شود، پرتو به محیط دوم وارد نمی شود و روی سطح جدایی دو محیط بازتاب کلی حاصل می شود. پدیده سراب یکی از پدیده های طبیعی است که در



شکل ۲- نوعی لیف پلیمری نوری با دو قطر متفاوت [۱].



شکل ۶ - طیف میزان اتلاف PMMA [۹].

مناسب نیست.

پدیده تضعیف به دو عامل ذاتی و عوامل محیطی بستگی دارد. از جمله عوامل ذاتی می‌توان از ارتعاشات مولکولی و تفرق ریله (Rayleigh scattering) نام برد. این دو پدیده در اثر برخورد نور با ماده بوجود می‌آیند. میزان تضعیف با ازدیاد طول موج افزایش می‌یابد و سهم ارتعاشات مولکولی در میزان تضعیف در طول موج بلندتر بیشتر می‌شود. در حالی که سهم تضعیف ناشی از تفرق (که میزان آن با نسبت $1/\lambda^4$ کاهش می‌یابد) با افزایش طول موج کاهش پیدا می‌کند. جدول ۱ سهم عوامل مؤثر در میزان تضعیف کلی را در لیف PMMA نشان می‌دهد [۹].

پژوهشگران دریافته‌اند که دلیل عمده میزان تضعیف در پلیمرها به ارتعاشات مولکولی مرتبط می‌شود. همان‌طور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقدار ارتعاش مولکولی در طول موج بلندتر به طور تصاعدی افزایش می‌یابد. با توجه به قانون جرم و ثابت نیرو (معادله ۴) از طیف‌سنجی زیرقرمز، دانشمندان دریافته‌اند که اگر به جای هیدروژن، اتمهای سنگینتر را جایگزین کنند، اولاً میزان ارتعاش مولکولی کاهش و ثانیاً ناحیه قابل استفاده نوری گسترش می‌یابد [۱۰]:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (4)$$

جدول ۱ - میزان کل تضعیف در لیف PMMA [۹].

نوع لیف	طول موج (nm)	میزان تضعیف (dB/km)	ارتعاشات مولکولی	تفرق ریله	میزان عوامل محیطی
PMMA	۵۲۰	۶۰	۱۳	۱۸	۲۹
	۵۷۰	۷۳	۲۱	۱۶	۳۶
	۶۵۰	۱۳۰	۹۶	۱۰	۲۴

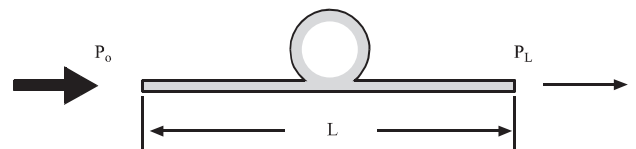
پوشش می‌توان انواع پلیمر کاملاً متفاوتی با ضرایب شکست گوناگون انتخاب کرد. مثلاً اگر از پلیمر PMMA به عنوان رشته مرکزی استفاده شود که ضریب شکست آن $n_1 = 1/49$ و ضریب شکست لایه پوششی $n_2 = 1/40$ باشد، گشودگی عددی $0/5$ و زاویه پذیرش 30° خواهد بود. به عبارت دیگر، چنانچه زاویه تابش پرتو 30° باشد، این پرتو با پدیده بازتاب کلی مواجه می‌شود و می‌تواند برای انتقال علائم نوری در الیاف استفاده گردد. هر چه گشودگی عددی بزرگتر باشد، شرایط استفاده و اتصال به منبع نوری آسانتر است. در اثر پدیده بازتاب کلی نور در الیاف، پدیده فیزیکی دیگری به نام تضعیف یا اتلاف (attenuation) اتفاق می‌افتد [۷]. در اثر این پدیده شدت نور در طول مسیر طبق معادله ۲ کاهش می‌یابد:

$$I_L = I_0 e^{-\alpha L} \quad (2)$$

در این معادله I_L شدت نور خروجی از لیف، I_0 شدت نور اولیه و L طول لیف است. α میزان تضعیف و واحد آن dB/km است و طبق معادله ۳ بدست می‌آید:

$$\alpha = \frac{1}{L} \log \frac{I_0}{I_L} \quad (3)$$

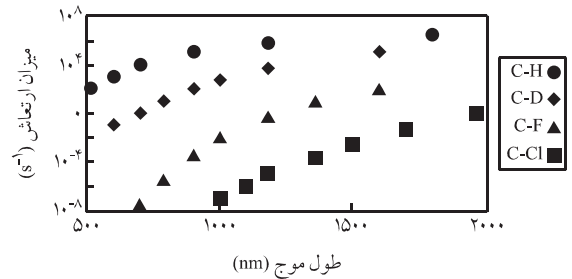
شکل ۵ میزان اتلاف در یک لیف پلیمری را نشان می‌دهد. برای تعیین کاربرد الیاف، میزان تضعیف آنها در طول موجهای متفاوت اندازه‌گیری می‌شود [۸]. نواحی که میزان تضعیف دارای کمترین مقدار است، برای انتقال طول موجهای معین استفاده می‌شوند. الیاف پلیمری در ناحیه مرئی و زیرقرمز نزدیک (VIS-NIR) چند نقطه مینیمم نشان می‌دهند که می‌توانند برای انتقال امواج الکترومغناطیسی بکار روند. شکل ۶ روند تغییرات تضعیف پلیمر PMMA را نشان می‌دهد. این پلیمر سه نقطه مینیمم در طول موجهای ۵۲۰، ۵۷۰ و ۶۵۰ nm نشان می‌دهد که می‌تواند برای استفاده از انتقال امواج استفاده شود. اما، در سمت طول موجهای بلندتر میزان تضعیف بیشتر است بطوری که مقدار آن در طول موج ۶۵۰ nm تقریباً دو برابر طول موج ۵۲۰ nm است. در طول موج ۶۰۰-۶۵۰ nm یک پیک جذبی قوی به چشم می‌خورد. این منطقه برای ارسال علائم و امواج الکترومغناطیسی



شکل ۵ - میزان اتلاف در یک لیف پلیمری [۱].

جدول ۲ - مقایسه میزان تضعیف در پلیمرهای PS و PMMA [۹].

پلیمر	طول موج (nm)	میزان ارتعاشات مولکولی	تفرق ريله	جذب فرابنفش	میزان کل تضعیف (dB/km)
PMMA	۵۷۰	۱۱	۲۶	۰	۳۷
	۶۵۰	۹۶	۱۰	۰	۱۰۶
PS	۵۸۰	۴	۷۸	۱۱	۹۳
	۶۷۲	۲۴	۴۳	۲	۶۹



شکل ۷ - روند تغییرات میزان ارتعاش مولکولی در ترکیبات مختلف [۱۲].

(روکش PMMA) محدود گردد [۱۳].

پلی کرنات هم مورد استفاده قرار گرفت، اما این پلیمر میزان تضعیف بسیار زیادی نشان داد. با توجه به میزان تضعیف زیاد در پلی کرنات از این پلیمر می توان برای مسافت‌های کوتاه استفاده کرد. پلیمرهای دوتریوم دار میزان تضعیف را به مقدار زیادی کاهش می دهند. امروزه، الیاف نوری پلیمری دوتریوم دار در طول موج ۶۸۰ nm تضعیفی به میزان ۲۰ dB/km نشان می دهند [۱۴]. پلیمرهای دوتریوم دار با تمام ویژگی‌های ممتازی که نشان می دهند به دلیل گرانی فقط مصارف خاص و محدود پیدا کرده اند.

پلیمرهای فلئوئوردار

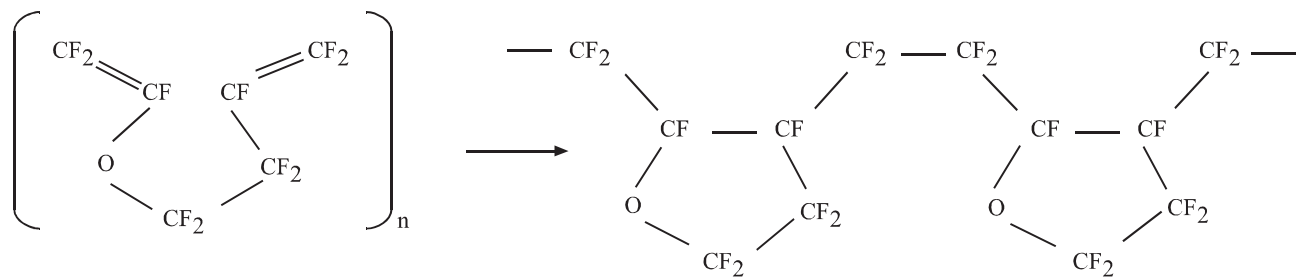
به علت جرم سنگین فلئوئور نسبت به هیدروژن، جذب ارتعاش مولکولی C-F در ناحیه زیر قرمز نزدیک (۱۴۰۰ nm) ظاهر می شود. میزان تضعیف در کلیه پلیمرهای فلئوئوردار در ناحیه ۲۰۰۰-۴۰۰ nm زیر تضعیف ۲۰ dB/km است و با افزایش طول موج کاهش می یابد. میزان تضعیف در یک نوع پلیمر ویژه که تمام هیدروژن‌های آن با اتم فلئوئور جایگزین شده و به نام پلیمر نوری شفاف حلقوی (cyclic transparent optical polymer) با فرمول $CF_2 = CF-O-CF_2-CF_2-CF = CF_2$ و نام مخفف CYTOP است در طول موج ۱۵۵۰ nm به حداقل ممکن ۲۰ dB/km می رسد. این مقدار دقیقاً معادل الیاف شیشه است و به همین دلیل جایگزین خوبی

در این معادله v فرکانس، f ثابت نیرو و μ جرم کاهش یافته است. همان طور که مشهود است فرکانس با جذر جرم رابطه معکوس دارد. هر چه جرم بیشتر شود، فرکانس کاهش می یابد. معادله ۵ رابطه فرکانس و جرم کاهش یافته را نشان می دهد:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (5)$$

بدین لحاظ پلیمرهای دوتریوم دار، فلئوئوردار، کلردار و همچنین پلیمرهای آروماتیک برای تولید الیاف نوری پلیمری مورد استفاده قرار گرفتند [۱۱، ۱۲]. شکل ۷ روند تغییرات میزان ارتعاش مولکولی ترکیبات هیدروژن دار، دوتریوم دار، فلئوئوردار و کلردار را در طول موجهای مختلف نشان می دهد.

پلی استیرن (PS) و پلی متیل متاکریلات (PMMA) اولین پلیمرهایی بودند که از آنها برای انتقال امواج الکترومغناطیسی استفاده شده است. آزمایشها بیانگر آن بود که میزان کل تضعیف در PS در طول موجهای کوتاه بیشتر و در طول موجهای بلند کمتر از PMMA است (جدول ۲). همان طور که از جدول ۲ پیداست، میزان کل تضعیف در PS نسبت به PMMA در طول موج کوتاه بیشتر، اما در طول موج بلندتر کمتر است. ضریب شکست نسبتاً زیاد ($n = 1.59$) و دمای انتقال شیشه ای کمتر نسبت به PMMA (۵۰°C) باعث شده که کاربرد PS برای مصارف خاص



طرح ۱ - ساختار مونومر و آرایش فضایی پلیمر CYTOP [۱].

- تترافلورواتیلن هگزافلوروپروپیلن،
- تترافلورواتیلن پرفلوئوروآکیل و وینیل اترو
- پلی تترافلورواتیلن.

ضریب شکست پلیمرهای یاد شده کمتر از $n = 1/4$ است، گشودگی عددی آنها بین $0/11-0/25$ و قطر الیاف تولیدی بین $500-1000 \mu m$ است. همچنین، PMMA که تمام هیدروژنهای آن با اتمهای فلورین جایگزین شده، یکی دیگر از پلیمرهای مطرح برای استفاده در الیاف نوری پلیمری است [۱۵].

صرف نظر از پلیمر CYTOP و ناحیه نوری 1550 nm نتایج آزمایشهای انجام شده بیانگر آن است که میزان تضعیف در الیاف نوری پلیمری را نسبت به الیاف شیشه به مراتب بیشتر است و در بعضی موارد تا 400 برابر می‌رسد. بدین لحاظ کاربرد الیاف نوری پلیمری برای مسافتهای کوتاه مناسب است. جدول ۳ مسافتهای قابل استفاده الیاف نوری پلیمری را با توجه به میزان تضعیف آنها در نواحی مختلف نوری نشان می‌دهد [۱۶]. چنانچه میزان تضعیف کمتر از 20 dB/km باشد، امکان ارسال و انتقال علائم تا مسافت 1000 متری نیز امکان پذیر می‌شود.

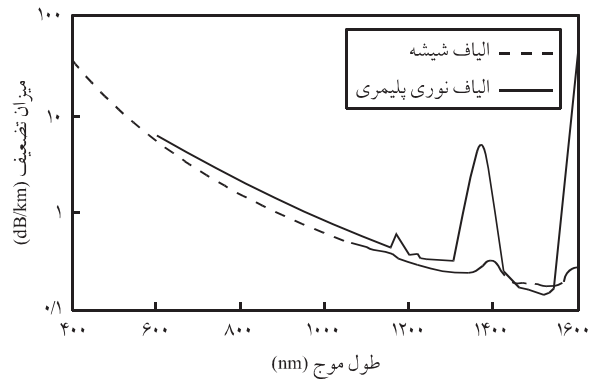
در کنار این گونه پلیمرها، پلیمرهای اشاره شده در جدول ۴ با ضریب شکست بالاتر نیز برای مصارف لایه مغزه بکار رفته اند که امکان استفاده از آنها در دماهای بالا فراهم شده است. جدول ۴ پلیمرهای قابل استفاده در الیاف نوری پلیمری را نشان می‌دهد [۱۷].

همچنین، برای لایه پوشش می‌توان از پلیمرهای ساده مانند HDPE، LDPE و PVC استفاده کرد. پوششها طوری انتخاب می‌شوند که معمولاً دمای $120-70^\circ \text{C}$ را تحمل کنند.

با توجه به ساختار متنوع پلیمرها و با در نظر گرفتن کاربرد می‌توان طیف وسیعی از پلیمرها را برای الیاف نوری پلیمری استفاده کرد. در ناحیه مرئی (VIS) طول موجهای 520 ، 580 و 650 nm بیشترین کاربرد را دارند و بدین منظور دیوهای نشردهنده نور (light emitting diode, LED)

جدول ۴ - پلیمرهای قابل استفاده در الیاف نوری پلیمری [۱۷].

ضریب شکست	پلیمر
1/567	وینیل فنیل استات
1/576	وینیل بنزوات
1/570	فنیل متاکریلات
1/562	بنزیل متاکریلات
1/560	برمو بنزن
1/540	بنزیل بوتیل فتالات
1/490	دی فنیل سولفید



شکل ۸- روند تغییرات میزان تضعیف پلیمر CYTOP در طول موجهای مختلف [۱].

برای الیاف شیشه است. طرح ۱ ساختار مونومر و آرایش فضایی و شکل ۸ روند تغییرات میزان تضعیف این پلیمر رادر مقایسه با الیاف شیشه نشان می‌دهد [۱].

اما تولید الیاف پلیمری فلئوردار در حالت بی شکل بسیار مشکل است و این گونه پلیمرها بخصوص تفلون تمایل فراوانی به تبلور دارند که این امر شفافیت را کاهش و میزان تفرق را افزایش می‌دهد. ویژگی دیگر این پلیمرها ضریب شکست کم آنهاست. پلیمرهای فلئوردار در طول موج 650 nm ضریب شکستی برابر $n = 1/336$ و در طول موج 1300 nm ضریب شکست برابر $n = 1/340$ دارند. بدین لحاظ گشودگی عددی آنها بسیار کم است. با کاهش گشودگی عددی میزان پهنای نوار قابل استفاده افزایش می‌یابد. با کاهش گشودگی عددی به میزان 50% پهنای نوار به میزان ۴ برابر گسترش خواهد یافت. امروزه، بسیاری از پلیمرهای فلئوردار برای مصرف الیاف نوری پلیمری هم برای مغزه و هم برای پوشش سنتز شده اند که عبارتند از:

- هگزافلوروپروپیل - ۲- فلئورواکریلات،

جدول ۳ - رابطه میان طول موج و مسافت قابل استفاده الیاف نوری پلیمری [۱۶].

طول موج (nm)	مسافت قابل استفاده (m)
250	10
350-300	50
450	100
500-1900	>200
2050	50
2100	15

جدول ۵- ویژگیهای نواحی MIR و NIR [۲۶].

ناحیه NIR	ناحیه MIR	مشخصه
۱۰۰۰-۲۵۰۰ nm	۲/۵-۲۵ μm	طول موج وضعیت نوارها
ارتعاش اصلی و فرعی و نوارهای ترکیبی	ارتعاشات پایه	
بد	خوب	بررسی کیفی
خیلی خوب	خوب	بررسی کمی
کم	زیاد	میزان جذب
زیاد تا چند mm	کم تا حداکثر	ضخامت نمونه
	۱۰۰ μm	
کوارتز، شیشه و یاقوت	KBr-NaCl	نوع سلول
>۱۰۰۰	<۱۰۰۰	نسبت علامت به اغتشاش

از آنجایی که در ناحیه NIR ارتعاش اصلی OH، NH و CH و همچنین ارتعاش فرعی گروه کربونیل ظاهر می شوند می توان تقریباً تمام مواد آلی را بررسی کرد، بویژه ترکیبات مشخص که در سیستمهای چند فازی قرار دارند [۲۱، ۲۲]. به دلیل ویژگی و اثر بخشی ضریب ناهماهنگی (anharmonicity factor) نوارهای ارتعاشهای اصلی گروههای عاملی OH، NH و CH کاملاً از هم جدا و برای بررسی کمی بسیار مناسبتر از ناحیه زیر قرمز میانه (MIR) هستند [۲۳، ۲۴]. تعیین میزان آب در محصول در ناحیه زیر قرمز نزدیک یکی دیگر از برتریهای این روش نسبت به ناحیه MIR است. بدین لحاظ در دو دهه اخیر، ناحیه زیر قرمز نزدیک اهمیت بسیار زیادی یافته و مطالعات فراوانی برای استفاده از این ناحیه از طول موج در بررسی مسائل سینتیک واکنشهای شیمیایی و تعیین رطوبت محصول انجام پذیرفته است. یکی دیگر از برتریهای ناحیه NIR امکان بررسی ترکیبات چند جزئی و کنترل کیفیت آنهاست [۲۵]. جدول ۵ ویژگیهای ناحیه MIR و NIR را نشان می دهد [۲۶].

هم اکنون برای بررسی کمی در ناحیه NIR دو روش تجزیه رگرسیون اجزای اصلی (principal component regression analysis, PCRA) و حداقل مربعات جزئی (partial least squares, PLS) از معتبرترین روشهای بررسی تجزیه کمی محسوب می شوند [۲۷، ۲۸]. در روش رگرسیون اجزاء ابتدا طیف NIR دو یا چند ماده شیمیایی خالص به کامپیوتر وارد می شود و سپس با استفاده از برنامه های اشاره شده طیف تلفیقی آنها در غلظتهای متفاوت محاسبه می شوند. برنامه قادر است از چگونگی شدت جذب و شکل نوار در طیفهای اولیه میزان هر کدام از اجزای واکنش یافته را در طیف نهایی با دقت بسیار زیادی محاسبه کند. مثلاً ماده خالص A طیف A_۱ و ماده خالص B طیف A_۲ را نشان

به عنوان فرستنده از نیمه رساناها طراحی شده اند که در ناحیه طول موجی که ساطع می کنند، دقیقاً در نواحی قرار دارند که الیاف نوری پلیمری کمترین میزان تضعیف را نشان می دهند [۱۸]. همچنین، در ناحیه زیر قرمز نزدیک گلوبار (globar) وظیفه تولید نور زیر قرمز را به عهده دارد. در کنار این ویژگیها، تولید الیاف پلیمری بسیار ساده است. کابلهای تهیه شده به شکل جفت آماده می شوند و با یک گیرنده و یک فرستنده که متناسب با نقاط مینیمم عبور در الیاف اند، متصل می گردند. این کابلها قادرند تا فاصله ۵۰۰ متری علائم و اطلاعات رقمی را با سرعت ۲/۵ GB/s انتقال دهند. به علت طول موج کوتاهتر در ناحیه مرئی و افزایش ضریب بازتاب کلی، سرعت انتقال اطلاعات تا مسافت ۱۰۰ متری در الیاف نوری پلیمری به ۱/۲ GB/s کاهش می یابد. بر اساس محاسبات موجود در طول موج ۶۵۰ nm در الیاف نوری پلیمری با قطر ۱ mm و طول ۱ m و با گشودگی عددی NA = ۰/۵ حدود ۲/۹ میلیون بازتاب کل انجام می گیرد. با استفاده از معادله ۶ می توان ضرایب بازتاب کلی را محاسبه کرد [۱]:

$$N = \frac{1}{4} (\pi a / \lambda \times NA)^2 \quad (6)$$

در این معادله α شعاع لایه مغزه، λ طول موج و NA گشودگی عددی است.

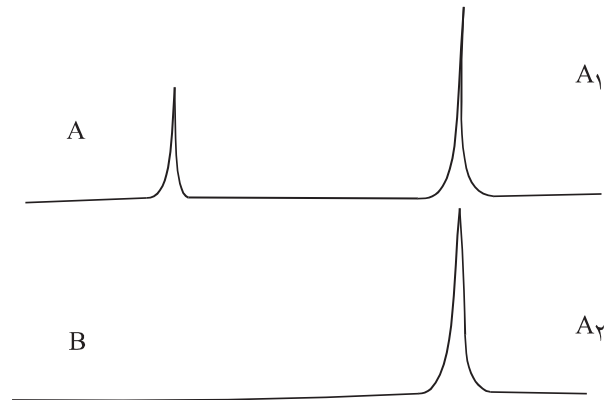
با وجود میزان تضعیف زیاد الیاف نوری پلیمری در مقایسه با الیاف شیشه به دلایل زیر استفاده از این الیاف گسترش یافته است:

- وزن کمتر کابلهای POF (هریک متر الیاف نوری پلیمری معادل یک گرم است)،
- امکان تولید قطرهای کوچکتر،
- عدم حساسیت در مقابل اغتشاشهای الکترونیکی،
- طول عمر مؤثر بیشتر،
- مقاومت در برابر رطوبت، دما و مواد شیمیایی،
- استحکام مکانیکی بیشتر و
- امکان استفاده از آنها برای انتقال علائم نوری در ناحیه مرئی.

یکی دیگر از موارد مهم کاربرد POF استفاده از آن در طیفسنجی زیر قرمز نزدیک به منظور ارزیابی واکنشهای شیمیایی، تعیین سینتیک واکنش و کنترل واکنشهای شیمیایی خطرناک از راه دور است [۱۹، ۲۰]. محدوده طول موج ۱۰۰۰-۲۵۰۰ nm (۴۰۰۰-۱۰۰۰۰ cm^{-۱}) را ناحیه زیر قرمز نزدیک می نامند. در این محدوده ارتعاشهای اصلی (اولین هارمونیک) نوارهای کششی OH، NH و CH و همچنین ارتعاشهای فرعی (دومین هارمونیک) گروه عاملی کربونیل و CH ظاهر می شوند.

خطی مدل بدست می آید که از روی این منحنی درجه بندی می توان نسبت غلظت‌های مجهول ماده A و B در هر مقطع از مرحله واکنش را بدست آورد. با این روش در ناحیه NIR می توان واکنش‌های چند جزئی را به حالت درخط بررسی و غلظت هر یک از اجزای تشکیل دهنده مستقل را ارزیابی کرد. سایر موارد کاربرد ناحیه زیرقرمز نزدیک که می توان از الیاف نوری پلیمری استفاده کرد، به شرح زیر است:

- تعیین ضخامت فیلم تولیدی به حالت درخط،
- تعیین مقدار مواد خورنده،
- تعیین مقدار قند و نشاسته در شربتهای دارویی،
- تعیین عدد اکتان در مواد سوختی و
- تعیین مقدار آروماتیکها و آلیفاتیکها در ترکیبات مخلوط.



شکل ۹ - طیف ماده خالص A و B.

می دهد (شکل ۹).

چنانچه غلظت‌های متفاوتی از ماده A و B انتخاب و با هم ترکیب شود طیفهای شکل ۱۰ بدست می آیند.

ارتباط بین شکل نوارها و غلظت‌های ترکیبی را می توان با استفاده از قوانین ماتریسی محاسبه کرد [۲۷،۲۸].

با این روش محاسباتی که روش رگرسیون اجزا خوانده می شود، می توان غلظت هر کدام از ترکیبات را بررسی و تجزیه کرد. در این روش کافی است طیف نمونه خالص A و B هر کدام به کامپیوتر وارد شود و به کمک برنامه کامپیوتری نسبت‌های متفاوتی را از هر کدام انتخاب و با هم تلفیق و طیف هر یک را محاسبه کرد. سپس، این طیفها را با نمونه‌های واقعی مقایسه کرد. با رسم شدت نوار جذبی محاسبه شده یا پیش بینی شده در مقابل مقدار واقعی در نسبت‌های متفاوت رگرسیون

تجربی

مواد

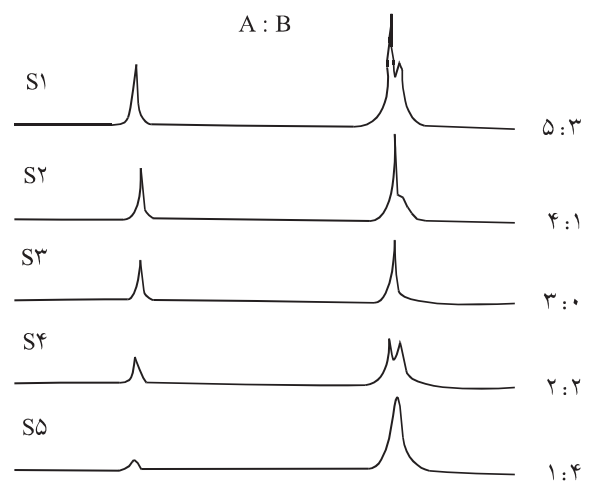
در این پژوهش، ترکیبات ۲،۱- دی کلرو بنزن، ۳،۴- دی کلرو فنیل ایزوسیانات، دی متیل آمین و N' (۳،۴- دی کلرو فنیل) N، N- دی متیل اوره با درجه خلوص کروماتوگرافی گازی از شرکت مرک تهیه شد. از الیاف پلیمری فلوئوردار نوع CYTOP ساخت شرکت Asahi Glass استفاده گردید. با توجه به ساختار ویژه این پلیمر ضریب شکست $n = 1/34$ و گشودگی عددی آن $NA = 0/2$ است. این الیاف پلیمری از دو رشته مجزا تشکیل شده‌اند که یکی کار ارسال امواج الکترومغناطیسی را به عهده دارد و همانند یک فرستنده عمل می کند و رشته دیگر که کار برگشت نور به آشکارساز را به عهده دارد، گیرنده خوانده می شود.

دستگاهها

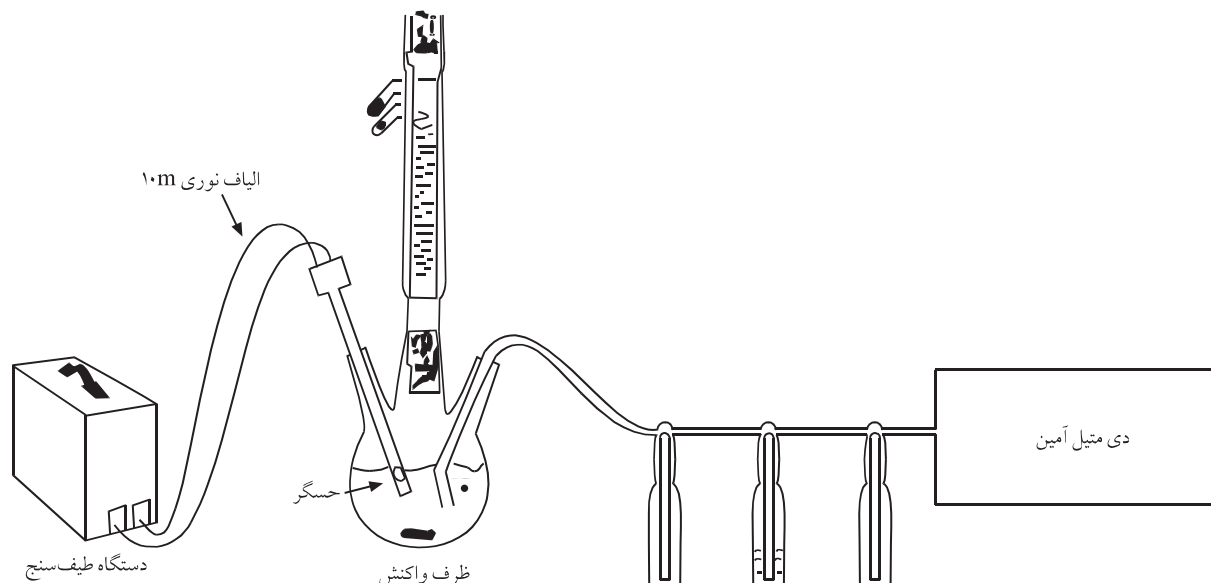
دستگاه طیف سنج Guided Wave مدل ۲۰۰ که در ناحیه NIR فعال است، به منظور سنجش کارایی الیاف نوری پلیمری واکنش دی متیل آمین با ۳،۴- دی کلرو فنیل ایزوسیانات در محیط ۳،۱- دی کلرو بنزن به شکل در خط بررسی می گردد.

روشها

ابتدا باید منحنی درجه بندی از مواد شرکت کننده در واکنش و همچنین محصول تهیه گردد. بدین منظور از هر سه مواد شرکت کننده در واکنش به صورت خالص طیف NIR تهیه می شود. سپس، مخلوطی از مواد اولیه در نسبت‌های مختلف، اما به مقداری که باید در واکنش وجود داشته باشد، تهیه و از هر کدام طیف NIR تهیه می شود. نسبت اجزای واکنش



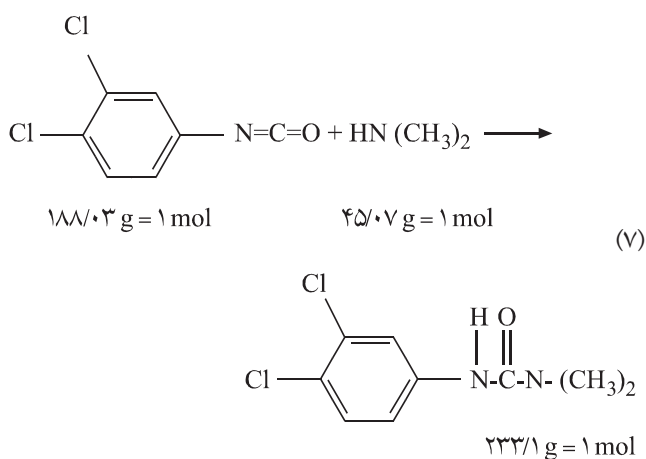
شکل ۱۰ - طیفهای ترکیبی از ماده A و B در نسبت‌های مختلف.



شکل ۱۱ - بالن واکنش و تجهیزات لازم برای بررسی واکنش.

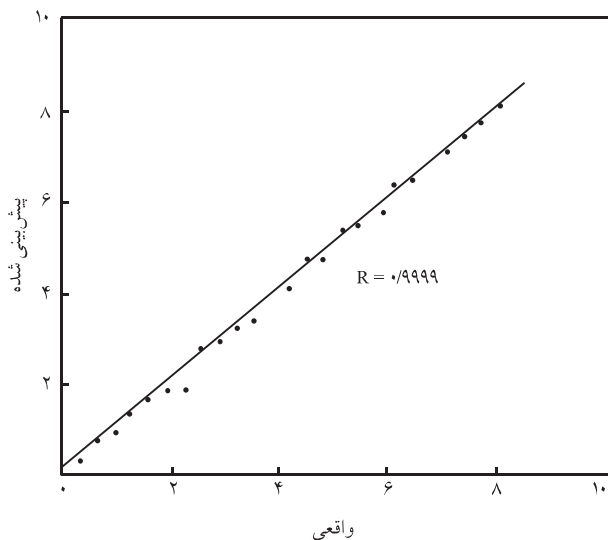
باید طوری انتخاب شود که مجموع اجزا همیشه برابر ۱۰۰ گردد. جدول ۶ مقادیر مواد شرکت کننده در واکنش را نشان می دهد. در مرحله بعد با روش PLS طیف محاسباتی آنها نیز تهیه می شود. از قراردادن طیف محاسباتی پیش بینی شده در مقابل طیف واقعی منحنی درجه بندی بدست می آید. رگرسیون بدست آمده از دقت بسیار زیادی برخوردار است. ضریب زاویه نمودار درجه بندی، مبنای بررسی لحظه ای واکنش قرار می گیرد.

دستگاه واکنش که از یک بالن ۵ دهانه تشکیل شده است (شکل ۱۱) با تجهیزات لازم از قبیل دستگاه NIR با الیاف نوری پلیمری مجهز شده و پس از قراردادن دی کلرو فینیل ایزوسیانات در بالن دی متیل آمین اضافه می شود. مقدار افزایش دی متیل آمین طوری تنظیم می گردد که دمای واکنش افزایش نیابد. در اثر این واکنش مطابق معادله ۷ ترکیب N' (۳،۴-دی کلرو فینیل) N، N-دی متیل اوره بوجود می آید [۲۹]:



جدول ۶- درصد وزنی مواد برای تهیه منحنی درجه بندی واکنش.

۱، ۲-دی کلرو بنزن	۳، ۴-دی کلرو فینیل ایزوسیانات	N' (۳،۴-دی کلرو فینیل) N، N-دی متیل اوره
۸۹/۳۶	۰/۰۰	۱۰/۶۴
۸۹/۳۸	۰/۳۲	۱۰/۳۰
۸۹/۴۰	۰/۰۰	۱۰/۶۰
۸۹/۴۳	۰/۳۲	۱۰/۲۶
۸۹/۴۹	۰/۶۴	۹/۸۷
۸۹/۵۶	۰/۹۵	۹/۴۸
۸۹/۶۳	۱/۲۷	۹/۰۹
۸۹/۷۰	۱/۵۹	۸/۷۱
۸۹/۷۷	۱/۹۲	۸/۳۲
۸۹/۸۴	۲/۲۴	۷/۹۳
۸۹/۹۷	۲/۵۶	۷/۵۴
۸۹/۹۷	۲/۸۸	۷/۱۴
۹۰/۰۴	۳/۲۰	۶/۷۵
۹۰/۱۱	۳/۵۳	۶/۳۶
۹۰/۱۲	۳/۵۳	۶/۳۵
۹۰/۱۸	۳/۸۵	۵/۹۷
۹۰/۲۵	۴/۱۷	۵/۵۸
۹۰/۷۴	۶/۴۶	۲/۸۰
۹۱/۰۲	۷/۷۷	۱/۲۰
۹۱/۰۹	۸/۱۰	۰/۸۱
۹۱/۱۶	۸/۴۴	۰/۴۰
۹۱/۲۳	۸/۷۷	۰/۰۰
۱۰۰/۰۰	۰	۰/۰۰

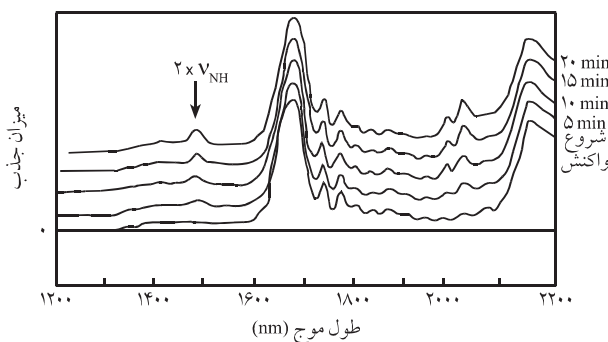


شکل ۱۴ - نمودار رگرسیون خطی ۳، ۴- دی کلرونیل ایزوسیانات.

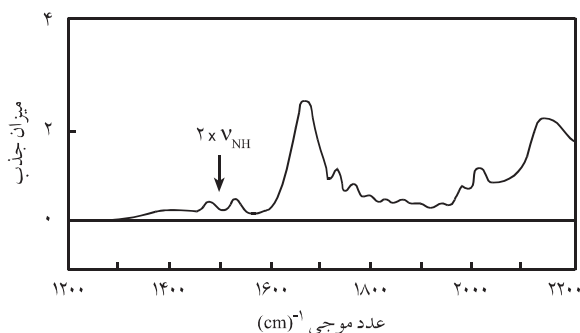
نتایج و بحث

بازده واکنش نشان می‌دهد که واکنش ایزوسیانات و دی متیل آمین کاملاً گزینشی است. با توجه به معادله ۷ و بر اساس قانون جرم و نظریه موازنه جرم باید محصول ۴۶/۶۲g بدست آید. مقدار ۴۴/۷g محصول بدست آمده، ۹۶ درصد مقدار نظری است.

زمان پایان واکنش را هم می‌توان از طیفهای متوالی دی متیل آمین (شکلهای ۱۵ و ۱۶) و هم از محاسبه میزان ارتفاع نوار جذبی اولین بالاتن (overtone) ارتعاش کششی NH از روش PLS محاسبه کرد (شکلهای ۱۷ و ۱۸). در دقیقه ۴۵ واکنش طیف دی متیل آمین در واکنش دقیقاً مشابه طیف ماده خالص گردیده است. این لحظه را می‌توان به عنوان پایان واکنش تلقی کرد. در شکل ۱۷ کاملاً مشهود است که با پیشرفت واکنش، میزان محصول N' (۳، ۴- دی کلرونیل) N ، N - دی متیل اوره افزایش و



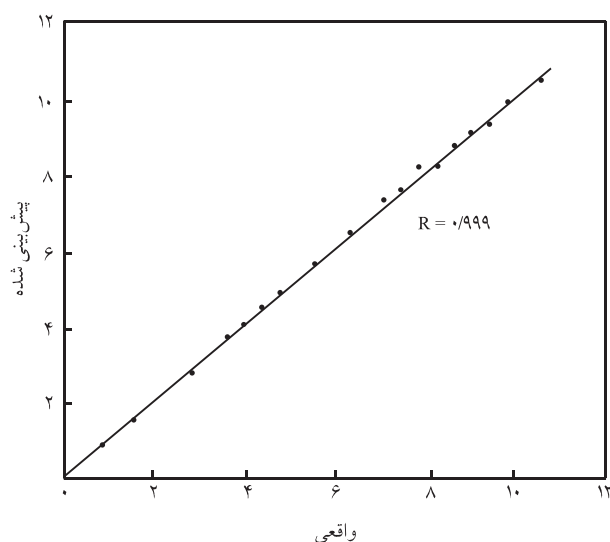
شکل ۱۵ - طیف NIR از دی متیل آمین در فواصل زمانی متفاوت.



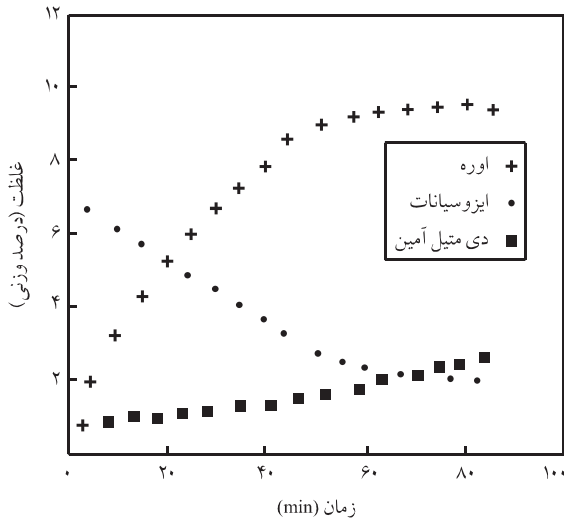
شکل ۱۲ - طیف NIR از دی متیل آمین.

سپس، هر ۵ دقیقه یک طیف از مخلوط واکنش تهیه و میزان جذب در طول موج 1473cm^{-1} متعلق به دی متیل آمین ارزیابی می‌گردد. پس از آنکه طیف NIR دی متیل آمین در واکنش از نظر میزان جذب همانند طیف خالص می‌گردد، واکنش پایان می‌یابد.

طیف جذبی ارتعاش اصلی کششی $2 \times V_{NH}$ دی متیل آمین دقیقاً در ناحیه NIR، $1480-1530\text{cm}^{-1}$ به شکل نوار دوشاخه ظاهر می‌شود (شکل ۱۲). چنانچه میزان افزایش این نوار به شکل جذب در مقابل زمان رسم گردد، با توجه به منحنی درجه بندی که از روش محاسباتی PLS بدست می‌آید (شکلهای ۱۳ و ۱۴)، می‌توان زمان پایان واکنش را بدست آورد و غلظت هرکدام از اجزای واکنش را معین کرد.



شکل ۱۳ - نمودار رگرسیون خطی N' (۳، ۴- دی کلرونیل) N ، N - دی متیل اوره.



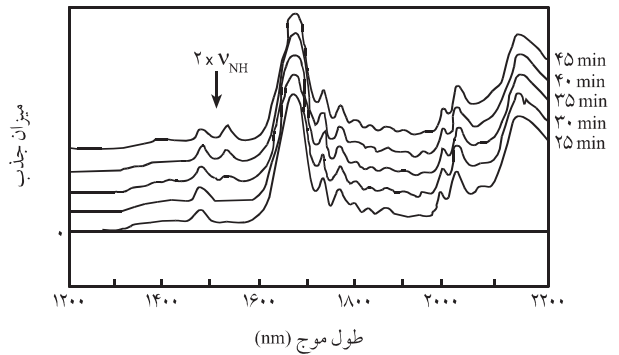
شکل ۱۸ - نمودار تغییرات غلظت ایزوسیانات، دی متیل آمین و محصول با استفاده از روش PLS.

نتیجه گیری

الیاف نوری پلیمری بخوبی می‌توانند برای استفاده در انتقال امواج الکترومغناطیسی در طول موجهای متفاوت استفاده شوند. شاخص استفاده از آنها تضعیف و نواحی مینیمم تضعیف است. در PMMA می‌توان در نواحی الکترومغناطیسی ۵۲۰، ۵۸۰ و ۶۲۰ nm امواج مرئی را ارسال کرد. تحقیقات به عمل آمده حاکی از آن است که از CYTOP می‌توان مانند الیاف شیشه استفاده کرد. از این پلیمر می‌توان امواج الکترومغناطیسی زیرقرمز نزدیک را ارسال و دریافت کرد. با استفاده از الیاف این پلیمر، واکنش دی متیل آمین و دی کلروفنیل ایزوسیانات به شکل درخت ارزیابی شد. با استفاده از روش محاسباتی PCR میزان تغییرات اولین بالاتر ارتعاش NH به عنوان شاخص مورد استفاده و غلظت هر کدام از اجزای واکنش معین می‌شود. نوارهای NIR به دما بسیار حساسند و کنترل دمای واکنش بسیار مهم است. بنابراین، منحنی درجه بندی باید برای هر دما جداگانه تهیه شود. این آزمایش نشان می‌دهد که روش محاسباتی PLS برای بررسی واکنشهای شیمیایی چند جزئی بسیار مناسب است. با تهیه منحنی درجه بندی می‌توان تغییر غلظت هر جزء واکنش را بطور مستقل و جداگانه ارزیابی کرد. همچنین، با استفاده از این روش می‌توان به خوبی واکنشهای خطرناک را از راه دور کنترل و زمان پایان واکنش را بدقت معین کرد.

تشکر و قدردانی

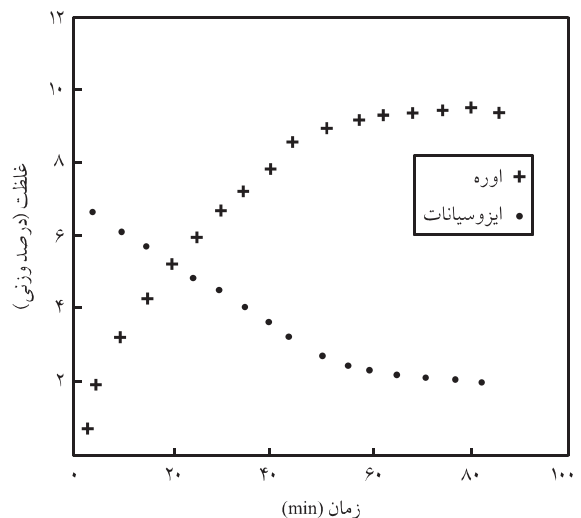
بدین وسیله از آقای پروفسور دکترهاینس ویلهلم زیسلر مدیریت دانشکده شیمی فیزیک دانشگاه اسن آلمان که هدایت و شرایط انجام این پژوهش را فراهم کرد، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.



شکل ۱۶ - طیف NIR از دی متیل آمین در فواصل زمانی متفاوت.

میزان دی کلروفنیل ایزوسیانات دائما کاهش یافته و بعد از دقیقه ۵۰ واکنش میزان غلظت محصول و ماده اولیه هیچ گونه تغییری نمی‌کند. در شکل ۱۸ تغییرات غلظت دی متیل آمین نشان می‌دهد که از دقیقه ۵۰ این میزان افزایش یافته است. این بدان معناست که ماده اولیه (ایزوسیانات) مصرف شده است و اضافه کردن دی متیل آمین تغییری در روند واکنش ندارد.

بررسی واکنش شیمیایی یاد شده نشان می‌دهد که می‌توان از الیاف نوری پلیمری برای انتقال امواج الکترومغناطیسی به خصوص در ناحیه NIR استفاده کرد. مبانی انتقال نور در الیاف نوری پلیمری همانند الیاف نوری شیشه‌ای است. با استفاده از الیاف نوری پلیمری می‌توان میان محل وقوع واکنش و ثبت علائم که با استفاده از دستگاه طیف سنج زیرقرمز بدست می‌آید، صدها متر فاصله ایجاد کرده و بدین ترتیب برای کاربر شرایط ایمن فراهم کرد.



شکل ۱۷ - نمودار تغییرات غلظت دی کلروفنیل ایزوسیانات و محصول با استفاده از روش PLS.

مراجع

1. Daum W., Krauser J., Zamzow P.E. and Ziemann O.P.O.F, *Optische Polymer Fasern für Datenkommunikation*, Springer Verlag, Berlin, Chap.1 and 8, 2001.
2. Koike Y., *Progresses of Plastic Optical Fiber Technology, ECOC*, 141-148, 1996 .
3. Premier E. and Mega E., *Plastic Optical Fiber for Data Communication*, Data Sheet, Mitsubishi Royon Co., 1997.
4. Foulk S. and Garus Greg A., *Fiber Optics Spectroscopy and Multivariate Analysis for in-situ Chemical Monitoring*, Laboratory Note, December 1987.
5. Snyder A. and Love J., *Optical Waveguide Theory*, Chapman and Hall, London, Chap.1, 1983.
6. Zetter M., *On-Line Optical Spectroscopy Teams up with Fiber Optics Guided Wave* (Reprinted from L & CS Magazine), April 1987.
7. Atkins P.W. and Depaula J., *Physical Chemistry*, 7th ed., Freeman, Chap.4, 2001.
8. Klein K.F., Loch M. and Poisel H., *Measung des Specktralen Dämpfungskoeffizienten von Polymeren Optischen Fasern*, Workschop F.H., N rnberg, 2000.
9. Kaise K. and Ruf K., *Untersuchung von Kunststoff-Lichtwellenleitern für den Einsatz im Breitband-Teilnehmerinstallationsnetz* *Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben mit der Deutschen Bundespost*, Dez., 1989.
10. G nzler H. and Bock H. *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag, Berlin, Chap.3, 2003.
11. Raman R., *Plastic Optical Fiber-A Primer Tutorial IWCS*, Atlantic City, 1999.
12. Murofushi M., *Low loss Perfluorinated POF*, Paris -POF, **96**, 17-23, 1996.
13. Kaino,T., *Polymers for Optoelectronics*, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1200-1214,1989.
14. Koike Y., *Status of POF in Japan*, Paris-POF 96, 1-8, 1996.
15. Bautevin B. and Rousseu R., *New Halogenated Monomers and Polymers for Low Loss Plastic Optical Fiber*, *J. Fiber Integrated Optics*, **13**, 309-319 ,1994.
16. Shirmer R.E., *Remote Optical Monitoring of Polymer Processing Over Long Fiber Optical Cables*, Guided Wave Catalog, 1988.
17. Ishigur T., Horibe A. and Koike Y., *High-Bandwidth, High Numerical Aperture Graded -Index Polymer Optical Fiber*, *J. Light. Technol.*, **13**, 1686-1691, 1995.
18. Nakamura S. and Fasol G., *The Blue Laser Diode*, Springer Verlag, Berlin, Chap.1, 1999.
19. Meya K. and Siesler H.W., *Process and Reaction Control by Near-Infrared Light-Fiber Spectroscopy with Chemometric Data Treatment*, Lab . 4 Analysis, Cornhill Publ, Ltd, 1991.
20. Weyer L.G., Becker K.J. and Leach H.B., *Remote Sensing Fiber Optic Probe NIR Spectroscopy Coupled with Chemometric Data Treatment*, *Appl. Spect.*, **41**,1987.
21. Kawano S., *Near-Infrared Spectroscopy, Principles, Instruments, Application*, Wiley- VCH Verlag, Berlin, Chap.1 and 7, 2001.
22. Weyer L.G., *Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances*, *Appl. Spect. Rev.*, **21**, 1-43, 1985.
23. Lohman F.H. and Norteman E., *Determination of Primary and Secondary Aliphatic, Amines by Near-Infrared Spectroscopy*, *Anal. Chem.*, **35**, 707-715, 1963.
24. Frank I., Kalives and Kowalski B., *Partial Least Squares Solution for Multicomponent Analysis*, *Anal. Chem.*, **55**, 1800-1804, 1983.
25. Autotenkollektiv, *Determination of Alcohols in Mixtures Using Fiber Optic Spectroscopy and Least Squares Regression*, Guided Wave Inc-A4-188, 1987.
26. Zahedi M., *Application of the Near Infrared Fourier Transform Polarized Spectroscopy for Determination of Polymers Molecular Orientation*, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian ed.)*, **11**, 31-38, 1998.
27. Frank I., Feikema J., Constantine N. and Kowalski B., *Prediction of Product Quality from Spectral Data Using the Partial Least-Squares Method*, *J. Chem. Infor. Comput. Sci.*, **24**, 20-24, 1983 .
28. Haaland D.M. and Thomas E.V., *Partical Least-Squares Methods for Spectral Analysis I. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and Extraction of Qualitative Information*, *Anal.Chem.*, **60**, 1193-1202 ,1988.
29. Morison R.T. and Boyd R.N., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, John Wiley & Sons, Schomburg 6th ed., Chap.8, 1992.