

Microstructural Study on Polyvinyl Chloride by One and Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Methods

F. Ziaee* and S.M. Jalilian

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 5 May 2010, accepted 10 November 2010

ABSTRACT

In this research, the tacticity and microstructure of polyvinyl chloride (PVC) were studied through back bone methylene and methine carbons and protons splitting by carbon (^{13}C NMR), proton (^1H NMR) and two-dimensional (2D NMR) nuclear magnetic resonance spectroscopy in deuterated tetrahydrofuran. Polyvinyl chloride was synthesized by emulsion polymerization of vinyl chloride (VCM) under pressure to about %90 conversion with %45 solid content at 60°C. The assignments of all stereosequences were done at tetrad and pentad levels of methylene and methine carbons of the polyvinyl chloride respectively, using by ^{13}C liquid NMR. Bernoullian and first-order Markov statistics models were calculated and the results are compared with the experimental NMR results. It was shown that Bernoullian and first-order Markov statistics fit almost equal for the assigned methylene and methine carbons and that the probability of meso addition (P_m) value in polyvinyl chloride chains was calculated to be 0.447. ^1H NMR of PVC was assigned via heteronuclear multiple quantum coherence technique (HMQC) for methylene and methine groups at triad sequence levels. Finally, by increasing the NMR acquisition temperature from 20 to 50°C higher resolution in methylene and methine carbons were achieved. In this case, the atactic sequence peaks splitted more than isotactic and syndiotactic sequence peaks.

Key Words:

polyvinyl chloride,
microstructure,
tacticity,
emulsion polymerization,
2D NMR

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: f.ziaee@ippi.ac.ir

بررسی ریزساختار پلی وینیل کلرید به وسیله روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته یک و دو بعدی

فرشید ضیایی*، سید مهرداد جلیلیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۹/۲/۱۵، پذیرش: ۸۹/۸/۱۹

چکیده

در این پژوهش، بررسی نظم فضایی و ریزساختار پلی وینیل کلرید (PVC) با در نظر گرفتن شکافت پروتون و کربن گروه متین و متیلن زنجیر اصلی به وسیله روش‌های طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته‌های کربن (^{13}C NMR)، پروتون (^1H NMR) و دوبعدی (2D NMR) در حلال تتراهیدروفوران دوتریم دار مطالعه شده است. پلی وینیل کلرید به روش پلیمر شدن امولسیون به وسیله راکتور زیر فشار در دمای 60°C در تبدیل حدود ۹۰ درصد و مقدار جامد ۴۵ درصد سنتز شد. گمارش تمام توالی‌های فضایی پیک‌های کربن متیلن و متین از زنجیر اصلی پلی وینیل کلرید به شکل توالی‌های چهارتایی و پنج تایی به وسیله NMR حالت مایع انجام شد. مدل آماری برنولی و مارکوف مرتبه اول برای نمونه سنتز شده محاسبه و با نتایج تجربی مقایسه شد. مقدار احتمال وجود توالی مزو برای پلیمر سنتز شده ۰/۴۴۷ محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد، مدل آماری برنولی و مارکوف مرتبه اول با نتایج تجربی انطباق تقریباً یکسانی برای هر دو کربن متین و متیلن دارد. مطالعه رزونانس مغناطیسی هسته دوبعدی به وسیله روش وابستگی کمیت مضاعف هسته‌های ناهمگن (HMQC) از طریق آن مطالعه شکافتگی در پیک‌های ^1H NMR برای پروتون متین بررسی شد. به وسیله روش HMQC می‌توان بررسی توالی‌های سه تایی و ارتباط بین هسته‌های پروتون و کربن در پلی وینیل کلرید را مشاهده کرد. در نهایت، بررسی تغییر وضوح در توالی کربن‌های متیلن و متین با اعمال تغییر دما در 50°C و مقایسه آن با دمای طیف‌گیری در 20°C ارزیابی شد. در این حالت، پیک‌های توالی بی نظم زنجیر پلی وینیل کلرید بیشتر از توالی‌های تک نظم و هم نظم دچار شکافتگی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پلی وینیل کلرید،
ریزساختار،
نظم فضایی،
پلیمر شدن امولسیونی،
رزونانس مغناطیسی هسته دوبعدی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f.ziaee@ippi.ac.ir

مقدمه

بعدی و دوبعدی انجام داده و ارزیابی جامعی نیز از راه آرایش فضایی توالی های چهار - پنج تایی کربن های پلی وینیل کلرید انجام داده اند. هدف از این پژوهش، مطالعه ریزساختار و نظم فضایی پلی وینیل کلرید سنتز شده به روش امولسیون با بررسی توالی های چهار تایی (tetrad) کربن متیلن و توالی های پنج تایی (pentad) کربن متین و ارتباط آنها به کمک روش های دو بعدی هسته های ناهمگن و گمارش پیک های $^1\text{H NMR}$ مرتبط با آنهاست که از نوآوری های این پژوهش به شمار می رود. تغییر تعداد پیک ها و گمارش آنها هنگام تغییر دمای طیف گیری با NMR و استفاده از معادلات آماری برنولی و مارکوف مرتبه اول برای بررسی نحوه آرایش زنجیرهای پلی وینیل کلرید از اهداف دیگر این پژوهش به شمار می رود.

تجربی

مواد

مونومر وینیل کلرید (VCM) از پتروشیمی بندر امام با خلوص ۹۹/۹٪ تهیه شد و بدون خالص سازی استفاده شد. از سدیم استات به عنوان بافر، سدیم لوریل سولفات به عنوان امولسیون کننده، استیریل الکل به عنوان امولسیون کننده کمکی و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر از شرکت Merck استفاده شد. از آب دوبار تقطیر شده نیز در تمام آزمایش ها استفاده شد.

دستگاه ها

راکتور زیر فشار از جنس استیل ضد زنگ با ظرفیت ۷۵ لیتر ساخت شرکت Parr برای انجام واکنش پلیمر شدن امولسیونی وینیل کلرید استفاده شد. این راکتور مجهز به ترموکوپل، سامانه خنک کننده و ژاکت گرمایی بوده و برای اختلاط مواد از پره توربینی که از راه آب بند مکانیکی به دینام متصل است، استفاده شده است. هم چنین، برای جریان اختلاط مطلوب تر از چهار موج گیر استفاده شد که در دیواره جانبی راکتور قرار داده شده بود. برای کنترل دقیق راکتور، سامانه خنک کننده آب سرد به طور خودکار با فرمان ترموکوپل وارد مدار شده و انتقال مونومر گازی وینیل کلرید از سیلندر به راکتور، به کمک سامانه پیمانه بندی (dosing) با دقت ۱ g انجام شد.

روش ها

پلیمر شدن

فرایند سنتز پلی وینیل کلرید امولسیونی شامل مراحل پلیمر شدن،

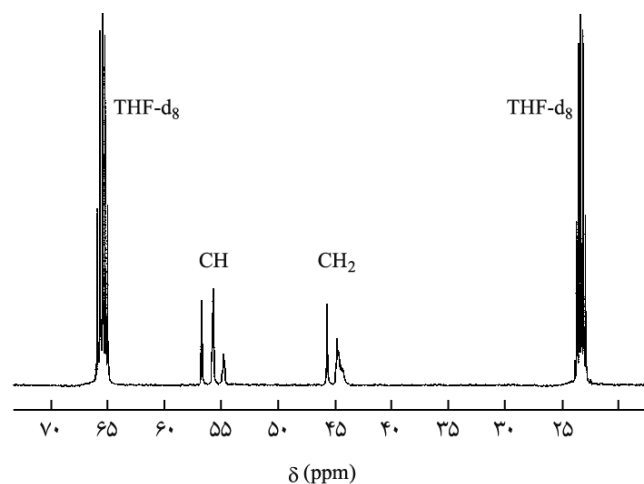
پلی وینیل کلرید از پلیمرهایی است که از لحاظ مطالعه ریزساختار بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. مطالعه ریزساختار پلی وینیل کلرید هم در نوع فرایند پلیمر شدن و هم در مسائل شکل دهی و فرایند تخریب از موارد قابل اهمیت و شایع است. به دلیل ناپایداری ساختار زنجیر پلی وینیل کلرید و وابستگی آن به نظم فضایی و تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی آن، از موارد مهم در بررسی ریزساختار این پلیمر به شمار می رود [۱،۲]. در حقیقت نظم فضایی در پلی وینیل کلرید یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر تغییر خواص فیزیکی و پایداری گرمایی محسوب شده و شناخت آن از لحاظ کمی و نیز کیفی اهمیت زیادی دارد [۳-۹]. البته در برخی از پژوهش ها نتایج متناقضی از اثر نظم فضایی روی دمای انتقال شیشه ای (T_g)، دمای بلورینگی (T_m) و شکنندگی محصول گزارش شده است. اما، در اکثر گزارش ها اشاره شده، با افزایش مقدار هم نظمی درون زنجیر پلی وینیل کلرید، مقدار بلورینگی افزایش یافته و اثر قابل توجهی روی ژل شدن و تخریب پلیمر دارد [۵]. اصولاً در صنایع پلیمر، پلی وینیل کلرید به روش پلیمر شدن رادیکالی آزاد و از راه فرایندهای امولسیونی و تعلیقی تهیه می شود و مقدار توالی های راسمیک کمی بیشتر از توالی های مزوست و پلیمر تقریباً به شکل بی نظم سنتز می شود. ولی با این وجود، شرایط پلیمر شدن و اثر عوامل قابل تنظیم مانند دمای پلیمر شدن [۱۰-۱۲] می تواند اثر محسوسی روی مقدار احتمال تشکیل توالی های مزو و راسمیک بگذارد که سبب تغییر درصد بلورینگی پلی وینیل کلرید از ۷ تا ۲۰٪ می شود [۱۳،۱۴]. با کاهش دمای واکنش در پلیمر شدن رادیکالی، تفاوت انرژی رشد در حالت های تک نظم و هم نظم بیشتر می شود و وقتی دمای پلیمر شدن افزایش یابد، این تفاوت کمتر می شود. به طور عمومی، در پلیمر شدن رادیکالی و در دمای بالا، زنجیرهای پلیمر بیشتر به شکل بی نظم سنتز می شوند و در دمای پایین تر میل به هم نظم شدن زنجیر بیشتر می شود، در پلی وینیل کلرید این تغییرات محسوس تر از سایر پلیمرها گزارش شده است [۱۲]. در این ارتباط Liu و همکاران پلیمر شدن وینیل کلرید را در دماهای متنوعی بین ۲۰- تا ۶۰°C انجام داده و مقدار احتمال وجود توالی مزو P_m را به ترتیب ۰/۳۷۷ و ۰/۴۵۰ اندازه گیری کرده و رشد زنجیر را با مدل برنولی سازگارتر یافتند [۱۵]. در مراجع، پژوهش هایی یافت می شوند که به وسیله NMR ، ریزساختار پلی وینیل کلرید بررسی شده است. از این میان برخی از پژوهشگران به وسیله $^{13}\text{C NMR}$ [۲۷-۱۵] و برخی به کمک $^1\text{H NMR}$ [۲۹-۲۷] مطالعات گسترده ای برای تعیین ریزساختار پلی وینیل کلرید انجام داده اند.

Crowther و همکاران [۳۰] و Kogler و همکارش [۳۱] نیز مطالعات گسترده تری به وسیله روش های متنوع رزونانس مغناطیسی هسته یک

پلی وینیل کلرید سنتزی به روش امولسیون‌ریزی با ارزیابی شد. اصولاً به دلیل وضوح بهتر و پهنای پویش وسیع‌تر، در اکثر مطالعات ریزساختار از آن استفاده می‌شود. بهره‌گیری از طیف‌های ^{13}C NMR باعث می‌شود، توزیع توالی‌های چندتایی را در پلی وینیل کلرید به راحتی مطالعه کرد. شکل ۱ طیف ^{13}C NMR پلی وینیل کلرید است که دو نوع کربن در آن دیده می‌شود. کربن متیلن در ناحیه میدان بالا و کربن متین در ناحیه میدان پایین از زنجیر اصلی دیده می‌شوند. دو کربن متین و متیلن از زنجیر اصلی به ترتیب شکافت توالی‌های چهار و پنج تایی دارند که می‌توان مطالعات نظم فضایی را روی آنها انجام داد. گمارش توالی‌های کربن متین و متیلن برگرفته از گمارش Liu و همکاران [۱۵]، Endo و همکارش [۱۸] و Tonelli و همکاران [۲۰] است که آنها نیز طیف‌گیری خود را به وسیله دستگاه‌هایی با قدرت مغناطیسی متفاوت انجام داده و شکافت مشابهی در هر دو کربن مشاهده کرده‌اند. اگر چه در پژوهش‌های مختلف ذکر شده قدرت دستگاه مغناطیسی، نوع حلال دوتریم‌دار و دمای آزمون متفاوت است و باعث شکافتگی یا هم‌پوشانی برخی پیک‌ها شده است، ولی تقسیم‌بندی کلی پیک‌ها کاملاً مشابه یک‌دیگر است و می‌توان از آنها در گمارش پیک‌ها استفاده کرد.

طیف ^{13}C NMR کربن متین

کربن متین از زنجیر اصلی پلی وینیل کلرید، کربن نامتقارن است و به علت توزیع و آرایش متفاوت گروه آویزان به آن می‌تواند آرایش متفاوت فضایی داشته باشد. شکل ۲ طیف گسترده ^{13}C NMR کربن متین در حلال تتراهیدرو فوران است که در دمای 20°C طیف‌گیری انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، شکافت این کربن در



شکل ۱ - طیف واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدرو فوران دوتریم‌دار در دمای 20°C .

جداسازی مونومر باقی‌مانده، نگه‌داری و خشک کردن لاتکس است. بدین منظور، مقدار 550 g آب دو بار تقطیر، $7/4\text{ g}$ سدیم لوریل سولفات، 75 g استیریل‌الکل به راکتور تزریق و در دمای 50°C اختلاط کامل مواد انجام شد. با کاهش دمای مخلوط تا شرایط محیط، مقدار $7/5\text{ g}$ پتاسیم پرسولفات به آن اضافه و در شرایط جو گاز نیتروژن و تنظیم سامانه اختلاط 400 rpm ، آماده تزریق مونومر شد. سپس، مقدار 432 g مونومر وینیل کلرید به کمک سامانه پیمانه‌بندی به راکتور تزریق و دمای راکتور روی 60°C تنظیم شد که در این حالت فشار راکتور تا 12 atm افزایش می‌یابد. پس از گذشت 8 h از زمان واکنش و با کاهش فشار راکتور تا $1/5\text{ atm}$ ، واکنش متوقف و تا درصد تبدیل حدود 90% درصد کنترل شد. مونومر باقی‌مانده به وسیله سامانه چگالنده از مخلوط واکنش جدا شد. درصد جامد لاتکس از راه وزن‌سنجی لاتکس خشک شده که به مدت 24 h درون گرم‌خانه خلاء قرار گرفت، معین شد. جداسازی پلی وینیل کلرید از سایر مواد افزودنی برای انجام آزمون NMR نیاز به انحلال پلیمر در حلال تتراهیدرو فوران و رسوب‌دهی آن در ضدحلال متانول دارد که پس خشک شدن کامل آزمون طیف‌سنجی انجام شد.

هویت‌شناسی

طیف‌های NMR به حالت مایع به کمک طیف‌سنج با قدرت مغناطیسی 400 MHz مدل AVANCE ساخت شرکت Bruker انجام شد. غلظت نمونه پلی وینیل کلرید 20 mg در $0/5\text{ mL}$ حلال تتراهیدرو فوران دوتریم‌دار در لوله 5 mm و در دماهای 20°C و 50°C طیف‌گیری انجام شد. مشخصات آزمون‌ها برای طیف‌های ^1H NMR با زاویه فلیپ (flip angle) 30° درجه، زمان تأخیر 10 s ، زمان اکتساب (acquisition time) 759 s و تعداد 4 پویش انجام شده است. به همین ترتیب مشخصات آزمون‌ها برای طیف‌های ^{13}C NMR با زاویه فلیپ 90° درجه، زمان تأخیر 2 s ، زمان اکتساب 759 s ، تعداد 20000 پویش و از برنامه پالس واجفت شدن دروازه‌ای (power gate) استفاده شده است.

برای انجام طیف‌گیری دو بعدی از روش ارتباط کوانتومی چندگانه هسته‌های ناهمگن (heteronuclear multiple quantum coherence) با برنامه پالس استاندارد hmqcgpqf استفاده شده است. طیف‌ها با 256 داده از بعد F_1 و 1024 داده از بعد F_2 با 150 پویش و زمان تأخیر $7/5\text{ s}$ گرفته شده است.

نتایج و بحث

در این پژوهش، ابتدا نتایج بررسی شده به کمک ^{13}C NMR روی

سه تایی mm، mr و rr به ترتیب مبین بخش های تک نظم، بی نظم و هم نظم زنجیر پلیمر است:

$$P_m = (2mm + mr)/2 \quad (1)$$

$$P_r = 1 - P_m = (2rr + mr)/2 \quad (2)$$

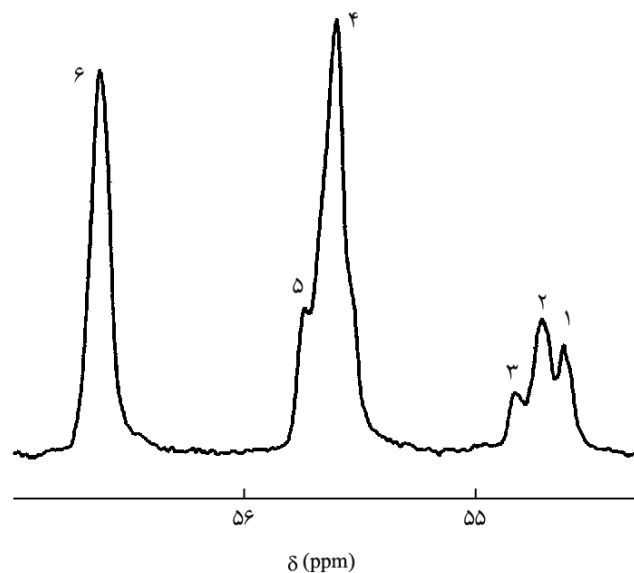
ارتباط بین توالی های سه تایی و پنج تایی نیز به کمک معادله های (۳) تا (۵) به دست می آیند که به واسطه این معادلات در نهایت می توان از اندازه گیری کمی توالی های پنج تایی، احتمال وجود توالی مزو (P_m) درون زنجیر را معین کرد:

$$mm = mmmm + mmmr + rmmr \quad (3)$$

$$mr = mrmr + mmrr + rrmr + rrrr \quad (4)$$

$$rr = mrrr + mrrr + rrrr \quad (5)$$

با اندازه گیری سطوح زیر منحنی توالی ها در شکل ۲ و استفاده از معادلات (۱) تا (۵) می توان مقدار P_m را برای پلی وینیل کلرید محاسبه کرد. مطابق محاسبات انجام شده، مقدار احتمال وجود توالی مزو برابر ۰/۴۴۷ است که نشان می دهد، سهم توالی های راسمیک نسبت به مزو کمی بیشتر است و پلیمر حاصل شده جزء دسته پلیمرهای بی نظم به شمار می رود. در حالت بی نظم ایده آل مقدار P_m برابر ۰/۵ است [۳۲] و مقدار محاسبه شده نشان می دهد، پلیمر به دست آمده نزدیک به بی نظم ایده آل است. اصولاً در پلیمرهای وینیلی که به روش رادیکالی آزاد سنتز شده اند، مقدار توالی راسمیک کمی بیشتر از توالی مزو است. علت این



شکل ۲ - طیف گسترده واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR کربن متین پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم دار در دمای 20°C .

محدوده ppm ۵۴/۳ تا ۵۶/۹ دارای شش شاخه مجزاست که از لحاظ آماری دارای توزیع توالی های پنج تایی است. شکافت های سمت راست پیک بیشتر شامل توالی های مزو و شکافت های سمت چپ پیک بیشتر شامل توالی های راسمیک است. به بیان دیگر، شاخه های ۱، ۲ و ۳ بخش های تک نظم، شاخه های ۴ و ۵ بخش های بی نظم و شاخه ۶ بخش هم نظم زنجیر پلی وینیل کلرید را نشان می دهد. جدول ۱ نیز ارتباط بین توالی های مشاهده شده، جابه جایی شیمیایی، اندازه گیری سطوح زیرمنحنی به همراه محاسبات آماری دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول را برای کربن متین نشان می دهد.

در مباحث آماری احتمال وجود توالی های مزو (P_m) و راسمیک (P_r) به کمک دو معادله (۱) و (۲) تعریف می شود. در این جا توالی های

جدول ۱ - نتایج توزیع توالی های پنج تایی کربن متین پلی وینیل کلرید.

شماره پیک	گمارش	جابه جایی شیمیایی (ppm)	اندازه گیری شده	محاسباتی (برنولی)	محاسباتی (مارکوف مرتبه اول)
۱	rmmr	۵۴/۶۲۵	۰/۰۷۹۶	۰/۰۶۱۱	۰/۰۶۰۱
۲	mmmr	۵۴/۷۱۳	۰/۰۸۱۹	۰/۰۹۹۸	۰/۱۰۱۷
۳	mmmm	۵۴/۸۳۷	۰/۰۳۷۳	۰/۰۳۹۹	۰/۰۴۳۰
۴	mrmr + mmrr + rrrr	۵۵/۶۰۹	۰/۴۲۲۲	۰/۳۷۲۲	۰/۳۶۹۴
۵	rmmr	۵۵/۷۴۶	۰/۰۶۱۹	۰/۱۲۲۲	۰/۱۱۴۸
۶	rr	۵۶/۶۲۶	۰/۳۱۱۱	۰/۳۰۵۸	۰/۳۱۱۰

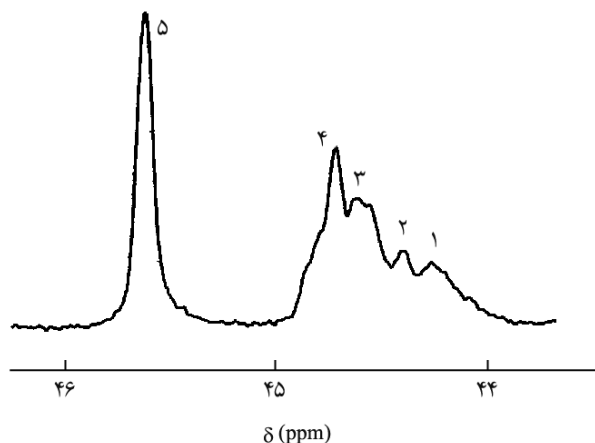
بود. برای این که مشخص شود داده های تجربی با یکی از مدل ها انطباق دارد، می توان انحراف معیار داده های تجربی هر یک از مدل ها را محاسبه و مقدار انطباق را سنجید.

طیف ^{13}C NMR کربن متیلن

کربن متیلن از زنجیر اصلی پلی وینیل کلرید نسبت به کربن متین در میدان مغناطیسی بالاتر ظاهر شده و به علت توزیع و آرایش متفاوت گروه آویزان اطراف آن، می تواند آرایش متفاوت فضایی داشته باشد. شکل ۳ طیف گسترده ^{13}C NMR کربن متیلن در حلال تتراکلریدکربن دوتریم دار است که در دمای 20°C انجام شده است. همان طور که در شکل ۳ دیده می شود، شکافت این کربن در محدوده $43/7$ ppm تا $45/9$ ppm دارای پنج شاخه و از لحاظ آماری دارای توزیع توالی های چهارتایی (tetrad) است. شکافت های میدان مغناطیسی بالا بیشتر شامل توالی های مزو و شکافت های میدان مغناطیسی پایین بیشتر شامل توالی های راسمیک است. جدول ۲ نیز ارتباط بین توالی های مشاهده شده، جابه جایی شیمیایی، اندازه گیری سطوح زیر منحنی به همراه محاسبات آماری دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول را برای کربن متیلن نشان می دهد.

برای تطبیق داده های تجربی با هر یک از مدل های برنولی و مارکوف مرتبه اول می توان از انحراف معیار استفاده کرد که مجموع مربع اختلاف بین مقادیر مشاهده شده و محاسباتی ($\sum < d >$) تقسیم بر تعداد داده هاست. مقدار انحراف معیار برای کربن های نوع متیلن و متین را می توان در جدول ۳ مشاهده کرد.

بر پایه نتایج جدول ۳ هر دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول تقریباً به



شکل ۳- طیف گسترده واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR کربن متیلن پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفران دوتریم دار در دمای 20°C .

است که ممانعت فضایی گروه های آویزان باعث می شود تا این گروه ها از لحاظ فضایی از هم دورتر شوند و حالت راسمیک را به خود بگیرند. با افزایش دمای پلیمر شدن [۳۳] و استفاده از مواد با قطبیت متفاوت می توان تغییر در نظم فضایی را اعمال کرد.

افزون بر محاسبه مقدار یا احتمال وجود توالی های مزو و راسمیک، می توان محاسباتی برای اندازه گیری طول متوسط توالی های مزو (N_m) و راسمیک (N_r) انجام داد که از معادلات (۶) تا (۷) به دست می آیند:

$$N_m = (2mm + mr)/mr \quad (6)$$

$$N_r = (2rr + mr)/mr \quad (7)$$

حال با توجه به معادلات (۶) و (۷) و استفاده از معادلات (۳) تا (۵) می توان طول متوسط توالی های مزو و راسمیک را به دست آورد. بنابراین، پس از محاسبات طول متوسط توالی های مزو و راسمیک به ترتیب برابر $7/846$ و $2/285$ به دست می آید. از لحاظ نظری، وقتی پلیمری بی نظم ایده آل است که مقدار طول متوسط توالی های مزو و راسمیک آن برابر ۲ باشد [۳۲] و مقادیر به دست آمده نیز نشان می دهد، پلیمر سنتز شده تقریباً به پلیمر بی نظم نزدیک است.

افزون بر طول متوسط و احتمال وجود توالی های مزو و راسمیک، آرایش مونومرها درون زنجیر پلیمر می تواند مطابق یکی از دو مدل شناخته شده برنولی یا مارکوف باشد. در مدل برنولی اضافه شدن مونومر به زنجیر در حال رشد در وضعیت مزو یا راسمیک ارتباطی به تاریخچه مونومرهای قبلی ندارد و مستقل است. اما، در برخی موارد اضافه شدن مونومر به زنجیر در حال رشد در وضعیت مزو و راسمیک ارتباط به وضعیت و تاریخچه مونومر قبلی دارد و از مدل مارکوف مرتبه اول پیروی می کند. مدل آماری مارکوف مرتبه اول از معادلات (۸) و (۹) قابل محاسبه اند:

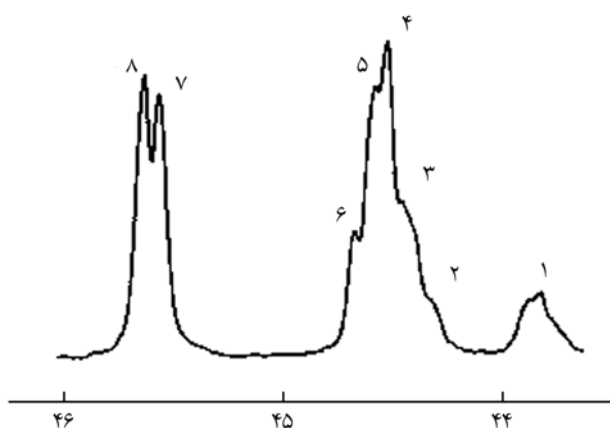
$$P_{m/r} = 1 - P_{m/m} = mr / (2mm + mr) \quad (8)$$

$$P_{r/m} = 1 - P_{r/r} = mr / (2rr + mr) \quad (9)$$

که در این جا به طور مثال $P_{m/r}$ یعنی احتمال اضافه شدن مونومر به شکل راسمیک است، به طوری که مونومر قبلی به شکل مزو وارد شده است. برای مثال، معادلات برنولی و مارکوف مرتبه اول برای توالی پنج تایی mrrmm به ترتیب $P_r P_m^3 P_r$ و $2P_m P_{m/r} P_{r/m} P_{m/m}$ خواهد

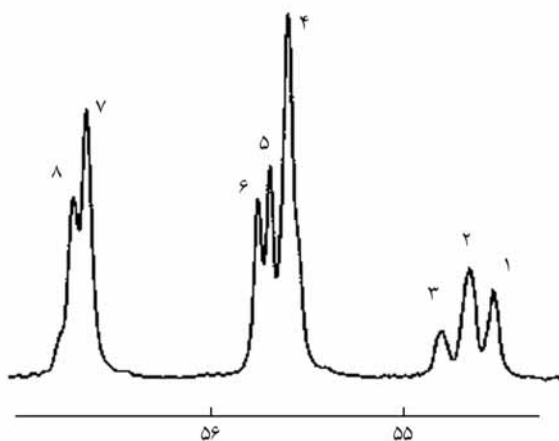
جدول ۲ - نتایج توزیع توالی های چهارتایی کربن متیلن پلی وینیل کلرید.

شماره پیک	گمارش	جابه جایی شیمیایی (ppm)	اندازه گیری شده	محاسباتی (برنولی)	محاسباتی (مارکوف مرتبه اول)
۱	mmm	۴۴/۲۶۱	۰/۱۴۱۴	۰/۰۸۹۳	۰/۰۹۳۹
۲	mrm	۴۴/۳۹۹	۰/۰۸۳۰	۰/۱۱۰۵	۰/۱۰۵۹
۳	mmr	۴۴/۶۱۷	۰/۲۰۹۳	۰/۲۲۱۰	۰/۲۲۲۰
۴	rrm	۴۴/۷۱۱	۰/۲۳۶۶	۰/۲۷۳۴	۰/۲۷۲۲
۵	rrr + rmr	۴۵/۶۱۳	۰/۳۲۹۷	۰/۳۰۵۸	۰/۳۰۶۰



δ (ppm)

(الف)



δ (ppm)

(ب)

شکل ۴ - طیف گسترده واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR کربن های: (الف) متیلن و (ب) متین پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم دار در دمای 50°C .

یک مقدار انحراف معیار داشته، بنابراین نمی توان اظهار نظر قاطعی درباره آرایش مونومرها درون زنجیر داشت. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۳ و وضوح و تفکیک بهتر توالی ها، به نتایج کربن متین برای محاسبات بیشتر می توان اعتماد کرد. با این فرض می توان اذعان داشت، آرایش زنجیرهای پلی وینیل کلرید از هر دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول تقریباً به یک مقدار تبعیت می کند. این در حالی است که Liu و همکاران نتایج تجربی خود را تنها با مدل برنولی مطابقت داده و تطبیق قابل قبولی را گزارش کرده اند [۱۵].

اثر دمای طیف گیری در تحلیل کربن های متین و متیلن

اگر دمای طیف گیری به کمک دستگاه NMR افزایش یابد، وضوح بهبود یافته و تعداد پیک های جذب افزایش می یابد. شکل ۴ طیف های ^{13}C NMR ناحیه کربن های متین و متیلن از پلی وینیل کلرید را در دماهای 20°C و 50°C نشان می دهد.

همان طور که از شکل ۴ می توان مشاهده کرد، تعداد پیک های کربن متین با افزایش دمای آزمون از ۶ به ۸ پیک و تعداد پیک های کربن متیلن از ۵ به ۸ پیک افزایش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت، در دمای 50°C توالی های هم نظم از کربن های متین و متیلن بیشتر از بخش های تک نظم در معرض شکافت قرار می گیرند که در دمای پایین این

جدول ۳ - مقادیر انحراف معیار مدل ها و داده های تجربی برای کربن های متین و متیلن از پلی وینیل کلرید.

نوع کربن	انحراف معیار	
	برنولی	مارکوف مرتبه اول
متین (methine)	71×10^{-3}	70×10^{-3}
متیلن (methylene)	71×10^{-3}	$9/5 \times 10^{-4}$

شش شاخه ای مشاهده شد. بنابراین، نوع حلال دوتریم دار انتخابی نیز می تواند اثر قابل توجهی روی گمارش پیک ها داشته باشد. این در حالی است که Kawamura و همکاران [۳۴] نیز به نتایج مشابهی روی پلی استیرن دست یافتند و نوع گمارش کربن نوع چهارم حلقه بنزنی در حلال های کلروفرم دوتریم دار و ۲،۱-دی کلروبنزن دوتریم دار کاملاً متفاوت است. بنابراین، می توان این انتظار را داشت که پلی وینیل کلرید در حلال تراهایدرو فوران دوتریم دار دارای گمارش توالی های متفاوتی است و با سایر گزارش ها که در سایر حلال های دوتریم دار انجام شده متمایز است. نکته حائز اهمیت درباره شکافت کربن متیلن و اثر دمای آزمون که نتایج آن در جدول ۴ دیده می شود، مربوط به شکافت توالی چهارتایی به توالی شش تایی است که تنها در نواحی بی نظم اتفاق افتاده است. همان طور که اشاره شد، ساختار پلی وینیل کلرید سنتز شده که متمایل به ساختار بی نظم کامل است، سبب شده نواحی بی نظم طیف کربن متیلن که دارای شدت بیشتری هستند، دچار شکافتگی بیشتری شوند. این نواحی در جدول ۴ با شماره پیک های ۴ تا ۶ قابل مشاهده است و نواحی تک نظم و هم نظم دارای توالی های چهارتایی بوده و به توالی های شش تایی تبدیل نشده اند. این انتظار وجود دارد، پلی وینیل کلرید تک نظم یا هم نظم بر اثر دمای آزمون به دلیل زیاد بودن شدت پیک های مرتبط، بیشتر از نوع بی نظم دچار شکافتگی شوند.

ارتباط هسته های ناهمگن گروه متین در 2D NMR

به کمک روش های دوبعدی و ارتباط هسته های ناهمگن پروتون و کربن مانند روش وابستگی کمیت مضاعف هسته های ناهمگن (HMQC) می توان وضعیت شکافت های پروتون و کربن گروه متین را مشخص کرد و ارتباط آنها را نشان داد. در روش HMQC تنها ارتباط

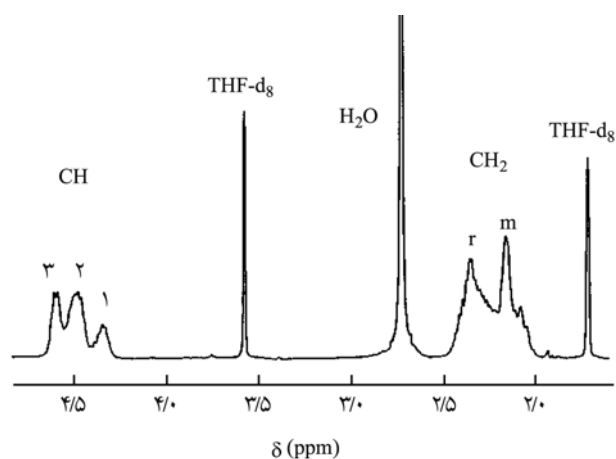
شکافت دیده نمی شد. از طرفی، بخش های تک نظم از کربن متیلن که در دمای پایین با بخش های بی نظم هم پوشانی داشته، در دمای بالای آزمون کاملاً تفکیک شده و وضوح خوبی دارد. اصولاً افزایش دما سبب ازدیاد تحرک قطعات زنجیر درون حلال شده و زمان آسایش هسته های برانگیخته را افزایش می دهد. بنابراین، با افزایش زمان آسایش پهنای نیمه نوار پیک ها کاهش یافته و وضوح توالی ها افزایش می یابد. در نتیجه تعداد شاخه ها با افزایش دمای طیف گیری بیشتر می شود.

همان طور که در مراجع به آن اشاره شده [۳۲] توالی های چهارتایی از لحاظ نظری دارای ۶ شاخه و توالی های پنج تایی دارای ۱۰ شاخه اند. بنابراین، با مشاهده ۸ شاخه در ناحیه کربن متیلن می توان نتیجه گرفت، برخی از شاخه های چهارتایی شکافته شده و به توالی های شش تایی (hexad) تبدیل شده اند و برخی از شاخه های چهارتایی شکافته نشده و هم پوشانی دارند. یکی از دلایلی که برخی از پیک ها شکافته و برخی شکافته نمی شوند، شدت آنهاست. بدین معنی که با افزایش دمای آزمون NMR، به علت کم بودن مقدار شدت ناحیه تک نظم (mm) شکافت در آن دیده نمی شود، ولی در نواحی هم نظم و بی نظم پیک ها شکافته شده اند. تمام پیک ها و پیشنهاد ریزساختار توالی های پنج و شش تایی آن را می توان همراه با محاسبات آماری در جدول ۴ مشاهده کرد.

مطابق نتایج جدول ۴، محاسبات مدل آماری و نتایج تجربی برای هر هشت داده کربن های متیلن و متین انحراف معیاری بزرگ تر از حالت قبلی دارند و نشان دهنده آن است که توالی های مختلف پلی وینیل کلرید در حلال تراهایدرو فوران دوتریم دار دارای زمان آسایش متفاوت است و انتخاب گمارش می تواند متفاوت تر از پژوهش های سایر پژوهشگران انجام شود. در حالی که در کار Tonelli و همکاران [۲۰]، طیف گیری در حلال ۲،۱-تری کلرو بنزن و در دمای ۱۲۰°C انجام گرفته و شکافت

جدول ۴ - نتایج توزیع توالی های پنج تایی کربن متین و توالی های شش تایی کربن متیلن پلی وینیل کلرید طیف گیری شده در دمای ۵۰°C.

شماره پیک	کربن متین			کربن متیلن		
	گمارش	اندازه گیری شده	محاسباتی (برنولی)	گمارش	اندازه گیری شده	محاسباتی (برنولی)
۱	rmmr	۰/۰۶۶۰	۰/۰۶۱۱	mmm	۰/۰۸۱۷	۰/۰۸۹۳
۲	mmmr	۰/۰۹۴۲	۰/۰۹۸۸	mrm	۰/۰۵۹۲	۰/۱۱۰۵
۳	mmmm	۰/۰۳۹۵	۰/۰۳۹۹	mmr	۰/۱۵۴۲	۰/۲۲۱۰
۴	mmmr + mrrm	۰/۲۹۶۷	۰/۲۲۱۰	rrrrr + rrrmm	۰/۱۶۱۴	۰/۱۵۱۲
۵	rmrr	۰/۰۹۵۸	۰/۱۵۱۲	mrrmr	۰/۱۳۱۸	۰/۰۶۷۶
۶	rmrm	۰/۰۹۵۲	۰/۱۲۲۲	mrrmm	۰/۰۶۴۸	۰/۰۵۴۶
۷	mrrr + rrrr	۰/۱۸۵۲	۰/۲۴۴۷	rmr	۰/۱۷۰۱	۰/۱۳۶۷
۸	mrrm	۰/۱۲۷۴	۰/۰۶۱۱	rrr	۰/۱۷۶۸	۰/۱۶۹۱



شکل ۶ - طیف ^1H NMR پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم دار در دمای 20°C .

توزیع توالی های سه تایی است. شکافت های میدان مغناطیسی بالای پیک بیشتر شامل توالی های مزو و شکافت های میدان مغناطیسی پایین پیک بیشتر شامل توالی های راسمیک است. جدول ۵ نیز ارتباط بین توالی های مشاهده شده، جابه جایی شیمیایی، اندازه گیری سطوح زیرمنحنی به همراه محاسبات آماری مدل برنولی را برای پروتون متین نشان می دهد.

همان طور که از جدول ۵ می توان نتیجه گرفت، طیف ^1H NMR نیز همانند طیف کربن قابلیت محاسبه توالی های هم نظم، بی نظم و تک نظم را دارد و می توان مقدار احتمال وجود توالی مزو را محاسبه کرد، با این تفاوت که مقدار شکافت در طیف پروتون کمتر از طیف کربن است. بنابراین، با استفاده از معادلات (۱) و (۲) می توان به طور جداگانه مقدار احتمال وجود توالی مزو درون زنجیر را محاسبه کرد که 0.437 به دست می آید. این امکان وجود دارد که از پروتون متیلن نیز مقدار احتمال وجود توالی مزو را اندازه گیری کرد که در شکل ۶ با m و r مشخص شده است. در حقیقت شکافت پروتون متیلن را می توان به شکل توالی های دوتایی (dyad) در نظر گرفته و از اندازه گیری سطوح زیرمنحنی به طور مستقیم

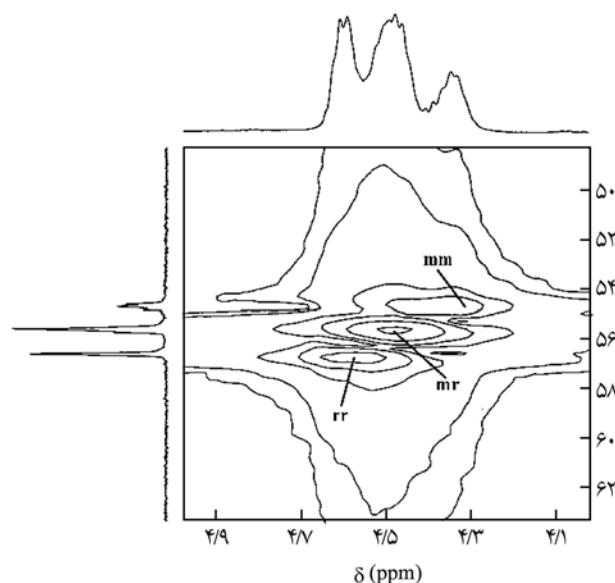
جدول ۵ - نتایج توزیع توالی های سه تایی پروتون متین پلی وینیل کلرید.

شماره پیک	گمارش	جابه جایی شیمیایی (ppm)	اندازه گیری شده	محاسباتی (برنولی)
۱	mm	۴/۳۴۶	۰/۱۹۶۷	۰/۱۹۹۸
۲	mr	۴/۴۷۷	۰/۴۸۰۲	۰/۴۹۴۴
۳	rr	۴/۶۰۷	۰/۳۲۳۱	۰/۳۰۵۸

مستقیم کربن و پروتون های متصل به آن بررسی می شود و اثر پروتون های گروه های همسایه را می توان حذف کرد. شکل ۵ طیف دو بعدی هسته های ناهمگن HMQC برای پلی وینیل کلرید را در دمای 20°C نشان می دهد. همان طور که از شکل ۵ می توان مشاهده کرد، ارتباط هسته های پروتون و کربن گروه متین دارای سه ناحیه مجزا از هم است. از اتصال این نواحی به شکافت های پروتون و کربن، توالی های تک نظم (mm)، بی نظم (mr) و هم نظم (rr) قابل شناسایی اند. بنابراین، با شناسایی توالی های سه تایی پروتون متین می توان محاسبات لازم را برای اندازه گیری مقدار توالی مزو و راسمیک به طور مجزا انجام داد [۳۵].

طیف ^1H NMR پلی وینیل کلرید

پروتون های متیلن از زنجیر اصلی پلی وینیل کلرید نیز نسبت به پروتون متین در میدان مغناطیسی بالاتر ظاهر شده و به علت توزیع و آرایش متفاوت گروه آویزان اطراف آن است که می تواند آرایش متفاوت فضایی داشته باشد. شکل ۶ طیف ^1H NMR پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم دار است که در دمای 20°C طیف گیری انجام شده است. همان طور که در شکل ۶ دیده می شود، پروتون های متیلن و متین به ترتیب در محدوده های $2.5 - 2.0$ ppm و $4.7 - 4.2$ ppm و پیک آب موجود در مخلوط نمونه و حلال دوتریم دار در 2.7 ppm قابل مشاهده اند. همان طور که اشاره شد، پروتون گروه متین را می توان به طور مشخص به سه ناحیه مجزا تقسیم کرد که از لحاظ آماری دارای



شکل ۵ - طیف گسترده HMQC گروه متین پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم دار در دمای 20°C .

متوسط توالی های مزو و راسمیک به ترتیب ۷۸۴۶ و ۲/۲۸۵ محاسبه شد. نتایج محاسبات آماری نشان می دهد، انحراف معیار هر دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول نسبت به داده های تجربی برای هر دو کربن متین و متیلن به یک مقدار است و انطباق تقریباً یکسانی دارد. در دمای 50°C آزمون به وسیله NMR، وضوح در پیک ها بهتر و شکافت در آنها بیشتر شده به طوری که شکافت کربن متین از ۶ به ۸ پیک و شکافت کربن متیلن از ۵ به ۸ پیک افزایش یافته است. در حقیقت آزمون تعیین تعداد شکافت و گمارش برای کربن متیلن نشان دهنده آن است که برخی از توالی های چهار تایی به توالی های شش تایی تبدیل شده که بیشتر مربوط به نواحی هم نظم است. طیف های HMQC و $^1\text{H NMR}$ توالی های سه تایی را نشان می دهد که می توان به کمک آن نواحی هم نظم، بی نظم و تک نظم را محاسبه کرد.

مقدار احتمال وجود توالی مزو را اندازه گرفت که در این جا مقدار ۰/۴۲۹ محاسبه شده است. البته هم پوشانی پیک های پروتون به وجود آمده در ناحیه متیلن بسیار بیشتر از پیک های پروتون متین است، بنابراین دقت در محاسبات پروتون متین بیشتر خواهد بود.

نتیجه گیری

پلیمر شدن وینیل کلرید به روش امولسیون در دمای 60°C انجام شد. شناسایی تمام توالی های پنج تایی برای کربن متین و توالی های چهار تایی برای کربن متیلن به کمک $^{13}\text{C NMR}$ در دمای 20°C انجام شد و نتایج و داده های تجربی با مدل های آماری برنولی و مارکوف مرتبه اول مقایسه شد. مقدار احتمال وجود توالی مزو ۰/۴۴۷ و طول

مراجع

1. Endo K., Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride), *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 2021-2054, 2002.
2. Starnes W.H., Structural Defects in Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **43**, 2451-2467, 2005.
3. Fordham J.W.L., Stereoregulated Polymerization in the Free Propagating Species. I. Theory, *J. Polym. Sci.*, **39**, 321-334, 1959.
4. Gouinlock E.V., The Fusion of Highly Crystalline Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1533-1542, 1975.
5. Wilkes C.E., Influence of Polymer Association on the interpretation of Nuclear Magnetic Resonance Measured Tacticity of Poly(vinyl chloride) in solution, *Macromolecules*, **4**, 443-444, 1971.
6. Guarrotxena N., Vella N., Toureille A., and Millan J.L., On the Molecular Microstructure Dependence of Space Charge Trapping in Polymers, *Polym. Int.*, **46**, 65-71, 1998.
7. Troitskii B.B., Yakhnov A.S., Novikova M.A., Ganyukhina T.G., and Denisova V.N., Effect of Tacticity on Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride), *Eur. Polym. J.*, **33**, 505-511, 1997.
8. Behnisch J., Zimmermann H., and Anders H., The Influence of Tacticity on the Thermal Degradation of PVC, *Polym. Degrad. Stab.*, **13**, 113-119, 1985.
9. Millan J.L., Martinez G., Gomez-Elvira J.M., Guarrotxena N., and Tiemblo P., Influence of Tacticity on the Thermal Degradation of PVC: 8. A Comprehensive Study of the Local Isotactic GTTG⁻ Conformation Dependence of the Mechanism of Initiation, *Polymer*, **37**, 219-230, 1996.
10. Manson J.A., Preparation of Poly(vinyl chloride) at Low Temperature by a Photochemical Method, *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 179-186, 1972.
11. Talamini G. and Vidotto G., The Molecular Weight as a Function of Temperature in Heterogeneous Radical-Initiated Polymerization, *Die Makromol. Chem.*, **100**, 48-58, 1967.
12. Odian G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, 2004.
13. Gouinlock E.V., Degrees of Order from X-ray Diffraction in Highly Crystalline Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 961-970, 1975.
14. Ballard D.G.M., Burgess A.N., DeKoninck J.M., and Robert E.A., The Crystallinity of PVC, *Polymer*, **28**, 3-9, 1987.
15. Liu N.I., Tong S.N., and Koenig J.L., Stereoregularity of PVC Studied by $^{13}\text{C NMR}$, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2205-2210, 1980.
16. Martinez G. and Millan J.L., Correlation between the Tacticity and Content of Labile Nondefect Structures in Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **40**, 3944-3949, 2002.
17. Tylianakis E.I., Dais P., and Heatley F., Non-Kramers' Behavior

- of the Chain Local Dynamics of PVC in Dilute Solution. Carbon-13 NMR Relaxation Study, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 317-329, 1997.
18. Endo K. and Saitoh M., Polymerization of Vinyl Chloride with Half-Titanocene/Methylaluminoxane Catalysts, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **41**, 248-256, 2003.
19. King J., Bower D.I., Maddams W.F., and Pyszora H., The Measurement of the Tacticity of Poly(vinyl chloride) by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Die Makromol. Chem.*, **184**, 879-891, 1983.
20. Tonelli A.E., Schilling F.C., Starnes W.H., Shepherd L., and Plitz I.M., Calculated and Measured ^{13}C NMR Chemical Shifts of the 2,4,6-Trichloroheptanes and Their Implications for the ^{13}C NMR Spectra of Poly(vinyl chloride), *Macromolecules*, **12**, 78-83, 1979.
21. Hassan A.M., NMR Spectrum of Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 655-664, 1974.
22. Carman C.J., Determination of Tetrad Concentration in Poly(vinyl chloride) Using Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Macromolecules*, **6**, 725-728, 1973.
23. Inoue Y., Ando I., and Nishika A., ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Poly(vinyl chloride) and Its Model Compounds, *Polym. J.*, **2**, 246-248, 1972.
24. Guarrotxena N., Schue F., Collet A., and Millan J.L., On the Stereochemical Composition of Poly(vinyl chloride) (PVC) and Polypropylene (PP): a Phenomenological Study, *Polym. Int.*, **52**, 420-428, 2003.
25. Teysedre G., Reinecke H., Corrales T., Navarro R., Garcka N., and Tiemblo P., Study of Secondary Relaxations in Poly(vinyl chloride) by Phosphorescence Decay: Effect of the Chemical Structure and the Concentration of Luminescent Probes, *J. Photochem. Photobio. Part A*, **187**, 222-232, 2007.
26. Navarro R., Bierbrauer K., Mijangos C., Goiti E., and Reinecke H., Modification of Poly(vinyl chloride) with New Aromatic Thiol Compounds. Synthesis and Characterization, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 585-591, 2008.
27. Lukas R., Kolinsky M., and Doskosilova D., The Structure of Chlorinated Poly(vinyl chloride). VI. Comparison of the Chlorination of Poly(vinyl chloride) and $\beta,\beta\text{-d}_2$ -Poly(vinyl chloride) with ^1H -NMR and ^{13}C -NMR Spectroscopy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2691-2699, 1979.
28. Heatley F. and Bovey F.A., Polymer Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. XVI. Poly(vinyl chloride) at 220 MHz, *Macromolecules*, **2**, 241-245, 1969.
29. Caraculacu A. and Bezdadea E., Determination of Unsaturated Structures in Poly(vinyl chloride) by Means of Fourier Transform ^1H -NMR Spectroscopy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 611-620, 1977.
30. Crowther M.W., Szeverenyi N.M., and Levy G.C., Absolute Tacticity Assignments of Poly(vinyl chloride) via the Two-Dimensional NMR Spin-Lock RELAY Experiment, *Macromolecules*, **19**, 1333-1336, 1986.
31. Kogler G. and Mirau P.A., Two-Dimensional NMR Studies of Intermolecular Interactions in Poly(vinylchloride)/Poly(methylmethacrylate) Mixtures, *Macromolecules*, **25**, 598-604, 1992.
32. Randall J.C., *Polymer Sequence Determination Carbon - ^{13}C NMR Method*, Academic, 1977.
33. Ziaee F., Nekoomanesh M., Salehi-Mobarakeh H., and Arabi H., the Effect of Temperature on Tacticity for Bulk Thermal Polymerization of Styrene, *e-Polymers*, **041**, 2008.
34. Kawamura T., Toshima N., and Matsuzaki K., Comparison of ^{13}C NMR Spectra of Polystyrenes Having Various Tacticities and Assignment of the Spectra, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, **15**, 479-486, 1994.
35. Ziaee F., Bouhendi H., and Ziaie F., NMR Study of Polyacrylamide Tacticity Synthesized by Precipitated Polymerization Method, *Iran. Polym. J.*, **18**, 947-956, 2009.