

# کاربرد $^{13}\text{C}$ NMR حالت جامد با قدرت تفکیک بالا در شناسایی پلیمرها

Applications of High-Resolution Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy to Polymers

فرهید فرهمندقوی، جلیل مرشدیان

پژوهشگاه تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۷۵/۶/۳۰، پذیرش: ۷۶/۳/۱۳

## چکیده

با اینکه از توسعه طیف‌سنجی NMR با قدرت تفکیک بالا برای جامدات بیش از ۱۵ سال نمی‌گذرد، اما این روش کاربردهای روزافزونی یافته است. بطور کلی، این روش برای دودسته از مواد بکار می‌رود: مواد نامحلول در حلالها و موادی که هدف بررسی ساختار آنها در حالت جامد است. در این مقاله، درباره اساس نظری این روش و کاربردهای آن در بررسی سیستمهای پلیمری مانند تعیین صورتبندی، مطالعه واکنشهای پلیمرها در حالت جامد، بررسی سیستمهای شبکه‌ای و پخت شده، اندازه‌گیری میزان همگنی و یکنواختی در آلیاژهای پلیمری، بررسی انواع ساختارهای سطح و مطالعه در دماهای مختلف به اختصار بحث می‌شود.

واژه‌های کلیدی:  $^{13}\text{C}$  NMR، NMR حالت جامد، چرخش در زاویه جادویی، قدرت تفکیک بالا، قطبش چلیپایی

Key Words:  $^{13}\text{C}$  NMR, solid-state NMR, magic angle spinning, high resolution, cross polarization

## مقدمه

روش طیف‌سنجی NMR در شناسایی پلیمرها از اهمیت زیادی برخوردار است. تقریباً از سال ۱۹۷۱ که روشهای جدید NMR از جمله تبدیل فوری، استفاده از هسته‌های گوناگون و بکارگیری میدانهای مغناطیسی با قدرت بیشتر گسترش یافته‌اند، این روش اغلب در شناسایی پلیمرها و مواد آلی بکار رفته است. در بین هسته‌های مورد مطالعه،  $^{13}\text{C}$  بیشترین کاربرد را در تشخیص و بررسی پلیمرها دارد. حساسیت جابجایی شیمیایی  $^{13}\text{C}$  به چگونگی و نوع پیوندهای مولکولی و فضای شیمی مولکول موجب شده است که از آن برای شناسایی نظم فضایی، توزیع قطعات کوپلیمری، وجود شاخه در زنجیر اصلی و دیگر تغییرات ساختاری پلیمرها استفاده شود. شواهد تاریخی نشان می‌دهد که اولین بار شیفر و استیسکال در

سال ۱۹۷۶ توانستند طیف  $^{13}\text{C}$  NMR سلولوز چوب و کلاژن عاج را مشاهده کنند که این آزمایش آغاز فصل جدیدی در طیف‌سنجی NMR جامدات بود [۱]. این دو پژوهشگر با ترکیب فتون شناخته شده‌ای مانند واشدگی دو قطبی (dipolar decoupling, DD)، قطبش چلیپایی (cross polarization, CP) و چرخش در زاویه جادویی (magic angle spinning, MAS) توانستند پیکهای باریکی برای جامدات بدست آورند. واشدگی دو قطبی برای حذف برهمکنشهای دو قطبی - دو قطبی  $^{13}\text{C}$ -H، قطبش چلیپایی به منظور افزایش حساسیت برای مشاهده اسپینهای کمیاب  $^{13}\text{C}$  و چرخش در زاویه جادویی برای کاهش ناهمسانگردیهای جابجایی شیمیایی کرنها و تهیه معدل همسانگرد آنها بکار می‌رود. واشدگی دو قطبی را آبراگام قبل از سال ۱۹۶۰، قطبش چلیپایی را پاینز در سال ۱۹۷۲ [۲،۳] و چرخش در زاویه جادویی را

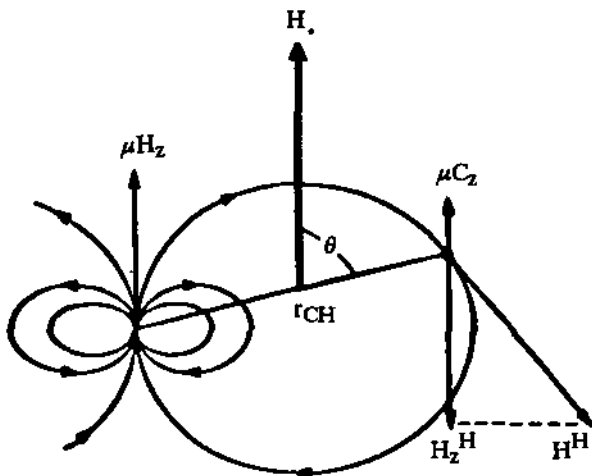
(NMR پروتونی)، قسمت اصلی این برهم کنش بین پروتونها اتفاق می افتد. برای  $^{13}\text{C}$ ، در فراوانی طبیعی، برهم کنش بین  $^{13}\text{C}$  و پروتونهای همسایه صورت می گیرد. به علت فراوانی کم  $^{13}\text{C}$ ، برهم کنش بین دو کربن مجاور ضعیف و قابل چشمپوشی است.

در محلولها، به علت متوسط شدن سریع همسانگردی، جفت شدگی دوقطبی بر انرژی و فرکانس رزونانس انتقالها اثری ندارد. جفت شدگی دوقطبی در فضا عمل می کند و به جهتگیری بردار دوقطبی نسبت به میدان مغناطیسی و فاصله بین دوقطبیها بستگی دارد. برای حذف پهن شدگی پیکها در NMR حالت جامد، به علت وجود این اثر، از روش واشدگی دوقطبی استفاده می شود. معمولاً واشدگی بوسیله سیستم قفل اسپین صورت می گیرد [5-7].

در شکل ۱ جفت شدگی دوقطبی C-H در یک پیوند مجزای کربن-هیدروژن نمایش داده شده است. خطوط نیروی حاصل از مان مغناطیسی پروتون میدان موضعی ایستایی (H<sub>H</sub>) را بر  $^{13}\text{C}$  اعمال می کند. ولی چون  $H_H \ll H_C$  است، هسته  $^{13}\text{C}$  فقط مؤلفه  $H_2H$  را که در جهت خلاف میدان مغناطیسی خارجی (H<sub>c</sub>) است تجربه می کند.

#### ناهمسانگردی جابجایی شیمیایی

فرکانس رزونانس اسپین یک هسته را اثر حفاظتی (shielding effect) میدان مغناطیسی حاصل از الکترونها اطراف آن تغییر می دهد. وقتی یک میدان مغناطیسی به هسته ای اعمال می شود، میدان مغناطیسی ثانویه ای در اثر حرکت الکترونها تولید می شود، که این میدان بطور جزئی هسته را از میدان مغناطیسی اعمال شده حفاظت می کند و باعث ایجاد جابجایی شیمیایی می شود. جابجایی شیمیایی در محلولها



شکل ۱- جفت شدگی دوقطبی کربن و هیدروژن در یک پیوند C-H مجزا [۶]

بطور جداگانه آندرو و لو در سال ۱۹۵۹ بیان کردند. آندرو از این چرخش برای باریک کردن خط  $^{23}\text{Na}$  در NaCl استفاده کرد [۴]. با استفاده از NMR حالت جامد که از اواسط سال ۱۹۷۰ گسترش یافته است می توان اطلاعات ساختاری همانند NMR محلولها را بدست آورد، اما این روش نسبت به NMR محلولها چند مزیت دارد:

- ۱- حساسیت افزایش می یابد، زیرا احتیاجی به رقیق کردن نمونه نیست.
- ۲- به کمک این روش می توان مواد نامحلول را بررسی کرد.
- ۳- قطعاتی که بدلیل فعالیت شیمیایی زیاد ناپایدارند یا در اثر گرما تجزیه می شوند را می توان با این روش مطالعه کرد.
- ۴- امکان مطالعه همصورتها (conformers) وجود دارد. در مایعات به علت چرخشهای سریع، متوسط حرکت همصورتها مشاهده می شود و نمی توان آنها را در حالت مایع بررسی کرد.
- ۵- در مایعات معمولاً جابجایی شیمیایی تحت تاثیر حلال قرار می گیرد (که شامل آثاری است که می تواند از تغییر در متوسط صورتبندی ناشی شود. متوسط صورتبندی اطراف یک پیوند را برهم کنشهای خاص حلال مانند پیوند هیدروژنی تغییر می دهد). در حالت جامد این اثر مشاهده نمی شود [۵].

#### اساس نظری

##### برهم کنشهای حالت جامد

در حالت جامد، برهم کنشهای مختلفی وجود دارد که باعث پهن شدگی طیف  $^{13}\text{C}$  NMR می شود. در مایعات غیرگرانو تمام این برهم کنشها موجودند، ولی به علت حرکت سریع مولکولها یا قطعات مولکولی میانگین این برهم کنشها به صفر یا مقدار واحدی می رسد که معدل آنهاست. معمولاً برای پلیمرهای با وزن مولکولی زیاد، چه در حالت مایع و چه در حالت جامد، حرکتهای کلی و سراسری وجود ندارد. اما چرخش پیوند در زنجیر اصلی یا گروهای جانبی دیده می شود که معمولاً این چرخشها همسانگرد نیستند و باعث افزایش پهنای پیک می شوند. این برهم کنشها عبارتند از: جفت شدگی دوقطبی، ناهمسانگردی جابجایی شیمیایی (chemical shift anisotropy, CSA) و بلند بودن زمان آسایش اسپین - شبکه ( $T_1$ ) که درباره این برهم کنشها بترتیب بحث می شود.

##### جفت شدگی دوقطبی

یکی از دلایل اصلی پهن شدن پیکها در ترکیبات جامد و پلیمرها، برهم کنش دوقطبی بین ممانهای مغناطیسی هسته هاست. برای پروتونها

هسته با اسپین کمیاب (فراوانی طبیعی ۱٪) است، طیف‌گیری با نسبت علامت به نوبه مناسب احتیاج به زمان مناسب دارد. بلندبودن  $T_1$  باعث می‌شود که آزمایش در زمان طولانی انجام شود و این کار مشکلاتی را ایجاد می‌کند. برای رفع این مسئله از روش قطبش چلیپایی استفاده می‌شود. با تابش دهی  $^{13}\text{C}$  و  $^1\text{H}$  تحت شرایط خاص، قطبش مغناطیسی از پروتون به کربن منتقل می‌شود و علامتهای  $^{13}\text{C}$  همانند شرایط قبل جمع‌آوری می‌شوند. ولی، حالا  $T_1$  کوتاهتر پروتون تعیین‌کننده سرعت نمونه‌گیری است. با این عمل زمان بدست‌آوردن طیف کاهش می‌یابد و می‌توان آن را در مدت زمان قابل قبول بدست آورد [۱۲-۱۴].

در شکل‌های ۴ و ۵ دو مثال از کاربرد سه روش یادشده آمده است. ساکاروز، دی‌ساکاریدی با ۱۲ کربن غیربکسان است که در حالت محلول هر ۱۲ کربن و در حالت جامد (طیف د شکل ۴) ۱۱ کربن از یکدیگر جدا شده‌اند. در شکل ۵ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR بیس فنول A نمایش داده شده‌است که در حالت الف طیف پهن است، اما تا حدودی ساختار ماده مشخص است که علت آن اختلاف جابجایی شیمیایی زیاد بین کربنهای آروماتیک و آلیفاتیک است. در حالت ب کربنهای آلیفاتیک تا حدودی قابل تشخیص شده‌اند، اما کربنهای آروماتیک هنوز طیف پهن و پیچیده‌ای را نشان می‌دهند. در حالت د نیز سه فن واشدگی دوقطبی، چرخش در زاویه جادویی و قطبش چلیپایی بکار رفته است و طیف وضوح کافی دارد. قسمت ه طیف در حالت محلول را نشان می‌دهد [۸].

#### اجزای دستگاه NMR حالت جامد

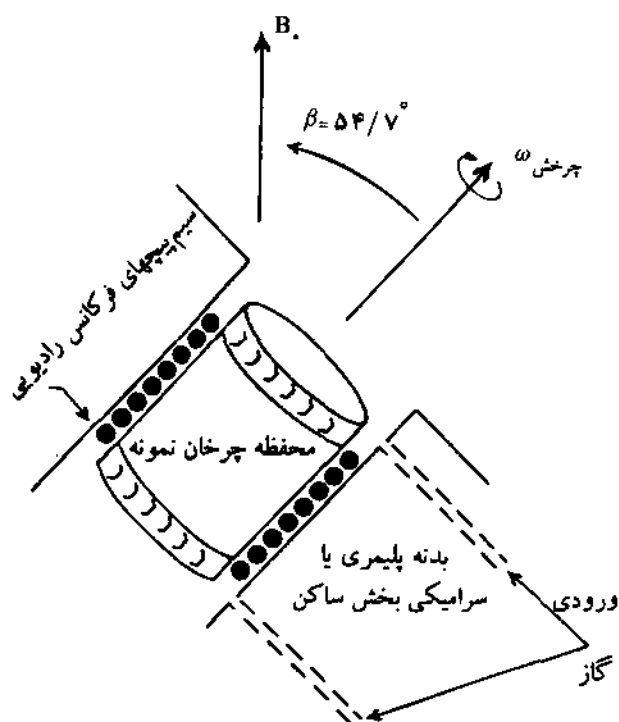
دستگاه NMR جامد، همانند NMR محلولها، از قسمتهای مختلفی تشکیل شده است، از جمله: سیستم داده‌ها و برنامه ریز پالسی، محفظه نمونه و قسمت چرخان، میدان مغناطیسی که درباره بعضی از آنها بطور مختصر توضیح داده می‌شود.

#### برنامه ریز پالسی

با برنامه ریز پالسی می‌توان تعداد زیادی پالس با طولهای متفاوت در فواصل زمانی معین (درحد نانوثانیه) تولید کرد. فاز و بزرگی پالس را نیز برنامه ریز کنترل می‌کند.

#### میدان مغناطیسی

هرچه قدرت میدان مغناطیسی بیشتر باشد، مشابه حالت مایع، حساسیت طیف‌گیری بهبود می‌یابد و با میدانهای قویتر می‌توان مواد با غلظت کم (مانند کاتالیزورها) را نیز بررسی کرد. البته، با افزایش قدرت میدان مغناطیسی بخشی از بهره حساسیت کاهش می‌یابد، زیرا مسئله نوار جانبی



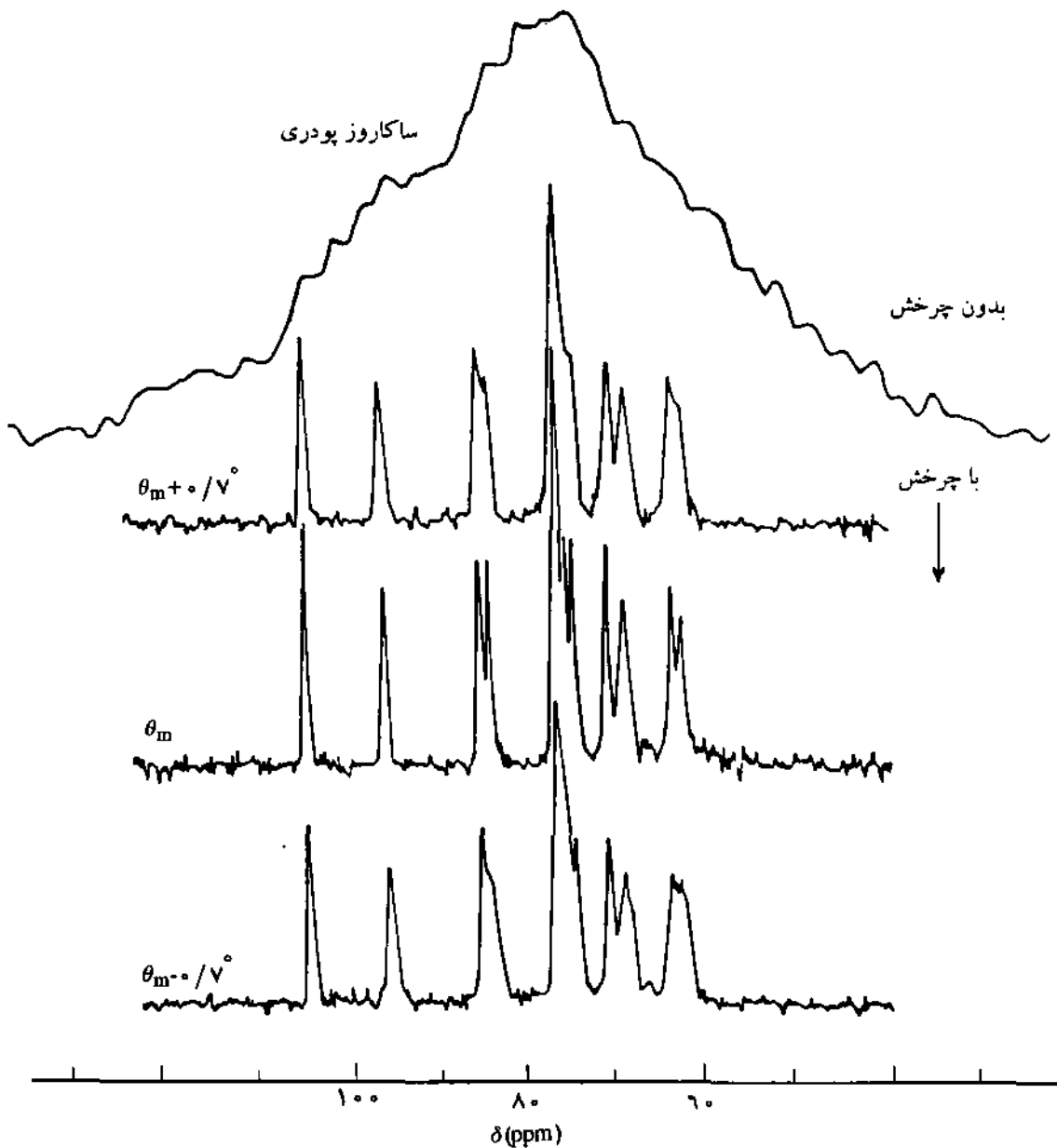
شکل ۲- طرز قرارگیری نمونه و زاویه جادویی نسبت به میدان مغناطیسی خارجی [۱۱].

تک‌مقداری است. در واقع، به دلیل حرکت‌های سریع مولکولی و چرخش سریع مولکولها، هسته میانگین یکنواخت و همسانگردی را از آثار حفاظتی ناهمسانگرد دریافت می‌کند و پیکهای حالت مایع باریک می‌شود. اما در جامدات آثار حفاظتی ناهمسانگرد است، زیرا محیط الکترونی در جهت‌های مختلف مولکول متفاوت است. بنابراین، هسته آثار حفاظتی متفاوتی را دریافت می‌کند، پس جابجایی شیمیایی متفاوتی در جهت‌های مختلف خواهد داشت و پیکهای حالت جامد پهن می‌گردند. برای رفع مشکل از روشهای گوناگونی می‌توان استفاده کرد. یکی از روشها چرخش در زاویه جادویی است. در این روش، نمونه را در محفظه خاصی قرار می‌دهند و به سرعت در زاویه  $54.7^\circ$  درجه نسبت به جهت میدان مغناطیسی اعمال شده ( $H_0$ ) می‌چرخانند. تحت این زاویه، هر مولکول مجموعه پیوسته‌ای از جهتگیرها را نسبت به میدان مغناطیسی خارجی تجربه می‌کند. در نتیجه، یک معدل همسانگرد جابجایی شیمیایی برای ماده جامد، مشابه حالت مایع، ایجاد می‌شود [۸-۱۱].

در شکل ۲ نمایی از طرز قرارگیری نمونه و زاویه جادویی دیده می‌شود و در شکل ۳ اثر طیف‌گیری در خارج از زاویه جادویی (به اندازه  $90^\circ/7$ ) و بدون چرخش در زاویه جادویی دیده می‌شود.

بلند بودن زمان آسایش اسپین - شبکه

زمان  $T_1$  برای  $^{13}\text{C}$  در جامدات طولانی است. از آنجا که  $^{13}\text{C}$  یک



شکل ۳- اثر طیف برداری در خارج از زاویه جادویی بر طیف ساکاروز پودری [۱۱]

(نوعی پلی‌ایمید)، آلومینیم اکسید و پلی متیل متاکریلات دوتریم‌دار اشاره کرد. در صورت استفاده از چلیپایی، Kel-F [(CF<sub>2</sub>CFCl)<sub>n</sub>] پیکی در <sup>13</sup>C NMR تولید نمی‌کند و در دمای پایین نیز قابل استفاده است. این ماده از رایجترین مواد برای ساخت محفظه چرخان است، ولی در دمای بالاتر از T<sub>g</sub> این ماده (۴۵°C) تغییر شکل می‌دهد و به همین جهت از آن نمی‌توان استفاده کرد. همچنین، به دلیل نرمی، محفظه ساخته شده از Kel-F به سرعت محفظه‌های دلرین نمی‌تواند چرخش کند. دلرین، (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>، نیز علامت قوی مربوط به کربن دارد که معمولاً در قسمت خالی طیف، یعنی ۸۹/۱ ppm، ظاهر می‌شود. اما، امکان مخلوط شدن آن با نوار جانبی و پیچیدگی طیف وجود دارد.

چرخشی ایجاد می‌شود و وجود آنها مشکلاتی را در تفسیر طیف تولید می‌کند، بنابراین باید آنها را حذف کرد. قدرت تفکیک نیز در میدانهای قویتر افزوده می‌شود و طیف وضوح بیشتری می‌یابد.

#### محفظه چرخان

موادی که از آن محفظه تهیه می‌شود نباید برای هسته مورد آزمایش علامتی تولید کند یا تغییر شکل دهد. در اثر چرخش نیز نباید فرسوده شود. همچنین باید قابلیت چرخش سریع را داشته باشد. از جمله این مواد می‌توان به پلی (کلروتری فلوروواتیلن) با نام تجاری Kel-F، پلی (اکسی متیلن) با نام تجاری دلرین، ماکور (نوعی سرامیک)، نیتريدبور، وسپل

قطبش چلیپایی را ندارد و در عین حال گران است، اما براحتی و سرعت در دستگاه می چرخد [۱۳].

#### بخش ساکن

گرچه بخش ساکن متناسب با نوع محفظه چرخان طراحی و ساخته می شود، اما در مورد همه آنها این نکات مشترک است: موقعیت، زاویه ها و ابعاد منافذ عبور گاز به گونه ای طراحی می شوند که گاز براحتی وارد و خارج شود و هیچ گونه اغتشاشی در طیف گیری ایجاد نکند. از گاز به منظور چرخاندن محفظه چرخان استفاده می شود. همچنین، فضای مناسب و کافی برای چرخش محفظه چرخان باید موجود باشد. در انتهای بخش ساکن نیز منفذی وجود دارد که خلاء تولید شده در اثر چرخش را جبران می کند. در شکل ۶ نمایی از بخش ساکن و محفظه چرخان نشان داده شده است [۱۵].

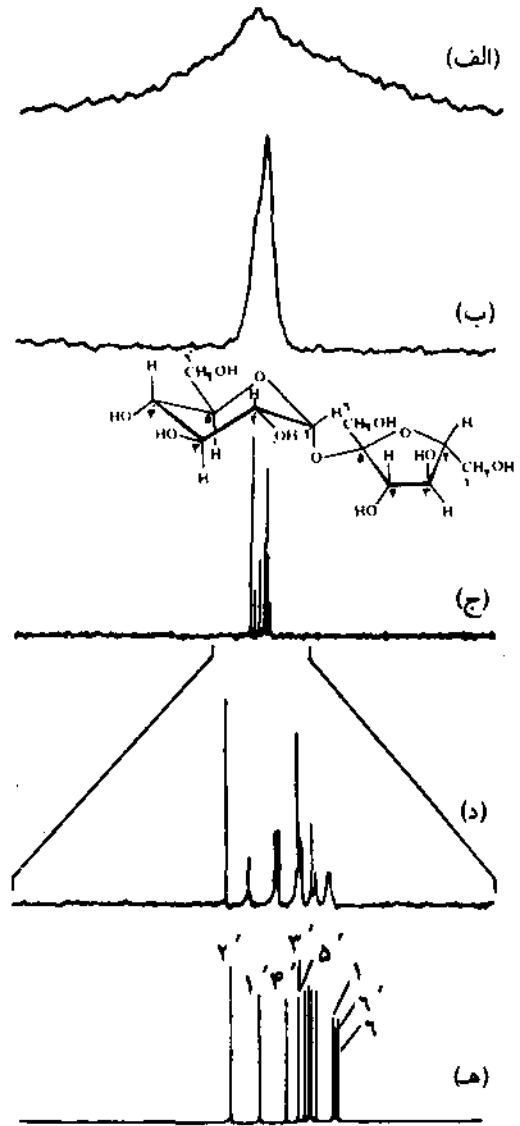
#### تهیه نمونه ها و طرز قرارگیری در دستگاه

قرار دادن نمونه ها برای چرخش در دستگاه از مشکلترین و وقت گیرترین کارها در طیف گیری NMR جامدات است. نمونه ایده آل برای NMR حالت جامد با قدرت تفکیک بالا، پودری همگن است. به همین دلیل، جامدات آلی را معمولاً با ملات مخلوط و آسیاب می کنند و در محفظه قرار می دهند. اگر امکان تهیه پودر همگن نباشد، باید نمونه را بدقت و بطور همگن در محفظه قرارداد و با فشار انگشت آن را فشرده کرد. البته، استفاده از پرس هیدرولیک برای پرکردن یکنواخت محفظه مناسبتر است و می توان حداکثر مقدار نمونه لازم را در محفظه قرار داد. اگر نمونه به مقدار کم در اختیار باشد می توان آن را در یک پرکننده خنثی مانند سیلیکا یا خاک دیاتومه پخش و بعد طیف گیری کرد.

#### تنظیم زاویه جادویی

در NMR جامدات تنظیم دقیق زاویه جادویی از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا برای هر درجه انحراف از این زاویه به پهنای پیکها به میزان ۲ درصد پهنای پیک واقعی افزوده می شود. بنابراین، کرنهای آروماتیک یا گروههای کربونیل، که ناهمسانگردی جابجایی شیمیایی بزرگی دارند، به این تغییر زاویه بسیار حساس اند و شکل پیک آنها تغییر می کند. اما در مورد گروههایی مانند متیل که ناهمسانگردی کمی دارند، تغییر زیادی مشاهده نمی شود. به همین دلیل از هگزامتیل بنزن به عنوان استاندارد برای تنظیم زاویه جادویی استفاده می شود. کرنهای آروماتیک این ماده پیکی در ۱۷۱ ppm ایجاد می کنند [۱۶].

در شکل ۷ تأثیر انحراف از زاویه جادویی و طیف گیری در این زاویه برای هگزامتیل بنزن نشان داده شده است. همچنین، می توان از



شکل ۴- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR در ۵۰/۳ MHz مربوط به ساکاروز بلوری: (الف) بدون چرخش و واشدگی دو قطبی پروتون، (ب) بدون چرخش و با واشدگی دو قطبی پروتون، (ج) با چرخش در زاویه جادویی، واشدگی دو قطبی و قطبش چلیپایی، (د) همان طیف در مقیاس بزرگتر و (ه) طیف در حالت محلول [۸].

ماکور از بقیه پلیمرهای مورد استفاده برای محفظه چرخان شکننده تر است و باعث فرسایش قسمت چرخنده می شود. تنها مزیت آن عدم وجود کربن در ساختار آن است. از نیتريدبور در دماهای بالا استفاده می شود، اما چرخش آن مشکلاتی را برای دستگاه فراهم می کند. وسیله نیز برای کار در دمای بالا مناسب است و ضریب انبساط گرمایی کمی دارد، اما دارای هیدروژن، کربن و نیتروژن است که علامتهایی تولید می کنند. پلی متیل متاکریلات دوتریم دار فاقد هیدروژن است و قابلیت

## کنترل کرد [۱۳].

## کاربردها

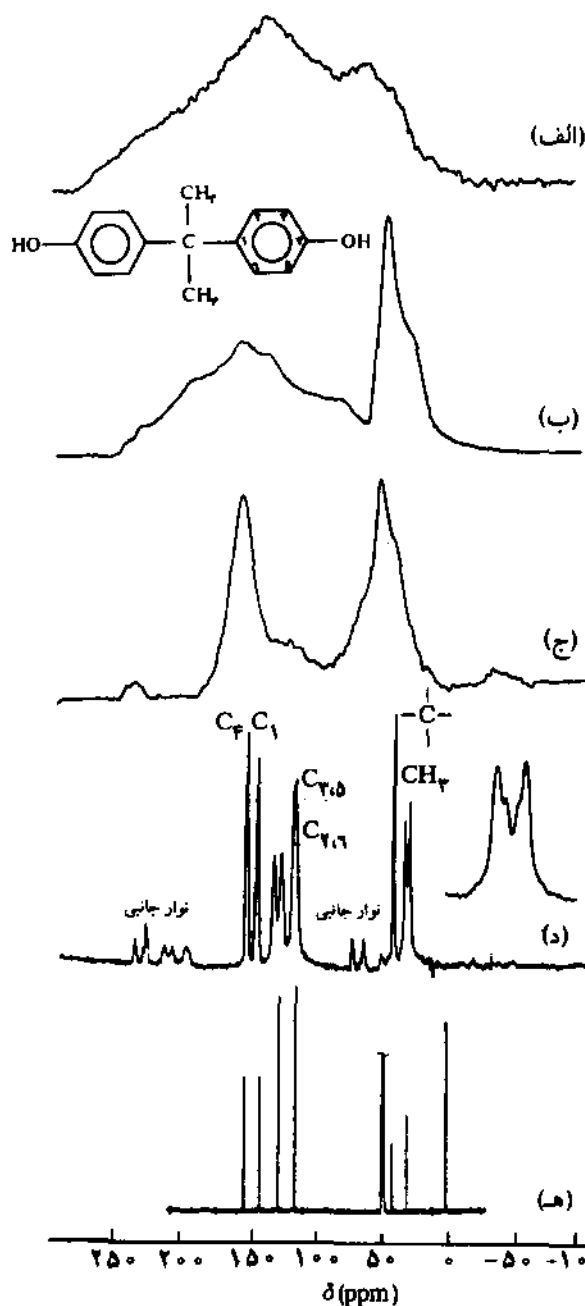
گرچه از طیف سنجی NMR جامدات با قدرت تفکیک زیاد تقریباً ۱۵ سال است استفاده می‌شود، اما کاربردهای آن سرعت گسترش یافته است. بطور کلی این روش برای دو منظور بکار می‌رود:

- ۱- بررسی NMR مواد نامحلول مانند مواد شبکه‌ای شده یا الاستومرهای پخت شده.
- ۲- بدست آوردن اطلاعات ساختاری از مواد گوناگون، مانند بررسی صورتبندی، اشکال بلوری و خواص شکل شناسی مواد.

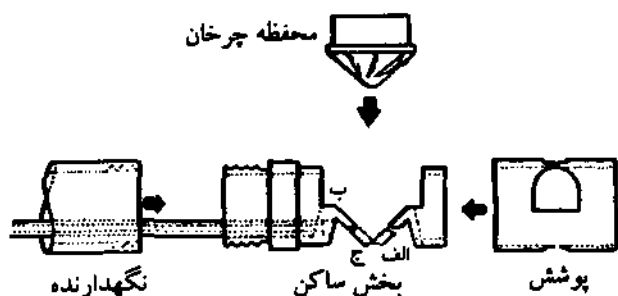
## طیف سنجی NMR مواد نامحلول

الاستومرها: هنگامی که الاستومرها پخت می‌شوند در حلالها نامحلول می‌شوند و نمی‌توان مطالعه‌ای بر ساختار آنها داشت. اما، به کمک NMR حالت جامد این عمل میسر است. مثلاً، در شکل ۸ طیف سیس و ۴- پلی (ایزوپرن) پخت شده به همراه دوده آمده است. در بخش الف، طیف حالت محلول و در قسمت ب، طیف ماده پخت شده در دمای محیط نشان داده شده است. همچنین، با طیف‌گیری از قسمتهای مختلف یک محصول لاستیکی می‌توان آن را شناسایی کرد. مثلاً، تعیین کرد که لاستیک مورد بررسی پلی ایزوپرن، آلیاز پلی ایزوپرن/پلی بوتادیان یا آلیاز پلی ایزوبوتیلن/پلی ایزوپرن/پلی بوتادیان است و یا اینکه در نمونه روغن وجود دارد یا خیر [۱۷].

پلیمرهای شبکه‌ای: پلیمرهای شبکه‌ای شده نیز نامحلول بوده و امکان مطالعه آنها بوسیله NMR حالت جامد فراهم شده است. مقالات زیادی درباره این گونه پلیمرها مانند پلی (پارافینیلن) [۱۸]، رزینهای فورفوریل الکل [۱۹]، رزینهای فنولی [۲۰]، رزینهای آکریلی [۲۱]، رزینهای پلی‌ایمید با گروه‌انتهایی استیلن [۲۲] به چاپ رسیده است. مثلاً، طیف



شکل ۵- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR در فرکانس ۵۰/۳ MHz مربوط به بیس فنول A: (الف) طیف‌گیری بدون چرخش و واشدگی دوقطبی؛ (ب) طیف‌گیری بدون چرخش و با واشدگی دوقطبی؛ (ج) با چرخش در زاویه جادویی و قطبش چلیپایی، اما بدون واشدگی دوقطبی؛ (د) با چرخش در زاویه جادویی، قطبش چلیپایی و واشدگی دوقطبی؛ (ه) طیف در حالت محلول ( $^{13}\text{C}$  ۲۱ و محلول ۱۰٪ حجمی در  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [۸].

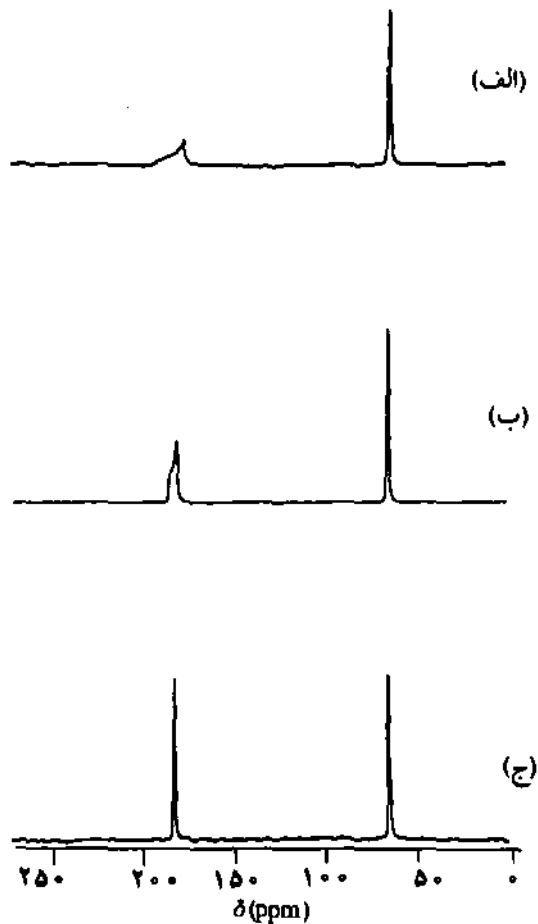


شکل ۶- نمایی از اجزای تشکیل دهنده قسمت ساکن و چرخنده دستگاه و ارتباط آنها با یکدیگر: (الف) منافذ ورود گاز، (ب) فضای لازم برای خروج گاز از محدوده محفظه چرخان بدون ایجاد اغتشاش و (ج) منفذ انتهایی بخش ساکن برای تخلیه حلال ایجاد شده در اثر چرخش [۱۵]

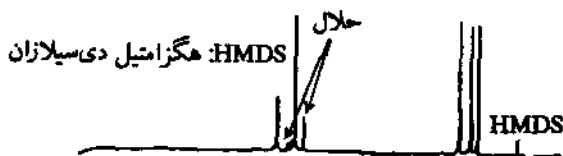
قرصهای KBr استفاده کرد.  $^{71}\text{Br}$  هسته‌ای با فراوانی اسپین است و اسپین  $3/2$  است و فرکانس لارمور آن خیلی نزدیک به فرکانس لارمور کربن است و به کمک آن می‌توان زاویه چرخش را در هر لحظه [۱۵]

صورتبندیهای ثابت قطعات سخت بلوری در زنجیر و متوسط حرکت صورتبندی قطعات متحرک فاز بی شکل در زنجیر فراهم شده است. مثلا در شکل ۱۰ طیف NMR حالت جامد پلی پروپیلن تک آرایش (i) و هم آرایش (s) آمده است. تفاوت اساسی این دو طیف در آن است که  $\text{CH}_2$  در i-PP رزونانس یکتایی و در s-PP رزونانس دوتایی نشان می دهد. این امر از یکسان نبودن صورتبندی دو نوع PP با نظم فضایی متفاوت ناشی می شود. ساختار ...tggtgtg... (i-PP) و ...ttrr... (s-PP) که صورتبندی s-PP صورتبندی ...ttggttgg... دارد که صورتبندی پایدارتر و متداولتر PP است و به دلیل صورتبندی خاص i-PP هر کربن  $\text{CH}_2$  بلوری که موقعیت ترانس دارد در یک طرف و کربنهای با موقعیت کیج در طرف دیگر کربنهای متین قرار می گیرند. بنابراین، نوعی حفاظت را تجربه می کنند. اما، در s-PP نیمی از کربنهای  $\text{CH}_2$  بلوری هیچ اثر حفاظتی را تجربه نمی کنند. این گروهها در اطراف ساختار مارپیچ s-PP قرار می گیرند و در شکل ۱۰ بازبروند ext مشخص شده اند. بقیه کربنهای  $\text{CH}_2$  در داخل ساختار مارپیچ قرار می گیرند و اثر حفاظتی را تجربه می کنند و با زیروند int مشخص شده اند. به همین دلیل پیک  $\text{CH}_2$  در s-PP به صورت دوتایی ظاهر می شود. شکل ۱۰ طیف NMR حالت جامد s-PP با دو صورتبندی مختلف را نشان می دهد.

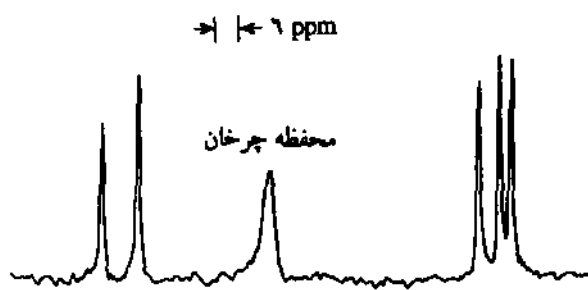
پلی استیرن هم آرایش (s-PS) نیز در دو شکل I و II بلوری می شود [۲۳]. شکل I دارای صورتبندی زیگزاگ صفحه ای (تمام



شکل ۷-  $^{13}\text{C}$  NMR حالت جامد هگزامتیل بنزن و تأثیر خروج از زاویه جادویی بر طیف آن: در زاویه های (الف) ۵۲/۵ درجه، (ب) ۵۴ درجه و (ج) زاویه ۵۴/۷ درجه.



(الف)



(ب)

شکل ۸-  $^{13}\text{C}$  NMR سیس (۱ و ۴- پلی ایزوپرن): (الف) به حالت محلول در پرکلرواتیلن در دمای  $90^\circ\text{C}$ ، (ب) به صورت پخت شده و پر شده با دوده در دمای معمولی [۱۷].

NMR حالت جامد پلی اتیلن شبکه ای شده با تابش گاما بررسی شده است که در شکل ۹ دیده می شود. طبق کارهایی که روی مواد مدل انجام شده، رزونانس کربن نوع سوم درگیر در شبکه در ۳۹/۴۹ ppm ظاهر می شود و طبق محاسبات جایجایی شیمیایی این پیک در ۳۹/۵ ppm دیده می شود.

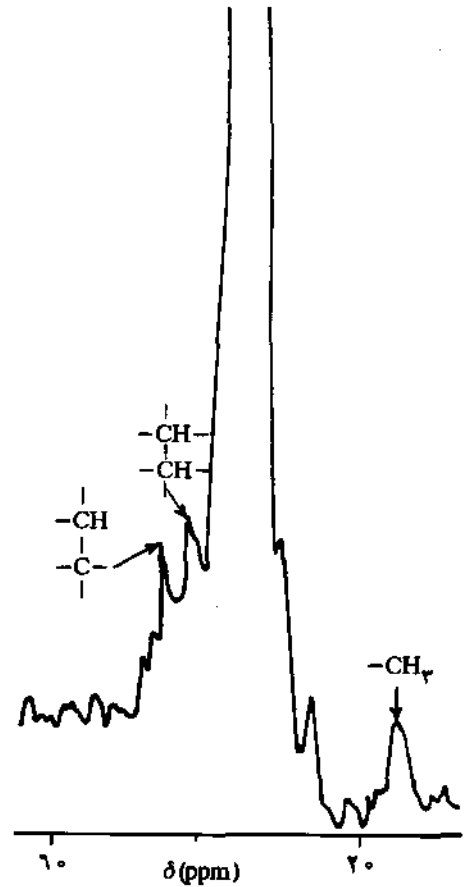
پیک جدید ۱۵/۴ ppm به گروههای متیل انتهایی ارتباط دارد و پیکهای ۲۷/۸ و ۳۰ ppm به شاخه هایی که در اثر تابش پرتو گاما تولید شده اند، مربوط می شود. اثر تابش گاما بر نواحی بلوری و بی شکل نشان می دهد که ابتدا ناحیه بی شکل مورد حمله قرار می گیرد و بر فاز بلوری کمترین اثری مشاهده نمی شود، مگر آنکه از دوزهای زیاد تابش استفاده شود.

اطلاعات ساختاری

تعیین صورتبندی پلیمرهای بلوری: به کمک این روش مشاهده جداگانه

شرکت می‌کنند. مثلاً، می‌توان واکنش پخت یک الیگومر ایزوایمید را که دارای گروه انتهایی استیلن است مطالعه کرد. در بسیاری از پلیمرها گروه استیلن به عنوان مکان پخت بکار می‌رود، زیرا طی فرایند پخت محصول جانبی فرار تولید نمی‌شود. برای مطالعه، نقاطی از زنجیر اصلی پلیمر را که حدس زده می‌شود در واکنش پخت دخالت دارند بطور انتخابی با  $^{13}\text{C}$  نشان‌دار می‌کنند و با استفاده از فن تفاضلی، طیف نمونه‌های نشاندار و بی‌نشان از هم کم می‌شود و فقط نمونه‌های نشاندار در  $^{13}\text{C}$  NMR ظاهر می‌شوند. از مواد مورد آزمایش قبل و بعد از پخت، در حالت نشان‌دار و بی‌نشان، طیف NMR تهیه می‌شود و با مقایسه طیفها و تغییرات جابجایی شیمیایی  $^{13}\text{C}$  مکان پخت آشکار می‌گردد و محصولات تولید شده نیز شناسایی می‌شوند [۲۸].

چگونگی پخت رزینهای اپوکسی نیز با NMR بررسی شده است. در شکل ۱۲ چهار حالت برای دی‌گلیسیریل اتر بیس فنول A (DGEBA) نشان داده شده است: رزین پخت شده با ۵ درصد بی‌پیریدین، رزین بی‌شکل، رزین بلوری و رزین اولیه در حالت مایع. در حالت الف، که رزین پلیمری شده، باز شدن حلقه اپوکسی باعث تغییر مکان دو پیک به سمت میدان پایین شده است. پیکهای آروماتیک در تمام حالات بخوبی دیده می‌شوند. از آنجا که نواحی بلوری کاملاً منظم‌اند، خطوط آنها باریک است. اما نواحی بی‌شکل پیک پهنی را نشان می‌دهند و جزئیات ساختاری را می‌پوشانند.

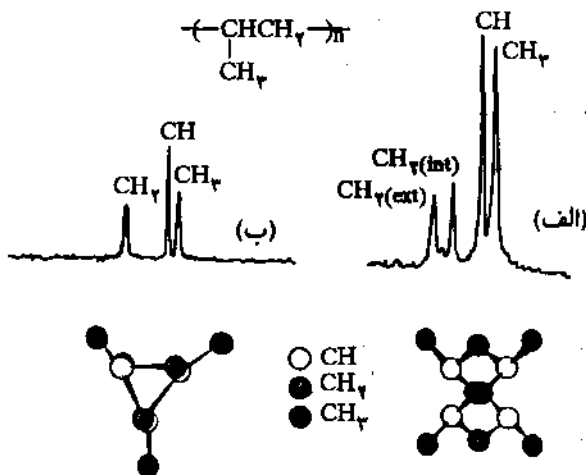


شکل ۹- طیف DD CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR در ۳۷/۷ MHz برای پلی‌اتیلن پرچگال که زیر تابش پرتو گاما (۶۰۰ mrad) بوده است [۶].

بررسی میزان همگنی آلیاژهای پلیمری و مطح مشترک آنها

امروزه آلیاژهای پلیمری مصارف زیادی دارند و رفتار پلیمرها در سطح مشترک و درجه اختلاط قطعات پلیمری در آلیاژ از اهمیت زیادی

ترانس) است، در حالی که در شکل II زنجیرهای s-PS صورتبندی ...ttggttgg... ماریچی دارند. رزونانس کربن  $\text{CH}_2$  در شکل بلوری II به یک پیک دوتایی شکافته می‌شود (همانند s-PP) که حدود ۱۱ ppm با یکدیگر اختلاف دارند، در حالی که رزونانس  $\text{CH}_2$  برای شکل I به صورت یکتایی مشاهده می‌شود. بدلیل وجود اثر حفاظتی برای کربنهای  $\text{CH}_2$  در شکل I و برای نیمی از کربنهای  $\text{CH}_2$  در شکل II، پیکها به صورتی که اشاره شد مشاهده می‌شوند. شکل ۱۱ طیف NMR حالت جامد دو شکل بلوری I و II را در پلی‌استیرن هم آرایش نشان می‌دهد. بررسی صورتبندی پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌بوتیلن، پلی‌پنتن (۱- بوتن) [۲۴]، پلی‌دی‌اتیل اگرتان [۲۵]، پلی‌متیل (۱- پنتن) [۲۶]، ترانس ۱،۴- پلی‌بوتادیان [۲۷] به کمک NMR حالت جامد نیز انجام شده است.



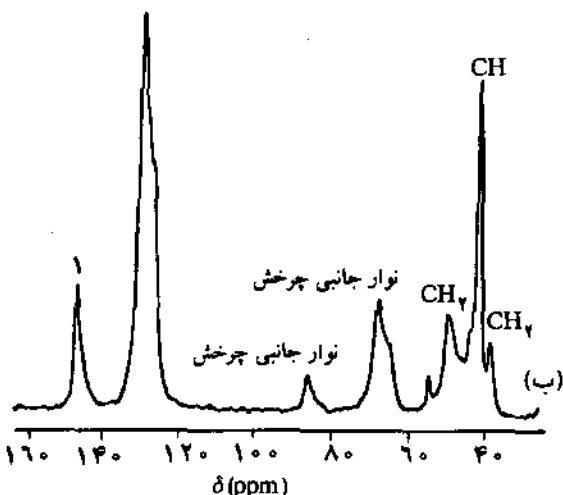
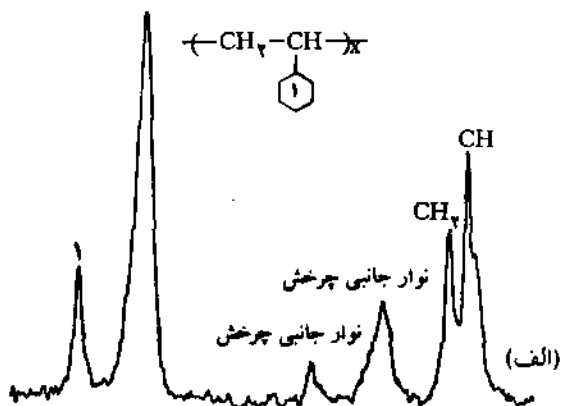
شکل ۱۰- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR حالت جامد پلی‌پروپیلن: (الف) پلی-پروپیلن هم‌آرایش و (ب) پلی‌پروپیلن تک‌آرایش که در پایین هر طیف ساختار ماریچی صورتبندی هر دو نوع PP نشان داده شده است [۷].

بررسی واکنشهای پلیمرها در حالت جامد

کاربرد دیگر NMR حالت جامد در بررسی مکانیسم واکنش پخت و تعیین محصولات و مکانهایی از مولکول است که در واکنش پخت



یادشده پی برد. همچنین، با توجه به فاصله پروتونها و زمانهای آسایش اندازه گیری شده می توان مقیاس اختلاط (محدوده جدایی فازها) را بدست آورد [۳۱]. این آزمایش روی آلیاژهای پلی (وینیلیدن فلوئورید) / پلی (متیل متاکریلات) و پلی (وینیلیدن فلوئورید) / پلی (وینیل استات) نیز انجام شده است و با وجود آنکه ترکیب درصد آلیاژها تغییر یافته، با اندازه گیری زمان آسایش مشخص شده است که همواره یک فاز وجود دارد. ولی، بین زنجیرهای ناهمبند کمی جدایی فاز مشاهده می شود [۲۵].



شکل ۱۱- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR CP MAS DD/پلی استیرن هم آرایش: (الف) شکل I و (ب) شکل II [۲۳].

بررسی انواع ساختارهای سطح کامپوزیتها کامپوزیتها موادی کارآمدند و محدوده کاربرد وسیعی دارند. معمولاً عامل تقویت کننده آنها الیاف شیشه است و برای بهبود چسبندگی آن به پلیمر از عوامل جفت کننده سیلانی استفاده می شود. خواص ماکروسکوپی کامپوزیتها معمولاً به نوع الیاف شیشه، سطح تماس پلیمر و عامل جفت کننده و ماتریس پلیمر بستگی دارد. بنابراین، بررسی ماهیت اجزای سازنده و چگونگی پیوند ایجاد شده بین پلیمر و عامل جفت کننده در بهبود خواص کامپوزیت مؤثر است. معمولاً بین عامل جفت کننده و الیاف شیشه واکنش شیمیایی اتفاق می افتد و پیوندهای کووالانسی بین دو جزء ایجاد می شود. برای مطالعه چگونگی ایجاد این پیوند می توان از NMR حالت جامد استفاده کرد. زیرا الیاف شیشه هیچ اغتشاشی در طیف NMR ایجاد نمی کند، در صورتی که در سایر روشهای بررسی سطح، مسئله اغتشاش وجود دارد. مثلاً، طیف  $^{13}\text{C}$  NMR CP MAS/سیلیکا، که سطح آن با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان ( $\gamma$ -APS) اصلاح شده، در شکل ۱۳ نشان داده شده است. وقتی عامل جفت کننده به سطح سیلیکا پیوند زده می شود، پیکهای مربوط به کربنهای زنجیر پروپیل در مقایسه با همان پیکها در پلیمر توده ای به سمت میدان بالا کمی جابجا می شوند ( $4/0 - 2/0$  ppm) و کربنهای نزدیک به محل پیوند (بوژه کربن متیلن) جابجایی بیشتری به سمت میدان بالا نشان می دهند. این جابجاییها بدلیل ممانعت فضایی سیلانهاست. بدین ترتیب می توان برقراری پیوند را بررسی کرد.

این بررسی در مورد بیس مالیمید و عوامل جفت کننده (آمینو پروپیل) - تری متوکسی سیلان، (آمینو بوتیل) - تری اتوکسی سیلان نیز انجام شده است و با تغییرات جابجایی شیمیایی  $^{13}\text{C}$  و ایجاد پیکهای جدید در طیف، محصول واکنش بیس مالیمید و عوامل جفت کننده و همچنین چگونگی ایجاد پیوند بین پلیمر و عامل جفت کننده ثابت و بررسی شده است [۳۲].

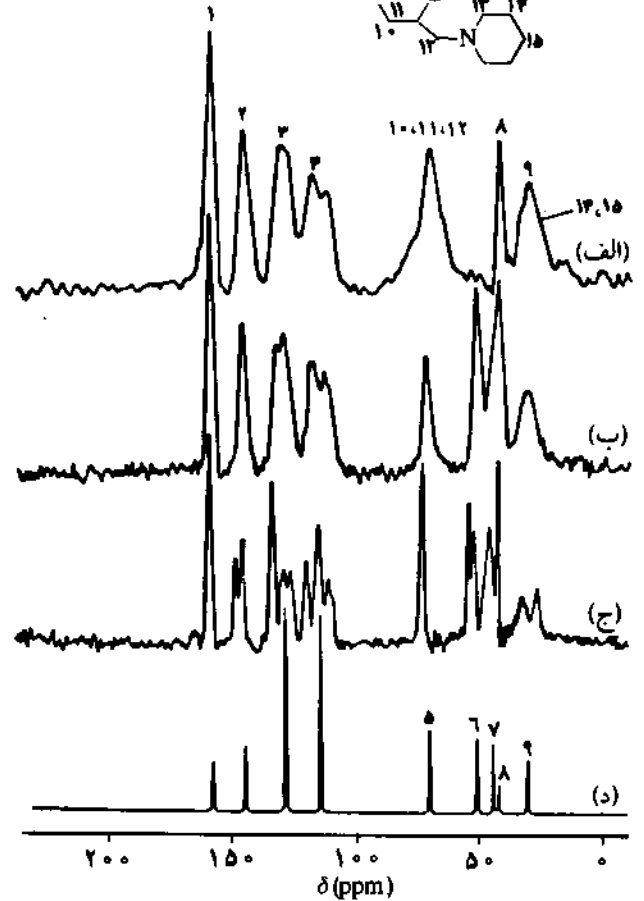
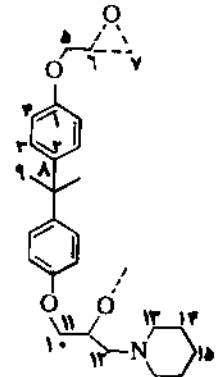
مطالعه در دماهای مختلف

از آنجا که خواص فیزیکی، ساختار، شکل شناسی، فعالیت و حرکت

برخوردار است. اکثر آلیاژهای هوموپلیمری و کوپلیمرهای دسته ای سیستمهایی با جدایی فازند، بطوری که قطعات پلیمری ناسازگار در دو فاز جداگانه قرار می گیرند. با اندازه گیری زمان آسایش هیدروژن در  $^{13}\text{C}$  NMR می توان جدایی فاز را در آلیاژها و کوپلیمرها معین کرد. در یک نمونه همگن تقریباً همه پروتونها با سرعت یکسان (از طریق نفوذ اسپینی) آسایش می یابند [۲۹]، اما اگر محدوده جدایی فاز در یک نمونه ناهمگن به اندازه کافی بزرگ باشد ( $20 - 10 \text{ \AA}$ ) امکان مشاهده سرعتهای آسایش متفاوت پروتون در نواحی مختلف نمونه وجود دارد. در این صورت چنانچه اگر آلیاژ پلیمری یا کوپلیمر دسته ای همگن باشد یک زمان آسایش و اگر ناهمگن باشد، زمانهای آسایش متفاوت مشاهده می شود [۳۰]. مثلاً، آلیاژهای سلولوز را که پلیمری طبیعی است می توان با پلی وینیل الکل، پلی آکریلونیتریل، پلی ۵- کاپرولاکتون و نایلون ۶ بررسی و از روی اندازه گیری زمان آسایش پروتونها به میزان یکواختی و همگنی آلیاژ سلولوز با هر یک از اجزای

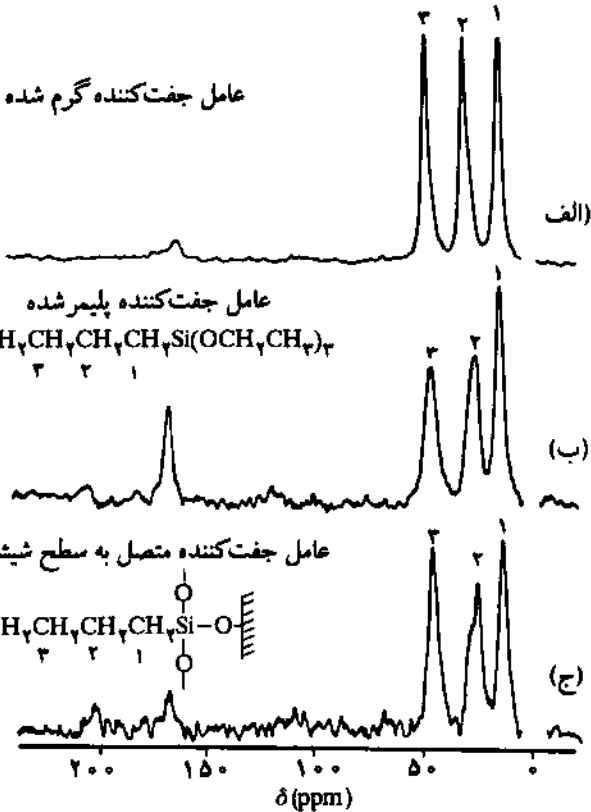
متفاوت است. همچنین با توجه به شکل پیکها و بررسی تغییرات آنها می توان حرکتهای مولکولی را بررسی کرد. مثلاً، طیف  $^{13}\text{C}$  NMR حالت جامد پلی پروپیلن در دماهای مختلف در شکل ۱۴ نشان داده شده است. جالبترین مسئله پیشرفت پهن شدگی رزونانس گروه متیل با کاهش دماست. در حوالی ۱۱۰ K پیک پهن شده و محو می گردد و دوباره با کاهش دما در زیر ۷۷ K پیک متیل باریک شده و در طیف دیده می شود. افزایش پهن شدگی را می توان به سرعت جهت یافتگی دوباره عمل کافی نیست، بنابراین متوسط برهم کنش دوقطبی آن به پروتونها اعمال نمی شود و پیک پهن می گردد. بدین ترتیب می توان حرکتهای مولکولی را در دماهای مختلف مطالعه کرد [۳۳].

علاوه بر مثال یاد شده،  $^{13}\text{C}$  NMR حالت جامد کاربردهای زیاد دیگری دارد. مطالعه زللهای پلیمری و اثر آبدار شدن بر پلیمرهای ابر جاذب [۳۴]، بررسی چند شکلی و تشکیل کمپلکس فضایی در پلی استرهای فعال نوری [۳۵]، مطالعه دینامیک مولکولی پلیمرهای زیست تخریب پذیر در حالت بی شکل و بلوری [۳۶]، مطالعه دینامیک



شکل ۱۲- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR رزین اپوکسی DGEBA در چهار حالت مختلف: (الف) پلیمر شده با ۵٪ وزنی پی پیریدین در دمای ۲۴۷ K، (ب) رزین بی شکل در دمای ۲۳۰ K، (ج) رزین بلوری در دمای ۲۳۰ K، (د) در  $\text{CCl}_4$  و به حالت محلول [۶].

زنجیرهای درشت مولکولها بشدت به دما وابسته است، بنابراین باید فیزیکی برای بررسی ساختار و حرکتهای مولکولی این مواد در دماهای مختلف وجود داشته باشد. فن  $^{13}\text{C}$  NMR حالت جامد این قابلیت را دارد که در محدوده ای از دما عمل کند. چون زمان آسایش در حالت جامد تا حد زیادی به تغییرات دما وابسته است، بنابراین از روی تغییرات این زمان می توان به تغییرات ساختاری و حرکتهای مولکولی پلیمرها پی برد. مثلاً در مطالعه حالت گذار، زمان آسایش در پایین و بالای  $T_g$



شکل ۱۳- طیف CP MAS/ $^{13}\text{C}$  NMR سیلیکا با APS- $\gamma$  (الف) طیف عامل جفت کننده پلیمر شده در اثر گرما، (ب) طیف عامل جفت کننده پلیمر شده و (ج) طیف عامل جفت کننده متصل به سطح سیلیکا [۶].

Bulk; Komoroski R. A. (Ed.), VCH, Florida, 1986.

6 Koenig J. L.; *Spectroscopy of Polymers*; ACS, Washington, D.C., USA, 1992.

7 *NMR Spectroscopy of Polymers*; Ibbett R.N. (Ed.), Blackie Academic, London, UK, 1993.

8 Bovey F. A.; *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Academic, 2nd ed., London, UK, 1988.

9 Harris R. K.; *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Longman, Hong Kong, 1986.

10 Graybeal J. D.; *Molecular Spectroscopy*; Mc Graw Hill, USA, 1988.

11 *Polymers, Polymer Characterization and Analysis*; Kroschwitz J.I. (Ed.), John Wiley & Sons, USA, 1990.

۱۲ - یآوری عیسی (مترجم)، رزونانس مغناطیسی هسته در شیمی، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۶۹.

13 *NMR Spectroscopy Techniques*; Dybowski C. and Lichter R. L. (Eds.), 5, Marcel Dekker, USA, 1987.

14 Fedotove V. D. and Schneider H.; *Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-Methods*; Springer Verlag, USA, 1989.

15 Woodward A. E. and Bovey F. A.; *Polymer Characterization by ESR and NMR*; ACS, Washington, D.C., USA, 1979.

16 Pausak S. and Tegenfeldt J.; *J. Chem. Phys.*; **61**, 1338, 1974.

17 *Carbon-13 NMR in Polymer Science*; Pasika W. M. (Ed.), ACS, Washington, D. C., USA, 1979.

18 Brown C. E. and Khoury I.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **20**, 1697, 1982.

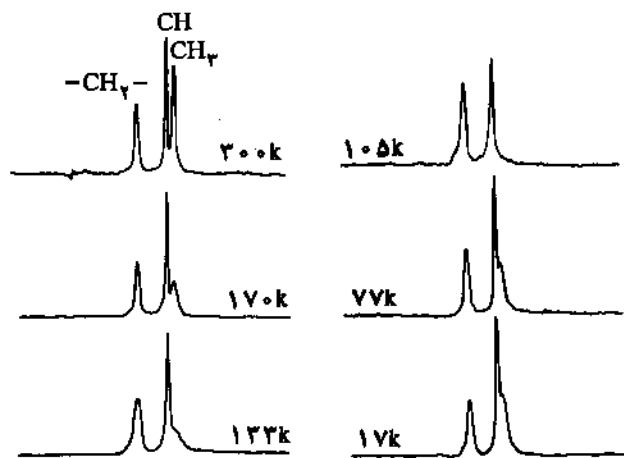
19 Maciel G. E. and Chuang I. S.; *Macromolecules*; **20**, 3285, 1982.

20 Brydson R. L. and Hatfield G. R.; *Macromolecules*; **16**, 1669, 1983.

21 Haw J. F. and Maciel G. E.; *Anal. Chem.*; **55**, 1262, 1983.

22 Sefcik M. D. and Stejskal E. O.; *Macromolecules*; **12**, 423, 1979.

23 Gomez M. A. and Tonelli A. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **112**, 5881, 1990; *Macromolecules*, **23**, 3385, 1990.



شکل ۱۴ - طیف  $^{13}\text{C}$  NMR حالت جامد پلی پروپیلن بعنوان تابعی از دما [۲۳].

مولکولی برهم کنشهای انتقال بار در بعضی از آلیاژهای اتیل متاکریلات و متیل متاکریلات [۲۷] نیز از جمله کاربردهای این روش است.

### نتیجه گیری

طیف سنجی NMR حالت جامد روش مناسب و دقیقی برای بررسی سیستمهای پلیمری است. به کمک این روش می توان مواد نامحلول را در حلالها شناسایی و بررسی کرد. همچنین، تعیین صورتبندی پلیمرهای بلوری، مطالعه واکنشهای پلیمری در حالت جامد، بررسی میزان یکنواختی و همگنی پلیمرها در یک آلیاژ، بررسی انواع ساختارهای سطح و مطالعه پلیمرها در دماهای مختلف به کمک این روش امکان پذیر است.

در این روش به علت عدم وجود حلال، بسیاری از مشکلات NMR محلولها حذف و با بکارگیری فونونی مانند چرخش در زاویه جادویی، واشدگی دوقطبی و قطبش چلیبایی طیفهای قابل قبول و مناسبی از مواد جامد بدست می آید.

### مراجع

- Schaefer J. and Stejskal E. O.; *J. Am. Chem. Soc.*; **98**, 1031, 1976.
- Pines A. and Gibby M. G.; *J. Chem. Phys.*; **56**, 1776, 1972.
- Pines A. and Gibby M. G.; *J. Chem. Phys.*; **59**, 569, 1973.
- Andrew E. R. and Bradbury A.; *Nature*; **183**, 1802, 1969.
- High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in*

- 1987.
- 31 Masson J. F. and Manley R. St.; *Macromolecules*; **25**, 589, 1992.
- 32 Ibid, Gambogi J. E. and Blum F. D.; 4526.
- 33 *NMR and Macromolecules*; James C. and Randall Jr. (Eds.), ACS, Washington, D. C., USA, 1984.
- 34 *Magnetic Resonance Current Trends*; Khetrapal C. L. and Govil G. (Eds.), Spring-Verlag, India, 1991.
- 35 Ritcey A. M. and Prud'homme R. E.; *Macromolecules*; **25**, 972, 1992.
- 36 Ibid, Morin F. G. and Marchessault R. H.; 576.
- 37 Ibid, Simmons A. and Natansohn A., 3881.
- 24 Tonelli A. E.; *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure*; The Conformational Connection, VCH, USA, 1989.
- 25 *Soild State NMR of Polymers*, Mathias L.J. (Ed.), Plenum press, New York, USA, 1991.
- 26 Ferro D. R. and Ragazzi M.; *Macromolecules*; **17**, 485, 1984.
- 27 Ibid, Schilling F.C. and Bovey F.A., 728.
- 28 Swanson S. A. and Fleming W.W.; *Macromolecules*; **25**, 582, 1992.
- 29 Caravatti P. and Neuenschwander P.; *Macromolecules*; **18**, 19, 1985.
- 30 Dickinson L. C. and Yang H.; *Macromolecules*; **20**, 1757,