

Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Vinylic Polymers Microstructure Analysis: A Review

Farshid Ziaee

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

Received: 2 January 2013, Accepted: 20 February 2013

Abstract

Nowadays, more useful polymers constitute vinylic structure because of the extensive attention is being paid to these materials by the manufacturers. For this purpose, formulations under appropriate conditions are employed for the synthesis of vinylic polymers. Because of the presence of asymmetric carbon in repeating units, one of the most important parameters in vinylic polymers is tacticity and stereoregularity. Therefore, variations in polymerization process conditions can basically affect the stereoregularity of the vinylic monomers in polymer chains, and consequently result in polymers with specific properties. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) is the most useful and powerful method for quantitative determination of stereoregularity and tacticity in vinylic polymers. As the polymers mainly consist of carbon and hydrogen, the NMR studies may be performed on these atoms with highest accuracy.

Key Words

nuclear magnetic resonance
spectroscopy,
vinylic polymer,
microstructure,
tacticity,
stereoregularity

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f.ziaee@ippi.ac.ir

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال دوم، شماره ۴

صفحه ۱۵-۴، ۱۳۹۱

ISSN: 2252-0449

مروری بر کاربرد طیف سنجی مغناطیسی هسته در تجزیه ریز ساختار پلیمر های وینیلی

فرشید ضیایی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۲

امروزه، بیشتر پلیمرهای پرمصرف در دنیا ساختار وینیلی داشته و تولید کننده های بزرگ صنعتی رویکرد خاصی نسبت به آن دارند. به همین منظور، فرمول بندی ها و شرایط متنوعی برای سنتز پلیمرهای وینیلی به کار گرفته می شود. به واسطه وجود کربن نامتقارن در هر واحد تکرار شونده، از مهم ترین پارامترهای موجود در پلیمرهای وینیلی، نظم فضایی یا آرایش پیکربندی آنهاست. بنابراین، تغییر در شرایط پلیمر شدن می تواند آثار عمده ای در نحوه نظم فضایی مونومرهای وینیلی درون زنجیر پلیمری و به تبع آن آثار قابل توجهی بر خواص نهایی پلیمر داشته باشد. طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته، بهترین و موثرترین روش برای تعیین مقدار آرایش فضایی و نظم فضایی در پلیمرهای وینیلی است. وجود اتم های کربن و هیدروژن در پلیمرهای وینیلی باعث می شود تا مطالعات طیف سنجی روی آزمون های این دو هسته انجام پذیرد.

چکیده



فرشید ضیایی

واژگان کلیدی

طیف سنجی رزونانس
مغناطیسی هسته،
پلیمر وینیلی،
ریز ساختار،
نظم فضایی،
آرایش فضایی

مقدمه

مطالعه هسته‌های کربن از راه طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (nuclear magnetic resonance, NMR)، روش مهمی برای تعیین ریزساختار مولکول‌ها و زنجیرهای پلیمری است. دستگاه‌های جدید NMR همراه با روش تبدیل فوریه (Fourier transform) امکان به‌دست آوردن طیف‌های کربن با قابلیت را آسان می‌کند. متأسفانه مشاهده رزونانس هسته‌های کربن- 13 دشوارتر از پروتون‌هاست.

رزونانس هسته‌های کربن- 13 به دو دلیل عمده، 6000 بار ضعیف‌تر از رزونانس هسته‌های پروتون است. اول اینکه فراوانی طبیعی کربن- 13 بسیار کم است و فقط $1/08$ درصد از کلیه اتم‌های کربن در طبیعت را اتم‌های کربن- 13 تشکیل می‌دهند. دوم اینکه چون نسبت گردش مغناطیسی یک هسته کربن- 13 کوچکتر از نسبت گردش مغناطیسی هسته هیدروژن است، بنابراین هسته‌های کربن- 13 همیشه در فرکانسی کمتر از پروتون‌ها رزونانس دارند [۱-۳].

از این رو، برای جبران اندکی درصد فراوانی طبیعی این کربن، تعداد پویش بیشتری از طیف کربن در مقایسه با یک طیف پروتون باید گردآوری شود. در یک میدان مغناطیسی معین، فرکانس‌های رزونانس یک هسته کربن- 13 حدود 25% فرکانس لازم برای مشاهده رزونانس هسته پروتون است. در عوض، محدوده تغییرات جابه‌جایی شیمیایی برای کربن بیشتر از پروتون است. محدوده این تغییر برای کربن 220 ppm و برای پروتون 12 ppm است. به دلیل محدوده بسیار گسترده مقادیر جابه‌جایی شیمیایی، تقریباً پیک‌های هر اتم کربن، به‌ندرت همچون پروتون هم‌پوشانی دارند. به عبارتی، استفاده از طیف‌های کربن- 13 حدود 25 بار محدوده بزرگتری را نسبت به طیف‌های پروتون دارد. بنابراین در ریزساختار پلیمرها، عموماً از طیف‌های کربن- 13 استفاده می‌شود [۴]. البته در مواردی که پیک‌های شاخص روی یکدیگر هم‌پوشانی نداشته باشند، می‌توان از طیف‌سنجی $^1\text{HNMR}$ برای مطالعه ریزساختار و نظم فضایی پلیمرهای وینیلی استفاده کرد [۵].

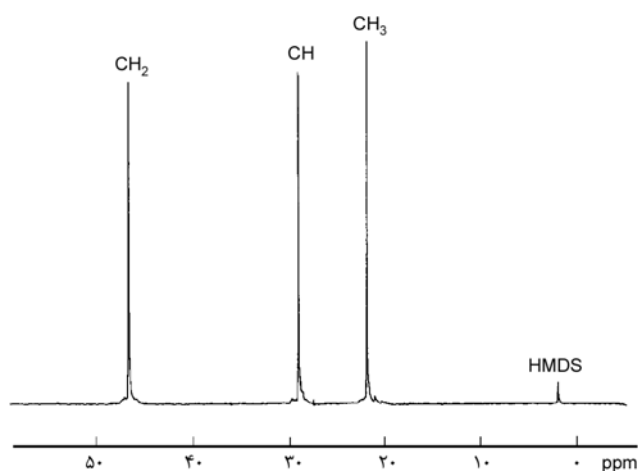
در این مقاله سعی بر این است تا دستگاه NMR معرفی و قابلیت آن به‌عنوان مهم‌ترین ابزار برای مطالعه ریزساختار پلیمرها بررسی شود. برای کاربردی شدن هرچه بیشتر این مقاله، از مثال‌هایی در باره پلیمرهای وینیلی مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌استیرن و پلی‌وینیل کلرید که در صنایع داخلی با فرایند پلیمر شدن تولید می‌شوند، استفاده شده است.

بررسی نظم فضایی در پلی‌پروپیلن

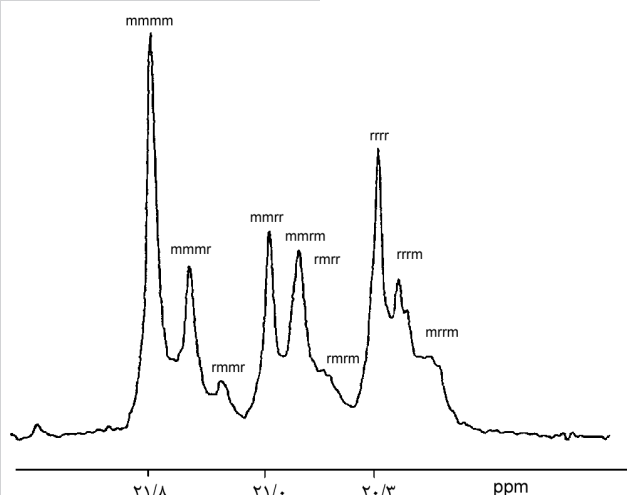
در طیف‌سنجی $^{13}\text{CNMR}$ کربن‌های موجود در پلیمرهای وینیلی در جابه‌جایی شیمیایی خاصی پیک دارند و هر کربن نیز می‌تواند تحت تاثیر محیط شیمیایی اطراف خود قرار گیرد. تفاوت در مکان‌های شیمیایی طیف‌های کربن- 13 به تعداد، نوع و پیکربندی نزدیک‌ترین همسایه اتم‌های کربن مربوط می‌شود. به‌عنوان مثال، رزونانس هر کربن متیل از پلی‌پروپیلن می‌تواند تحت تاثیر آرایش فضایی گروه‌های متیل اطراف خود قرار گیرد و در جابه‌جایی شیمیایی پیک مجزایی داشته باشد. بسته به قدرت مغناطیس NMR، رزونانس هر کربن متیل می‌تواند متأثر از آرایش فضایی دو یا تعداد بیشتری از گروه‌های متیل اطراف خود قرار گیرد. این تاثیر برای کربن‌های متین و متیلن از پیکره اصلی نیز وجود دارد.

در این ارتباط شکل‌های ۱ و ۲ را می‌توان مشاهده کرد که مربوط به طیف پلی‌پروپیلن تک‌نظم (isotactic) با ساختار بلوری و طیف پلی‌پروپیلن بی‌نظم (atactic) با ساختار بی‌شکل است. همان‌طور که دیده می‌شود، کربن‌های متیل، متیلن و متین از پلی‌پروپیلن به‌ترتیب در محدوده میدان مغناطیسی بالا تا پایین قابل رویت هستند. تفاوت قابل توجه در بین دو طیف، شکافته شدن هر یک از پیک‌های کربن‌ها در پلی‌پروپیلن بی‌نظم نسبت به پلی‌پروپیلن تک‌نظم است. در طیف پلی‌پروپیلن تک‌نظم هریک از کربن‌ها دارای پیکی منحصر به‌فرد و تک‌قله‌ای است، ولی در طیف مشابه پلی‌پروپیلن بی‌نظم تمام کربن‌ها شکافته شده‌اند.

با بزرگ‌نمایی ناحیه کربن متیل پلی‌پروپیلن بی‌شکل، که در شکل ۳ حالت گسترده آن به نمایش گذاشته شده است، مشاهده می‌شود



شکل ۱- طیف $^{13}\text{CNMR}$ پلی‌پروپیلن بلوری در حلال $4,2,1$ -تری‌کلروبنزن [۴].



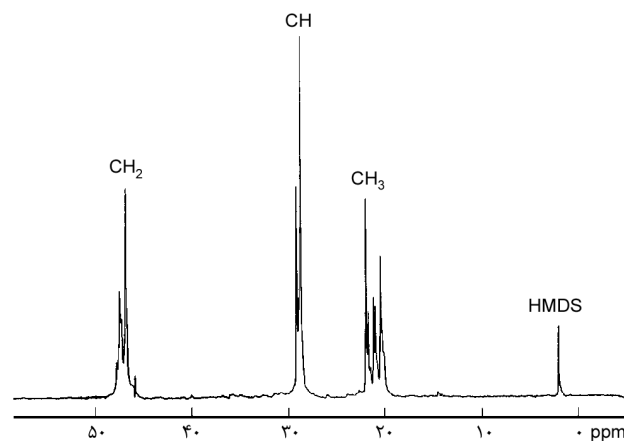
شکل ۳- ناحیه گروه متیل بزرگ شده پلی‌پروپیلن بی‌شکل از شکل ۲ [۴].

r در زنجیر وجود داشته باشد، آن پلیمر ساختار بی‌نظم دارد. به‌طور قراردادی، حالت‌های دو مونومر وینیلی کنار هم در زنجیر پلیمری، توالی‌های دوتایی نامیده می‌شود که می‌تواند به دو شکل m و r باشد. حالت‌هایی که سه مونومر وینیلی می‌توانند در کنار یکدیگر قرار گیرند، به‌شکل توالی‌های سه‌تایی نام‌گذاری شده و به سه حالت mm, mr و rr تقسیم می‌شوند. حالت‌های گسترده‌تر قرارگیری چهار، پنج، شش و هفت واحد مونومری در زنجیر به ترتیب توالی‌های چهارتایی، پنج‌تایی، شش‌تایی و هفت‌تایی نامیده می‌شوند. در متون علمی ارتباط آماری توالی‌های مختلف موجود است. به‌طور مثال، از نظر آماری قرارگیری پنج مونومر وینیلی در کنار هم در زنجیر پلیمری یا به‌عبارت دیگر توالی پنج‌تایی، می‌تواند ۱۰ حالت داشته باشد.

در طیف‌های NMR، با اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی پیک‌های شکافته شده برای یک کربن و انجام محاسبات بین چندتایی‌ها می‌توان طول یا تعداد متوسط توالی‌های مزو و راسمیک را در یک پلیمر وینیلی به‌دست آورد که در حقیقت معیاری از نظم فضایی است.

حال با توجه به ناحیه گسترده شده گروه متیل و شناسایی توالی‌های پنج‌تایی برای پلی‌پروپیلن در شکل ۳، می‌توان از اندازه سطوح زیر منحنی پنج‌تایی‌های مختلف برای پلیمر بی‌شکل، مقادیر کمی آنها را به‌دست آورد. نتایج مقایسه این مقادیر با نتایج پلیمر بلوری در جدول ۱ آمده است.

با توجه به معادله (۱) که ارتباط توالی‌های دوتایی و سه‌تایی است، می‌توان میزان احتمال وجود توالی مزو (P_m) یا در حقیقت



شکل ۲- طیف ^{13}C NMR پلی‌پروپیلن بی‌شکل در حلال ۱، ۲، ۴-تری‌کلروبنزن [۴].

که پیک تک‌شاخه در کربن متیل پلی‌پروپیلن تک‌نظم، حدوداً به ۱۰ پیک شکافته شده و تحت تاثیر آرایش فضایی واحدهای اطراف آن قرار گرفته است. همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود، تعداد پیک‌های شکافته شده در کربن متیل بیشتر از تعداد پیک‌های شکافته شده در کربن‌های متیلن یا متین است. بنابراین، به‌خاطر شکافت بیشتر در محدوده جابه‌جایی شیمیایی گسترده‌تر، بهتر است مطالعه نظم فضایی پلی‌پروپیلن روی کربن متیل انجام گیرد. این وضعیت برای سایر پلیمرها نیز صادق است. برخی از کربن‌های موجود در ساختار پلیمر بیشتر آماده شکافته شدن بوده و در محدوده جابه‌جایی شیمیایی گسترده‌تری قرار می‌گیرند. اصولاً در طیف‌سنجی ^{13}C NMR، تعداد شکافت کربن‌های موجود در پلیمرهای وینیلی به قدرت مغناطیسی دستگاه، دمای طیف‌گیری، حلال دوتریم‌دار انتخاب شده، نوع و محل قرارگیری آن در ساختار واحد تکرار شونده وابسته است.

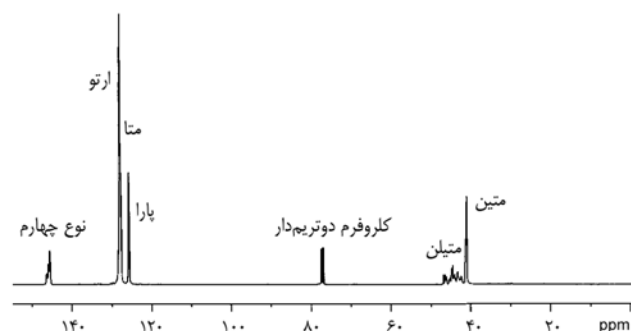
اکثر پلیمرهای وینیلی مانند پلی‌پروپیلن، دارای حداقل یک کربن غیرمتقارن در هر واحد تکرار شونده‌اند. از این‌رو، این پلیمرها تصاویر آینه‌ای دارند. به‌طور قراردادی در زنجیر پلیمر وینیلی، اگر دو گروه فرعی متصل به دو کربن غیرمتقارن کنار یکدیگر در یک طرف صفحه از لحاظ فضایی قرار گیرند، به‌آن حالت مزو (m) و اگر در دو طرف صفحه واقع شده باشند، حالت راسمیک (r) می‌گویند. بنابراین در طول یک زنجیر پلیمری، توالی‌های زیادی از m و r می‌تواند آرایش یابد. اگر تمام حالت‌ها یا توالی‌ها در یک زنجیر پلیمری به‌شکل m باشد، در حقیقت پلیمر از نوع تک‌نظم است. اگر تنها حالت r در زنجیر وجود داشته باشد، پلیمر از نوع هم‌نظم (syndiotactic) و اگر توزیع اتفاقی توالی‌های m و

جدول ۱- ارتباط بین سطوح زیر منحنی توالی‌های پنج‌تایی و محاسبه توالی‌های سه‌تایی در پلی‌پروپیلن بلوری و بی‌شکل [۴].

توالی سه‌تایی	توالی پنج‌تایی	پلی‌پروپیلن بلوری	پلی‌پروپیلن بی‌شکل
mm	mmmm	۰/۸۵	۰/۱۹
	mmmr	۰/۰۸	۰/۱۲
	rmmr	۰/۰۲	۰/۳۴
mr	mmrr	۰/۰۳	۰/۱۱
	mmrm	۰/۰۱	۰/۱۵
	rmrr	۰/۰۰	۰/۰۲
	rmmr	۰/۰۰	۰/۰۲
rr	rrrr	۰/۰۰	۰/۱۶
	rrrm	۰/۰۰	۰/۱۴
	mrrm	۰/۰۱	۰/۰۶

بررسی نظم فضایی در پلی‌استیرن

امروزه به‌واسطه مصرف گسترده پلی‌استیرن، پژوهش‌های گسترده‌ای روی آن انجام می‌گیرد و یکی از پارامترهای مورد مطالعه، آرایش و نظم فضایی در حین فرایند پلیمر شدن است. آرایش فضایی پلی‌استیرن ارتباط مستقیمی با شرایط و سازوکار پلیمر شدن دارد. به‌طور کلی، نظم فضایی زنجیرهای پلی‌استیرن سنتز شده به روش پلیمر شدن رادیکالی آزاد به حالت بی‌نظم است. تقریباً تمام پژوهش‌های انجام گرفته در این باره به کمک طیف‌سنجی $^{13}\text{C-NMR}$ است. شکل ۴، طیف کامل پلی‌استیرن را نشان می‌دهد که جابه‌جایی شیمیایی تمام کربن‌ها در آن دیده می‌شود. بیشتر پژوهش‌های انجام گرفته برای مطالعه نظم فضایی پلی‌استیرن روی کربن نوع چهارم حلقه بنزنی [۱۱-۶] و کربن متیلن [۱۲-۹] از زنجیر اصلی به‌واسطه شکافت بهتر و دامنه وسیع‌تر آن بوده و پژوهش‌های معدودی نیز روی کربن متین از زنجیر اصلی [۵] و کربن پارا در حلقه بنزنی



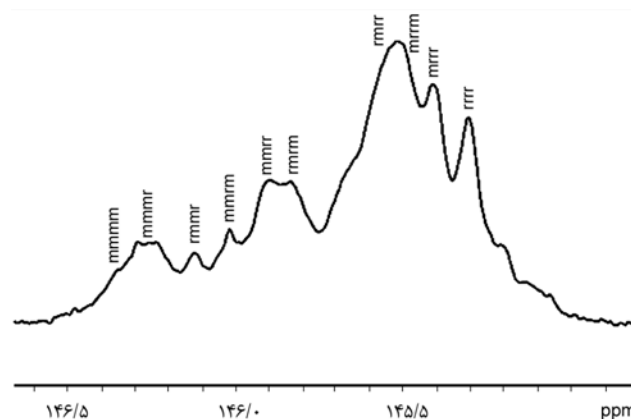
شکل ۴- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ پلی‌استیرن در حلال کلروفرم دوتریم‌دار [۱۳].

مقدار کمی نظم فضایی را اندازه‌گیری کرد. با توجه به ارقام موجود در جدول ۱، این مقدار برای پلیمر بی‌شکل و بلوری به ترتیب ۰/۴۹ و ۰/۹۷ به‌دست می‌آید:

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

از لحاظ آماری، وقتی پلیمر بی‌نظم ایده‌آل خوانده می‌شود که مقادیر احتمال وجود توالی‌های مزو و راسمیک برابر عدد ۰/۵ باشد. در حالتی که پلیمر تک‌نظم یا هم‌نظم باشد، مقدار احتمال وجود توالی مزو در زنجیر پلیمر به‌ترتیب برابر یک و صفر خواهد شد.

در مباحث آماری، می‌توان احتمال اضافه شدن مونومر جدید را به‌شکل مزو یا راسمیک به زنجیر پلیمر در حال رشد در حالات مختلف چندتایی به‌وسیله معادلات برنولی و مارکوف مرتبه اول محاسبه کرد. معادلات برنولی نمایانگر آن است که اضافه شدن مونومر به زنجیر در حال رشد در وضعیت مزو یا راسمیک ارتباطی به تاریخچه مونومرهای قبلی ندارد و مستقل است. ساختار برخی از پلیمرها به هنگام واکنش‌های رشد می‌تواند از معادلات برنولی پیروی کنند. ولی در برخی موارد، افزودن مونومر به زنجیر در حال رشد در وضعیت مزو یا راسمیک به وضعیت و تاریخچه ورود مونومر قبلی ارتباط دارد که در این حالت معادلات مارکوف مرتبه اول حاکمیت خواهد داشت. در برخی موارد لازم است، بررسی دقیق‌تری روی ریزساختار پلیمر انجام گیرد تا در فرایند پلیمر شدن از نحوه شکل‌گیری و رشد زنجیر پلیمری اطلاعات مفیدی استخراج شود.



شکل ۵- طیف ^{13}C NMR ناحیه گسترده کربن نوع چهارم حلقه بنزنی پلی‌استیرن [۱۱].

[۱۳] انجام گرفته است.

در اینجا به تجزیه و تحلیل کربن نوع چهارم حلقه بنزنی، که شاخص‌ترین کربن زنجیر اصلی در پلی‌استیرن است، پرداخته می‌شود. افزون بر محاسبات کمی و مقایسه داده‌های تجربی و انطباق آن با مدل‌های برنولی و مارکوف مرتبه اول، اثر تغییرات بر شرایط فرایند پلیمر شدن و نحوه طیف‌گیری بر شکافت پیک‌ها نیز بررسی می‌شود.

از میان کربن‌های موجود در پلی‌استیرن، کربن نوع چهارم حلقه بنزنی در پایین‌ترین میدان مغناطیسی ظاهر شده است. در شکل ۵، ناحیه گسترده آن دیده شده و بیشتر مطالعات نظم فضایی روی این

کربن انجام گرفته است. همان‌طورکه در این شکل دیده می‌شود، طیف یادشده دارای پیچیدگی‌های بسیاری است و شامل چند پیک درهم فرورفته است. به‌علت اینکه کربن نوع چهارم حلقه بنزنی در گروه فرعی قرار دارد، بنابراین آرایش فضایی آن می‌تواند به‌شکل توالی‌های سه‌تایی، پنج‌تایی یا هفت‌تایی و به‌طور کلی توالی‌های فرد ظاهر شود. در اینجا باید یادآوری کرد، از لحاظ آماری تعداد پیک‌های توالی سه‌تایی، پنج‌تایی و هفت‌تایی به ترتیب ۳، ۱۰ و ۳۶ عدد است. در شکل ۵، میدان مغناطیسی بالاتر قسمت‌های راسمیک و میدان مغناطیسی پایین‌تر طیف توالی‌های حاوی مزو بیشتر دیده می‌شوند. پلی‌استیرن با پلیمر شدن رادیکالی آزاد، در دمای 50°C به روش گرمایی سنتز شده است. در حالتی که مقایسه‌ای بین طیف‌های کربن نوع چهارم حلقه بنزنی به‌واسطه تغییر در دمای پلیمر شدن مد نظر باشد، سنتز پلی‌استیرن در دماهای 150°C و 250°C به روش گرمایی انجام می‌گیرد. در جدول ۲، اثر دمای پلیمر شدن بر سطوح زیر منحنی توالی‌های پنج‌تایی کربن نوع چهارم حلقه بنزنی برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۵۰، ۱۵۰ و 250°C مقایسه شده است.

جدول ۲، داده‌های نرمال شده برای هر سه نمونه پلی‌استیرن قابل مشاهده است که داده‌های تجربی با انتگرال‌گیری به‌کمک نرم‌افزار دستگاه و داده‌های محاسباتی به‌کمک معادلات احتمالی برنولی و مارکوف مرتبه اول به دست آمده است. داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد، هر چه دمای پلیمر شدن افزایش یابد، میزان احتمال توالی

جدول ۲- توالی‌های پنج‌تایی کربن نوع چهارم حلقه بنزنی برای سه نمونه پلی‌استیرن سنتز شده به روش پلیمر شدن گرمایی در دماهای ۵۰، 150°C و 250°C [۱۱].

PS-50 ($P_m = 0.378$)			PS-150 ($P_m = 0.398$)			PS-250 ($P_m = 0.402$)			ریز ساختار پنج‌تایی
مشاهده شده	محاسبه شده الف	محاسبه شده ب	مشاهده شده	محاسبه شده الف	محاسبه شده ب	مشاهده شده	محاسبه شده الف	محاسبه شده ب	
۰/۱۲۳۱	۰/۱۴۹۷	۰/۱۳۴۵	۰/۱۱۴۰	۰/۱۳۱۳	۰/۱۲۱۱	۰/۱۰۸۳	۰/۱۲۷۹	۰/۱۱۸۲	rrrr
۰/۱۲۷۲	۰/۱۸۱۹	۰/۱۷۸۷	۰/۱۲۵۱	۰/۱۷۳۷	۰/۱۷۱۳	۰/۱۲۸۱	۰/۱۷۱۹	۰/۱۶۹۵	mrrr
۰/۱۲۲۴	۰/۰۵۵۳	۰/۰۵۹۴	۰/۱۱۳۹	۰/۰۵۷۴	۰/۰۶۰۶	۰/۱۱۲۰	۰/۰۵۷۸	۰/۰۶۰۸	mrrm
۰/۲۶۹۸	۰/۱۸۱۹	۰/۱۹۵۵	۰/۲۶۵۴	۰/۱۷۳۷	۰/۱۸۳۴	۰/۲۶۴۳	۰/۱۷۱۹	۰/۱۸۰۹	rmrr
۰/۰۸۸۷	۰/۱۱۰۶	۰/۱۳۰۲	۰/۱۷۷۰	۰/۱۱۴۸	۰/۱۲۹۶	۰/۱۷۶۳	۰/۱۱۵۶	۰/۱۲۹۷	rmrm
۰/۰۹۰۳	۰/۱۱۰۶	۰/۱۰۲۵	۰/۱۱۴۸	۰/۱۱۴۸	۰/۱۰۸۹	۰/۱۱۵۶	۰/۱۱۵۶	۰/۱۱۰۱	mmrr
۰/۰۴۷۷	۰/۰۶۷۲	۰/۰۶۸۳	۰/۰۵۶۶	۰/۰۷۵۹	۰/۰۷۷۰	۰/۰۵۹۱	۰/۰۷۷۷	۰/۰۷۸۹	mmrm
۰/۰۳۵۵	۰/۰۵۵۳	۰/۰۵۶۲	۰/۰۴۱۸	۰/۰۵۷۴	۰/۰۵۸۲	۰/۰۴۴۰	۰/۰۵۷۸	۰/۰۵۸۷	rmmr
۰/۰۹۵۳	۰/۰۶۷۲	۰/۰۵۹۱	۰/۰۱۰۶۲	۰/۰۷۵۹	۰/۰۶۹۲	۰/۱۰۷۹	۰/۰۷۷۷	۰/۰۷۱۴	mmmr
	۰/۰۲۰۳	۰/۰۱۵۵	۰/۰۲۵۱	۰/۰۲۵۱	۰/۰۲۰۵	۰/۰۲۶۱	۰/۰۲۶۱	۰/۰۲۱۷	mmmm

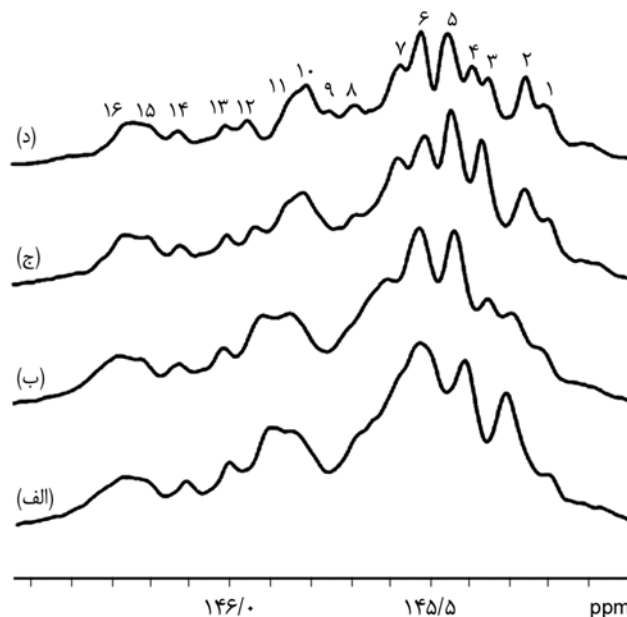
الف- معادله آماری برنولی، ب- معادله آماری مارکوف مرتبه اول و ج- هم‌پوشانی دو پیک.

ماهیت پلیمر شدن رادیکالی استیرن بیشتر به سمت هم‌نظم بودن می‌رود.

در برخی گزارش‌ها، ناحیه طیف کربن حلقه بنزنی به شکل توالی‌های سه‌تایی تقسیم شده که محاسبات آن بسیار ساده‌تر از حالت گسترده پنج‌تایی است. مطابق تقسیم‌بندی ارائه شده تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و داده‌های محاسباتی برنولی وجود دارد [۱۰]. در حالی که در سایر گزارش‌ها [۶] برای حالت توالی‌های پنج‌تایی تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و داده‌های محاسباتی برنولی و مارکوف مرتبه اول به چشم نمی‌خورد.

اهمیت این محاسبات از آنجا ناشی می‌شود که در برخی فرایندهای سنتز رادیکالی آزاد پلی‌استیرن و پلی‌استیرن مقاوم، پلیمر شدن به‌وسیله سازوکار شروع گرمایی در چند مرحله انجام می‌پذیرد. طی این فرایند، پلیمر شدن از دماهای کم شروع و با افزایش درصد تبدیل، دمای پلیمر شدن نیز افزایش می‌یابد. اختلاف دمای پلیمر شدن گرمایی از ابتدا تا انتهای واکنش حدوداً به ۱۵۰ تا ۲۰۰°C می‌رسد. بنابراین لازم است، زنجیرهای سنتز شده در دمای زیاد و کم از نقطه‌نظر آرایش فضایی با هم مقایسه شوند.

در پلی‌استیرن آثار نظم فضایی به‌واسطه تغییر دمای پلیمر شدن کم است. ولی در برخی از پلیمرها، مانند پلی‌متیل متاکریلات، اثر دما بسیار چشم‌گیر است [۱۴]. با کاهش دمای پلیمر شدن در سامانه رادیکالی، تفاوت انرژی رشد در حالات تک‌نظم و هم‌نظم

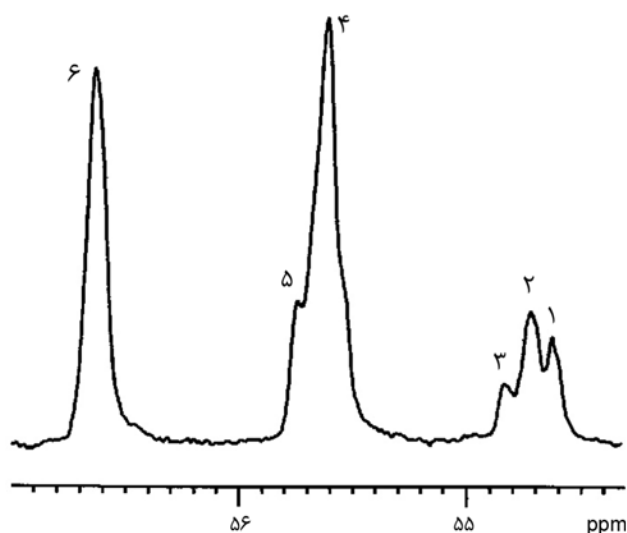


شکل ۶- طیف گسترده ^{13}C NMR ناحیه کربن نوع چهارم حلقه بنزنی پلی‌استیرن سنتز شده به روش گرمایی در دمای ۵۰°C و محلول در کلروفرم دوتریم‌دار در دماهای طیف‌گیری: (الف) ۲۰، (ب) ۳۵، (ج) ۵۰ و (د) ۶۵°C [۱۱].

مزو بیشتر شده و به حالت بی‌نظم ایده‌آل ($P_m = 0/5$) نزدیک‌تر می‌شود. نتیجه دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد این است که در تمام شرایط دمایی، حالت توالی‌های راسمیک بیشتر از مزوست و

جدول ۳- توالی‌های هفت‌تایی از کربن نوع چهارم حلقه بنزنی پلی‌استیرن طیف‌گیری شده در دمای ۶۵°C [۱۱].

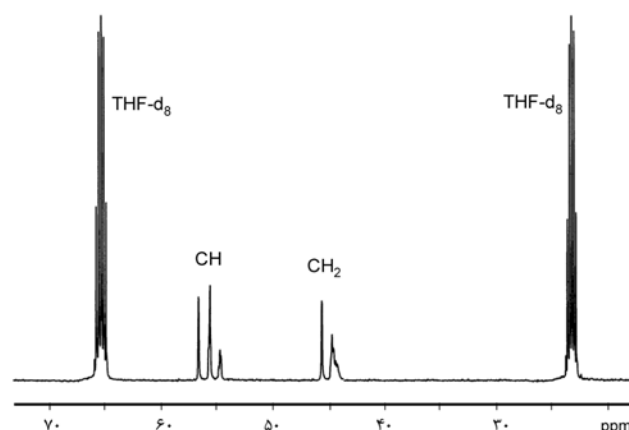
شماره پیک	ریزساختار	شدت پیک		شماره پیک	ریزساختار	شدت پیک	
		محاسبه شده	مشاهده شده			محاسبه شده	مشاهده شده
۱	rrrrr	۰/۰۳۷۶	۰/۰۵۷۸	۹	rrmr	۰/۰۳۰۳	۰/۰۴۲۸
۲	rrrrrm+rrrrrm	۰/۰۸۱۹	۰/۰۹۱۸	۱۰	rrrrmr+rrrrmm+rrrrmm	۰/۰۶۱۸	۰/۰۶۷۸
۳	rrrrrr+rrrrrm	۰/۰۶۲۱	۰/۱۱۳۲	۱۱	rrrrrr	۰/۰۴۷۴	۰/۰۴۲۸
۴	rrrrrr+rrrrrr	۰/۰۴۵۰	۰/۰۶۸۸	۱۲	rrrrrr+rrrrrr+rrrrrr	۰/۰۴۳۶	۰/۰۶۷۸
۵	rrrrr	۰/۱۲۹۲	۰/۰۵۵۳	۱۳	rrrrr	۰/۰۴۰۹	۰/۰۶۷۲
۶	rrrrr	۰/۱۱۲۸	۰/۰۷۰۴	۱۴	rrrrr	۰/۰۳۶۰	۰/۰۵۵۳
۷	rrrrrr+rrrrrr	۰/۱۲۹۸	۰/۰۸۵۵	۱۵	rrrrrr	۰/۰۳۲۸	۰/۰۲۶۰
۸	rrrrrr	۰/۰۵۳۴	۰/۰۲۶۰	۱۶	rrrrrr+rrrrrr+rrrrrr	۰/۰۵۵۴	۰/۰۶۱۵



شکل ۸- طیف گسترده ^{13}C NMR کربن متین پلی وینیل کلرید [۱۸].

آماري توالی‌های پنج‌تایی دارای ۱۰ شاخه و توالی‌های هفت‌تایی دارای ۳۶ شاخه است. بنابراین، در دمای 65°C و با مشاهده ۱۶ شاخه در ناحیه کربن نوع چهارم حلقه بنزنی می‌توان نتیجه گرفت، برخی از شاخه‌های پنج‌تایی شکافته شده و به توالی‌های هفت‌تایی تبدیل شده‌اند و برخی از شاخه‌های پنج‌تایی شکافته نمی‌شوند. این پیک‌ها و پیشنهاد ریزساختار توالی‌های هفت‌تایی آن را می‌توان همراه با محاسبات آماری برنولی در جدول ۳ مشاهده کرد.

بر پایه نتایج به دست آمده برای P_m و محاسبات توزیع توالی‌های هفت‌تایی می‌توان اذعان داشت، تطابق قابل قبولی بین نتایج تجربی و محاسباتی دیده می‌شود. البته لازم به ذکر است، افزایش شکافت‌ها یا پیک‌ها می‌تواند به علت دقت در اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی



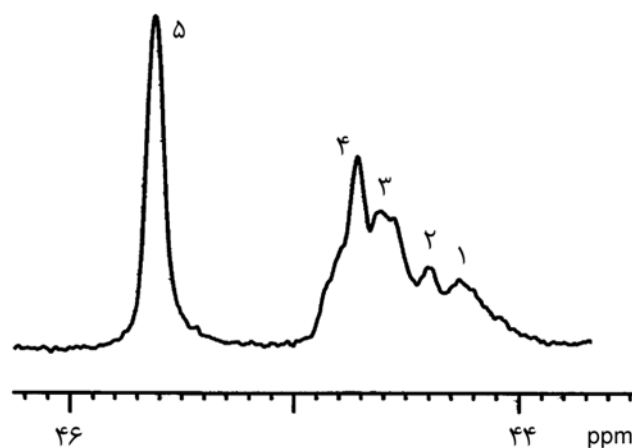
شکل ۷- طیف ^{13}C NMR پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دو‌تریم‌دار در دمای 20°C [۱۸].

بیشتر می‌شود. وقتی دمای پلیمر شدن افزایش یابد، این تفاوت کمتر می‌شود [۱۴]. عموماً در پلیمر شدن رادیکالی و در دمای زیاد، زنجیرهای پلیمر بیشتر به حالت بی‌نظم سنتز می‌شوند و در دمای کمتر میل به هم‌نظم شدن زنجیر بیشتر می‌شود. در پلیمر شدن کوئوردیناسیونی یا یونی استیرن، اثر دما روی نظم فضایی، اثر بیشتری نسبت به پلیمر شدن رادیکالی دارد [۷].

در حالی که دمای طیف‌گیری به وسیله دستگاه NMR افزایش یابد، مشاهده می‌شود که وضوح بهبود یافته و تعداد پیک‌های جذب افزایش می‌یابد. شکل ۶، طیف‌های ^{13}C NMR ناحیه کربن نوع چهارم حلقه بنزنی از پلی‌استیرن در دماهای طیف‌گیری 20°C ، 35°C و 65°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، تعداد پیک‌ها با افزایش دمای تجزیه از ۱۰ پیک به ۱۶ پیک افزایش می‌یابد. همان‌طور که اشاره شد، از لحاظ

جدول ۴- نتایج توزیع توالی‌های پنج‌تایی کربن متین پلی وینیل کلرید [۱۸].

شماره پیک	گمارش	جابه‌جایی شیمیایی (ppm)	اندازه‌گیری شده	محاسباتی	
				برنولی	مارکوف مرتبه اول
۱	rmmr	۵۴/۶۲۵	۰/۰۷۹۶	۰/۰۶۱۱	۰/۰۶۰۱
۲	mmmr	۵۴/۷۱۳	۰/۰۸۷۹	۰/۰۹۹۸	۰/۱۰۱۷
۳	mmmm	۵۴/۸۳۷	۰/۰۳۷۳	۰/۰۳۹۹	۰/۰۴۳۰
۴	mmrm + mmrr + rmrr	۵۵/۶۰۹	۰/۴۲۲۲	۰/۳۷۲۲	۰/۳۶۹۴
۵	rmrm	۵۵/۷۴۶	۰/۰۶۱۹	۰/۱۲۲۲	۰/۱۱۴۸
۶	rr	۵۶/۶۲۶	۰/۳۱۱۱	۰/۳۰۵۸	۰/۳۱۱۰



شکل ۹- طیف گسترده ^{13}C NMR کربن متیلن پلی‌وینیل کلرید [۱۸].

باعث افزایش مقدار خطا در محاسبات شود.

بررسی نظمی فضایی در پلی‌وینیل کلرید

بهره‌گیری از طیف‌های ^{13}C NMR باعث می‌شود تا بتوان توزیع توالی‌های چندتایی را در پلی‌وینیل کلرید به راحتی مطالعه کرد. شکل ۷، طیف ^{13}C NMR پلی‌وینیل 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 چهارتایی و پنج‌تایی دارند که می‌توان نظم فضایی آنها را مطالعه کرد. گمارش توالی‌های کربن متین و متیلن برگرفته از پژوهش‌های مختلف و انجام شده به وسیله دستگاه‌هایی با قدرت مغناطیسی متفاوت، شکافت مشابهی در هر دو کربن مشاهده شده است [۱۷-۱۵]. اگرچه در پژوهش‌های مختلف

یادشده قدرت دستگاه مغناطیسی، نوع حلال دوتریم‌دار و دمای تجزیه متفاوت بوده و باعث شکافتگی یا هم‌پوشانی برخی پیک‌ها شده است، ولی تقسیم‌بندی کلی پیک‌ها کاملاً مشابه یکدیگراند و می‌توان از آنها در گمارش پیک‌ها استفاده کرد.

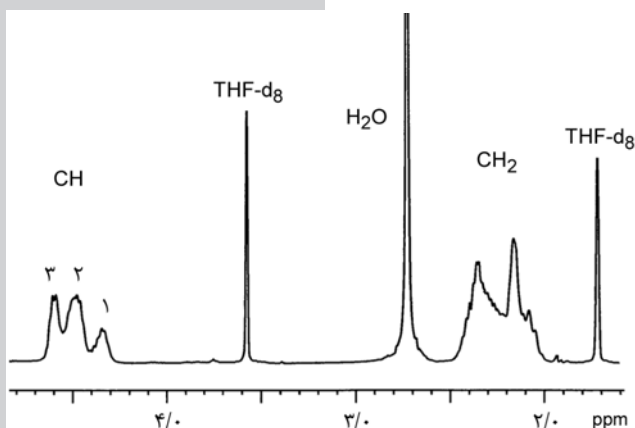
کربن متین از زنجیر اصلی پلی‌وینیل کلرید، کربنی غیرمتمارن است که به علت توزیع و آرایش متفاوت گروه آویزان به آن، می‌تواند آرایش متفاوت فضایی داشته باشد. شکل ۸، طیف گسترده ^{13}C NMR شکافت کربن متین است که در محدوده ۵۴/۳ تا ۵۶/۹ ppm دارای شش شاخه مجزا بوده و از لحاظ آماری دارای توزیع توالی‌های پنج‌تایی است. شکافت‌های سمت راست پیک بیشتر شامل توالی‌های مزو و شکافت‌های سمت چپ پیک بیشتر شامل توالی‌های راسمیک است. به بیان دیگر، شاخه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ قسمت‌های تک‌نظم، شاخه‌های ۴ و ۵ قسمت‌های بی‌نظم و شاخه ۶ قسمت هم‌نظم زنجیر پلی‌وینیل کلرید را نشان می‌دهد. جدول ۴ نیز ارتباط بین توالی‌های مشاهده شده، جابه‌جایی شیمیایی، اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی به همراه محاسبات آماری دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول را برای کربن متین نشان می‌دهد.

با توجه به داده‌های تجربی و استفاده از معادلات موجود [۳] می‌توان مقدار P_m را برای پلی‌وینیل کلرید محاسبه کرد. مطابق محاسبات انجام شده، مقدار احتمال وجود توالی مزو برابر ۰/۴۴۷ است که نشان می‌دهد، سهم توالی‌های راسمیک نسبت به مزو کمی بیشتر است و پلیمر حاصل تقریباً جزء دسته پلیمرهای بی‌نظم ایده‌آل به شمار می‌رود.

همان‌گونه که اشاره شد، اصولاً در پلیمرهای وینیلی که به‌طور رادیکالی آزاد سنتز شده‌اند، مقدار توالی راسمیک کمی بیشتر از توالی مزوست. علت این است که ممانعت فضایی گروه‌های آویزان باعث می‌شوند تا این گروه‌ها از لحاظ فضایی از هم دورتر شوند و

جدول ۵- نتایج توزیع توالی‌های چهارتایی کربن متیلن پلی‌وینیل کلرید [۱۸].

شماره پیک	گمارش	جابه‌جایی شیمیایی (ppm)	اندازه‌گیری شده	محاسباتی	
				برنولی	مارکوف مرتبه اول
۱	mmm	۴۴/۲۶۱	۰/۱۴۱۴	۰/۰۸۹۳	۰/۰۹۴۹
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



شکل ۱۰- طیف $^1\text{H NMR}$ پلی‌وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار و دمای 20°C [۱۸].

مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول تقریباً به یک میزان پیروی می‌کند. این در حالی است که در برخی گزارش‌ها اشاره شده، پلیمر شدن وینیل کلرید با مدل برنولی مطابقت بهتری نشان داده است [۱۵]. برخلاف پلی‌پروپیلن و پلی‌استیرن، با انجام طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ نیز می‌توان محاسبات لازم را برای مطالعه نظم فضایی پلی‌وینیل کلرید انجام داد. البته در مقایسه با طیف‌سنجی کربن-۱۳، این روش از سرعت طیف‌گیری زیاد و دقت نسبتاً کمی به‌خاطر هم‌پوشانی بیشتر پیک‌ها دارد.

در طیف $^1\text{H NMR}$ پلی‌وینیل کلرید، پروتون‌های متیلن از زنجیر اصلی نسبت به پروتون متین در میدان مغناطیسی بالاتر ظاهر شده است. به علت توزیع و آرایش متفاوت گروه آویزان اطراف آن، می‌تواند آرایش متفاوت فضایی داشته باشد.

شکل ۱۰، طیف $^1\text{H NMR}$ پلی‌وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار است که طیف‌گیری در دمای 20°C انجام شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، پروتون‌های متیلن و متین به ترتیب در محدوده‌های $2/5 - 2/0$ ppm و $4/7 - 4/2$ ppm و پیک آب موجود در $2/7$ ppm قابل مشاهده‌اند. همان‌طور که اشاره جدول ۷- نتایج توزیع توالی‌های سه‌تایی پروتون متین پلی‌وینیل کلرید [۱۸].

شماره پیک	گمارش	جابه‌جایی شیمیایی (ppm)	اندازه‌گیری 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

جدول ۶- مقادیر انحراف معیار مدل‌ها و داده‌های تجربی برای کربن‌های متین و متیلن پلی‌وینیل کلرید [۱۸].

نوع کربن	انحراف معیار	
	برنولی	مارکوف مرتبه اول
متین	$1/1 \times 10^{-3}$	$1/0 \times 10^{-3}$
متیلن	$1/1 \times 10^{-3}$	$9/5 \times 10^{-4}$

حالت راسمیک را به خود بگیرند. با افزایش گرمای پلیمر شدن و استفاده از مواد با قطبیت متفاوت می‌توان تغییر در نظم فضایی را اعمال کرد. افزون بر احتمال وجود توالی‌های مزو و راسمیک، آرایش مونومرها درون زنجیر پلیمری می‌تواند مطابق یکی از دو مدل شناخته شده برنولی یا مارکوف باشد. برای اینکه مشخص شود داده‌های تجربی با کدام یک از مدل‌ها انطباق دارد، می‌توان انحراف معیار داده‌های تجربی و هر یک از مدل‌ها را محاسبه و میزان انطباق را سنجید.

کربن متیلن از زنجیر اصلی پلی‌وینیل کلرید نسبت به کربن متین در میدان مغناطیسی بالاتر ظاهر شده است. این کربن به علت توزیع و آرایش متفاوت گروه آویزان اطراف آن، می‌تواند آرایش متفاوت فضایی داشته باشد. شکل ۹ طیف گسترده $^{13}\text{C NMR}$ کربن متیلن است که در محدوده $43/7$ ppm تا $45/9$ ppm پنج شاخه دارد و از لحاظ آماری دارای توزیع توالی‌های چهارتایی است. شکافت‌های میدان مغناطیسی بالا شامل توالی‌های مزو و شکافت‌های میدان مغناطیسی پایین بیشتر شامل توالی‌های راسمیک است. جدول ۵ نیز ارتباط بین توالی‌های مشاهده شده، جابه‌جایی شیمیایی، اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی را به همراه محاسبات آماری دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول برای کربن متیلن نشان می‌دهد. همان‌طور که اشاره شد، برای تطبیق داده‌های تجربی با هر یک از مدل‌های برنولی و مارکوف مرتبه اول می‌توان از انحراف معیار استفاده کرد. مقدار انحراف معیار برای کربن‌های نوع متیلن و متین را می‌توان در جدول ۶ مشاهده کرد.

بر پایه نتایج جدول ۶، هر دو مدل برنولی و مارکوف مرتبه اول تقریباً به یک میزان انحراف معیار دارند. بنابراین، نمی‌توان اظهار نظر قاطعی درباره آرایش مونومرها درون زنجیر داشت. با توجه به نتایج به‌دست آمده و وضوح و تفکیک بهتر توالی‌ها، به نتایج کربن متین برای محاسبات بیشتر می‌توان اعتماد کرد. با این فرض می‌توان ادعان داشت، آرایش زنجیرهای پلی‌وینیل کلرید از هر دو

شد، پروتون گروه متین را می‌توان به‌طور مشخص به سه ناحیه مجزا تقسیم کرد که از لحاظ آماری دارای توزیع توالی‌های سه‌تایی است. شکافت‌های میدان مغناطیسی بالای پیک بیشتر شامل توالی‌های مزو و شکافت‌های میدان مغناطیسی پایین پیک بیشتر شامل توالی‌های راسمیک است. جدول ۷ نیز ارتباط بین توالی‌های مشاهده شده، جابه‌جایی شیمیایی، اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی به همراه محاسبات آماری مدل برنولی را برای پروتون متین نشان می‌دهد.

از جدول ۷ می‌توان نتیجه گرفت، به‌وسیله طیف $^1\text{H-NMR}$ نیز همانند طیف کربن می‌توان توالی‌های تک‌نظم، بی‌نظم و هم‌نظم و مقدار احتمال وجود توالی مزو را محاسبه کرد. با این تفاوت که میزان شکافت در طیف پروتون کمتر از طیف کربن است. بنابراین با استفاده از معادلات، می‌توان به‌طور جداگانه میزان احتمال وجود توالی مزو را درون زنجیر محاسبه کرد که مقدار آن $0/437$ به‌دست می‌آید. این امکان وجود دارد که از پروتون متیلن نیز بتوان میزان احتمال وجود توالی مزو را اندازه‌گیری کرد. البته هم‌پوشانی پیک‌های پروتون به‌وجود آمده در ناحیه متیلن بسیار بیشتر از پیک‌های پروتون متین است، بنابراین، دقت در محاسبات پروتون متین بیشتر خواهد بود.

نتیجه‌گیری

پلیمرهای با ساختار وینیلی بی‌شماری وجود دارند که می‌توان به‌وسیله طیف‌سنجی NMR آرایش فضایی آنها را بررسی و مطالعه کرد. با توجه به مثال‌های یاد شده و موارد متعددی که در مراجع به آنها اشاره شده است، می‌توان بررسی جامعی در باره وضعیت نظم فضایی پلیمرهای وینیلی داشت.

به‌طور کلی، به‌علت تعدد اتم‌های کربن در ساختار پلیمرهای وینیلی، طیف‌سنجی $^{13}\text{C-NMR}$ مناسب‌ترین روش برای مطالعه نظم فضایی است. در این روش به‌خاطر محدوده وسیع جابه‌جایی شیمیایی، هر کربن پیک خاصی دارد و عموماً روی یکدیگر

هم‌پوشانی ندارند. در ضمن، هر کربن می‌تواند بسته به محیط شیمیایی و قدرت مغناطیسی دستگاه NMR ، شکافت توالی‌های چندگانه داشته باشد. در برخی موارد، طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ برای تجزیه کمی و کیفی نظم فضایی نیز استفاده می‌شود. ولی، هم‌پوشانی پیک‌ها به‌خاطر دامنه کم جابه‌جایی شیمیایی در طیف‌سنجی پروتون باعث محدودیت در این روش می‌شود.

در طیف‌سنجی $^{13}\text{C-NMR}$ ، جابه‌جایی شیمیایی کربن‌های زنجیر اصلی در پلیمرهای وینیلی، شامل کربن‌های متیلن و متین یا در برخی موارد کربن نوع چهارم مانند پلی‌متیل متاکریلات، ترتیب خاصی از لحاظ موقعیت میدان مغناطیسی بالا و پایین ندارد و جابه‌جایی شیمیایی آن کاملاً وابسته به گروه فرعی دارد. در پلیمرهایی که گروه فرعی آن دارای ترکیبات حلقوی مانند استیرن است، کربن متیلن نسبت به کربن دیگر در زنجیر اصلی در میدان مغناطیسی پایین‌تر ظاهر می‌شود. ولی در اکثر موارد که گروه فرعی دارای اتم‌های الکترون‌گاتر از کربن مانند کلر، اکسیژن، نیتروژن، فلئور و غیره باشد، کربن متیلن نسبت به کربن دیگر در زنجیر اصلی، در میدان مغناطیسی بالاتر ظاهر می‌شود. تعداد پیک‌های شکافته شده در کربن متیلن نیز عموماً بیشتر از کربن‌های دیگر مانند کربن متین در زنجیر اصلی است. از طرفی، توالی‌های غنی از راسمیک بیشتر در میدان مغناطیسی پایین و توالی‌های غنی از مزو بیشتر در میدان مغناطیسی بالا ظاهر می‌شوند. در ضمن محدوده جابه‌جایی شیمیایی کربن متیلن غالباً گسترده‌تر از سایر کربن‌های زنجیر اصلی است.

در اکثر پژوهش‌های انجام شده برای محاسبه کمی نظم فضایی، از کربن گروه فرعی به‌عنوان مرجع اصلی در اندازه‌گیری کمی نظم فضایی استفاده شده است. میزان شکافتگی و بررسی توالی‌های چندتایی در کربن گروه فرعی مستقل از نوع کربن است، به‌طوری که به‌وسیله دستگاه با قدرت مغناطیسی یکسان، کربن متیل در پلی‌پروپیلن و کربن نوع چهارم در پلی‌استیرن دارای شکافتگی به‌شکل توالی‌های پنج تایی ظاهر می‌شود.

مراجع

1. Hatada K. and Kitayama T., *NMR Spectroscopy of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004.
2. Pavia D.L., Lampman G.L., Kriz G.S., and VyVyan J.R., *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed., Cengage Learning, 2009.
3. Bovey F. and Mirau P.A., *NMR of Polymers*, Academic, 1996.
4. Randall J.C., *Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method*, Academic, 1977.
5. Cheng H.N. and Lee G.H., *NMR Studies of Polystyrene Tac-*

- ticity, *Inter. J. Polym. Anal. Charac.*, **2**, 439-455, 1996.
6. Inoue Y., Nishioka A., and Chujo R., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polystyrene and Poly- α -methylstyrene, *Die Makromol. Chem.*, **156**, 207-223, 1972.
7. Kawamura T., Uryu T., and Matsuzaki K., Analysis of Isotactic Polystyrenes Obtained with Butyllithium and Alfin Catalysts by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Makromol. Chem.*, **180**, 2001-2008, 1979.
8. Sato H., Tanaka Y., and Hatada K., C-13 NMR Analysis of Polystyrene from Low-Molecular-Weight Model Compounds, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **21**, 1667-1674, 1983.
9. Suparno S., Lacoste J., Raynal S., Regnier J.F., Schué F., Semper R., and Sledz J., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polystyrene, *Polym. J.*, **12**, 861-865, 1980.
10. 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.
11. Ziaee F., Nekoomanesh M., Salehi-Mobarakeh H., and Arabi H., Effect of Temperature on Tacticity for Bulk Thermal Polymerization of Styrene, *e-Polymers*, **041**, 2008.
12. Randall J.C., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Quantitative Measurements of Average Sequence Lengths of Like Stereochemical Additions in Polypropylene and Polystyrene, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **14**, 2083-2094, 1976.
13. Ziaee F. and Salehi-Mobarakeh H., Effect of Temperature on Polystyrene Tacticity Through Para Aromatic Carbon Splitting in ^{13}C NMR Spectroscopy, *Iran. Polym. J.*, **20**, 213-221, 2011.
14. Odian G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2004.
15. Liu N.I., Tong S.N., and Koenig J.L., Stereoregularity of PVC Studied by ^{13}C NMR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2205-2210, 1980.
16. Endo K. and Saitoh M., Polymerization of Vinyl Chloride with Half-Titanocene/Methylaluminoxane Catalysts, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **41**, 248-256, 2003.
17. 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.
18. Ziaee F. and Jalilian S.M., Microstructural Study on Polyvinyl Chloride by One and Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Methods, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 311-321, 2010.