

کاربرد رزونانس مغناطیسی

هسته در پلیمرها

دکتر فرشید ضیایی

عضو هیئت علمی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

سرشناسه : ضیایی، فرشید، ۱۳۴۸ -
عنوان و نام پدیدآور : کاربرد رزونانس مغناطیسی هسته در پلیمرها/ تألیف فرشید ضیایی.
مشخصات نشر : تهران: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲.
مشخصات ظاهری : ۳۶۸ص: مصور، جدول، نمودار.
شابک : ۹۷۸-۶۰۰-۹۰۵۷۰-۸-۵
وضعیت فهرست نویسی : فیبا
یادداشت : کتابنامه.
موضوع : طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای
شناسه افزوده : پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
رده بندی کنگره : ۱۳۹۲ ض ۹۸۸ / QD۹۶
رده بندی دیویی : ۵۴۳/۰۸۷۷
شماره کتابشناسی ملی : ۲۱۱۸۴۲۶

نام کتاب: کاربرد رزونانس مغناطیسی هسته در پلیمرها

مؤلف: دکتر فرشید ضیایی

ویراستار: مهندس هاجر جمشیدی

ناشر: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

طراحی و صفحه‌آرایی: ایده پردازان فن و هنر

تاریخ انتشار: ۱۳۹۲

تیراژ: ۱۰۰۰ جلد

قطع: وزیری

قیمت: ۱۰۰,۰۰۰ ریال

چاپ اول

ISBN: 978-600-90570-8-5

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۹۰۵۷۰-۸-۵

نشانی ناشر: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

info@ippi.ac.ir

www.ippi.ac.ir

صحت مطالب بر عهده نویسنده است.

پیش‌گفتار نویسنده

رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) یک روش طیف‌سنجی است که در کنار سایر فنون طیف‌سنجی برای شیمیدان‌ها و پلیمردانان اهمیت زیادی دارد. به کمک روش‌های متنوع NMR می‌توان بسیاری از هسته‌های موجود در ساختار پلیمرها و مواد آلی را مطالعه کرد. اما در این میان، هیدروژن و کربن جزء عناصری هستند که به‌طور معمول در ساختار اکثر مواد، به‌ویژه مواد آلی و پلیمری وجود دارند و می‌تواند بررسی شوند.

امروزه با توسعه روش‌های NMR، امکان شناسایی ساختارهای پلیمری پیچیده از نظر کمی و کیفی میسر شده است. به نحوی که در مطالعه موضوعاتی همچون، تعیین نظم فضایی، اندازه‌گیری ترکیب درصد مونومر در کوپلیمرها، اندازه‌گیری مقدار پیوندخوردن، تعیین وزن مولکولی، بررسی سازوکار واکنش‌ها و مطالعه سینتیکی استفاده می‌شود. اصولاً در بحث شناسایی پلیمرها با توجه به ماهیت مواد پلیمری بیشتر از دو روش ^1H NMR و ^{13}C NMR استفاده می‌شود و کتاب‌ها و مقالات بسیاری در این زمینه منتشر شده است.

در این کتاب سعی بر آن بوده است، جنبه‌ای کاربردی روش‌های طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته در شناسایی مواد پلیمری الحلال‌پذیر (Liquid NMR)، بحث شود. ابتدا و به‌طور اختصار، مفاهیم اولیه رزونانس مغناطیسی هسته، نحوه آماده‌سازی نمونه و پارامترهای اساسی تنظیم‌شونده در رسیدن به طیف مطلوب بحث می‌شود. در ادامه، موارد کاربردی طیف‌سنجی NMR در مطالعه کمی و کیفی ساختار پلیمر، تعیین وزن مولکولی، بررسی نظم فضایی، مطالعات سازوکار واکنش روی ساختار پلیمر و بررسی سینتیکی واکنش‌های پلیمرشدن ارزیابی می‌شود.

اکنون که در سایه الطاف پروردگار نگارش این کتاب به پایان رسیده است، امید است مطالب آن بتواند در آشنایی طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته و کاربرد آن در پلیمرها برای دانش‌پژوهان مفید باشد.

فرشید ضیایی

عضو هیئت علمی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

فهرست

صفحه

فصل اول: اصول اولیه طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

۱۵	۱-۱- مقدمه
۱۵	۲-۱- مفاهیم اولیه NMR
۲۰	۳-۱- فرایند آسایش
۲۱	۴-۱- جابه‌جایی شیمیایی
۲۳	۱-۴-۱- جابه‌جایی شیمیایی پروتون
۲۴	۲-۴-۱- جابه‌جایی شیمیایی کربن
۲۵	۳-۴-۱- جابه‌جایی شیمیایی فلزات
۲۵	۴-۴-۱- جابه‌جایی شیمیایی سیلیکون
۲۷	۵-۴-۱- جابه‌جایی شیمیایی فسفر
۲۸	۶-۴-۱- جابه‌جایی شیمیایی نیتروژن
۲۸	۵-۱- جفت‌شدن و واجفت‌شدن
۲۹	۶-۱- طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته
۳۲	۱-۶-۱- مغناطیس
۳۵	۲-۶-۱- مارپیچ‌های تنظیم‌کننده میدان
۳۵	۳-۶-۱- محفظه بسامد رادیویی
۳۶	۴-۶-۱- کاوند
۳۸	۵-۶-۱- رایانه
۳۸	۷-۱- پارامتر انطباق در طیف‌سنج NMR
۳۹	۱-۷-۱- تنظیم یکنواختی
۳۹	۲-۷-۱- تنظیم بهره دریافت‌کننده
۴۰	۳-۷-۱- انطباق کاوند
۴۱	۴-۷-۱- تنظیم پهنای پالس

فصل دوم: آماده‌سازی نمونه

- ۴۵-۱-۲- شرایط لازم برای تهیه محلول پلیمری ۴۵
- ۴۵-۱-۱- مقدار نمونه ۴۵
- ۴۶-۲-۱-۲- حجم محلول ۴۶
- ۴۷-۳-۱-۲- انتخاب حلال دوتریم‌دار ۴۷
- ۵۱-۴-۱-۲- پایداری محلول پلیمری ۵۱
- ۵۱-۵-۱-۲- وزن مولکولی پلیمر ۵۱
- ۵۲-۶-۱-۲- صاف کردن محلول پلیمر ۵۲
- ۵۳-۷-۱-۲- اکسیژن زدایی ۵۳
- ۵۴-۸-۱-۲- استفاده از معرف‌های جابه‌جایی ۵۴
- ۵۵-۲-۲- لوله NMR ۵۵
- ۵۵-۱-۲-۲- انتخاب نوع لوله NMR ۵۵
- ۵۷-۲-۲-۲- شست و شوی لوله NMR ۵۷
- ۵۸-۳-۲-۲- خشک کردن لوله NMR ۵۸

فصل سوم: طراحی پارامترها و روش‌های متنوع

- ۶۳-۱-۳- پارامترهای تنظیم‌شونده ۶۳
- ۷۰-۲-۳- انتخاب برنامه پالس در طیف‌گیری $^{13}\text{CNMR}$ ۷۰
- ۷۲-۱-۲-۳- واجفت شدن رزونانس خارج ۷۲
- ۷۴-۲-۲-۳- روش تقویت بدون واپیچیدگی با انتقال قطبش (DEPT) ۷۴
- ۷۶-۳-۲-۳- روش واجفت شدن دروازه‌ای ۷۶
- ۷۶-۴-۲-۳- روش واجفت شدن دروازه‌ای معکوس ۷۶
- ۷۸-۳-۳- مقدمه‌ای بر کاربرد NMR دوبعدی در پلیمرها ۷۸
- ۷۹-۱-۳-۳- طیف COSY پلی‌کاپرولاکتون ۷۹
- ۸۱-۲-۳-۳- طیف TOCSY پلی‌کاپرولاکتون ۸۱
- ۸۲-۳-۳-۳- طیف HMQC پلی‌کاپرولاکتون ۸۲

فصل چهارم: مطالعه کمی و کیفی ساختار پلیمرها

- ۱-۴- تعیین ترکیب درصد کوپلیمر استیرن - متیل متاکریلات ۸۷
- ۲-۴- تعیین ترکیب درصد کوپلیمر استیرن - آکریلونیتریل ۹۰
- ۳-۴- تعیین ترکیب درصد ترپلیمر آکریلونیتریل - بوتادی ان - استیرن (ABS) ۹۱
- ۴-۴- تعیین درجه استیل زدایی در کیتوسان ۹۲
- ۵-۴- تعیین مقدار شاخه‌ای شدن در پلی اتیلن ۹۴
- ۶-۴- شناسایی ساختار پلی بوتادی ان ۹۸
- ۴-۶-۱- تعیین کمی ایزومرها به وسیله $^1\text{H NMR}$ ۹۹
- ۴-۶-۲- تعیین کمی ایزومرها به وسیله $^{13}\text{C NMR}$ ۱۰۱
- ۴-۶-۳- تعیین مقدار شیرشدگی ۱۰۳
- ۴-۶-۴- بررسی آرایش توالی ایزومرها در پلی بوتادی ان ۱۰۵
- ۷-۴- مطالعه نقص های ساختاری در پلی استیرن ۱۰۹
- ۸-۴- بررسی ساختار انتهای زنجر در پلیمر شدن رادیکالی متیل متاکریلات ۱۱۵
- ۹-۴- بررسی توزیع توالی ها در کوپلیمر وینیلیدن کلرید - ایزوبوتیلن به وسیله $^1\text{H NMR}$ ۱۱۷
- ۱۰-۴- بررسی توزیع توالی ها در کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات به وسیله $^{13}\text{C NMR}$ ۱۲۲

فصل پنجم: تعیین وزن مولکولی به وسیله NMR

- ۱-۵- پلی اتیلن گلیکول - مونو متیل اتر ۱۳۱
- ۲-۵- پلی اتیلن گلیکول ۱۳۵
- ۳-۵- پلی پروپیلن گلیکول ۱۳۶
- ۴-۵- پلی هگزا متیلن کر بنات دی آل ۱۳۹
- ۵-۵- گلیسرول پروپوکسیلات ۱۴۱
- ۶-۵- پلی بوتادی ان ۱۴۳
- ۵-۶-۱- رزین ۲،۱ - پلی بوتادی ان ۱۴۵
- ۵-۶-۲- رزین ۴،۱ - پلی بوتادی ان ۱۵۱
- ۵-۶-۳- رزین پلی بوتادی ان با انتهای آلکیل ۱۵۳
- ۵-۶-۴- رزین پلی بوتادی ان با انتهای فنیل ۱۵۵

- ۷-۵- پلی استیرن ۱۵۸
- ۸-۵- پلی اتیلن گلیکول تترا گلیسیدیل اتر ۱۶۳
- ۹-۵- کوپلیمر (پلی استر آمید- قطعه - کوپلی (آکریلونیتریل - بوتادی ان)) ۱۶۵

فصل ششم: مطالعه نظم فضایی در پلیمرهای وینیلی

- ۱-۶- انتخاب $^{13}\text{CNMR}$ برای تعیین ریزساختار پلیمرهای وینیلی ۱۷۱
- ۲-۶- توالی های مزو و راسمیک ۱۷۵
- ۳-۶- اندازه گیری تعداد متوسط عددی توالی های مزو و راسمیک ۱۷۹
- ۴-۶- مدل های آماری برپایه و مارکوف مرتبه اول ۱۸۱
- ۵-۶- مطالعه نظم فضایی در پلی استیرن ۱۸۵
- ۱-۵-۶- بررسی کربن نوع چهارم حلقه بنزنی ۱۸۷
- ۲-۵-۶- بررسی کربن متیلن ۱۹۳
- ۳-۵-۶- بررسی کربن پارا حلقه بنزنی ۱۹۴
- ۴-۵-۶- انطباق داده های تجربی و مدل های آماری ۱۹۸
- ۵-۵-۶- اثر دمای طیف گیری بر پلی استیرن ۲۰۰
- ۶-۵-۶- اثر حلال دوتریم دار بر پلی استیرن ۲۰۵
- ۷-۶- مطالعه نظم فضایی در ۲،۱- پلی بوتادی ان ۲۱۰
- ۱-۶-۶- بررسی کربن متیلن اولفینی ۲۱۳
- ۲-۶-۶- بررسی کربن متین اولفینی ۲۱۴
- ۳-۶-۶- بررسی کربن متین آلیفاتیکی ۲۱۶
- ۴-۶-۶- بررسی پروتون متیلن اولفینی به وسیله 2DNMR ۲۱۸
- ۵-۶-۶- اثر دمای طیف گیری بر شکافت کربن های اولفینی ۲۱۹
- ۷-۶- مطالعه نظم فضایی در پلی وینیل کلرید ۲۲۲
- ۱-۷-۶- بررسی کربن متین ۲۲۳
- ۲-۷-۶- بررسی کربن متیلن ۲۲۵
- ۳-۷-۶- اثر دمای طیف گیری بر شکافت کربن های متین و متیلن ۲۲۷
- ۴-۷-۶- ارتباط هسته های ناهمگن گروه متین در 2DNMR ۲۳۰

۲۳۳	۸-۶- مطالعه نظم فضایی در پلی (۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید)
۲۳۴	۱-۸-۶- بررسی کربن متین
۲۳۵	۲-۸-۶- اثر اسید لوئیس بر آرایش فضایی PAMPS
۲۳۷	۹-۶- مطالعه نظم فضایی در پلی آکریل آمید
۲۳۸	۱-۹-۶- بررسی کربن متین
۲۴۱	۲-۹-۶- بررسی کربن متیلن
۲۴۳	۳-۹-۶- بررسی کربن کربونیل
۲۴۵	۴-۹-۶- بررسی نظم فضایی به کمک طیف پروتون
۲۴۶	۱۰-۶- مطالعه نظم فضایی در پلی متیل متاکریلات
۲۴۷	۱-۱۰-۶- بررسی نظم فضایی به روش طیف سنجی پروتون
۲۴۹	۲-۱۰-۶- بررسی نظم فضایی به روش طیف سنجی کربن
۲۵۱	۳-۱۰-۶- اثر دمای پلیمر شدن بر نظم فضایی
۲۵۳	۱۱-۶- روند کلی آرایش فضایی پلیمرهای وینیلی

فصل هفتم: مطالعه سازوکار واکنش در پلیمرها

۲۶۰	۱-۷- نوآرایی گرمایی در ۴،۱- پلی بوتادی ان
۲۶۴	۲-۷- نوآرایی گرمایی در ۲،۱- پلی بوتادی ان
۲۷۴	۳-۷- مطالعه تخریب گرمایی انواع پلی بوتادی ان با درصد ایزومرهای مختلف
۲۷۷	۴-۷- ارائه سازوکارهای پیشنهادی شبکه ای شدن و پارگی زنجیر در تخریب گرمایی پلی بوتادی ان
۲۸۲	۵-۷- تخریب گرمایی اکسایشی ۴،۱- پلی بوتادی ان
۲۸۴	۶-۷- پیوند خوردن پلی استیرن روی پلی بوتادی ان
۲۸۵	۱-۶-۷- بررسی کمی پیوند خوردن به وسیله ¹ HNMR
۲۸۹	۲-۶-۷- بررسی سازوکار پیوند خوردن به وسیله ¹³ CNMR
۲۹۵	۳-۶-۷- بسط سازوکار پیوند خوردن

فصل هشتم: مطالعه سینتیکی واکنش‌های پلیمرشدن

- ۸-۱- واکنش پلیمرشدن آکریل آمید ۳۰۲
- ۸-۲- واکنش پلیمرشدن ۲- آکریل آمیدو-۲- متیل پروپان سولفونیک اسید ۳۰۷
- ۸-۳- واکنش کوپلیمرشدن آکریلونیتریل - ایتاکونیک اسید ۳۱۱

مراجع ۳۱۹

ضمائم

- ضمیمه ۱- مشخصات هسته‌های مغناطیسی ۳۴۱
- ضمیمه ۲- دامنه جابه‌جایی شیمیایی و مواد مرجع استاندارد برای هسته‌های مورد آزمون ۳۴۹
- ضمیمه ۳- برخی از مهم‌ترین ترکیبات سیلانی مورد استفاده به عنوان مرجع استاندارد پروتون ۳۵۰
- ضمیمه ۴- خواص برخی از سیالات سرمازا ۳۵۱
- ضمیمه ۵- خواص برخی از مهم‌ترین حلال‌ها ۳۵۲
- ضمیمه ۶- جابه‌جایی شیمیایی پروتون برای ناخالصی‌ها در حلال‌های دوتریم‌دار ۳۵۸
- ضمیمه ۷- جابه‌جایی شیمیایی کربن برای ناخالصی‌ها در حلال‌های دوتریم‌دار ۳۶۳