

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej

Marcin Pasich

ROZPRAWA DOKTORSKA

***Badania mikrostruktury kopolimerów metakrylanu
metylu z akrylanami metylu i propylu przy użyciu
spektroskopii NMR***

Promotor
dr hab. inż. Marek Matlengiewicz, prof. UŚ

Katowice 2012

Spis treści

I. Wstęp	3
1. Mikrostruktura łańcucha polimerowego	4
1.1. Izomeria pozycyjna	4
1.2. Taktyczność łańcucha	5
2. Podstawy statystyki polimerów	8
2.1. Homopolimery akrylowe	8
2.2. Kopolimery metakrylowo-akrylowe	13
3. Przegląd badań NMR mikrostruktury polimerów akrylowych i metakrylowych	15
II. Cel i zakres pracy	22
III. Część eksperymentalna	23
1. Synteza homopolimerów akrylowych	23
2. Synteza kopolimerów metakrylowo-akrylowych	24
3. Rejestracja widm NMR polimerów akrylowych i metakrylowych	26
4. Symulacja widm NMR badanych polimerów	27
IV. Część badawcza i obliczeniowa	30
1. Wyznaczenie rzeczywistego składu kopolimerów metakrylowo-akrylowych	30
2. Analiza mikrostrukturalna poli(akrylanu metylu)	35
3. Analiza mikrostrukturalna poli(metakrylanu metylu- <i>co</i> -akrylanu metylu)	51
4. Analiza mikrostrukturalna poli(akrylanu <i>n</i> -propylu)	62
5. Analiza mikrostrukturalna poli(metakrylanu metylu- <i>co</i> -akrylanu <i>n</i> -propylu)	76
6. Analiza mikrostrukturalna poli(akrylanu izopropylu)	86
7. Analiza mikrostrukturalna poli(metakrylanu metylu- <i>co</i> -akrylanu izopropylu)	100
V. Podsumowanie wyników	110
VI. Wnioski	112
VII. Literatura	113
VIII. Aneks	116
IX. Dorobek naukowy	126

I. Wstęp

Właściwości fizykochemiczne, mechaniczne czy biologiczne polimerów zależą od stereochemii łańcucha, jego regioregularności i sposobu rozłożenia powtarzających się jednostek strukturalnych. Wszystkie te elementy tworzą tak zwaną mikrostrukturę polimeru. Metody wykorzystywane do wyznaczania mikrostruktury można podzielić na chemiczne i fizyczne. Do metod chemicznych zaliczamy metody degradacyjne, prowadzące do rozrywania długich łańcuchów na fragmenty o mniejszej masie molowej, które następnie poddawane są analizie fizykochemicznej oraz metody chemicznej transformacji w inne polimery, które można następnie zbadać metodami fizycznymi. Do metod fizycznych należy zaliczyć przede wszystkim metody spektroskopowe takie, jak: spektrofotometria UV-Vis (służy tylko do badania polimerów zawierających ugrupowania chromoforów sprzężonych), spektroskopia IR i Ramana, spektroskopia elektronowa wykorzystująca promieniowanie Rentgena oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, NMR [1]. W praktyce tylko spektroskopia NMR pozwala wnikać w subtelne szczegóły struktury łańcucha makromolekularnego. Początkowo, badania NMR polimerów prowadzono z wykorzystaniem protonowego rezonansu jądrowego, jednak ze względu na małe różnice przesunięć chemicznych, rozszczepienia wynikające ze sprzężeń spinowo-spinowych oraz poszerzenie sygnałów spowodowane relaksacją, uzyskiwane informacje nie pozwalały na jednoznaczną i czytelną interpretację. Pojawienie się spektroskopii ^{13}C NMR wysokiej rozdzielczości uprościło szereg zagadnień i stworzyło nowe możliwości badania struktury polimerów [2].

Szeroką grupę o praktycznym znaczeniu stanowią polimery akrylowe, wykorzystywane jako tworzywa konstrukcyjne, szyby ochronne, elementy optyczne, farby, lakiery, tynki i kleje [3]. W przypadku polimerów akrylowych spektroskopia ^{13}C NMR umożliwia obserwację długich sekwencji monomerycznych, głównie poprzez analizę sygnałów karbonylowych i metylenowych z głównego łańcucha ($\beta\text{-CH}_2$) – elementów występujących we wszystkich jednostkach akrylowych – a informacje pochodzące z innych sygnałów można traktować jako komplementarne. Sterowanie właściwościami makroskopowymi syntezowanych układów wymaga znajomości mikrostruktury powstającego łańcucha i takie badania były prowadzone dla szeregu najczęściej stosowanych w praktyce polimerów [4].

1. Mikrostruktura łańcucha polimerowego

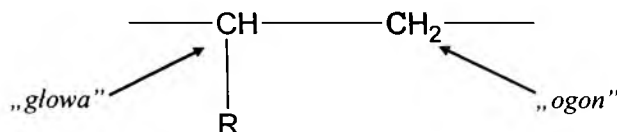
Budowę łańcucha polimeru liniowego można przedstawić przykładowo:



gdzie: C, D – grupy końcowe, A – jednostka strukturalna łańcucha polimeru, która jest wyizolowaną częścią łańcucha, będącą różnymi jednostkami konstytucyjnymi, czyli fragmentami łańcucha różniącymi się budową chemiczną lub sposobem wbudowania w łańcuch, bądź jednostkami konfiguracyjnymi zawierającymi, co najmniej jedno centrum chiralności lub prochiralności [1]. Z chemicznego punktu widzenia mikrostruktura jest zdefiniowana jako wewnętrzne ułożenie różnych sekwencji jednostek strukturalnych w łańcuchu polimerowym [5].

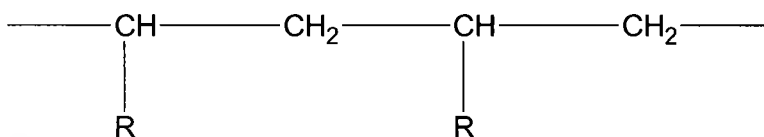
1.1. Izomeria pozycyjna

Izomeria pozycyjna, znana też pod nazwą regioregularności, jest efektem występującym w przypadku asymetrycznej budowy monomeru. Należy ją rozumieć jako różnice ułożenia fragmentu jednostki monomerycznej względem poprzedzającego i następującego fragmentu łańcucha, gdyż początek i koniec łańcucha jest rzeczą umowną. Gdy w monomerze wybierzemy jego początek „głowę” i koniec „ogon”, na przykład:

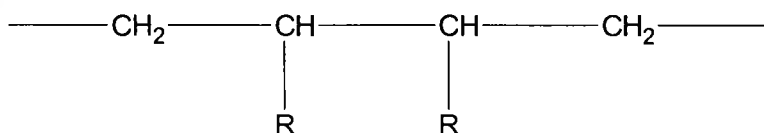


to możliwe jest istnienie kilku ułożeń takiej jednostki monomerycznej w łańcuchu:

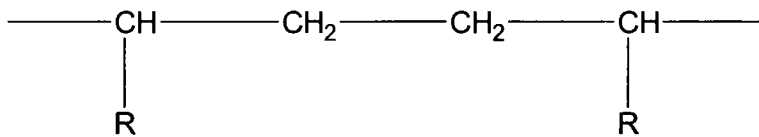
➤ „głowa-ogon”



➤ „głowa-głowa”



➤ „ogon-ogon”



(należy zwrócić uwagę, że ze względu na praktycznie niemożliwe rozróżnienie obu końców łańcucha, połączeń „ogon-głowa” nie da się odróżnić od połączeń „głowa-ogon”) [1, 6-9].

W polimerach akrylowych, ze względu na następujące czynniki:

- stabilizację rezonansową utworzonych form,
- efekt steryczny, czyli zawadę przestrzenną,
- polarność,

można zaobserwować, że przyłączenie „głowa-ogon” jest dominujące i tylko takie połączenia będą rozpatrywane w prowadzonych badaniach mikrostruktury [9].

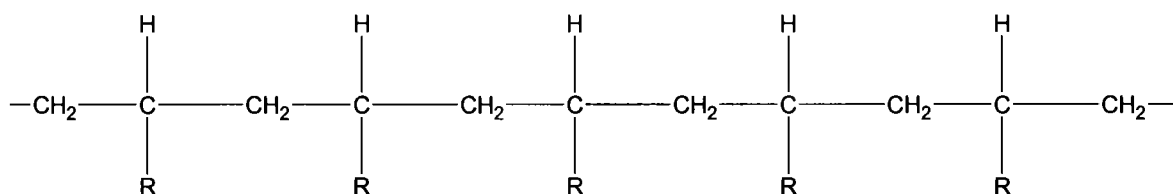
1.2. Taktyczność łańcucha

Jeśli w łańcuchu głównym występują elementy stereogeniczne, to można obserwować zróżnicowanie konfiguracyjne poszczególnych łańcuchów. Polimerem taktycznym nazywamy taki polimer, w którym jednostki stereoizomeryczne są rozmieszczone w sposób regularny. Stereoregularność jest pojęciem nadrzędnym w stosunku do pojęcia taktyczności, ponieważ do tego, aby polimer był taktyczny wystarczy, by w powtarzalnej jednostce konfiguracyjnej została ustalona konfiguracja względna, co najmniej jednego centrum chiralnego lub prochiralnego, a niekoniecznie wszystkich, jak to jest wymagane w przypadku polimeru stereoregularnego [1].

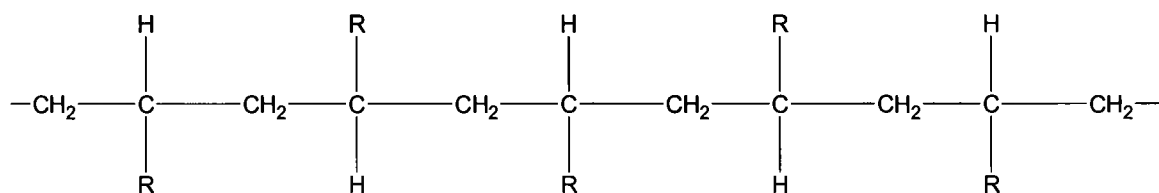
W badanych polimerach elementem stereogenicznym jest węgiel czwartorzędowy (układy akrylowe) lub węgiel metinowy (układy metakrylowe) z łańcucha głównego, zwany węglem α .

Dla polimerów otrzymywanych z monomerów winylowych możliwe są dwa sposoby ułożenia jednostek stereoregularnych:

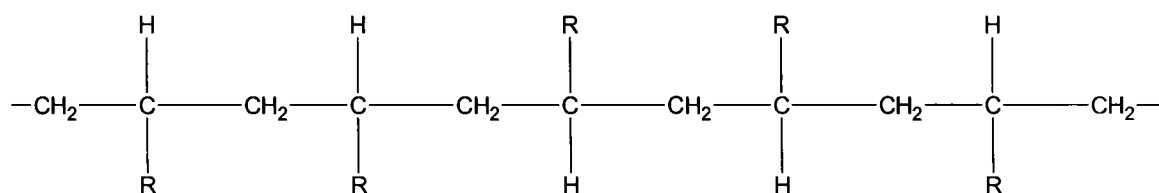
➤ układ, w którym każdy atom węgla związany z grupą R ma tę samą konfigurację,



➤ układ, w którym co drugi atom węgla związany z podstawnikiem R ma identyczną konfigurację.

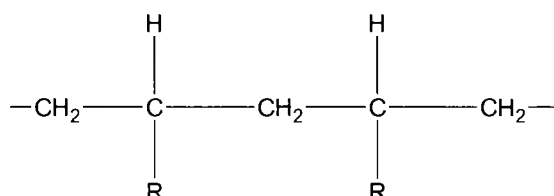


Giulio Natta nazwał pierwszy układ izotaktycznym, a drugi syndiotaktycznym [10]. Powyższe układy są przypadkami idealnymi, natomiast w praktyce spotykamy często trzeci typ łańcucha, ataktyczny, w którym atomy węgla związane z grupą R mają różną konfigurację:

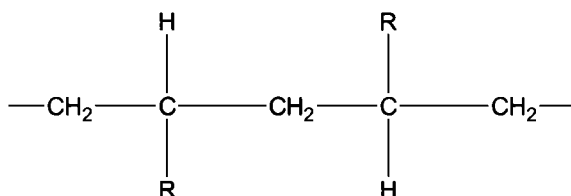


Dane eksperymentalne mówiące o ułożeniu elementów łańcucha (na przykład widma NMR) nie dostarczają informacji o konfiguracji absolutnej węgli asymetrycznych z głównego łańcucha. Charakteryzując mikrostrukturę łańcucha polimerowego należy więc posłużyć się konfiguracją względną. Gdy jednostka konfiguracyjna polimeru zawiera tylko jedno centrum prochiralne, to do jej określenia można zastosować następującą nomenklaturę:

➤ gdy obydwa centra stereogeniczne mają jednakową konfigurację, czyli podstawniki R w użytej projekcji znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny, to taka diada zwana jest mezo (*m*);



➤ natomiast, jeśli dwa kolejne centra stereogeniczne mają konfigurację przeciwną, czyli gdy podstawniki R znajdują się po przeciwnych stronach płaszczyzny, to wtedy diada nosi nazwę racemicznej (*r*) [1, 9]:



Polimer idealnie izotaktyczny zawiera więc tylko diady mezo (...*mmmmmmmm*...), a polimer idealnie syndiotaktyczny zawiera wyłącznie diady racemiczne (...*rrrrrrrr*...) [1, 8, 9].

Sekwencje zawierające trzy centra stereoizomeryczne nazywane są triadami i są układami zbudowanymi z dwóch kolejnych stereodiad: *mm*, *mr*, *rm* i *rr*. Badając polimery winylowe metodą spektroskopii NMR nie da się odróżnić sekwencji asymetrycznych, na przykład triad *mr* od *rm*. Wielkością mierzoną eksperymentalnie jest suma obu takich sekwencji zwierciadlanych, zwana sekwencją obserwowalną w NMR, którą oznacza się za pomocą kreski nad symbolem sekwencji, na przykład dla triad: $\overline{rm} = \overline{mr} = mr + rm$ [9, 11].

2. Podstawy statystyki polimerów

Badania kinetyki reakcji i mechanizmu polimeryzacji pozwoliły na opracowanie schematu rozkładu prawdopodobieństwa występowania różnych sekwencji. Ponieważ matematyczny opis powstawania łańcucha jest tożsamy ze statystycznym opisem rozkładu sekwencji już uformowanego łańcucha, w badaniach mikrostrukturalnych z zastosowaniem spektroskopii NMR można wykorzystać te same modele statystyczne [9].

2.1. Homopolimery akrylowe

Prawdopodobieństwo przyłączenia do rosnącego łańcucha kolejnej jednostki w konfiguracji mezo (m) można wyrazić jako $P(m)$, a w konfiguracji racemicznej (r) jako $P(r)$:

$$P(r) = \frac{N(r)}{N(r+m)} \quad (1)$$

$$P(m) = \frac{N(m)}{N(r+m)} \quad (2)$$

$N(r)$, $N(m)$ – odpowiednio liczby jednostek racemicznych i mezo,

$N(r+m)$ – całkowita liczba jednostek racemicznych i mezo.

Analizując segmenty łańcucha zawierające triady (na przykład rr) lub tetrazy (na przykład rmr) można określić prawdopodobieństwo powstania takich sekwencji w analogiczny sposób:

$$P(rr) = \frac{N(rr)}{N(rr+mm+rm+mr)} \quad (3)$$

$$P(rmr) = \frac{N(rmr)}{N(rrr+rmm+mmr+mrm+rrm+mrr+rmr+mmm)} \quad (4)$$

Dla sekwencji o dowolnej długości można przedstawić warunki normalizacji, które są formalnie słuszne dla łańcuchów nieskończenie długich lub układów cyklicznych:

$$P(r) + P(m) = 1 \quad (5)$$

$$P(rr) + P(mm) + P(rm) + P(mr) = 1 \quad (6)$$

Badania eksperymentalne dla różnorodnych polimerów pokazują, że rozkład sekwencji konfiguracyjnych da się najczęściej opisać za pomocą dwóch typów statystyk, Bernoulliego i Markowa [5, 6, 11].

Statystyka Bernoulliego zakłada, że prawdopodobieństwo przyłączenia kolejnego monomeru jest niezależne od konfiguracji poprzednio przyłączonej jednostki monomerycznej. Do opisu rozkładu sekwencji dowolnej długości wystarczy więc jeden parametr niezależny, na przykład prawdopodobieństwo powstania diady mezo, $P(m)$. Prawdopodobieństwo występowania drugiej diady, $P(r)$, wynika z warunku normalizacji [9]:

$$P(r) = 1 - P(m) \quad (7)$$

A zatem prawdopodobieństwo powstania dłuższej sekwencji, na przykład triady izotaktycznej mm będzie wyrażone następującym wzorem:

$$P(mm) = P(m)^2 = [1 - P(r)]^2 \quad (8)$$

W statystyce Bernoulliego prawdopodobieństwo występowania triady \overline{rm} można zapisać następująco:

$$P(\overline{rm}) = 2P(r)P(m) = 2P(m)[1 - P(m)] = 2P(r)[1 - P(r)] \quad (9)$$

Posługując się pojęciem sekwencji obserwowalnej w NMR należy zwrócić uwagę, że liczba rozróżnialnych dłuższych sekwencji, w porównaniu do liczby wszystkich możliwych połączeń, ulega znacznej redukcji, co pokazuje tabela 1. Obliczając liczbę sekwencji możliwych do odróżnienia, N_{OB} , w stosunku do wszystkich możliwych połączeń, N_M , można skorzystać z poniższego wzoru [11]:

$$N_{OB} = 2^{n-1} + 2^{m-1} \quad (10)$$

n – liczba wiązań w sekwencji pomiędzy centrami stereoizomerycznymi,

m – przyjmuje wartości $\frac{n}{2}$, gdy n jest liczbą parzystą lub $\frac{n+1}{2}$, gdy n jest liczbą nieparzystą.

Tabela 1. Porównanie całkowitej liczby sekwencji danej długości z liczbą sekwencji obserwowalnych w spektroskopii NMR [11]

Sekwencja konfiguracyjna	Ilość wiązań n	Liczba sekwencji	
		możliwych, N_M	obserwowalnych, N_{OB}
diada	1	2 (m, r)	2 (\overline{m}, r)
triada	2	4 (rr, rm, mr, mm)	3 (rr, \overline{rm}, mm)
tetrada	3	8 ($rrr, rrm, rmr, mrr, mmm, mmr, mrm, rmm$)	6 ($rrr, \overline{rrm}, rmr, mrm, \overline{mmr}, mmm$)
pentada	4	16	10
heksada	5	32	20
heptada	6	64	36

Jeśli dane eksperymentalne dostarczają nam informacji o rozkładzie sekwencji określonej długości to udziały sekwencji o innej długości można obliczyć posługując się zależnościami podanymi w tabeli 2.

Tabela 2. Podstawowe zależności pomiędzy sekwencjami konfiguracyjnymi różnej długości, według [9, 11]

Długość sekwencji	Zależności między sekwencjami
diady	$P(m) + P(r) = 1$
triady	$P(mm) + P(\overline{rm}) + P(rr) = 1$
diady – triady	$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{rm})$ $P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{rm})$
triady – tetrazy	$P(mm) = P(mmm) + \frac{1}{2} P(\overline{mmr})$ $P(\overline{rm}) = P(\overline{mmr}) + 2 P(\overline{rmr}) = P(\overline{mrr}) + 2 P(\overline{mrm})$ $P(rr) = P(rrr) + \frac{1}{2} P(\overline{mrr})$
tetrazy – tetrazy	$P(mmm) + P(\overline{mmr}) + P(\overline{mrr}) + P(rrr) = 1$ $P(\overline{mmr}) + 2 P(\overline{rmr}) = 2 P(\overline{mrm}) + P(\overline{mrr})$
pentady – pentady	$\Sigma P(\text{pentad}) = 1$ $P(\overline{mmmr}) + 2 P(\overline{rmmr}) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(\overline{mrrr}) + 2 P(\overline{mrrm}) = P(\overline{rrmr}) + P(\overline{mmrr})$
tetrazy – pentady	$P(mmm) = P(mmmm) + \frac{1}{2} P(\overline{mmmr})$ $P(\overline{mmr}) = P(\overline{mmmr}) + 2 P(\overline{rmmr}) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(\overline{rmr}) = \frac{1}{2} P(\overline{mrrr}) + \frac{1}{2} P(\overline{rrmr})$ $P(\overline{mrm}) = \frac{1}{2} P(\overline{mrrr}) + \frac{1}{2} P(\overline{mmrm})$ $P(\overline{mrr}) = 2 P(\overline{mrrm}) + P(\overline{mrrr}) = P(\overline{mmrr}) + P(\overline{rrmr})$ $P(\overline{rrr}) = P(\overline{rrrr}) + \frac{1}{2} P(\overline{mrrr})$

Drugim stosowanym opisem rozkładu sekwencji jest statystyka Markowa, wykorzystująca tzw. prawdopodobieństwa warunkowe. Model ten zakłada, że prawdopodobieństwo przyłączenia kolejnego monomeru w określonej konfiguracji jest również zależne od konfiguracji końca rosnącego łańcucha. Jeśli w rosnącym łańcuchu uwzględniamy konfigurację tylko jednego, ostatniego meru, to mówimy o statystyce Markowa pierwszego rzędu, jeśli dwóch merów, to drugiego rzędu, itd.

W statystyce Markowa pierwszego rzędu do opisu rozkładu sekwencji wystarczają dwa parametry niezależne, którymi są dwa prawdopodobieństwa warunkowe spośród czterech możliwych, na przykład:

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)} \quad (11)$$

$$P(m/r) = \frac{P(mr)}{P(m)} \quad (12)$$

$P(r/m)$ – prawdopodobieństwo występowania jednostki mezo zaraz po jednostce racemicznej;

$P(m/r)$ – prawdopodobieństwo występowania jednostki racemicznej zaraz po jednostce mezo.

Z warunków normalizacji można uzyskać pozostałe dwa prawdopodobieństwa warunkowe:

$$P(r/r) + P(r/m) = 1 \quad (13)$$

$$P(m/m) + P(m/r) = 1 \quad (14)$$

Wykorzystując tylko dwa niezależne prawdopodobieństwa warunkowe można obliczyć prawdopodobieństwa występowania sekwencji innej długości, np. prawdopodobieństwo $P(r)$ wynosi [9, 11]:

$$P(r) \cdot P(r/m) = P(m) \cdot P(m/r) \quad (15)$$

Tabela 3 zawiera wzory pozwalające obliczyć udziały poszczególnych sekwencji według rozkładu Bernoulliego (który można uważać za statystykę Markowa zerowego rzędu) i Markowa pierwszego rzędu.

Tabela 3. Rozkład sekwencji konfiguracyjnych według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu [9]

Sekwencje		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa I rzędu
diady	m r	$P(m)$ $P(r) = 1 - P(m)$	$P(m)$ $P(r) = 1 - P(m)$
triady	mm	$P(m)^2$	$P(m) \cdot P(m/m)$
	\overline{rm}	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]$	$2P(r) \cdot P(r/m)$
	rr	$[1 - P(m)]^2$	$P(r) \cdot P(r/r)$
tetrazy	mmm	$P(m)^3$	$P(m) \cdot P(m/m)^2$
	\overline{rmm}	$2P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]$	$2P(m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r)$
	rmr	$P(m) \cdot [1 - P(m)]^2$	$P(r) \cdot P(r/m) \cdot P(m/r)$
	mrm	$P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]$	$P(m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/m)$
	\overline{rrm}	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]^2$	$2P(r) \cdot P(r/r) \cdot P(r/m)$
	rrr	$[1 - P(m)]^3$	$P(r) \cdot P(r/r)^2$
pentady	$mmmm$	$P(m)^4$	$P(m) \cdot P(m/m)^3$
	\overline{rmmm}	$2P(m)^3 \cdot [1 - P(m)]$	$2P(m) \cdot P(m/m)^2 \cdot P(m/r)$
	$rmmr$	$P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$P(r) \cdot P(r/m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r)$
	\overline{mmrm}	$2P(m)^3 \cdot [1 - P(m)]$	$2P(m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/m)$
	\overline{rrmm}	$2P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$2P(m) \cdot P(m/m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/r)$
	\overline{rmrm}	$2P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$2P(r) \cdot P(r/m)^2 \cdot P(m/r)$
	\overline{rmrr}	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]^3$	$2P(r) \cdot P(r/m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/r)$

	$mrrm$	$P(m)^2 \cdot [1 - P(m)]^2$	$P(m) \cdot P(m/r) \cdot P(r/r) \cdot P(r/m)$
	\overline{mrrm}	$2P(m) \cdot [1 - P(m)]^3$	$2P(r) \cdot P(r/r)^2 \cdot P(r/m)$
	$rrrr$	$[1 - P(m)]^4$	$P(r) \cdot P(r/r)^3$

W przypadku, gdy ani model Bernoulliego ani Markowa pierwszego rzędu nie jest wystarczający, możliwe jest skorzystanie ze statystyki Markowa drugiego rzędu, która uwzględnia, że prawdopodobieństwo przyłączenia następnego monomeru o określonej konfiguracji uzależnione jest od dwóch terminalnych konfiguracji, czyli ułożenia trzech ostatnich jednostek monomerycznych na końcu wzrastającego łańcucha.

Rozkład Markowa drugiego rzędu jest opisywany za pomocą czterech niezależnych prawdopodobieństw warunkowych (spośród ośmiu możliwych) zdefiniowanych następująco:

$$P(rr/r) = \frac{P(rrr)}{P(rr)} \quad (16)$$

$$P(rm/r) = \frac{P(rmr)}{P(rm)} \quad (17)$$

$$P(mr/r) = \frac{P(mrr)}{P(mr)} \quad (18)$$

$$P(mm/r) = \frac{P(mmr)}{P(mm)} \quad (19)$$

gdzie, na przykład:

$P(rr/r)$ – prawdopodobieństwo przyłączenia jednostki racemicznej (r) do homotriady rr znajdującej się na końcu łańcucha;

$P(rm/r)$ – prawdopodobieństwo przyłączenia jednostki racemicznej (r) do heterotriady rm (od strony konfiguracji m) znajdującej się na końcu łańcucha;

$P(mr/r)$ – prawdopodobieństwo przyłączenia jednostki racemicznej (r) do heterotriady mr (od strony konfiguracji r) znajdującej się na końcu łańcucha;

$P(mm/r)$ – prawdopodobieństwo przyłączenia jednostki racemicznej (r) do homotriady mm znajdującej się na końcu łańcucha.

Korzystając z warunków normalizacji można obliczyć pozostałe prawdopodobieństwa warunkowe:

$$P(rr/r) + P(rr/m) = 1 \quad (20)$$

$$P(rm/r) + P(rm/m) = 1 \quad (21)$$

$$P(mr/r) + P(mr/m) = 1 \quad (22)$$

$$P(mm/r) + P(mm/m) = 1 \quad (23)$$

Możliwość wykorzystania statystyki Markowa wyższego rzędu wymaga dostępu do danych eksperymentalnych o udziałach dłuższych sekwencji, na przykład znajomość udziału triad pozwala na zweryfikowanie statystyki Markowa pierwszego rzędu, natomiast użycie rachunku Markowa drugiego rzędu wymaga danych eksperymentalnych co najmniej na poziomie tetrad.

W analogiczny sposób, jak dla statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu można przedstawić relacje występujące między obydwooma rachunkami Markowa [6, 9, 11]:

$$P(r/m) = \frac{P(rr/m)}{P(rr/m) + P(mr/r)} \quad (24)$$

$$P(m/r) = \frac{P(mm/r)}{P(mm/r) + P(rm/r)} \quad (25)$$

W badaniach nad polimerami akrylowymi wykorzystuje się najczęściej statystykę Markowa pierwszego rzędu, chociaż rozkład Markowa drugiego rzędu jest również spotykany.

Gdy statystyczny model Markowa jest niewystarczający, ze względu na wpływ dodatkowych czynników (rozpuszczalnik, struktura, polarność), które mogą decydować o prawdopodobieństwie utworzenia następnej konfiguracji proponowano wprowadzenie bardziej zaawansowanego modelu, uwzględniającego dodatkowe parametry. Tego rodzaju obliczenia są dość skomplikowane, gdyż wymagają wprowadzenia dodatkowych założeń. Dla polimerów akrylowych są rzadko stosowane, gdyż rachunek Markowa daje dobre przybliżenie [9, 12, 13].

2.2. Kopolimery metakrylowo-akrylowe

W kopolimerach, mery pochodzące od dwóch komonomerów (przykładowo oznaczone jako A i M), mogą ułożyć się na kilka sposobów:

a) regularnie, na przykład:

➤ blokowo: ...AAAAMMMMAAAAAMMMMAAAA...

➤ przemienne: ...AMAMAMAMAMAMAMAM...

b) nieregularnie, na przykład:

➤ przypadkowo: ...AAMAMMMMAAMMAMMA...

Jeśli konfigurację łańcucha homopolimeru przedstawić następująco: ...*r**m**r**m**r**m*... to, gdy połączymy powyższe obydwie notacje otrzymamy zapis sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnej kopolimeru:

...*A**r**M**m**A**r**M**m**A**r**M**m**A*...

W kopolimerach winylowych efekty konfiguracyjne są zawsze obecne, jednak ich obserwacja za pomocą spektroskopii NMR może być utrudniona. W praktyce występują więc następujące przypadki:

➤ obydwa komonomery A i M nie dają widocznych efektów konfiguracyjnych i zróżnicowanie budowy łańcucha należy sprowadzić tylko do rozkładu komonomerów A i M (widoczne są tylko sekwencje kompozycyjne),

➤ izomeria konfiguracyjna jest widoczna tylko w przypadku jednego komonomeru, (na przykład M) i sekwencje konfiguracyjne są obserwowane tylko pomiędzy jednostkami tego samego komonomeru (widoczne są tylko niektóre sekwencje konfiguracyjno-kompozycyjne),

➤ obydwa komonomery A i M wnoszą do łańcucha widoczne zróżnicowanie konfiguracyjne. Dla każdej sekwencji kompozycyjnej należy uwzględnić wszystkie możliwe sekwencje konfiguracyjne (należy uwzględnić wszystkie sekwencje konfiguracyjno-kompozycyjne):

$$P(AmM) \neq P(MmA) \quad (26)$$

$$P(ArArM) \neq P(MrArA) \quad (27)$$

$$P(AmArM) \neq P(MrAmA) \quad (28)$$

ale
$$P(\overline{MrA}) = P(\overline{ArM}) = P(ArM) + P(MrA) \quad (29)$$

$$P(\overline{ArMmM}) = P(\overline{MmMrA}) = P(MmMrA) + P(ArMmM) \quad (30)$$

Rozkład sekwencji kompozycyjnych i konfiguracyjnych w kopolimerze może również być opisany rachunkiem Bernoulliego i Markowa, przy czym każdy z tych rozkładów może być opisany inną statystyką. Na przykład, gdy rodzaj dołączanego komonomeru zależy od rodzaju komonomeru będącego na końcu wzrastającego łańcucha, ale konfiguracja nowo powstałej diady nie zależy od końca łańcucha, to należy połączyć obie statystyki, stosując rozkład Bernoulliego dla sekwencji kompozycyjnych i rozkład Markowa pierwszego rzędu dla sekwencji konfiguracyjnych, ponieważ zależności te są iloczynem prawdopodobieństwa przyłączenia danego komonomeru oraz prawdopodobieństwa uzyskania określonej konfiguracji dwóch ostatnich komonomerów [9, 11].

3. Przegląd badań NMR mikrostruktury polimerów akrylowych i metakrylowych

Już od wielu lat poświęca się dużo uwagi pracom badawczym dotyczącym analizy mikrostruktury homopolimerów i kopolimerów metakrylowo-akrylowych z zastosowaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. W tabeli 4 zaprezentowano listę kopolimerów akrylowych i metakrylowych, które były przedmiotem badań w latach siedemdziesiątych, osiemdziesiątych i na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, natomiast bardziej wyczerpujący przegląd publikacji obejmujący późniejsze lata zostanie przedstawiony w dalszej części tego rozdziału.

Tabela 4. Przegląd kopolimerów badanych spektroskopią NMR według [14]

Badany układ	Spektroskopia NMR	Rozkład sekwencji kompozycyjnych	Taktyczność łańcucha	Rok
MAA/MMA	^1H	tak	nie	1976
	^{13}C	tak	tak	1983
EMA/MMA	^{13}C	tak	nie	1988
BMA/MMA	^{13}C	tak	nie	1991
EMA/BMA	^{13}C	tak	nie	1991
AA/MMA	^{13}C	tak	nie	1989
MA/MMA	^1H	tak	tak	1975
BA/MMA	^1H	tak	tak	1983
HA/MMA	^{13}C	tak		1989
PhA/MA	^1H	tak	tak	1982

W powyższej tabeli warto zauważyć, że są to przede wszystkim kopolimery, w których jednym z najczęściej spotykanych komonomerów jest metakrylan metylu, a określenia rozkładu sekwencji dokonano tylko na poziomie triad kompozycyjnych; taktyczność łańcucha (konfiguracja) nie zawsze była poddawana analizie.

Dhal i współpracownicy [15] zbadali mikrostrukturę kopolimeru metakrylanu glicydyli, GMA, z akrylanem izobutyli i *n*-butyli, jako drugim komonomerem. Widma ^{13}C NMR zarejestrowano na spektrometrze JEOL JNM-FX100 pracującym przy częstotliwości 25,05 MHz, a jako rozpuszczalnika użyto deuterowanego chloroformu, CDCl_3 . Na podstawie sygnału rezonansowego węgla karbonylowego i węgla grupy metylenowej, $\beta\text{-CH}_2$, dokonano analizy rozkładu sekwencji PGMA na poziomie pentad, natomiast sygnały z obszaru węgla karbonylowego dla *Pn*BA i *Pi*BA dostarczyły informacji jedynie o diadach. Stwierdzono, że otrzymane homopolimery akrylowe były ataktyczne.

Na podstawie zakresu karbonylowego uzyskanych próbek kopolimerów przedstawiono rozkład sekwencji na poziomie triad.

Suchoparek i Spevacek [16] zsyntezowali poli(akrylan *tert*-butylu) dwiema metodami. *Pt*BuA I otrzymano w reakcji polimeryzacji przez przeniesienie grupy używając 1-metoksy-1-(trimetylosiloksano)-2-metylopropanu jako inicjatora; a *Pt*BuA II uzyskano w polimeryzacji anionowej, używając jako inicjatora butylolitu. Spodziewano się uzyskać homopolimer I – ataktyczny, a homopolimer II – izotaktyczny. Rejestracji widm dokonano na spektrometrach: Varian Unity-500 o częstotliwości 499,98 MHz dla ^1H NMR i 125,7 MHz dla ^{13}C NMR oraz Bruker AC-300 pracującym przy częstotliwości 300,1 MHz (^1H NMR) i 75,5 MHz (^{13}C NMR). Próbki rozpuszczono w C_6D_6 i CDCl_3 . Na podstawie sygnału węgla grupy metinowej przeprowadzono analizę rozkładu triad, natomiast z sygnału węgla grupy metylenowej, z łańcucha głównego, uzyskano informacje o tetradach. Obserwacja sygnału karbonylowego nie pozwoliła na określenie mikrostruktury.

Quinting i Cai [17] przeprowadzili badanie taktyczności trzech różnych próbek poli(metakrylanu *n*-butylu). Pierwsza z nich pochodziła ze źródeł handlowych, drugą otrzymano na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej (z użyciem AIBN jako inicjatora), a ostatnią zsyntezowali w jonowej polimeryzacji inicjowanej *n*-butylolitem. Widma ^1H i ^{13}C NMR zarejestrowano na spektrometrze Bruker 400WB, a próbki rozpuszczono w mieszaninie 1,2,4-trichlorobenzenu i C_6D_6 . Badaniom taktyczności poddano następujące sygnały: C=O, α -C, β -CH₂ i α -CH₃. Wykorzystując rachunek Bernoulliego przedstawiono rozkład sekwencji nieparzystych aż po pentady, a parzystych – po heksady.

W 1995 roku Suchoparek i inni [18] przedstawili charakterystykę mikrostrukturalną poli(kwasu akrylowego), PAA. Homopolimer otrzymano dwoma sposobami: ataktyczny PAA – w reakcji polimeryzacji rodnikowej inicjowanej nadsiarczanem potasu, a izotaktyczny PAA z zastosowaniem *n*-butylolitu jako inicjatora. Próbki a-PAA i i-PAA rozpuszczono w D_2O i zarejestrowano widma 500 MHz i 125 MHz ^{13}C NMR na spektrometrze Varian Unity-500. Opierając się na statystyce Bernoulliego i wykorzystując sygnał α -CH uzyskano rozkład triad i kilku dominujących pentad, a piki węgla metylenowych dostarczyły informacji o tetradach i heksadach.

Chmielewski oraz pozostali [19] przebadali strukturę kopolimerów styrenu i α -metylostyrenu z akrylanem metylu i metakrylanem metylu. Rejestracji widm dokonano na spektrometrze JEOL FX 90Q (częstotliwość dla ^{13}C NMR 22,5 MHz), a próbki homo-

i kopolimerów rozpuszczono w CHCl_3 . Do badań mikrostrukturalnych wykorzystano sygnał węgla grupy karbonylowej. Homopolimeryzację i kopolimeryzację prowadzono metodą rodnikową, stosując jako inicjator 2,2'-azobis(izobutyronitryl) (AIBN). Na podstawie analizy sygnału karbonylowego przedstawiono rozkład triad kompozycyjnych.

W pracy z roku 1996 Matlengiewicz [20] poddał dokładnej analizie syndiotaktyczny poli(metakrylanu metylu), który otrzymano na drodze polimeryzacji rodnikowej, stosując jako inicjator AIBN. Widma ^{13}C NMR zarejestrowano na spektrometrze Bruker AM 400, przy częstotliwości 100 MHz, używając jako rozpuszczalnika CDCl_3 . Wykorzystano obszar węgla grupy karbonylowej i dokonano analizy rozkładu sekwencji na poziomie heptad konfiguracyjnych, a następnie porównano ze sobą statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu dla triad, pentad i heptad.

Nguyen wraz ze współpracownikami [21] omówiła mikrostrukturę łańcucha kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem etylu. Kopolimer PMMA/EA zsyntetyzowano rodnikowo, używając AIBN jako inicjatora. Widma ^{13}C NMR zostały zarejestrowane w CDCl_3 , na spektrometrze Bruker AM 400 przy częstotliwości 100 MHz. Na podstawie analizy zakresu karbonylowego widma NMR przypisano triady i pentady konfiguracyjno-kompozycyjne, a następnie zasymulowano widma PMMA/EA o założonych składach 70/30, 50/50 i 30/70 oraz przypisano wartości inkrementów α na podstawie przesunięć chemicznych.

W następnej publikacji [22] Matlengiewicz przedstawił szczegółową analizę kopolimerów metakrylowo-akrylowych. W trakcie syntez rodnikowych (z użyciem AIBN, jako inicjatora) otrzymano takie układy, jak: metakrylan metylu – akrylan etylu (50/50), metakrylan metylu – akrylan butylu (40/60), metakrylan nonylu – metakrylanu metylu (70/30) i akrylan nonylu – akrylan dimetyloaminy (50/50). Widma 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowano w CDCl_3 , przy pomocy spektrometru Bruker AM 400. Korzystając ze statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu przedstawiono rozkład pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Nguyen i współpracownicy [23] przedstawili publikację omawiającą inkrementalną metodę opisu rozkładu sekwencji konfiguracyjnych. Na potrzeby badań zsyntezowano poli(metakrylan metylu) na drodze rodnikowej (AIBN) i anionowej (z użyciem fluorenilitu jako inicjatora). Otrzymano odpowiednio homopolimer syndiotaktyczny i izotaktyczny. Widma 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowano w deuterowanym chloroformie, na spektrometrze Bruker DRX 400. Poddano analizie zakres karbonylowy widm, przypisano wartości

inkrementów α , α^1 , β , β^1 i γ na podstawie przesunięć chemicznych sekwencji konfiguracyjnych w syndiotaktycznym i izotaktycznym PMMA, a dla triad, pentad i heptad porównano ze sobą rozkład Markowa pierwszego i drugiego rzędu.

W roku 2000 ukazała się kolejna publikacja Matlengiewicz i współpracowników [24], którzy przeprowadzili analizę sekwencji parzystych wykorzystując sygnał węgla metylenowych z łańcucha głównego kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem etylu. Niezbędne do analizy polimery: PMMA, PEA i PMMA/EA otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej z zastosowaniem AIBN, a dodatkową próbkę poli(metakrylanu metylu) otrzymano wg mechanizmu anionowego stosując fluorenilit, jako inicjator. Widma 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowano na spektrometrze Bruker DRX 400, z zastosowaniem techniki DEPT, a jako rozpuszczalnika użyto CDCl_3 . Na podstawie pasma rezonansowego grupy $\beta\text{-CH}_2$ dokonano analizy na poziomie diad i tetrad oraz wykorzystując przesunięcia chemiczne przypisano wartości inkrementów α i β .

De la Fuente i inni [25] poddali badaniom statystyczny kopolimer metakrylanu metylu z akrylanem butylu, który otrzymano na drodze kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, ATRP, w masie. W analizie spektroskopowej wykorzystano trzy próbki o następujących udziałach komonomerów: 75/25, 50/50 i 25/75, które rozpuszczono w CDCl_3 . Widma zarejestrowano na spektrometrze Varian Oxford 300. Analiza sygnału karbonylowego umożliwiła przedstawienie rozkładu sekwencji na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

W 2002 roku Brar i Kumar [26] opublikowali badania dotyczące mikrostruktury kopolimeru *N*-winylo-2-pirolidonu z akrylanem butylu. Próbki o zróżnicowanym składzie otrzymano na drodze wolnorodnikowej polimeryzacji, stosując nadtlenuk dibenzoilu jako inicjator. Widma 1D i 2D NMR wykonano w deuterowanym chloroformie, na spektrometrze Bruker DPX-300 przy częstotliwości 300,13 MHz (^1H NMR) i 75,5 MHz (^{13}C NMR). Ponadto wykorzystując technikę żelowej chromatografii (GPC) określono średnią masę molową zsyntezowanych kopolimerów oraz wyznaczono współczynniki reaktywności dla badanego układu metodą Kelen-Tudosa. W oparciu o sygnał metinowy przedstawiono rozkład triad, a sygnał węgla metylenowych dostarczył informacji o tetradach.

Kim i Harwood [27] zbadali mikrostrukturę poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu metylu). Odpowiednie homopolimery PMMA, PMA i serię kopolimerów o zmiennym udziale molowym komonomerów zsyntetyzowano stosując polimeryzację w masie i używając AIBN

jako inicjatora. Rejestrację widm 150 MHz ^{13}C NMR przeprowadzono na spektrometrze Varian Unity Plus 600. Na podstawie analizy pików charakterystycznych dla grupy α -metylowej i metinowej obliczono rozkład sekwencji kompozycyjnych na poziomie triad i częściowo na poziomie pentad. Autorzy publikacji nie podjęli się wnioskowania na temat mikrostruktury kopolimeru na podstawie sygnału karbonylowego ze względu na nakładanie się sygnałów grupy $\text{C}=\text{O}$, pochodzących zarówno od jednostek metakrylanu metylu jak i akrylanu metylu.

Brar i pozostali [28] wyznaczyli mikrostrukturę kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem etylu stosując techniki jedno- i dwuwymiarowe. Układ PMMA/EA otrzymano na drodze polimeryzacji rodnikowej w masie, z użyciem rodnikowego inicjatora – AIBN. Widma 1D i 2D NMR zarejestrowano w CDCl_3 , na spektrometrze 300 MHz Bruker DPX przy częstotliwości odpowiednio 300,13 MHz i 75,5 MHz; również z użyciem techniki DEPT. Analizując sygnał węgla grupy metylowej i grupy $-\text{CH}$ dokonano rozkładu sekwencji na poziomie pentad, natomiast wykorzystując metodę DEPT i dwuwymiarową technikę 2D HSQC NMR, na podstawie pasma rezonansowego grupy $\beta\text{-CH}_2$, przedstawiono rozkład tetrad. Piki z obszaru węgla karbonylowego dostarczyły informacji o rozkładzie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Kolejna publikacja Brara i współpracowników [29] dotyczyła wykorzystania dwuwymiarowej spektroskopii NMR w badaniach nad mikrostrukturą poli(metakrylanu metylu). Homopolimer zsyntezowano w reakcji rodnikowej, w masie, stosując AIBN jako inicjator. Widma 1D i 2D NMR zarejestrowano na spektrometrze Bruker DPX-300 w deuterowanym chloroformie, przy częstotliwościach 300,13 MHz (^1H NMR) i 75,5 MHz (^{13}C NMR). Analizę PMMA oparto na sygnale karbonylowym. Przedstawiono metodę RCGA (ang. Real Coded Genetic Algorithm), która pozwoliła na wyznaczenie parametrów α i β , niezbędnych w opisie mikrostruktury na poziomie pentad konfiguracyjnych.

W następnej pracy Brar, Sigh i Shankar [30] poddali analizie mikrostrukturalnej sygnał $\beta\text{-CH}_2$ serii kopolimerów chlorku winylidenu z następującymi komonomerami: akrylanem metylu, metakrylanem metylu, octanem winylu, akrylonitrylem, akrylamidem, metakrylonitrylem, styrenem i kwasem metakrylowym. Wymienione układy zsyntezowano przy użyciu fotoinicjatora – azotanu(V) uranylu. Widma DEPT-45 i DEPT-135 przy 75,5 MHz ^{13}C NMR zarejestrowano na spektrometrze Bruker DPX-300 w CDCl_3 i DMSO-d_6 . Stosując metodę addytywnego modelowania przesunięć chemicznych komonomerów przedstawiono analizę na poziomie tetrad kompozycyjnych.

W roku 2007 ukazały się dwie publikacje Bujaka i współpracowników przedstawiające charakterystykę mikrostrukturalną homopolimerów akrylanów butylu. W pierwszej z nich [31] omówiono syntezę poli(akrylanu *n*-butylu), *PnBA*, z zastosowaniem inicjatora rodnikowego AIBN. Zarejestrowano widma 100 MHz ^{13}C NMR otrzymanych próbek na spektrometrze Bruker Avance 400, stosując jako rozpuszczalnik CDCl_3 oraz C_6D_6 . Całkując obszar pod pikami grupy $\alpha\text{-CH}$ określono rozkład triad konfiguracyjnych (*rr*, \overline{rm} i *mm*) dla *PnBA*. Analizę mikrostrukturalną tego homopolimeru przeprowadzono w oparciu o sygnał grupy karbonylowej. Stosując statystykę Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu oraz inkrementalną metodę obliczania przesunięcia chemicznego dokonano wyznaczenia mikrostruktury poli(akrylanu *n*-butylu) na poziomie pentad konfiguracyjnych. Wykorzystując środowisko MATLAB[®] (*MathWorks, Inc.*) i dane uzyskane z obliczeń statystycznych przeprowadzono symulację sygnału C=O *PnBA*.

Druga publikacja Bujaka [32] dotyczyła poli(akrylanu *tert*-butylu). Próbki tego homopolimeru uzyskano dwiema metodami. *PtBA* I zsyntezowano w polimeryzacji jonowej z użyciem *n*-butylolitu, jako inicjatora, a *PtBA* II otrzymano rodnikowo (jako inicjatora użyto AIBN). Widma 100 MHz ^{13}C NMR otrzymanych próbek zarejestrowano na spektrometrze Bruker Avance 400 stosując trzy różne deuterowane rozpuszczalniki: chloroform, benzen i aceton. Następnie zebrano i porównano między sobą sygnały karbonylowe *PtBA* I i *PtBA* II w różnych rozpuszczalnikach, wybierając do dalszej analizy widma zarejestrowane w CDCl_3 i C_6D_6 . Na podstawie sygnału grupy $\alpha\text{-CH}$ obliczono zawartość triad konfiguracyjnych. Wykorzystując analogiczną metodę obliczeń, jak dla *PnBA*, przedstawiono mikrostrukturę *PtBA* I i *PtBA* II na poziomie pentad konfiguracyjnych oraz przeprowadzono symulację sygnału karbonylowego.

W kolejnej publikacji Bujak i współpracownicy [33] omawiają charakterystykę mikrostrukturalną poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu *n*-butylu). Serię kopolimerów metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu o zmiennym udziale molowym komonomerów otrzymano w polimeryzacji rodnikowej, z wykorzystaniem AIBN jako inicjatora. Widma ^1H NMR (400 MHz) i ^{13}C NMR (100 MHz) zarejestrowano na spektrometrze Bruker Avance 400 w deuterowanym acetonie. Na podstawie widm protonowych wyznaczono rzeczywiste składy otrzymanych kopolimerów. W oparciu o statystykę Bernoulliego przedstawiono rozkład triad i pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych, a następnie określono wartości inkrementów α^M , α^B , β^M i β^B . Następnie zasymulowano sygnały karbonylowe widm ^{13}C NMR PMMA/*nBA* oraz porównano je z eksperymentalnymi zakresami sygnałów C=O.

W 2010 roku w *Encyclopaedia of Analytical Chemistry* ukazał się rozdział poświęcony analizie mikrostruktury kopolimerów akrylowo-metakrylowych [4]. Przedstawiono w nim podsumowanie dotychczasowych badań nad: poli(metakrylanem metylu), poli(metakrylanem metylu-co-akrylanem etylu), poli(metakrylanem metylu-co-akrylanem *n*-butylu) i poli(metakrylanem metylu-co-akrylanem *tert*-butylu). Charakterystykę mikrostrukturalną wymienionych polimerów przeprowadzono w oparciu o sygnał węgla karbonylowych i metylenowych, β -CH₂, dla których przeprowadzono symulacje komputerowe z wykorzystaniem inkrementalnych obliczeń przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji.

Zhang i pozostali [34] zsyntezowali w emulsyjnej polimeryzacji metakrylan metylu z akrylanem *n*-butylu o budowie gradientowej. Reakcję prowadzono z użyciem perokso-disiarczynu(VI) potasu jako inicjatora. Uzyskane próbki kopolimeru rozpuszczono w deuterowanym chloroformie, a następnie na spektrometrze Bruker AV400 zarejestrowano widma ¹H NMR i ¹³C NMR odpowiednio przy częstotliwości 400 MHz i 100 MHz. Na podstawie widm protonowych wyznaczono rzeczywiste udziały molowe komonomerów w otrzymanej serii próbek. Wykorzystując sygnał węgla karbonylowych przedstawiono rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla próbek o różnym stopniu konwersji. Na podstawie tego rozkładu potwierdzono gradientową budowę otrzymanych kopolimerów.

W 2012 roku ukazała się publikacja Monroy-Barreto i współpracowników [35], która przedstawiała charakterystykę mikrostrukturalną blokowego kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu. Próbkę kopolimeru uzyskanego ze źródeł komercyjnych rozpuszczono w dwóch rozpuszczalnikach, CDCl₃ i C₂D₆CO. Widma zarejestrowano na spektrometrze Bruker Avance 400, przy częstotliwości 100 MHz – ¹³C NMR i 400 MHz – ¹H NMR, ponadto zarejestrowano dwuwymiarowe widma NMR. Analizę mikrostrukturalną na poziomie triad konfiguracyjnych oparto na sygnałach: α -CH₃, α -C i C=O. Widmo ¹³C NMR potwierdziło blokową budowę otrzymanego kopolimeru, a analiza sekwencji konfiguracyjnych wykazała, że blok metakrylowy ma budowę syndiotaktyczną, a blok akrylowy heterotaktyczną. Przeprowadzono również analizę DSC i FT-IR badanego kopolimeru.

II. Cel i zakres pracy

Celem pracy była charakterystyka mikrostrukturalna trzech wybranych homopolimerów akrylowych oraz odpowiednich kopolimerów metakrylowo-akrylowych. Metakrylan metylu został użyty jako komonomer metakrylowy, a akrylany: metylu, *n*-propylu i izopropylu posłużyły jako komonomery akrylowe. Badania mikrostrukturalne polimerów zostały przeprowadzone przy użyciu spektroskopii ^{13}C NMR z wykorzystaniem sygnałów węgla karbonylowych (sekwencje nieparzyste: triady, pentady, heptady) i metylenowych (sekwencje parzyste: diady, tetrazy, heksady, oktady).

Zakres prac obejmował syntezę homopolimerów akrylanów metylu i propylu oraz odpowiednich kopolimerów metakrylowo-akrylowych o zmiennym udziale molowym komonomerów. Następnie zarejestrowano widma NMR w różnych rozpuszczalnikach, określono rzeczywisty skład otrzymanych kopolimerów, dokonano przeglądu sygnałów rezonansowych czułych na mikrostrukturę oraz przeprowadzono szczegółową analizę sygnału karbonylowego i metylenowego, $\beta\text{-CH}_2$.

III. Część eksperymentalna

Na podstawie analizy dotychczasowych wyników badań nad polimerami akrylowymi podjęto się charakteryzowania mikrostruktury akrylanów metylu, *n*-propylu i izopropylu oraz ich kopolimerów z metakrylanem metylu. W tym celu, niezbędne było otrzymanie odpowiednich próbek powyższych polimerów.

1. Synteza homopolimerów akrylowych

Próbki polimerów wytypowanych do analizy mikrostrukturalnej otrzymano na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej zakłada trójetapowy przebieg reakcji. Pierwszy krok to inicjacja, która polega na wytworzeniu wolnych rodników w reakcji addycji, eliminacji, substytucji czy przegrupowania. Czynniki sprzyjającymi powstawaniu rodników mogą być: promieniowanie UV, X, γ , ultradźwięki, energia termiczna czy rozkład inicjatorów nadtlenkowych i azowych, a także reakcje redoks. Kolejnym etapem jest propagacja, czyli stadium wzrostu łańcucha węglowego, polegające na addycji cząsteczek monomeru pierwotnie do wolnego rodnika, a następnie do wciąż wzrastającego makrorodnika. Trzeci akt to terminacja – zakończenie wzrostu łańcucha, która może nastąpić w wyniku rekombinacji (reakcja makrorodnika z innym rodnikiem lub makrorodnikiem), dysproporcjonowania (przeniesienia atomu wodoru z jednego rosnącego łańcucha na drugi) czy przeniesienia pojedynczego elektronu [1, 36].

Zgodnie z wyznaczonym zakresem prac, na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej zsyntezowano trzy wybrane homopolimery: poli(akrylan metylu), poli(akrylan *n*-propylu) i poli(akrylan izopropylu). Spodziewano się więc uzyskać homopolimery syndiotaktyczne. Polimeryzacji była prowadzona według procedury opisanej w pracy Quintinga [17].

Do kolby trójszyjnej, umieszczonej w płaszczu grzejnym i zaopatrzonej w termometr oraz chłodnicę Liebiga, wprowadzono odmierzoną objętość butan-2-onu, MEK, około 0,20 g 2,2'-azobisizobutyronitrylu (AIBN, inicjator), a następnie dodano odpowiednią ilość monomeru (stosunek wagowy monomeru do rozpuszczalnika wynosił 2:3). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, $T = 78 \pm 2$ °C, mieszając intensywnie cały układ. Po upływie wyznaczonego czasu dodawano mieszaninę wytrącającą:

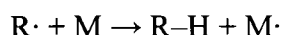
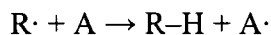
metanol i woda w stosunku wagowym 3:2. Do powstałego homopolimeru, celem oczyszczenia, dodawano wielokrotnie po 50 cm³ acetonu, za każdym razem odparowując polimer do stałej masy. Konwersję produktu określono metodą wagową.

Tabela 5. Homopolimeryzacja monomerów akrylowych

Monomer	Stopień konwersji [%]
akrylan metylu, MA	80,7
akrylan <i>n</i> -propylu, <i>n</i> PrA	57,3
akrylan izopropylu, iPrA	87,5

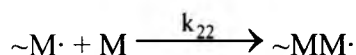
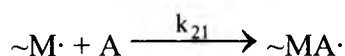
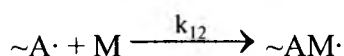
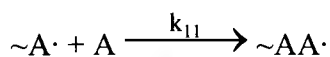
2. Synteza kopolimerów metakrylowo-akrylowych

Reakcje kopolimeryzacji rodnikowej mogą przebiegać z udziałem dwóch rodzajów monomerów (na przykład A i M, które dalej będą zwane komonomerami). Inicjowanie komonomerów A i M może przebiegać następująco:



R· — inicjator, na przykład AIBN.

Z kolei powstałe rodniki mogą przyłączyć się do komonomerów A i M:



k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} – stałe szybkości propagacji łańcucha polimerowego.

Zakładając pewien stan stacjonarny, w którym stężenia rodników A· i M· są stałe, można przyjąć, iż szybkość przyłączenia rodnika A· do komonomeru M jest równa szybkości przyłączenia rodnika M· do komonomeru A:

$$k_{12} [A\cdot][M] = k_{21} [M\cdot][A] \quad (31)$$

Równania kinetyczne kopolimeryzacji przyjmą następującą formę:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11} [A\cdot][A] + k_{21} [M\cdot][A] \quad (32)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{12} [A\cdot][M] + k_{22} [M\cdot][M] \quad (33)$$

Dzieląc równania (32) i (33) stronami przez siebie i wprowadzając współczynniki r_1 i r_2 , które zdefiniowano tak, że:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (34)$$

wyprowadzono równanie kopolimeryzacji (podane niezależnie przez Alfreya i Goldfingera, Mayo i Lewisa oraz Walla), które opisuje skład kopolimeru [1, 10, 36]:

$$\frac{d[A]}{d[M]} = \frac{[A]}{[M]} \left[\frac{r_1 \cdot [A] + [M]}{r_2 \cdot [M] + [A]} \right] \quad (35)$$

Współczynniki reaktywności, r_1 i r_2 , determinują względną zdolność merów do homolub kopolimeryzacji, w następujący sposób:

- gdy obydwa współczynniki, r_1 i r_2 , są większe od jedności to powstaje mieszanina homopolimerów,
- jeśli r_1 i r_2 są równe zero, to żaden z monomerów nie wykazuje tendencji do homopolimeryzacji, wobec czego powinien powstać kopolimer przemienny,
- gdy $r_1 > 1$ i jednocześnie $r_2 < 1$ to powstanie kopolimer wzbogacony w jeden z komonomerów w porównaniu z wyjściową mieszaniną komonomerów,
- jeśli współczynniki reaktywności r_1 i r_2 są równe jedności, to otrzymuje się kopolimer, którego skład jest tożsamy ze składem wyjściowym mieszaniny komonomerów [10, 36].

W dalszej części podrozdziału omówiono kopolimeryzację wolnorodnikową trzech wybranych kopolimerów: poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu metylu), PMMA/MA, poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu *n*-propylu), PMMA/*n*PrA, i poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu izopropylu), PMMA/*i*PrA, o zmiennym składzie, przeprowadzoną na podstawie publikacji Aerdtsa [14] i Nguyen [37]. Starano się uzyskać reprezentatywne próbki kopolimerów – próbkę o równomolowym składzie komonomerów i próbki o dominującej zawartości jednego z komonomerów.

W publikacji Kima i Harwooda [27] zamieszczono wartości współczynników reaktywności dla kopolimeru PMMA/MA ($r_{1(\text{MMA})} = 2,60$ i $r_{2(\text{MA})} = 0,27$), natomiast dla pozostałych kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanami propylu, współczynniki reaktywności, r_1 i r_2 , zostały wyznaczone doświadczalnie, w oparciu o metodę Finemana-Rossa [36, 38].

Tabela 6. Współczynniki reaktywności, r_1 i r_2 , wyznaczone metodą Finemana-Rossa [36, 38]

Kopolimer	r_1 (MMA)	r_2
PMMA/ <i>n</i> PrA	2,08	0,49
PMMA/ <i>i</i> PrA	1,88	0,66

Proces syntezy kopolimerów został przeprowadzony w analogiczny sposób jak opisana wcześniej synteza homopolimerów [14, 37], a stopień konwersji produktu również określono metodą wagową.

Tabela 7. Kopolimeryzacja poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu metylu)

Teoretyczny stosunek molowy MMA do MA w kopolimerze	Stopień konwersji [%]
50/50	62,7
60/40	23,7
75/25	41,3

Tabela 8. Kopolimeryzacja poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu *n*-propylu)

Teoretyczny stosunek molowy MMA do <i>n</i> PrA w kopolimerze	Stopień konwersji [%]
40/60	79,9
50/50	38,3
75/25	47,4

Tabela 9. Kopolimeryzacja poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu izopropylu)

Teoretyczny stosunek molowy MMA do <i>i</i> PrA w kopolimerze	Stopień konwersji [%]
40/60	58,5
50/50	67,2
60/40	39,3
75/25	46,2

3. Rejestracja widm NMR polimerów akrylowych i metakrylowych

Rejestrację widm NMR polimerów akrylowych, będących ciałami stałymi, przeprowadzono w roztworze. Standardowym rozpuszczalnikiem używanym w badaniach NMR polimerów akrylowych i metakrylowych jest CDCl_3 , natomiast C_6D_6 i aceton- d_6 są stosowane rzadziej. W pracach nad mikrostrukturą stosowano też niestandardowe rozpuszczalniki, takie jak: $\text{DMSO-}d_6$ [30, 39, 40], CD_3OD [41], CD_2Cl_2 [42], deuterowany toluen [43], 1,2,4-trichlorobenzen [14], czy D_2O [18]. Zastosowanie różnych

rozpuszczalników do rejestracji tej samej próbki może spowodować zmianę przesunięcia chemicznego sygnałów nawet o kilka ppm [44]. Dodatkowym czynnikiem, który należy uwzględnić przy badaniach NMR jest temperatura pomiaru. Górna granica, przy której można rejestrować widma NMR jest uzależniona od temperatury wrzenia samego rozpuszczalnika.

Widma 400 MHz ^1H NMR zarejestrowano na spektrometrze Bruker Avance 400 w celu wyznaczenia rzeczywistego molowego udziału komonomerów. Sporządzono około 10% roztwory badanych kopolimerów w deuterowanym benzenie. Widma zarejestrowano w temperaturze $T = 313\text{K}$, stosując odstępy między kolejnymi impulsami wynoszące $D_1 = 5\text{ s}$.

Widma ^{13}C NMR zsyntezowanych polimerów akrylowych zarejestrowano przy częstotliwości 100 MHz dla próbek o stężeniu około 10% w dwóch deuterowanych rozpuszczalnikach benzenie i chloroformie. Widma zarejestrowano w temperaturze $T = 313\text{ K}$ (C_6D_6) i $T = 303\text{ K}$ (CDCl_3) stosując czterosekundowe odstępy między kolejnymi impulsami (D_1). Korzystny stosunek sygnału do szumu uzyskano przy 12000 skanów (NS).

4. Symulacja widm NMR badanych polimerów

Symulację widm NMR przeprowadzono przy użyciu programu napisanego w środowisku matematycznym MATLAB[®] (*MathWorks, Inc.*). Program powstał we współpracy z dr inż. Norbertem Henzlem z Instytutu Elektroniki Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Opracowane narzędzie pozwala na symulację widma obliczanego jako superpozycja indywidualnych linii składowych dla których konieczna jest znajomość trzech podstawowych parametrów: intensywności linii, przesunięcia chemicznego, czyli położenia linii na widmie oraz szerokości połówkowej piku. Ponadto istnieje możliwość porównywania widma symulowanego z widmem eksperymentalnym. Rozkłady sekwencji konfiguracyjnych w homopolimerach czy konfiguracyjno-kompozycyjnych w kopolimerach, obliczone w oparciu o statystykę Bernoulliego czy Markowa, dostarczają informacji na temat intensywności. Położenia linii na widmie symulowanym wyznaczono na podstawie inkrementalnej metody obliczania przesunięć chemicznych, która polega na uwzględnieniu addytywnego wpływu jednostek sąsiadujących z rozpatrywaną jednostką centralną względem środka analizowanego sygnału, δ_0 . W homopolimerach, wpływ jednostek najbliższych diadzie centralnej, będzie wyrażony inkrementami α , a wpływ dalszych przedstawiają inkreментy β , γ , itd. Położenia przykładowych sekwencji można opisać następującymi równaniami:

➤ dla sekwencji nieparzystych – triad, pentad i heptad:

$$\delta_{rm} = \delta_0 + \alpha_r + \alpha_m \quad (36)$$

$$\delta_{rmmr} = \delta_0 + 2\alpha_m + 2\beta_{mr} \quad (37)$$

$$\delta_{rrmmrm} = \delta_0 + 2\alpha_m + 2\beta_{mr} + \gamma_{mrm} + \gamma_{mrr} \quad (38)$$

➤ dla sekwencji parzystych – tetrad, heksad:

$$\delta_{rmm} = \delta_0 + 2\alpha_m + \beta_{mm} + \beta_{mr} \quad (39)$$

$$\delta_{mrrmr} = \delta_0 + 2\alpha_r + \beta_{rm} + \beta_{rr} + \gamma_{rmr} + \gamma_{rrm} \quad (40)$$

W przypadku kopolimerów należy dodatkowo uwzględnić wpływ komonomerów. Rozpatrując mikrostrukturę układu metakrylowo-akrylowego, na przykład, na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, wymagana jest znajomość czterech inkrementów α^M i czterech inkrementów α^A . Symbole zamieszczone w górnym, prawym indeksie symbolu α odnoszą się do rodzaju komonomeru – dla komonomeru metakrylowego M, a dla komonomeru akrylowego A (dla homopolimerów nie ma więc potrzeby używania prawych górnych indeksów, gdyż rodzaj monomeru jest jednoznacznie określony). Ponadto należy ustalić położenia środków sygnałów karbonylowych czy metylenowych na widmach ^{13}C NMR homopolimerów, δ_{0M} i δ_{0A} . Stosując analogiczną jak dla homopolimerów metodę wyznaczania położenia linii można określić pozycję sekwencji o dowolnej długości [4, 9]:

➤ dla triad konfiguracyjno-kompozycyjnych:

$$\delta_{AmMmA} = \delta_{0M} + 2\cdot\alpha_{mA}^M \quad (41)$$

$$\delta_{ArMmA} = \delta_{0M} + \alpha_{mA}^M + \alpha_{rA}^M \quad (42)$$

$$\delta_{AmAmA} = \delta_{0A} + 2\cdot\alpha_{mA}^A \quad (43)$$

$$\delta_{MrArM} = \delta_{0A} + 2\cdot\alpha_{rM}^A \quad (44)$$

$$\delta_{MrAmM} = \delta_{0A} + \alpha_{rM}^A + \alpha_{mM}^A \quad (45)$$

➤ dla tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych:

$$\delta_{MmMmMmM} = \delta_{0M} + 2\cdot\alpha_{mM}^M + 2\cdot\beta_{mMmM}^M \quad (46)$$

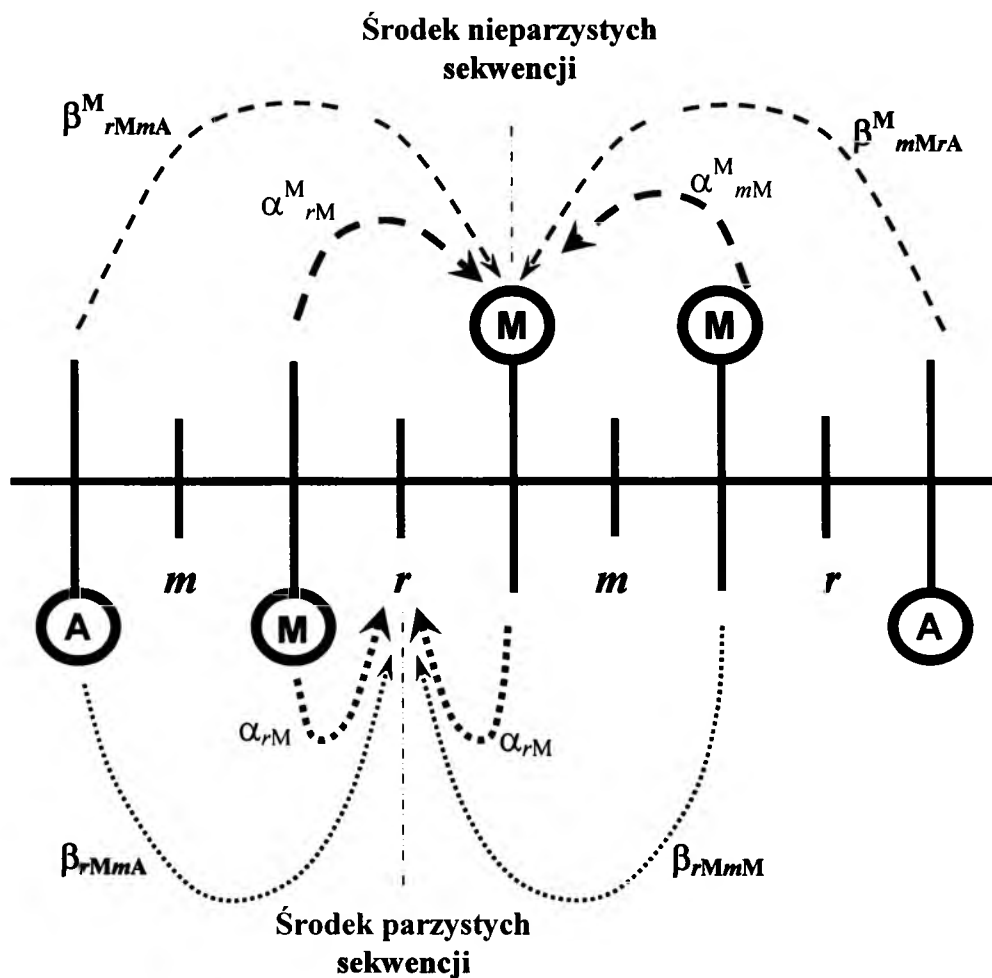
$$\delta_{MrMmMrA} = \delta_{0M} + 2\cdot\alpha_{mM}^M + \beta_{mMrA}^M + \beta_{mMrM}^M \quad (47)$$

$$\delta_{ArMrMmA} = \delta_{0M} + 2\cdot\alpha_{rM}^M + \beta_{rMmA}^M + \beta_{rMrA}^M \quad (48)$$

$$\delta_{ArArAmA} = \delta_{0A} + 2\cdot\alpha_{rA}^A + \beta_{rAmA}^A + \beta_{rArA}^A \quad (49)$$

$$\delta_{MmAmArM} = \delta_{0A} + 2\cdot\alpha_{mA}^A + \beta_{mArM}^A + \beta_{mAmM}^A \quad (50)$$

Rysunek 1 przedstawia ogólną zasadę inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych stosowaną zarówno w homopolimerach, jak i kopolimerach do wyznaczania położenia sekwencji parzystych i nieparzystych [4, 9].



Rys. 1. Schemat inkrementalnego obliczania położenia sekwencji parzystych i nieparzystych

Kształt pojedynczego sygnału na widmie symulowanym uzależniony jest od stężenia przygotowanej próbki do analizy NMR. Przyjmuje się, że przy niskich stężeniach można zastosować funkcję Lorentza, a przy większych funkcję Gaussa. Nie należy stosować zbyt dużych stężeń, gdyż pojawienie się szerokich linii pogarsza rozdzielczość widma. Dobierając w programie MATLAB® (*MathWorks, Inc.*) odpowiednio wąską szerokość połówkową linii można pokazać subtelną strukturę widma symulowanego, natomiast zwiększając szerokość połówkową dopasowujemy kształt widma symulowanego do widma eksperymentalnego [9, 12-24, 31-33].

IV. Część badawcza i obliczeniowa

1. Wyznaczenie rzeczywistego składu kopolimerów metakrylowo-akrylowych

Rzeczywisty skład kopolimerów poli(metakrylanu metylu-co-akrylanu metylu), PMMA/MA, został wyznaczony na podstawie widm ^1H NMR i w oparciu o dostosowaną do tego układu metodę zaprezentowaną przez Aerdtsa [14]. Obliczenia udziału molowego komonomerów dokonano w wyniku integracji sygnału $-\text{OCH}_3$ (3,3 – 3,6 ppm) charakterystycznego zarówno dla metakrylanu metylu, jak i akrylanu metylu, względem grupy $\alpha\text{-CH}$ pochodzącej wyłącznie od akrylanu metylu (2,4 – 2,7 ppm). Z różnicy uzyskano zawartość jednostek metakrylanu metylu w badanym kopolimerze. Jak przedstawiono na rysunku 2, sygnały pozostałych protonów z jednostek MA nie występują samodzielnie, lecz nakładają się z sygnałami pochodzącymi od MMA. Zgodnie z powyższym wyprowadzono wzór na ułamek molowy MMA (F_M):

$$F_M = \frac{S_1 - 3 \cdot S_2}{(S_1 - 3 \cdot S_2) + 3 \cdot S_2} \quad (51)$$

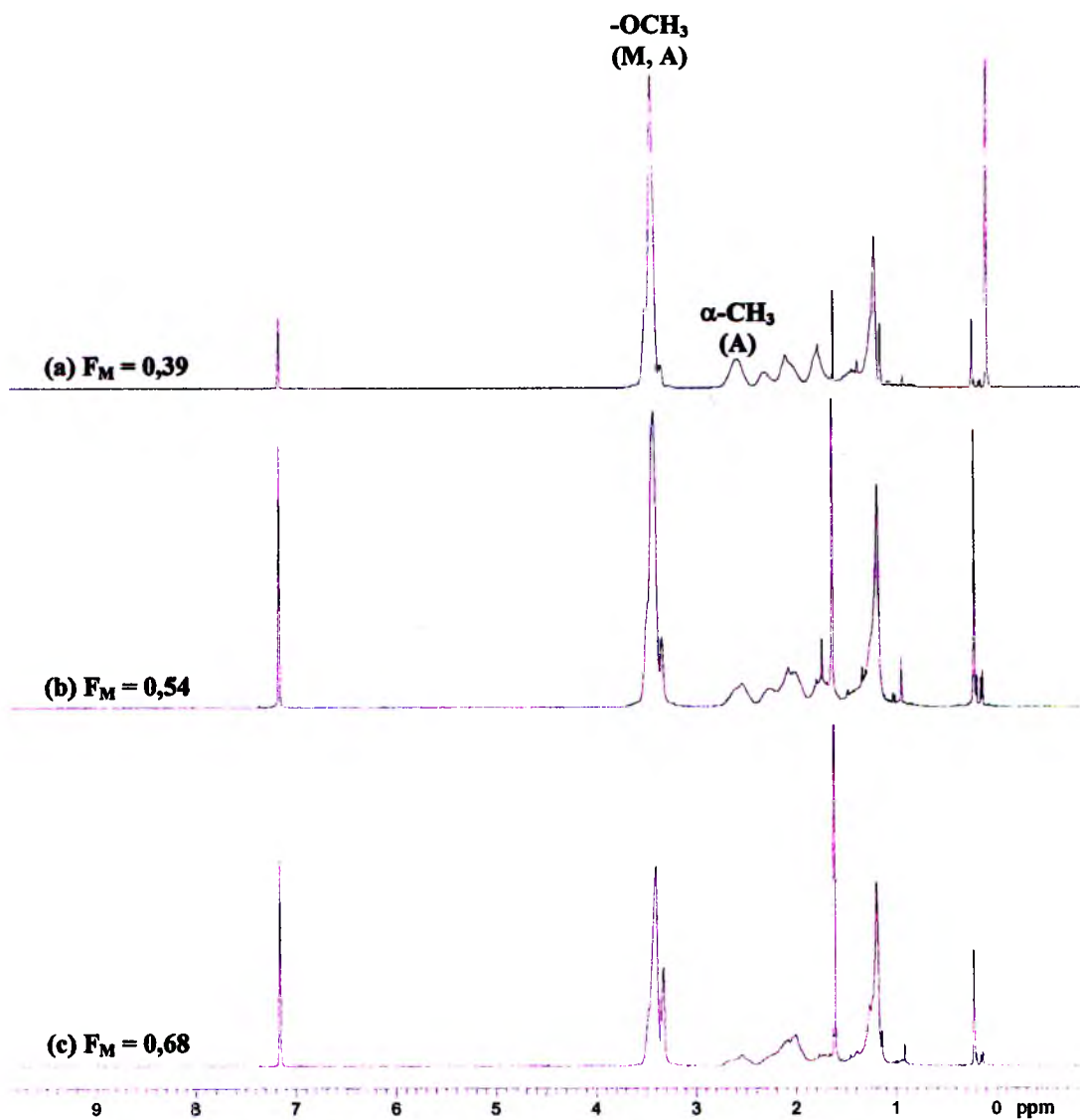
F_M – ułamek molowy metakrylanu metylu, MMA, w kopolimerze PMMA/MA,

S_1 – obszar pod sygnałem grupy $-\text{OCH}_3$ pochodzący zarówno od jednostek MMA, jak i MA,

S_2 – obszar pod sygnałami grupy $\alpha\text{-CH}$ pochodzący wyłącznie od jednostek MA

Tabela 10. Rzeczywisty skład kopolimeru PMMA/MA

Założony stosunek molowy MMA do MA	Rzeczywisty stosunek molowy MMA do MA	F_M
50/50	39/61	0,39
60/40	54/46	0,54
75/25	68/32	0,68



Rys. 2. Zestawienie widm 400 MHz ^1H NMR kopolimeru PMMA/MA w C_6D_6

W przypadku kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanami propylu również skorzystano ze zmodyfikowanej metody obliczeniowej zaprezentowanej w publikacji Aerdtsa [14] opierającej się na analizie widm ^1H NMR.

Rzeczywiste udziały molowe metakrylanu metylu do akrylanu *n*-propylu zostały określone poprzez integrację sygnału $-\text{OCH}_3$, w przedziale od 3,4 do 3,7 ppm, pochodzącego wyłącznie od jednostek MMA, względem samodzielnego pikę grupy $-\text{OCH}_2$, obecnego przy 3,8 – 4,1 ppm, charakterystycznego dla *n*PrA, co przedstawia rysunek 3.

$$F_M = \frac{2 \cdot S_1}{2 \cdot S_1 + 3 \cdot S_2} \quad (52)$$

F_M – ułamek molowy metakrylanu metylu, MMA, w kopolimerze PMMA/*n*PrA,

S_1 – obszar pod sygnałem grupy $-OCH_3$ (MMA),

S_2 – obszar pod sygnałem grupy $-OCH_2$ (*n*PrA)

Tabela 11. Rzeczywisty skład kopolimeru PMMA/*n*PrA

Założony stosunek molowy MMA do <i>n</i> PrA	Rzeczywisty stosunek molowy MMA do <i>n</i> PrA	F_M
40/60	13/87	0,13
50/50	31/69	0,31
75/25	64/36	0,64

Analogiczna sytuacja występuje w przypadku następnego układu, kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem izopropylu, PMMA/*i*PrA. Rzeczywisty stosunek molowy metakrylanu metylu do akrylanu izopropylu w tym układzie wyznaczono całkując sygnał $-OCH_3$ (3,3 – 3,7 ppm), pochodzący wyłącznie od jednostek MMA i sygnał $-OCH$ (4,9 – 5,2 ppm) charakterystyczny dla *i*PrA, rysunek 4.

$$F_M = \frac{S_1}{S_1 + 3 \cdot S_2} \quad (53)$$

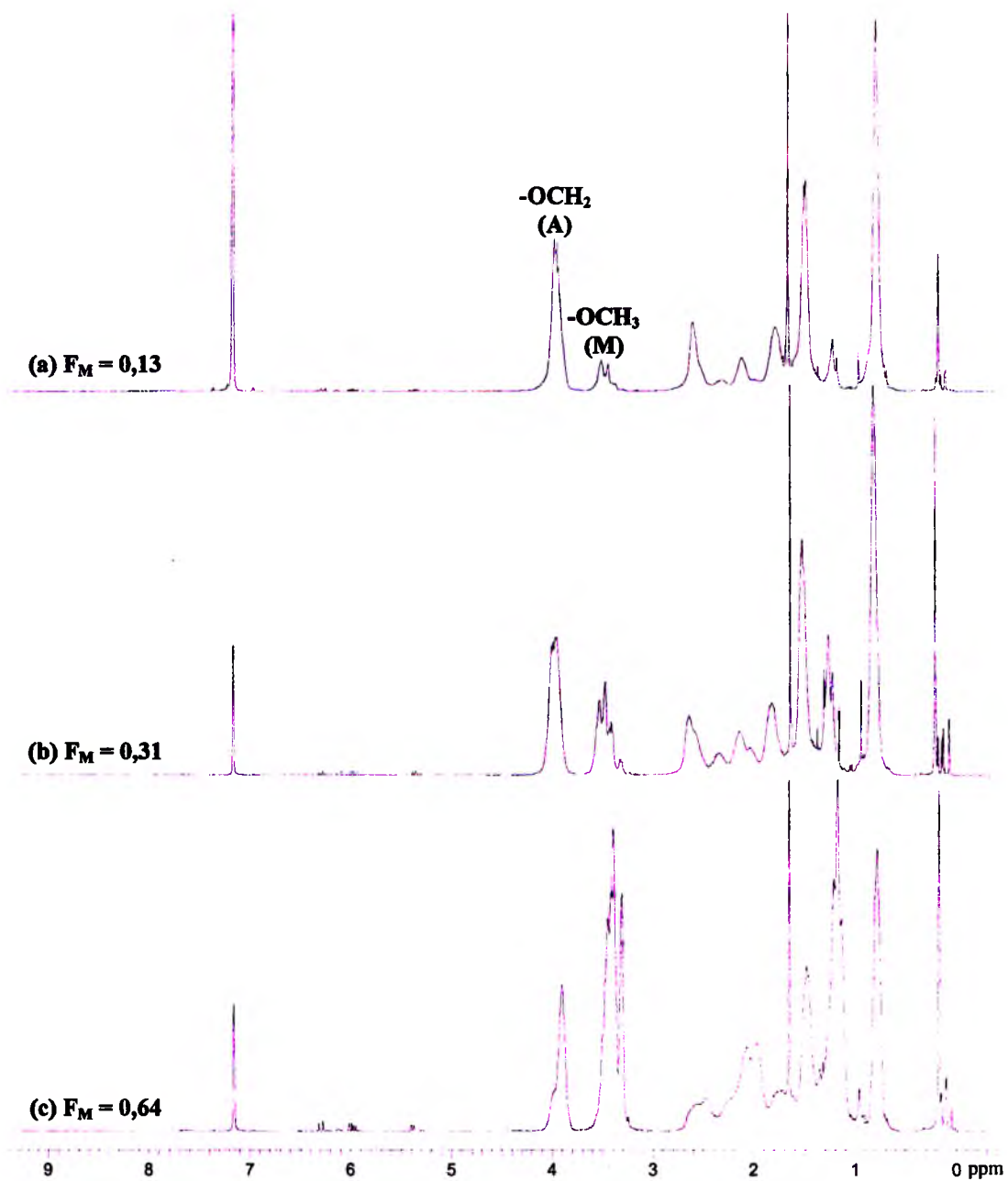
F_M – ułamek molowy metakrylanu metylu, MMA, w kopolimerze PMMA/*i*PrA,

S_1 – obszar pod sygnałem grupy $-OCH_3$ (MMA),

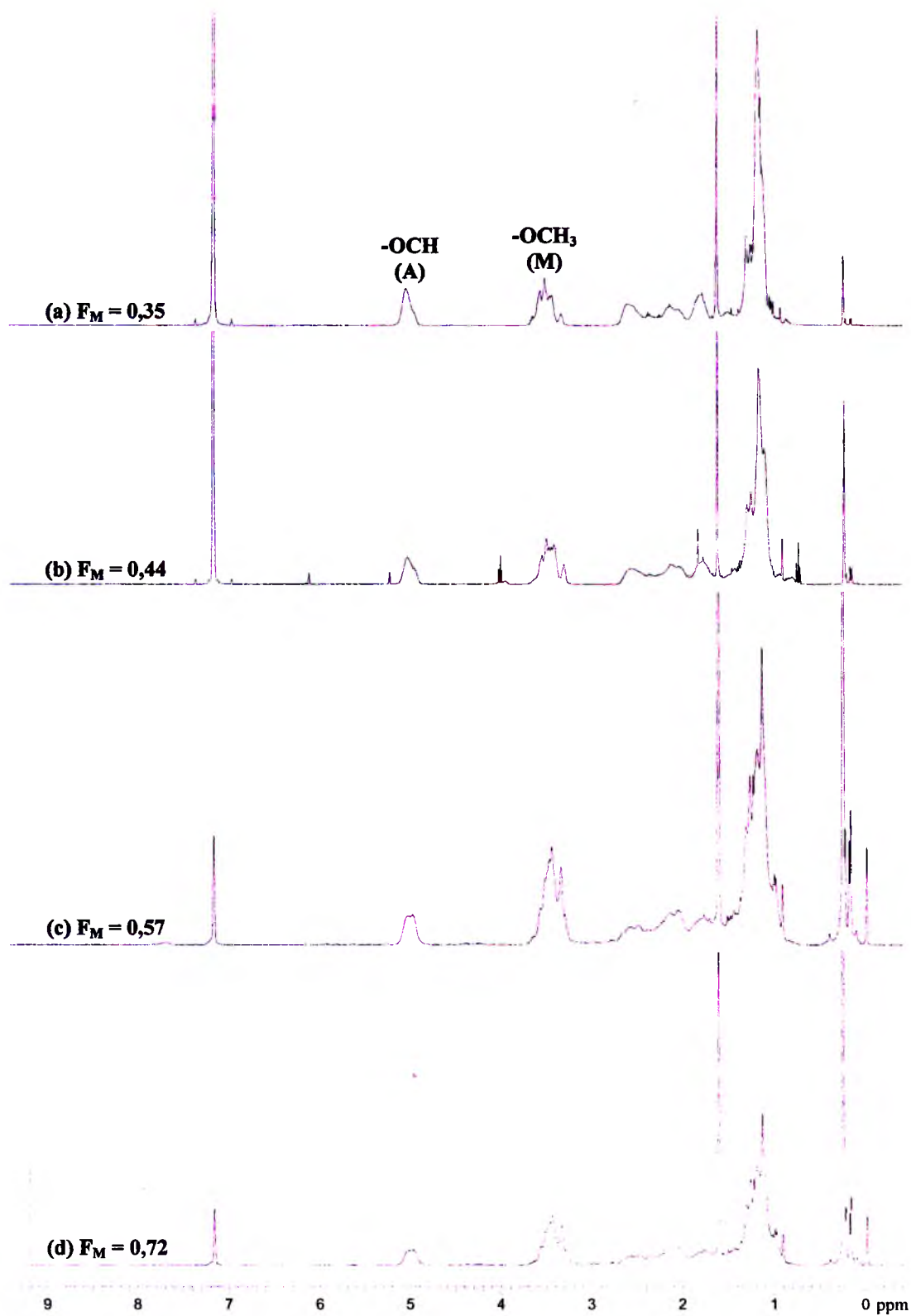
S_2 – obszar pod sygnałem grupy $-OCH$ (*i*PrA)

Tabela 12. Rzeczywisty skład kopolimeru PMMA/*i*PrA

Założony stosunek molowy MMA do <i>i</i> PrA	Rzeczywisty stosunek molowy MMA do <i>i</i> PrA	F_M
40/60	35/65	0,35
50/50	44/56	0,44
60/40	57/43	0,57
75/25	72/28	0,72



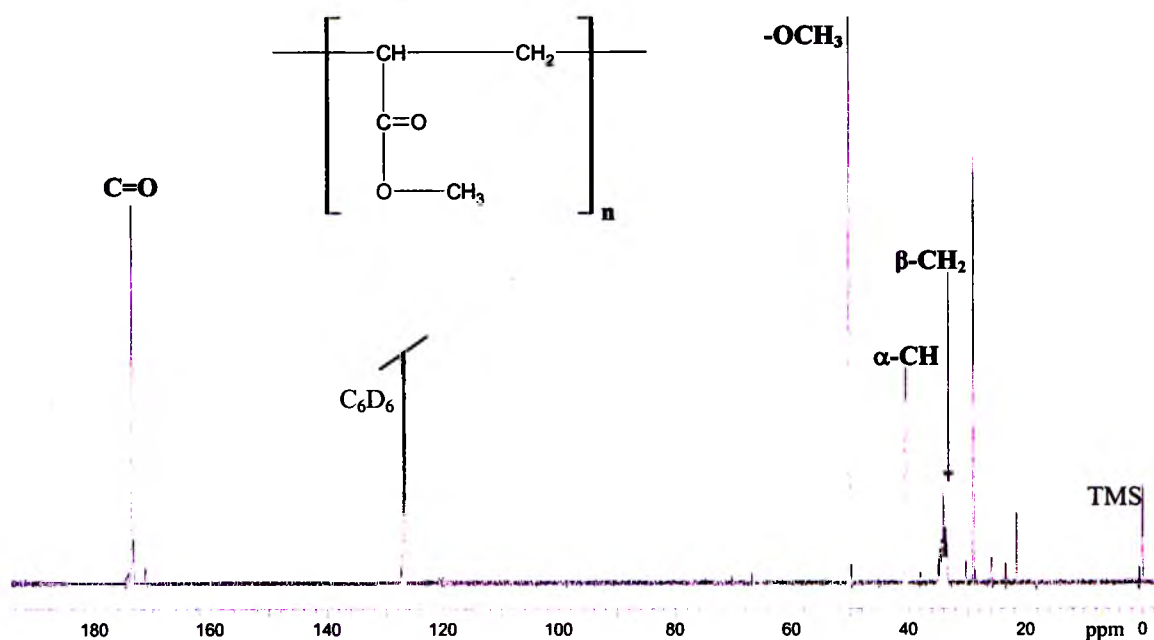
Rys. 3. Zestawienie widm 400 MHz ^1H NMR kopolimeru PMMA/*n*PrA w C_6D_6



Rys. 4. Zestawienie widm 400 MHz ^1H NMR kopolimeru PMMA/iPrA w C_6D_6

2. Analiza mikrostrukturalna poli(akrylanu metylu), PMA

Widmo ^{13}C NMR homopolimeru akrylanu metylu zostało zaprezentowane przez Kima i Harwooda [27] w ramach badań nad kopolimerem metakrylanu metylu z akrylanem metylu, PMMA/MA. W pracy tej zarejestrowano widma w deuterowanym chloroformie i stwierdzono, że sygnał karbonylowy PMA nie wykazuje czułości na efekty mikrostrukturalne. Charakterystyka mikrostrukturalna badanego kopolimeru PMMA/MA została przeprowadzona w oparciu o szereg sygnałów, głównie grupy α -metylowej i metinowej, jednak autorzy nie podjęli się analizy sygnału grupy karbonylowej ze względu na złożoność tego sygnału, pomimo faktu, że rozszczepienia mikrostrukturalne pochodziły tylko od jednego komonomeru. W związku z powyższym postanowiono uzupełnić badania mikrostruktury kopolimeru PMMA/MA o analizę sygnału grupy $\text{C}=\text{O}$ jednak, aby szczegółowo przeprowadzić badania kopolimeru należy poddać analizie sam poli(akrylan metylu). Próbkę homopolimeru, podobnie, jak sam kopolimer PMMA/MA otrzymano w polimeryzacji rodnikowej, a więc spodziewano się uzyskać łańcuch o konfiguracji syndiotaktycznej. Widma ^{13}C NMR PMA zarejestrowano w dwóch deuterowanych rozpuszczalnikach, chloroformie i benzenie, a następnie przeprowadzono analizę sygnałów czułych na efekty mikrostrukturalne.

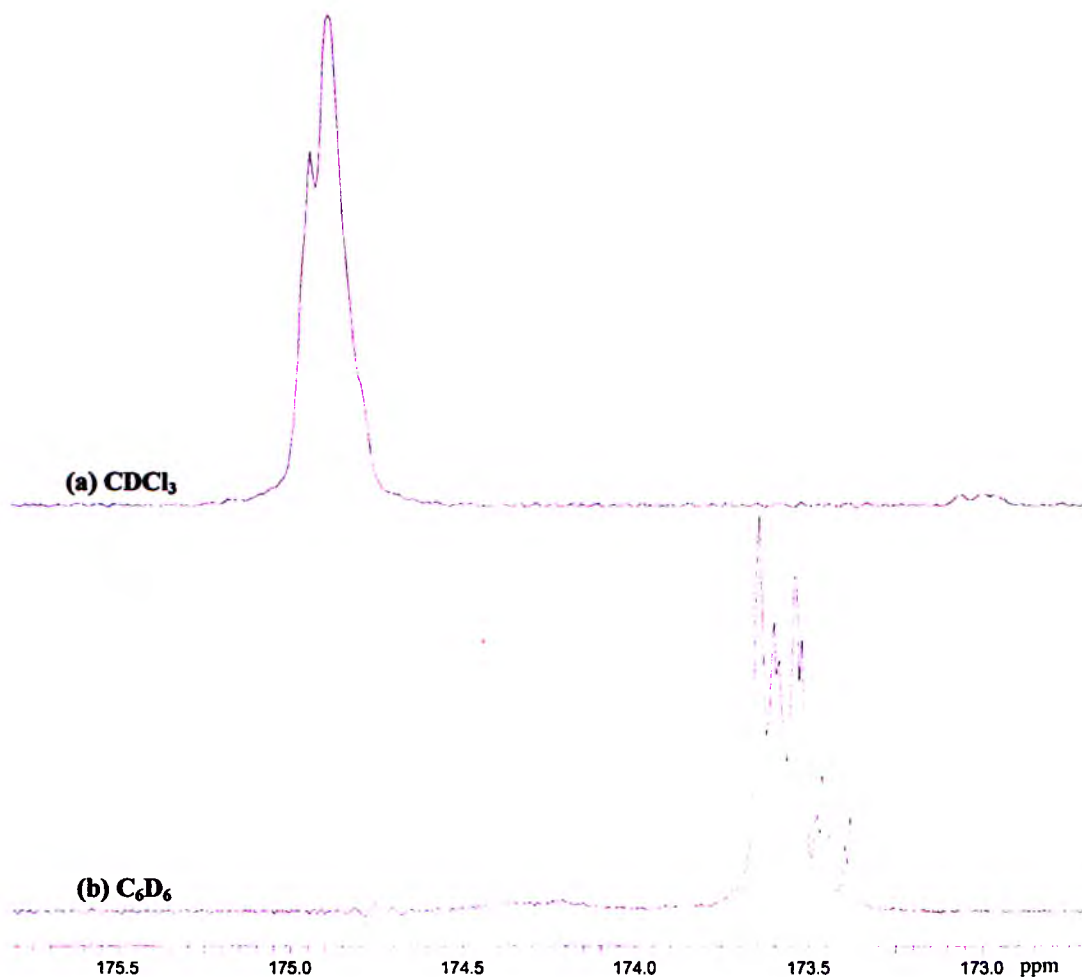


Rys. 5. Widmo 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu metylu) w C_6D_6

Na rysunku 5 przedstawiono widmo ^{13}C NMR poli(akrylanu metylu) zarejestrowane w C_6D_6 , z użyciem TMS jako wzorca. Na widmie można wyróżnić kilka grup sygnałów. Sygnały węgla grup metylenowych ($\beta\text{-CH}_2$) występują w przedziale 33,0 – 35,5 ppm, a w granicach od 40,0 do 41,2 ppm obecne są piki pochodzące od sygnałów węgla $\alpha\text{-CH}$. Charakterystyczna, pojedyncza linia przy 50,2 ppm pochodzi od węgla grup -OCH_3 , a odosobniony sygnał w zakresie od 173,1 – 174,1 ppm należy do węgla karbonylowych homopolimeru. Przypisania sygnałów dokonano na podstawie publikacji [27].

Analiza sygnału karbonylowego PMA

Rysunek 6 przedstawia zakresy karbonylowe widma 100 MHz ^{13}C NMR homopolimeru PMA zarejestrowane w dwóch różnych rozpuszczalnikach, odpowiednio, w deuterowanym chloroformie oraz w deuterowanym benzenie.



Rys. 6. Zakres karbonylowy widma 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu metylu)

Rysunek 6a przedstawia sygnał słabo rozszczepiony w CDCl_3 , natomiast w przypadku użycia C_6D_6 (rys. 6b) pojawia się wyraźne rozszczepienie, co świadczy o znaczącym wpływie rozpuszczalnika na strukturę rejestrowanego widma.

Pierwszym etapem prac badawczych nad poli(akrylanem metylu) jest analiza mikrostrukturalna sygnału karbonylowego. Zakładając, że łańcuch węglowy otrzymanego homopolimeru jest syndiotaktyczny, przeprowadzono integrację sygnału grupy $\alpha\text{-CH}$ uzyskując następujący rozkład triad konfiguracyjnych: $P(rr) = 0,6014$, $P(\overline{rm}) = 0,3352$ i $P(mm) = 0,0634$. Stosując podstawowe zależności między sekwencjami konfiguracyjnymi, wynikające ze statystyki Bernoulliego, obliczono prawdopodobieństwo występowania diad:

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{rm}) = 0,7690$$

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{rm}) = 0,2310$$

Wykorzystując wartości uzyskane z rozkładu Bernoulliego obliczono prawdopodobieństwa warunkowe według statystyki Markowa pierwszego rzędu:

$$P(r/m) = \frac{P(\overline{rm})}{2 \cdot P(r)} = 0,2179$$

$$P(r/r) = 1 - P(r/m) = 0,7821$$

$$P(m/r) = \frac{P(\overline{rm})}{2 \cdot P(m)} = 0,7255$$

$$P(m/m) = 1 - P(m/r) = 0,2745$$

Zestawienia rozkładów prawdopodobieństw na poziomie triad, pentad i heptad konfiguracyjnych dla poli(akrylanu metylu) dokonano w Aneksie (Tabela T1).

Na potrzeby metody inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych przyjęto arbitralnie środek sygnału karbonylowego, δ_0 , oraz wyznaczono wartości inkrementów α i β .

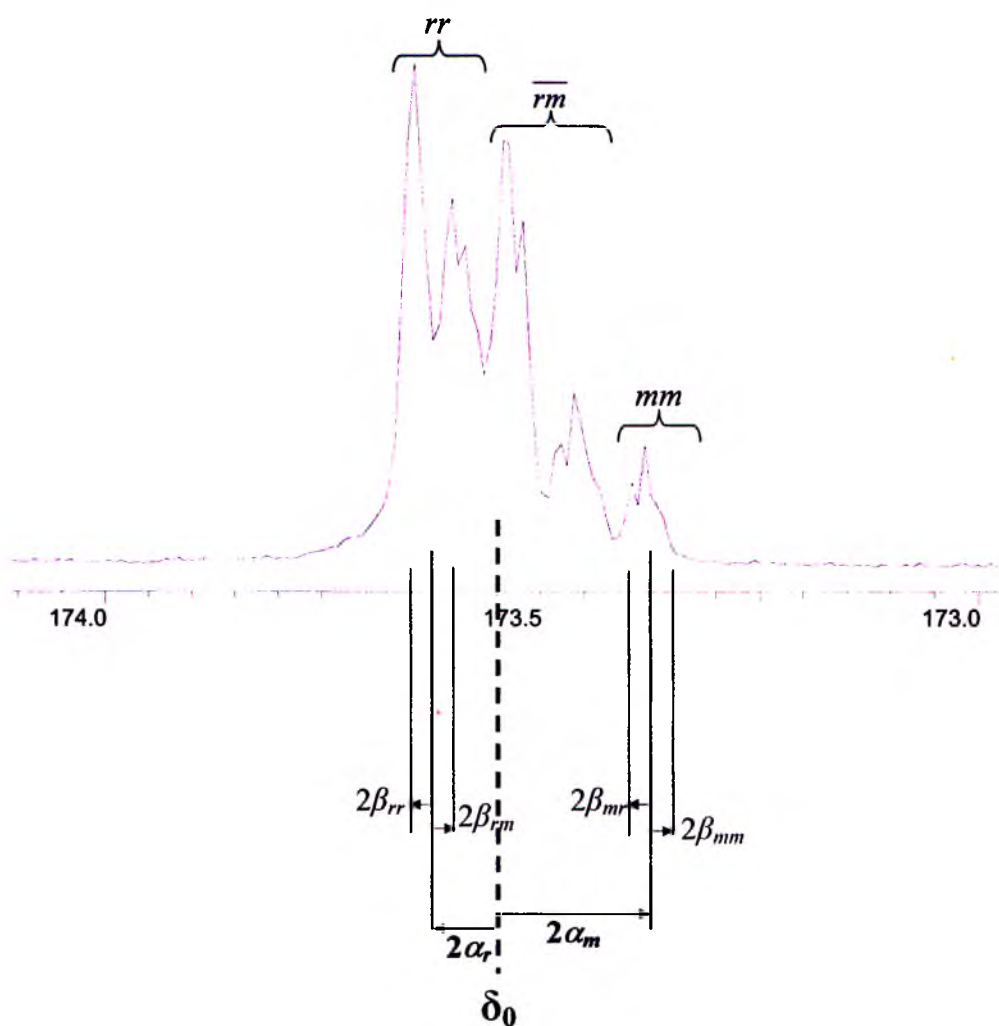
Tabela 13. Wartości inkrementów α i β , w ppm, dla sygnału karbonylowego PMA

C_6D_6	
$\delta_0 = 173,550$	
$\alpha_m = -0,080$	$\alpha_r = +0,030$
$\beta_{mm} = -0,025$	$\beta_{rr} = +0,015$
$\beta_{mr} = +0,025$	$\beta_{rm} = -0,015$

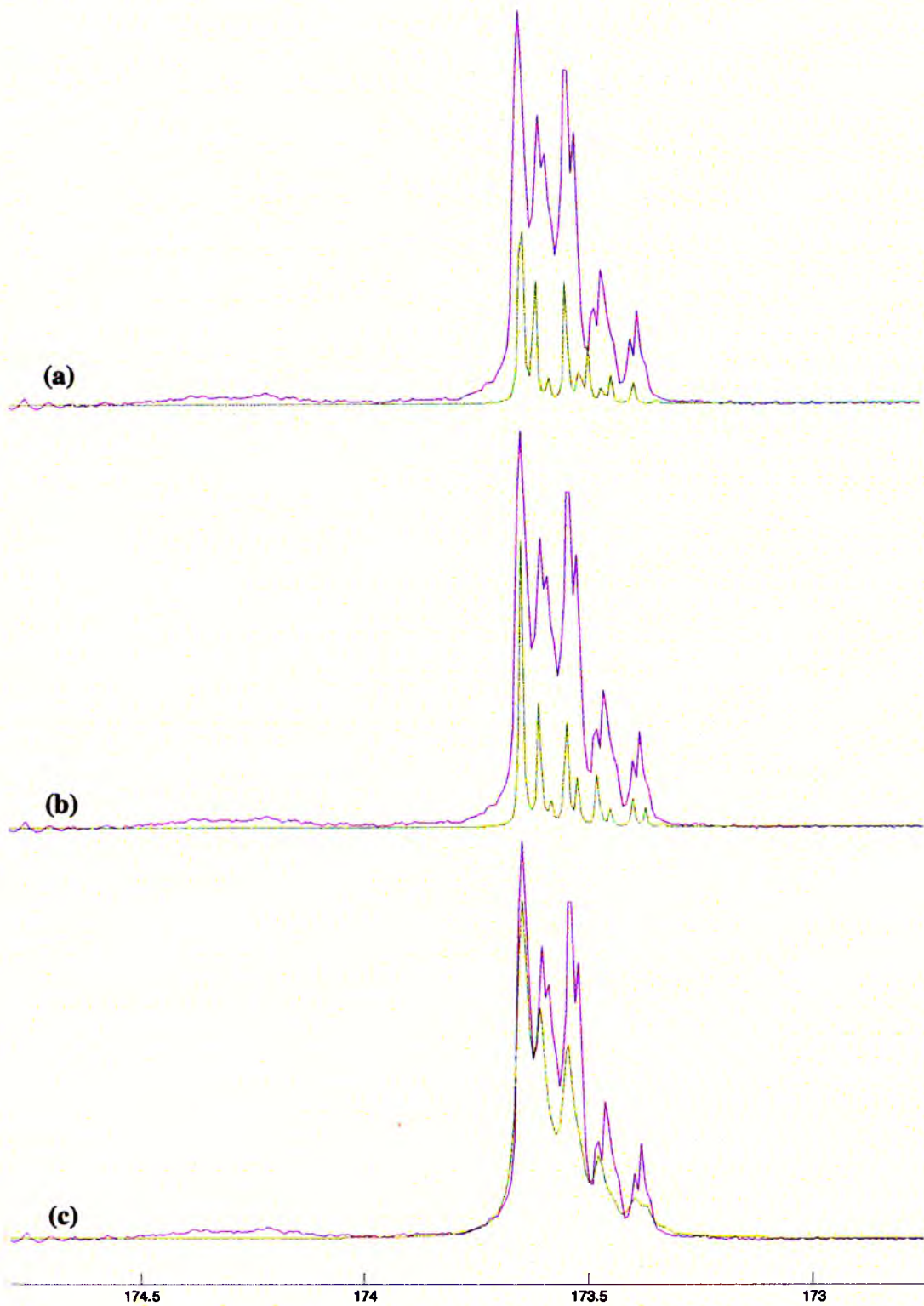
Tabela 14 przedstawia zespół parametrów koniecznych do przeprowadzenia symulacji zakresu karbonylowego widma ^{13}C NMR homopolimeru akrylanu metylu w C_6D_6 . Do symulacji wykorzystano intensywności pentad obliczone przy użyciu statystyki Markowa pierwszego rzędu oraz przesunięcia chemiczne wyznaczone inkrementalnie.

Tabela 14. Dane do symulacji sygnału karbonylowego PMA w C_6D_6 na poziomie pentad

Sekwencja	Rozkład Markowa pierwszego rzędu	Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]
P(<i>mmmm</i>)	0,005	173,34
P(<i>mmmr</i>)	0,025	173,39
P(<i>rmmr</i>)	0,033	173,44
P(<i>mmrm</i>)	0,020	173,46
P(<i>mmrr</i>)	0,072	173,49
P(<i>rmrm</i>)	0,053	173,51
P(<i>rmrr</i>)	0,190	173,54
P(<i>mrrm</i>)	0,029	173,58
P(<i>rrrm</i>)	0,205	173,61
P(<i>rrrr</i>)	0,368	173,64

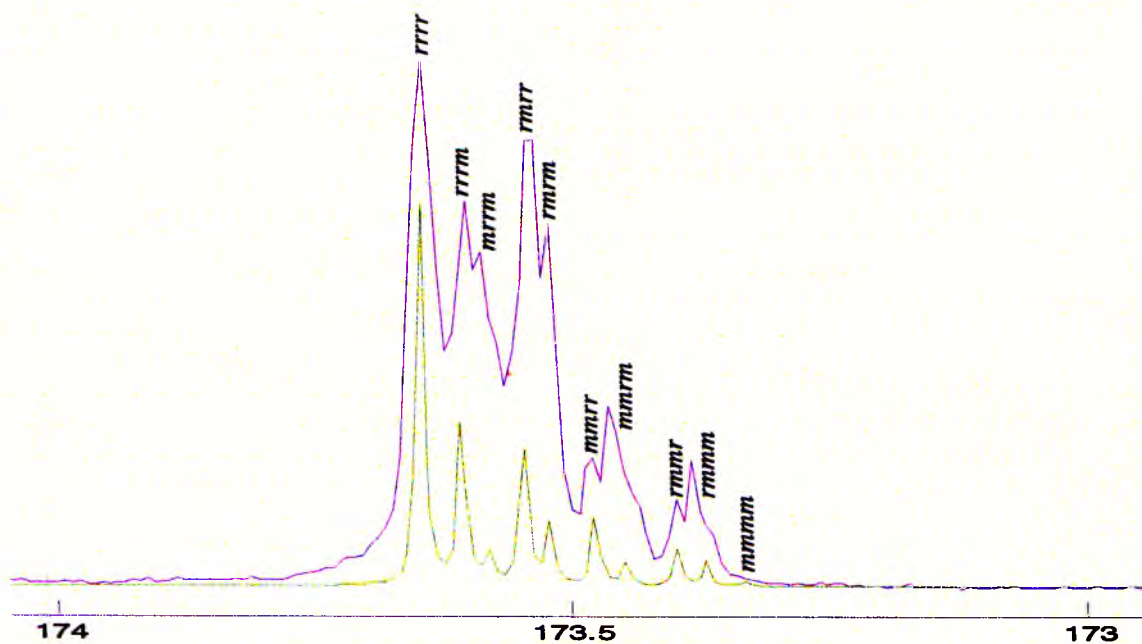


Rys. 7. Schemat przypisania inkrementów α i β sygnału karbonylowego widma ^{13}C NMR poli(akrylanu metylu) w C_6D_6



Rys. 8. Symulacja sygnału karbonylowego PMA w C_6D_6 : (a) położenie pentad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 0,5 Hz (b) korekta położenia pentad, szerokość linii: 0,5 Hz (c) korekta położenia pentad, szerokość linii: 2 Hz

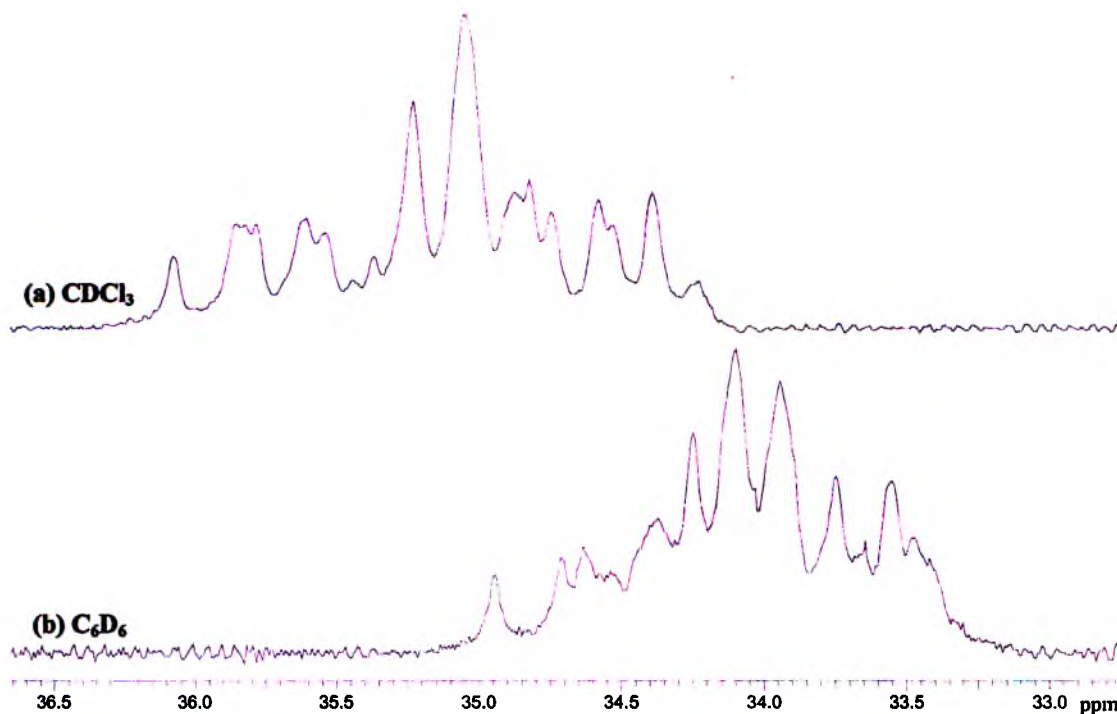
Symulacja sygnału karbonylowego PMA przeprowadzona na poziomie pentad konfiguracyjnych nie daje dobrej zgodności z widmem eksperymentalnym – wartości przesunięć chemicznych są prawidłowe, natomiast intensywności nie są dopasowane z powodu użycia rozkładu Markowa pierwszego rzędu. Wyższej statystyki Markowa nie można zastosować ze względu na brak danych eksperymentalnych, co wynika ze słabej rozdzielczości widma. Rysunek 8a przedstawia widmo symulowane przy użyciu przesunięć chemicznych pentad uzyskanych na podstawie obliczeń inkrementalnych. Ogólny kształt otrzymanego widma odpowiada widmu eksperymentalnemu, jednak położenia linii dla sekwencji o konfiguracji mieszanej są nieznacznie przesunięte w stosunku do widma eksperymentalnego (rys. 8a). Już niewielka korekta położenia linii: *mmrr* o $-0,015$ ppm, *mrrm* o $-0,013$ ppm, *rmmr* o $-0,043$ ppm i *mmmr* o $-0,021$ ppm, daje bardzo dobrą zgodność przesunięć chemicznych z widmem eksperymentalnym (rys. 8b). Powyższe symulacje przeprowadzono przy zastosowaniu szerokości połówkowej linii równej $0,5$ Hz, natomiast w widmie eksperymentalnym szerokość linii jest większa i symulacja widma przy zastosowaniu szerokości 2 Hz zbliża widmo symulowane do eksperymentalnego (rys. 8c). Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjnym przedstawia rysunek 9.



Rys. 9. Symulacja sygnału karbonylowego PMA w C_6D_6 na poziomie pentad konfiguracyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji

Analiza sygnału metylenowego PMA

Drugą grupą sygnałów czułych na efekty konfiguracyjne są węgle metylenowe, które umożliwiają analizę rozkładu sekwencji parzystych. W tym celu pasma rezonansowe węgla β -CH₂ zarejestrowano również w dwóch różnych rozpuszczalnikach, CDCl₃ i C₆D₆.



Rys. 10. Zakres metylenowy widma 100 MHz ¹³C NMR poli(akrylanu metylu)

Na rysunku 10 przedstawiono sygnały węgla β -CH₂ PMA zarejestrowane w deuterowanych rozpuszczalnikach: chloroformie (rys. 10a) i benzenie (rys. 10b). W porównaniu z zakresem karbonylowym, sygnał węgla metylenowych PMA zarejestrowany w CDCl₃ obejmuje szerszy zakres (2 ppm) i jest lepiej rozszczepiony. Można w nim zaobserwować wyraźną granicę podziału między sygnałami diad *r* i *m*, w przeciwieństwie do widma w deuterowanym benzenie, w którym wewnętrzne obszary zakresów diad *r* i *m* wyraźnie na siebie nachodzą, tym niemniej również dla C₆D₆ możliwa jest szczegółowa charakterystyka mikrostrukturalna.

Na podstawie danych pochodzących z integracji sygnału α -CH poli(akrylanu metylu), analogicznie jak dla sygnału karbonylowego, obliczono prawdopodobieństwa występowania diad, a następnie korzystając z zależności charakterystycznych dla rachunku Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu wyznaczono rozkłady dłuższych sekwencji parzystych. Listę prawdopodobieństw diad, tetrad i heksad konfiguracyjnych obliczonych dla PMA według obu statystyk zamieszczono w Aneksie (Tabela T2).

Metodę inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych zastosowano niezależnie dla CDCl_3 i C_6D_6 . W obu przypadkach ustalono środek sygnału $\beta\text{-CH}_2$, δ_0 , oraz określono wartości inkrementów α , β i γ .

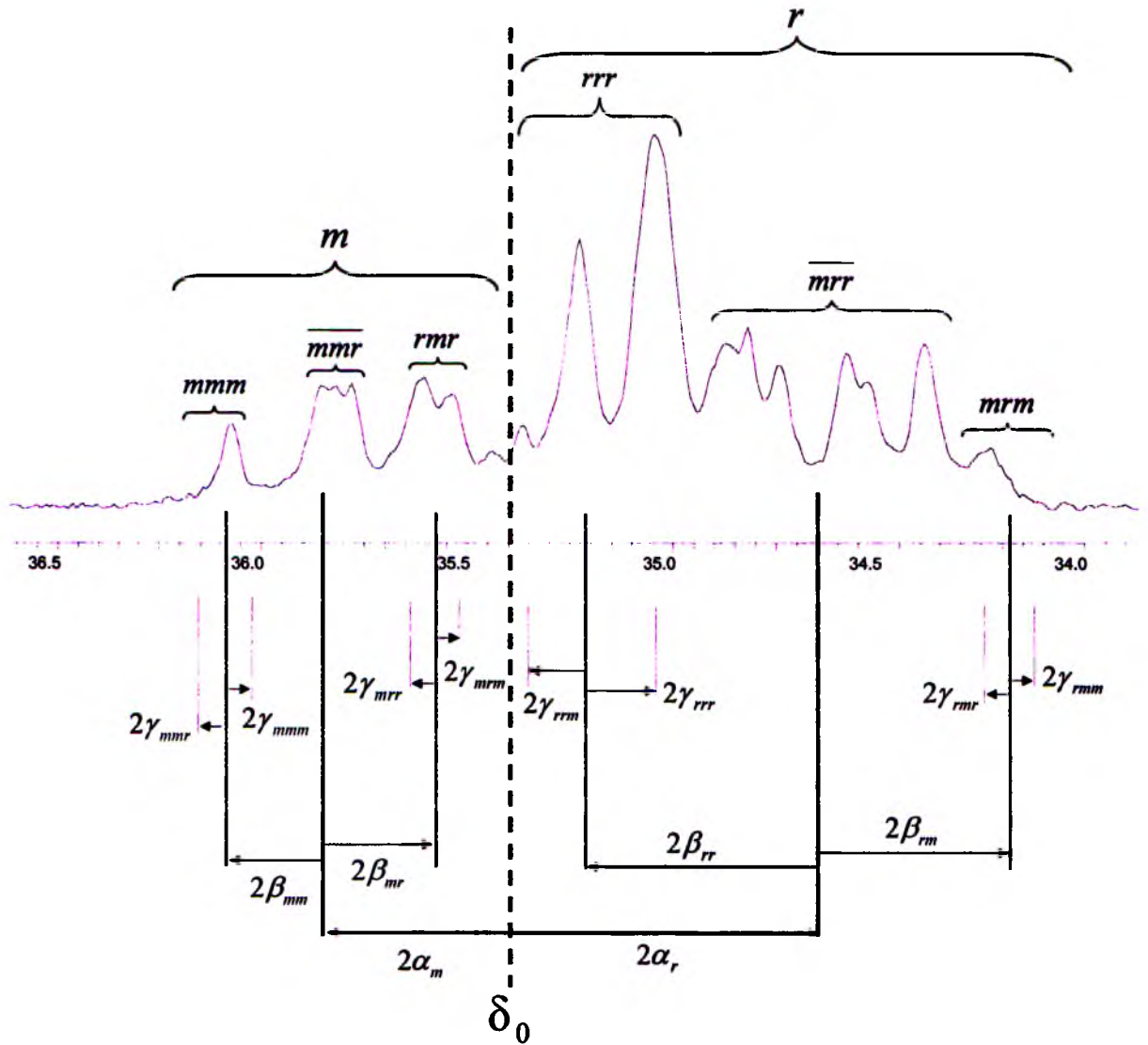
Tabela 15. Wartości inkrementów α , β i γ , w ppm, dla sygnału metylenowego PMA

CDCl_3		C_6D_6	
$\delta_0 = 35,41$		$\delta_0 = 34,31$	
$\alpha_m = +0,20$	$\alpha_r = -0,38$	$\alpha_m = +0,16$	$\alpha_r = -0,26$
$\beta_{mm} = +0,14$	$\beta_{rr} = +0,29$	$\beta_{mm} = +0,20$	$\beta_{rr} = +0,23$
$\beta_{mr} = -0,13$	$\beta_{rm} = -0,22$	$\beta_{mr} = -0,10$	$\beta_{rm} = -0,22$
$\gamma_{mmm} = -0,01$	$\gamma_{rrr} = -0,09$	$\gamma_{mmm} = +0,04$	$\gamma_{rrr} = -0,07$
$\gamma_{rmm} = -0,02$	$\gamma_{mrr} = +0,04$	$\gamma_{rmm} = +0,04$	$\gamma_{mrr} = -0,03$
$\gamma_{mrm} = -0,04$	$\gamma_{rmr} = +0,02$	$\gamma_{mrm} = +0,03$	$\gamma_{rmr} = -0,04$
$\gamma_{rrm} = +0,09$	$\gamma_{mrr} = +0,01$	$\gamma_{rrm} = +0,07$	$\gamma_{mrr} = -0,03$

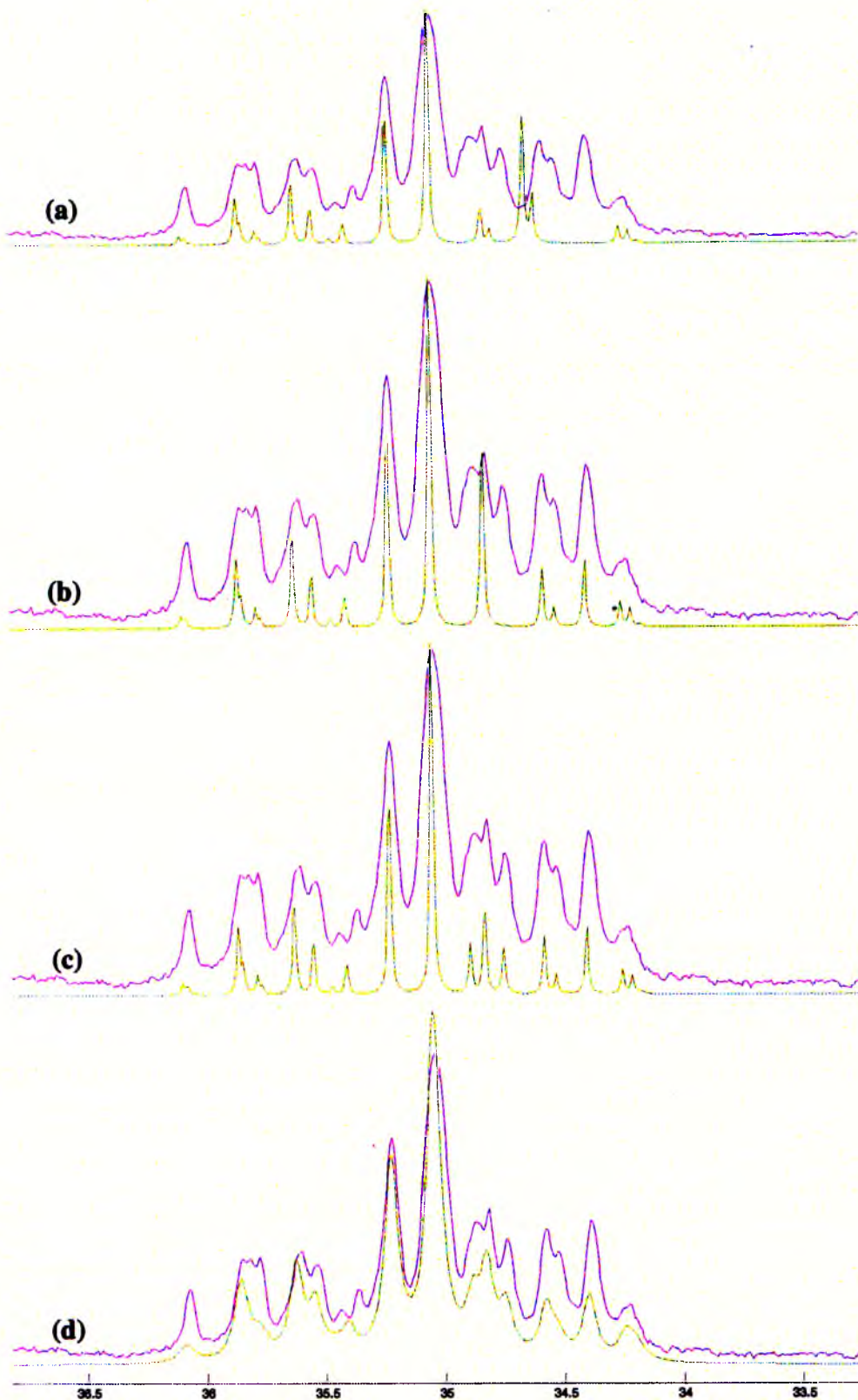
Tabela 16 zawiera parametry potrzebne do symulacji zakresu $\beta\text{-CH}_2$ widma ^{13}C NMR poli(akrylanu metylu) w obydwu rozpuszczalnikach.

Tabela 16. Dane do symulacji sygnału metylenowego PMA na poziomie heksad

Sekwencja	Rozkład Markowa pierwszego rzędu	Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]	
		CDCl_3	C_6D_6
P(mmmmm)	0,001	36,06	35,11
P(mmmmr)	0,007	36,08	35,04
P(rmmmr)	0,009	36,10	34,96
P(mmmrm)	0,006	35,77	34,80
P(rmmrm)	0,015	35,79	34,73
P(mmmrr)	0,020	35,85	34,74
P(rmmrr)	0,052	35,87	34,67
P(mrmmr)	0,006	35,47	34,49
P(mrmrr)	0,041	35,55	34,43
P(rrmrr)	0,074	35,63	34,37
P(mmrmm)	0,003	34,17	33,44
P(mmrmr)	0,015	34,21	33,36
P(mrmmr)	0,019	34,25	33,28
P(mrrmm)	0,016	34,79	33,92
P(mrrmr)	0,041	34,83	33,84
P(rrrmm)	0,056	34,61	33,77
P(rrrmr)	0,149	34,65	33,69
P(mrrrm)	0,022	35,41	34,40
P(mrrrr)	0,160	35,23	34,25
P(rrrrr)	0,288	35,05	34,10

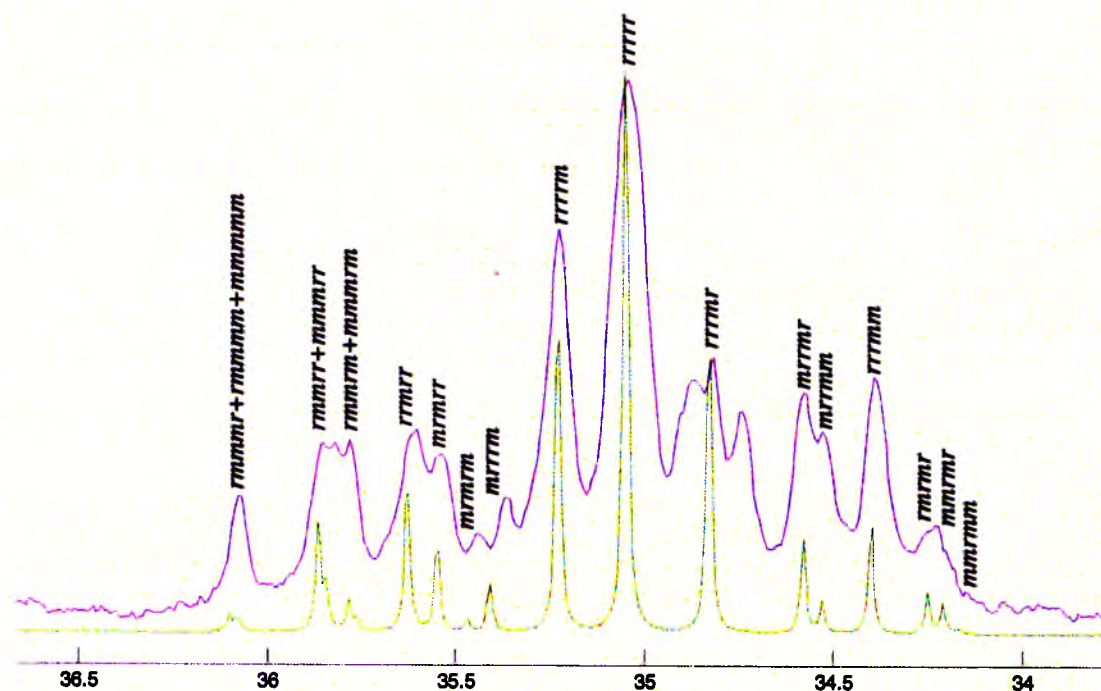


Rys. 11. Schemat przypisania inkrementów α , β i γ sygnału metylenowego, $\beta\text{-CH}_2$, widma ^{13}C NMR poli(akrylanu metylu) w CDCl_3



Rys. 12. Symulacja sygnału β -CH₂ PMA w CDCl₃: (a) położenie heksad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia heksad, szerokość linii: 1 Hz (c) korekta położenia heksad z rozszczepieniem na trzy oktady, szerokość linii: 1 Hz (d) korekta położenia heksad z rozszczepieniem na trzy oktady, szerokość linii: 4,5 Hz

Rysunek 12 przedstawia symulacje widma sygnału metylenowego, β -CH₂, homopolimeru PMA zarejestrowanego w deuterowanym chloroformie. Widmo eksperymentalne wykazuje wyraźne rozszczepienia na poziomie heksad, w związku z tym przeprowadzono symulację tego zakresu na poziomie heksad konfiguracyjnych z zastosowaniem metody inkrementalnych obliczeń przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji (rys. 12a). W widmie symulowanym, przy zgodności położenia sygnałów skrajnych, można zauważyć niedopasowanie położenia heksad z centralną tetradą *mrr*. Przeprowadzono więc korektę położenia czterech linii: heksadę *rrrmr* przesunięto z 34,65 do 34,83 ppm, heksadę *rrrmm* z 34,61 do 34,40 ppm, heksadę *mrrmr* z 34,83 do 34,58 ppm i heksadę *mrrmm* z 34,79 do 34,53 ppm (rys. 12b). Duże korekty przesunięć są jednak uzasadnione dobrym ogólnym dopasowaniem intensywności poszczególnych linii. Na podstawie przedstawionej symulacji na rys. 12b widać, że jednej linii symulowanej o dużej intensywności względnej przy około 34,8 ppm odpowiadają w widmie eksperymentalnym trzy sygnały. Można więc przyjąć, że rozszczepienia te wynikają z rozdzielenia tej heksady na odpowiednie oktady. W związku z czym, heksadę *rrrmr* rozdzielono na trzy oktady: *rrrrmrm* przy 34,75 ppm, *rrrrmrr* przy 34,83 ppm i *mrrrmrr* przy 34,89 ppm (rys. 12c). Widmo otrzymane dla sygnału poszerzonego do obserwowalnej eksperymentalnie wartości 4,5 Hz obrazuje rysunek 12d. Przepisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjnym przedstawia rysunek 13.



Rys. 13. Symulacja sygnału metylenowego, β -CH₂, PMA w CDCl₃ na poziomie heksad konfiguracyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji

Przedstawiona symulacja sygnału β -CH₂ PMA w CDCl₃ pokazuje dobre dopasowanie położenia sygnałów, a ich przypisanie na poziomie tetrad nie budzi wątpliwości. Natomiast wartości intensywności niektórych sygnałów odbiegają od eksperymentalnych, co jest przypuszczalnie związane z przyjęciem statystycznego modelu Markowa pierwszego rzędu, gdyż eksperymentalnie dostępne są tylko udziały triad uzyskane z sygnału węgla α -CH i zastosowanie statystyki wyższego rzędu nie było możliwe. Ponieważ w widmie węgla metylenowych, β -CH₂, zarejestrowanym w CDCl₃ widać wyraźnie odsunięte od siebie sygnały tetrad, a wcześniejsza analiza pozwoliła na ich dokładne przypisanie, możliwe jest przybliżone scałkowanie sygnałów indywidualnych tetrad. Otrzymujemy w ten sposób eksperymentalne wartości udziałów tetrad, umożliwiające z kolei zastosowanie prawdopodobieństw zdarzeń zależnych wyrażonych poprzez statystykę Markowa drugiego rzędu i określenie za jej pomocą rozkładu heksad konfiguracyjnych.

Tabela 17. Rozkład tetrad konfiguracyjnych wyznaczony na podstawie integracji sygnału metylenowego PMA w CDCl₃

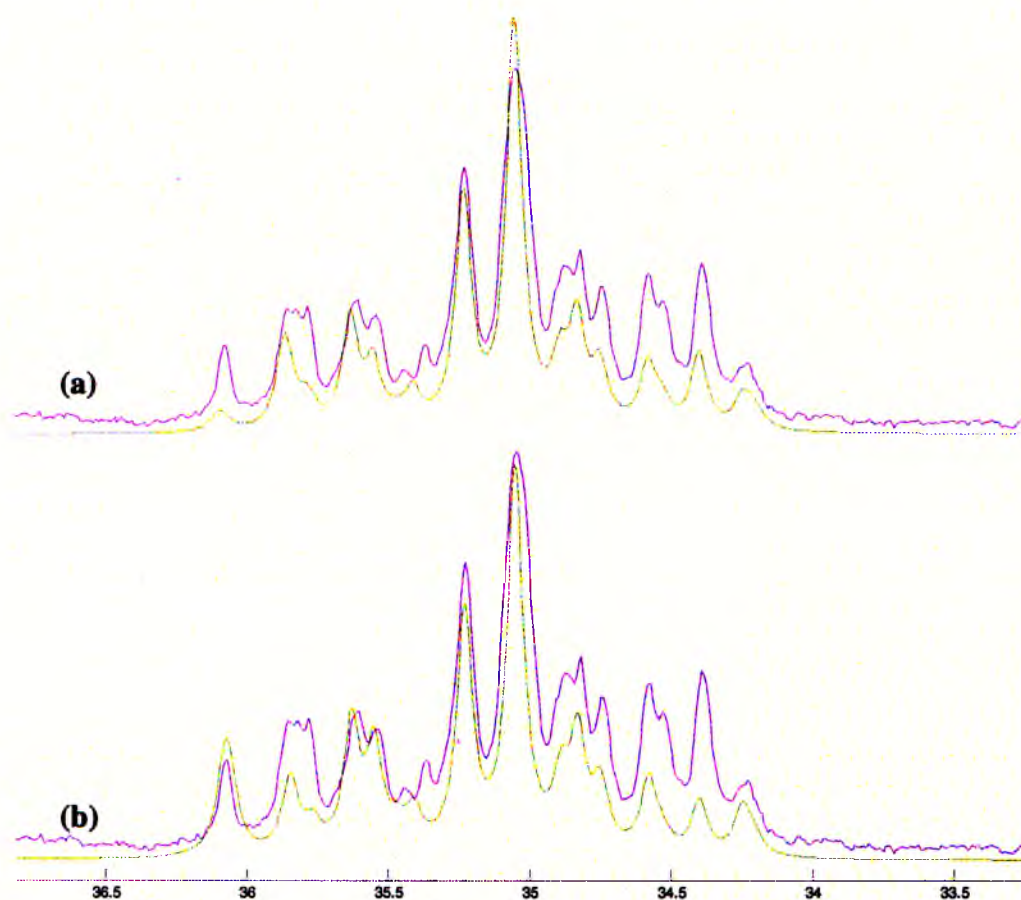
Sekwencja	Prawdopodobieństwo
P(<i>mmm</i>)	0,041
P(<i>mmr</i>)	0,094
P(<i>rmr</i>)	0,117
P(<i>mr\bar{m}</i>)	0,055
P(<i>rrm</i>)	0,326
P(<i>rrr</i>)	0,367

Intensywności wykorzystane do kolejnej symulacji zostały obliczone według statystyki Markowa drugiego rzędu, natomiast przesunięcia chemiczne były identyczne jak w przypadku symulacji przeprowadzonej poprzednio dla rozkładu Markowa pierwszego rzędu.

Tabela 18. Dane do symulacji sygnału metylenowego PMA, w CDCl₃, na poziomie heksad

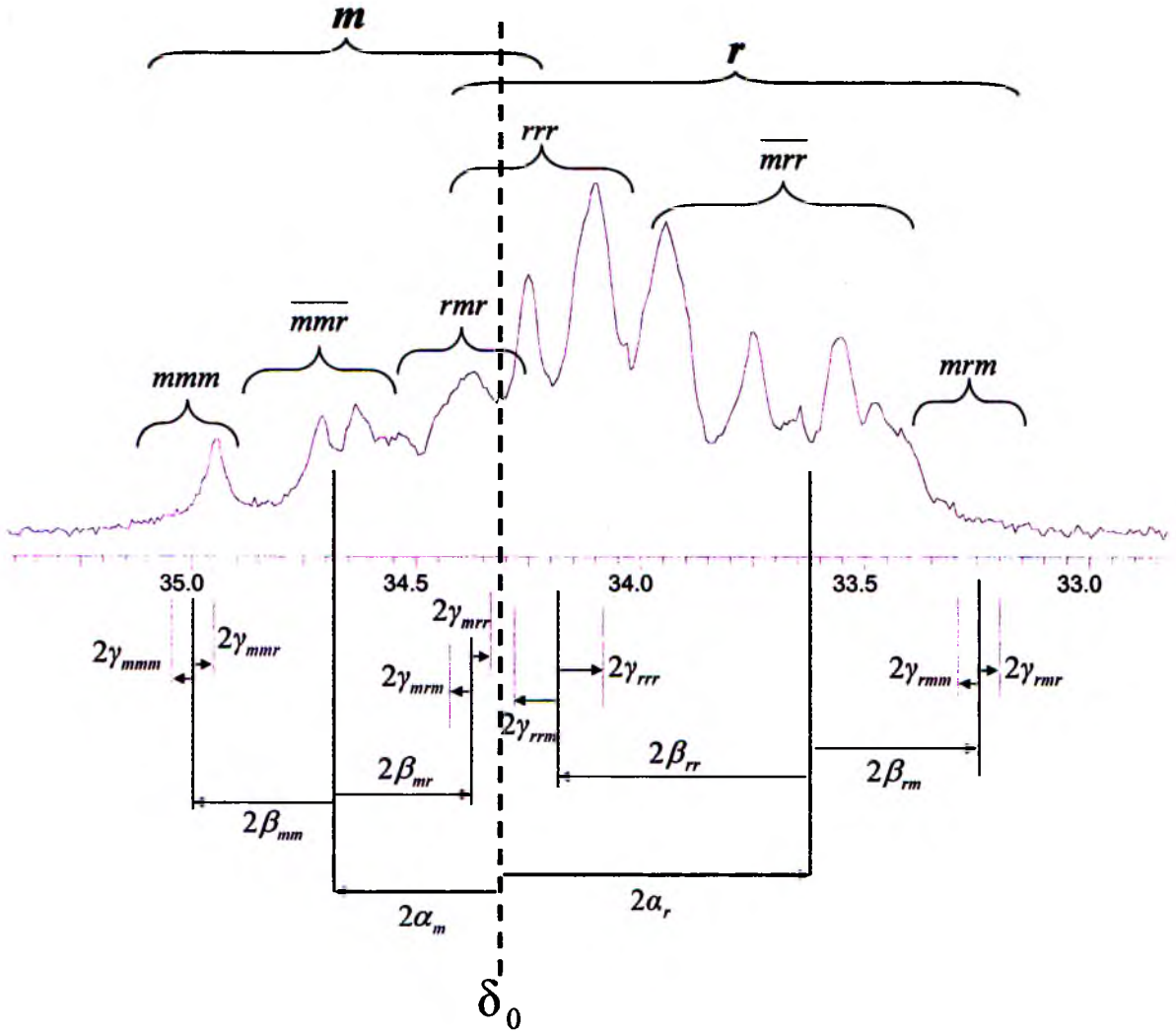
Sekwencja	Rozkład Markowa drugiego rzędu	Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]
P(<i>mmmmm</i>)	0,036	36,06
P(<i>mmmmr</i>)	0,043	36,08
P(<i>rmmmr</i>)	0,003	36,10
P(<i>mmmr\bar{m}</i>)	0,015	35,77
P(<i>rmmr\bar{m}</i>)	0,002	35,79
P(<i>mmmr\bar{r}</i>)	0,043	35,85
P(<i>rmmr\bar{r}</i>)	0,005	35,87
P(<i>mr\bar{m}rm</i>)	0,013	35,47

$P(\overline{mrrmr})$	0,065	35,55
$P(\overline{rrmrr})$	0,081	35,63
$P(\overline{mmrmm})$	0,0002	34,17
$P(\overline{mrrmr})$	0,012	34,21
$P(\overline{rrmr})$	0,029	34,25
$P(\overline{mrrmm})$	0,009	34,79
$P(\overline{mrrmr})$	0,046	34,83
$P(\overline{rrrmm})$	0,034	34,61
$P(\overline{rrrmr})$	0,150	34,65
$P(\overline{mrrrm})$	0,023	35,41
$P(\overline{mrrrr})$	0,151	35,23
$P(\overline{rrrrr})$	0,240	35,05

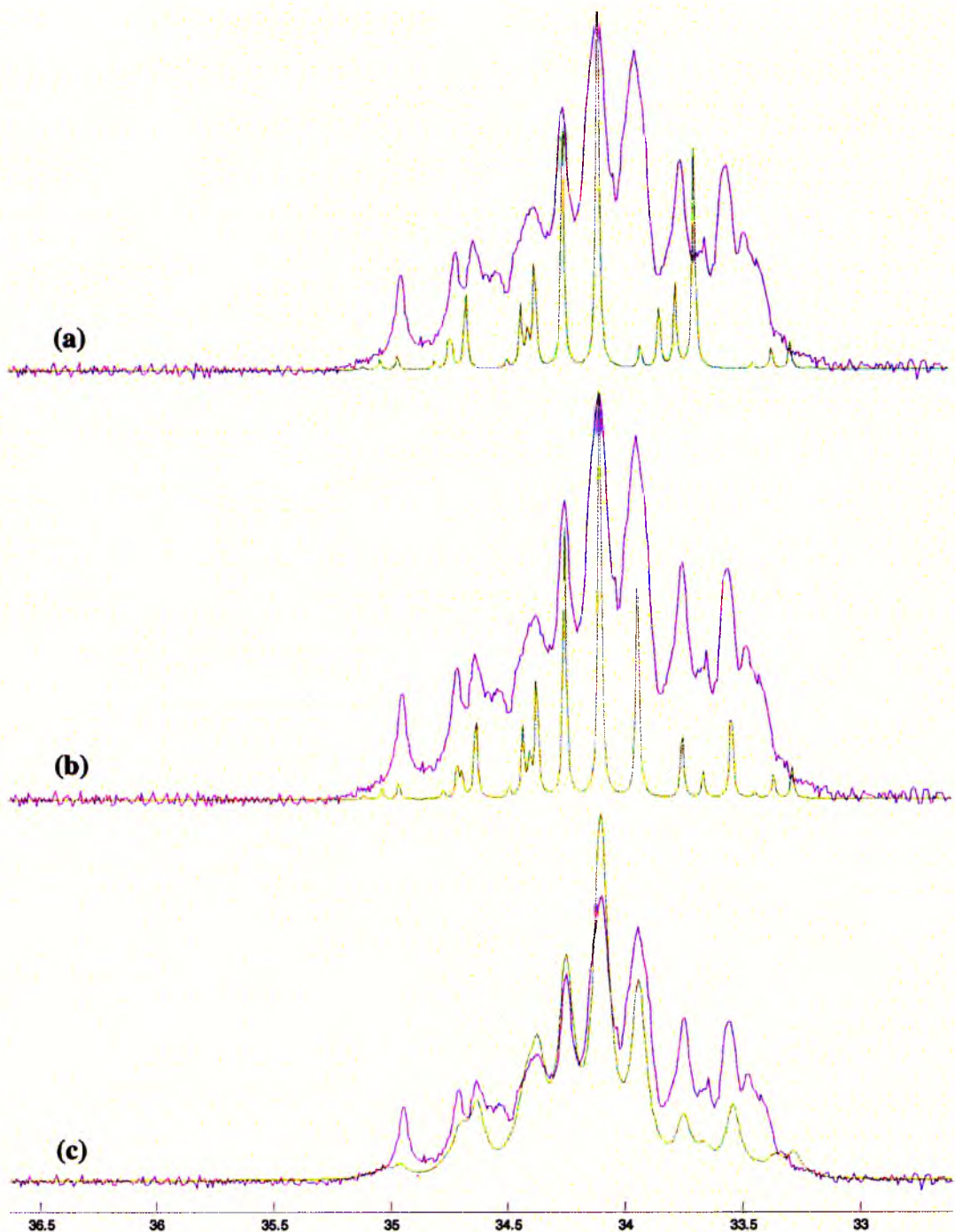


Rys. 14. Symulacja sygnału β -CH₂ PMA w CDCl₃: (a) intensywność linii określona rozkładem Markowa pierwszego rzędu, szerokość 4,5 Hz, (b) intensywność linii określona rozkładem Markowa drugiego rzędu, szerokości linii 4,5 Hz

Porównanie symulacji sygnału β -CH₂ PMA dla statystyki Markowa pierwszego i drugiego rzędu (rys. 14.) pokazuje, że zastosowanie rozkładu Markowa drugiego rzędu poprawia dopasowanie intensywności heksad z centralną diadą *m*.



Rys. 15. Schemat przypisania inkrementów α , β i γ sygnału metylenowego, β - CH_2 , widma ^{13}C NMR poli(akrylanu metylu) w C_6D_6

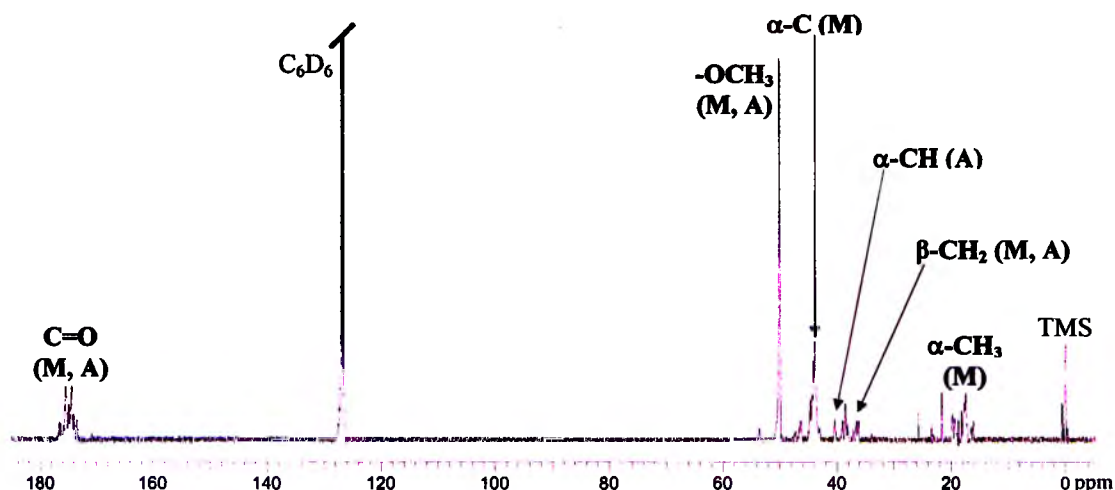
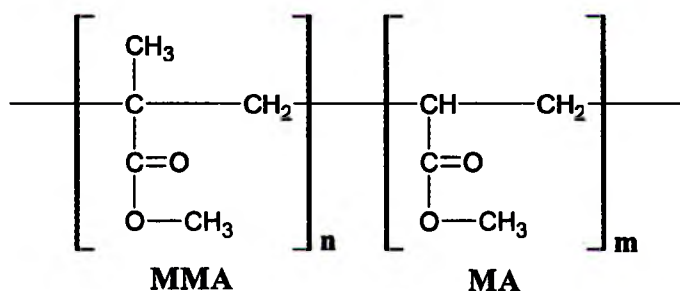


Rys. 16. Symulacja sygnału β -CH₂ PMA w C₆D₆: (a) położenie heksad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia heksad, szerokość linii: 1 Hz (c) korekta położenia heksad, szerokość linii: 5 Hz

Rysunek 16 przedstawia symulacje widma zakresu metylenowego, β -CH₂, homopolimeru PMA zarejestrowanego w deuterowanym benzenie. W widmie eksperymentalnym sygnały poszczególnych heksad są słabiej rozdzielone niż CDCl₃; można również zaobserwować silniejsze nakładanie się zakresów diad *m* i *r*. Symulację uzyskaną na podstawie inkrementalnych obliczeń przesunięć chemicznych przeprowadzonych

3. Analiza mikrostrukturalna poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu metylu), PMMA/MA

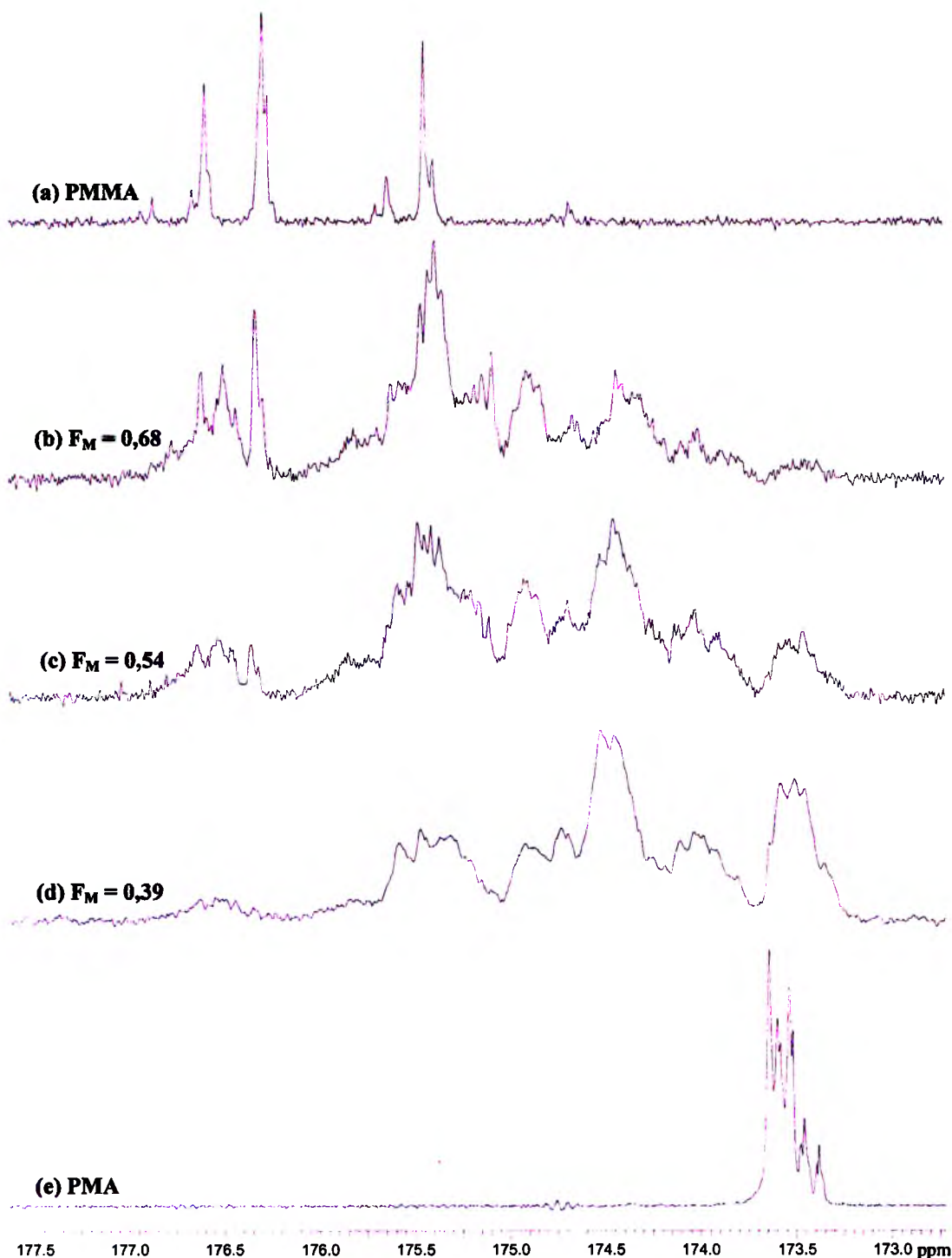
Opierając się na charakterystyce mikrostrukturalnej poli(metakrylanu metylu), przedstawionej w pracy doktorskiej Bujaka [45] oraz opisanej w poprzednim rozdziale analizie poli(akrylanu metylu) przeprowadzono badania rozkładu sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu metylu), PMMA/MA.



Rys. 18. Widmo 100 MHz ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/MA 60/40 ($F_M = 0,54$) w C_6D_6

Rysunek 18 przedstawia przykładowe widmo 100 MHz ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/MA ($F_M = 0,54$) zarejestrowane w C_6D_6 . Sygnały charakterystyczne tylko dla jednego komonomeru można zaobserwować w zakresach typowych dla ich homopolimerów; dla metakrylanu metylu ($\alpha\text{-CH}_3$: 16,0 – 20,2 ppm; $\alpha\text{-C}$: 42,8 – 45,4 ppm) oraz dla akrylanu metylu ($\alpha\text{-CH}$: 40,0 – 40,8 ppm). Grupy sygnałów pochodzących od obydwóch komonomerów występują w dużo szerszych zakresach: węgle grupy $\beta\text{-CH}_2$ w zakresie od 32,5 do 54,5 ppm, sygnał -OCH_3 : 49,5 – 51,2 ppm i sygnał grup C=O w przedziale od 172,5 do 177,5 ppm. Sygnały rezonansowe zostały przypisane w oparciu o publikację [27].

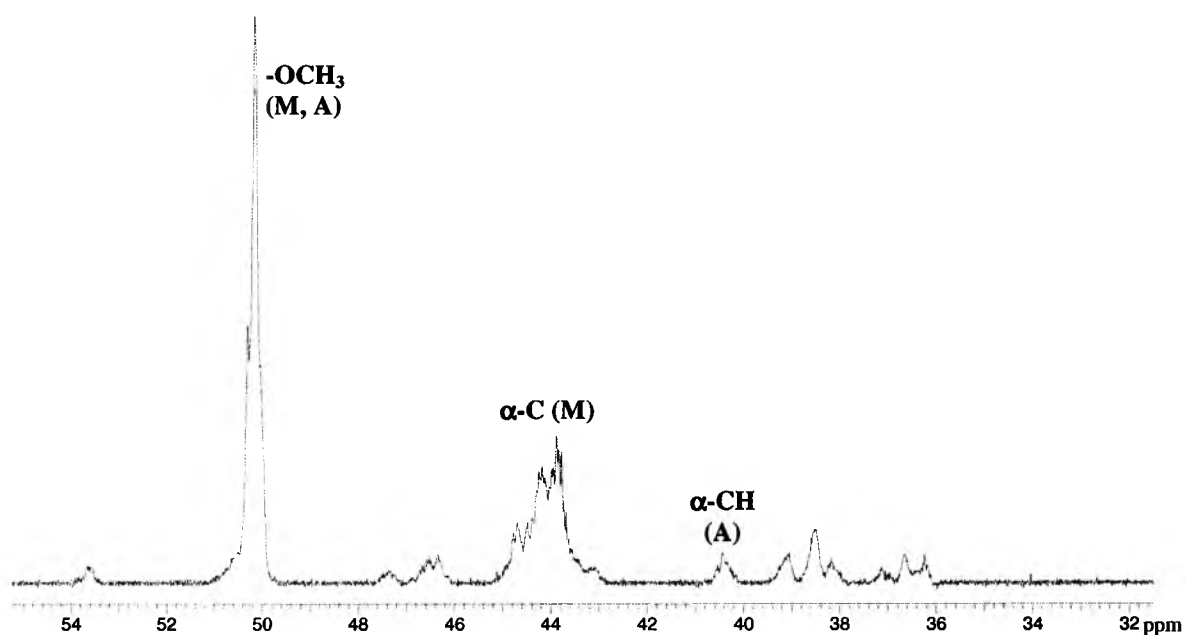
Analizę mikrostrukturalną kopolimeru PMMA/MA przeprowadzono wykorzystując sygnał karbonylowy widm ^{13}C NMR zarejestrowanych w deuterowanym benzenie. Porównując widma PMMA/MA z widmami odpowiednich homopolimerów (rys. 19) można zauważyć, że skrajne sygnały kopolimeru pokrywają się z odpowiednimi sygnałami homopolimerów. W widmie kopolimeru położenie sygnałów sekwencji utworzonych tylko z merów akrylowych lub tylko z merów metakrylowych można ustalić przez porównanie z widmami ich homopolimerów. Tak więc sygnały z zakresu 173,00 – 173,75 ppm reprezentują sekwencje z centralną triadą AAA, natomiast sygnały w zakresie 174,25 – 177,25 ppm zawierają głównie sekwencje z centralną triadą MMM. Pomiędzy tymi zakresami występują sekwencje o kompozycji mieszanej, metakrylowo-akrylowej. Z przedstawionego zestawu widm widać, że w kopolimerach o niższych udziałach jednego z komonomerów obserwujemy wyraźne zanikanie sygnałów sekwencji czystych kompozycyjnie.



Rys. 19. Zakres sygnału karbonylowego widm 100 MHz ^{13}C NMR dla (a) PMMA, (b) PMMA/MA $F_M = 0,68$, (c) PMMA/MA $F_M = 0,54$, (d) PMMA/MA $F_M = 0,39$, (e) PMA

W celu określenia udziału diad kompozycyjnych w PMMA/MA wykorzystano fragment widma od 32,5 do 54,5 ppm, zawierający sygnały węgla metylenowych pochodzących od obydwu komonomerów. Jednak obszar ten zawiera jednocześnie linie rezonansowe następujących węgli: $\alpha\text{-C}$ (M), $\alpha\text{-CH}$ (A), -OCH_3 (M, A) i aby otrzymać udział

samych węgli β -CH₂ badanego kopolimeru należy uwzględnić intensywności wyżej wymienionych sygnałów.



Rys. 20. Zakres β -CH₂ widma ¹³C NMR kopolimeru PMMA/MA ($F_M = 0,54$) w C₆D₆

Tabela 19. Rozkład diad kompozycyjnych kopolimeru PMMA/MA

Sekwencja	Udziały diad kompozycyjnych w zależności od składu kopolimeru PMMA/MA		
	$F_M = 0,39$	$F_M = 0,54$	$F_M = 0,68$
P(MM)	0,023	0,113	0,239
P(MA)	0,864	0,849	0,760
P(AA)	0,113	0,038	0,001

Wyznaczenie przesunięcia chemicznego wszystkich dwudziestu triad konfiguracyjno-kompozycyjnych wymaga znajomości czterech inkrementów α^A , czterech α^M oraz przyjęcia wartości przesunięcia chemicznego dla środków pasm karbonylowych każdego z obu homopolimerów, δ_{0A} i δ_{0M} . Z badań przeprowadzonych dla PMA uzyskano wartości inkrementów α^A_{rA} i α^A_{mA} , natomiast wartości α^M_{rM} i α^M_{mM} , charakterystyczne dla PMMA, zaczerpnięto z pracy doktorskiej Bujaka [45]. Kolejne cztery inkrementy α obliczono odpowiednio przekształcając następujące wzory:

$$\delta_{MrArM} = \delta_{0A} + 2 \cdot \alpha^A_{rM} \quad (54)$$

$$\delta_{MmAmM} = \delta_{0A} + 2 \cdot \alpha^A_{mM} \quad (55)$$

$$\delta_{ArMrA} = \delta_{0M} + 2 \cdot \alpha^M_{rA} \quad (56)$$

$$\delta_{AmMmA} = \delta_{0M} + 2 \cdot \alpha^M_{mA} \quad (57)$$

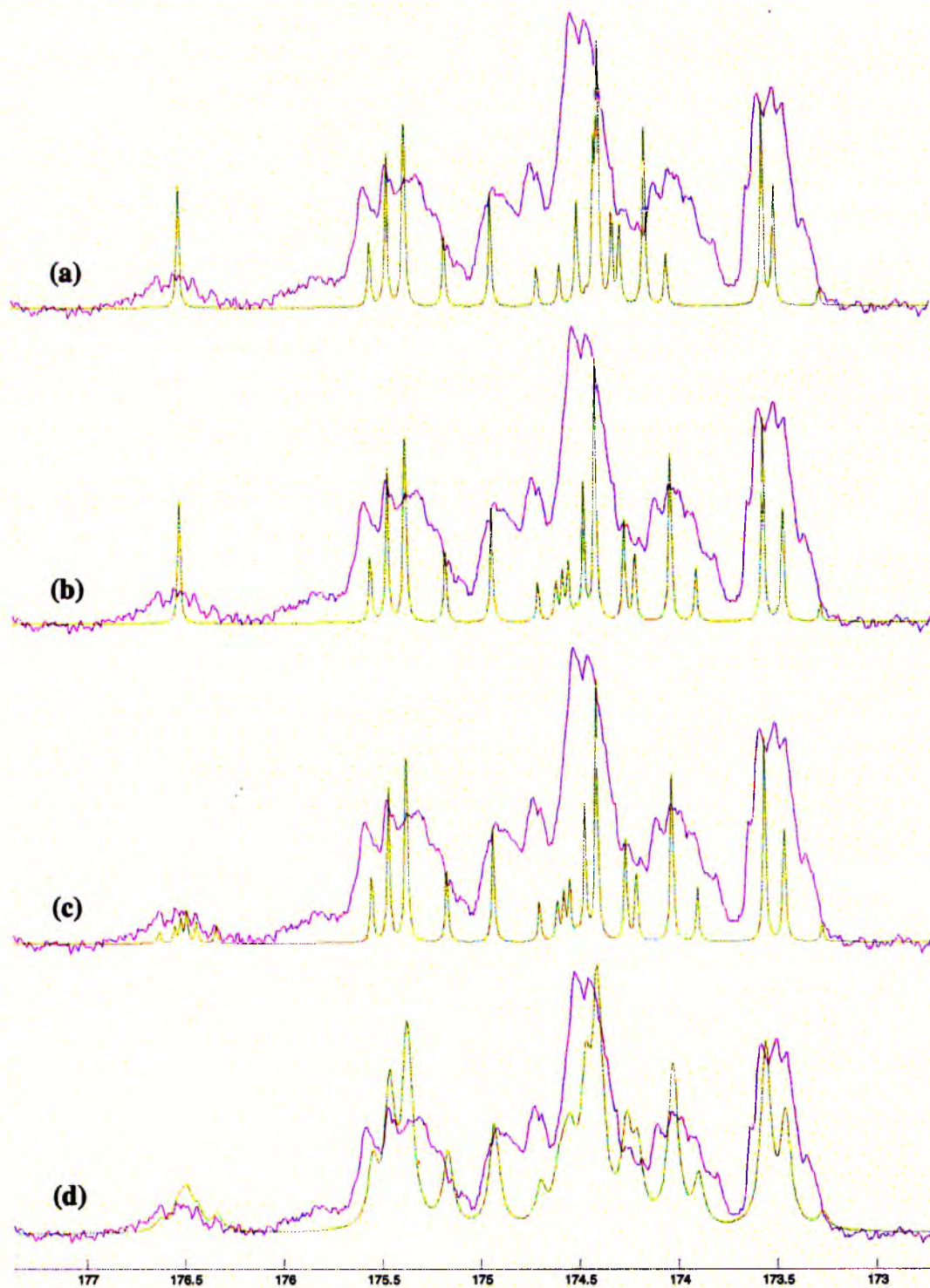
Tabela 20. Wartości inkrementów α (ppm) dla sygnału karbonylowego PMMA/MA

C_6D_6			
$\delta_{0A} = 173,550$		$\delta_{0M} = 175,550$	
$\alpha^A_{rA} = +0,030$	$\alpha^A_{rM} = +0,810$	$\alpha^M_{rM} = +0,439$	$\alpha^M_{rA} = -0,615$
$\alpha^A_{mA} = -0,080$	$\alpha^A_{mM} = +0,575$	$\alpha^M_{mM} = -0,439$	$\alpha^M_{mA} = -0,525$

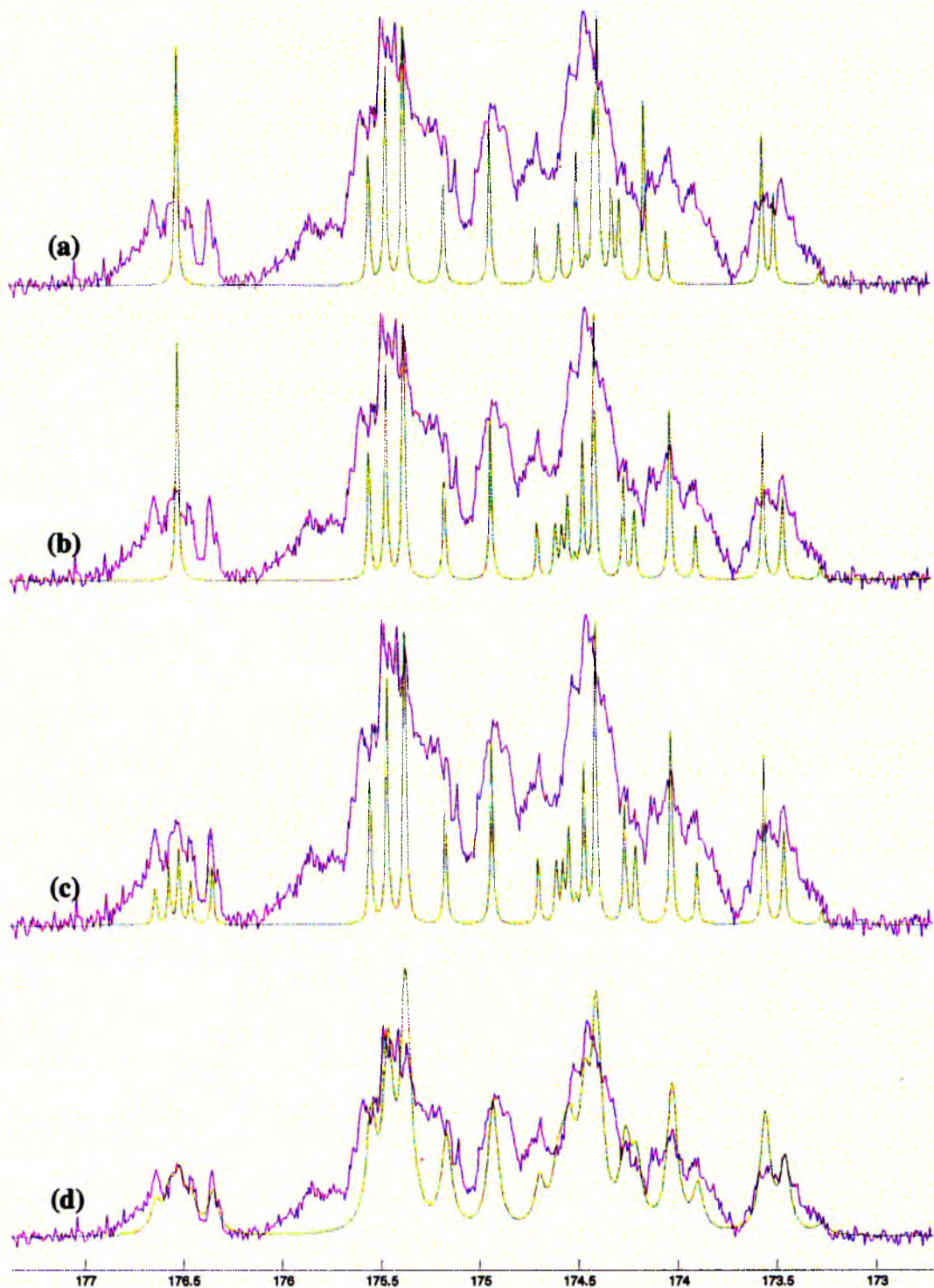
Tabela 21 przedstawia dane użyte do symulacji sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/MA na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, z zastosowaniem statystyki Bernoulliego zarówno dla sekwencji kompozycyjnych jak i konfiguracyjnych.

Tabela 21. Dane do symulacji zakresu karbonylowego widm ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/MA w C_6D_6

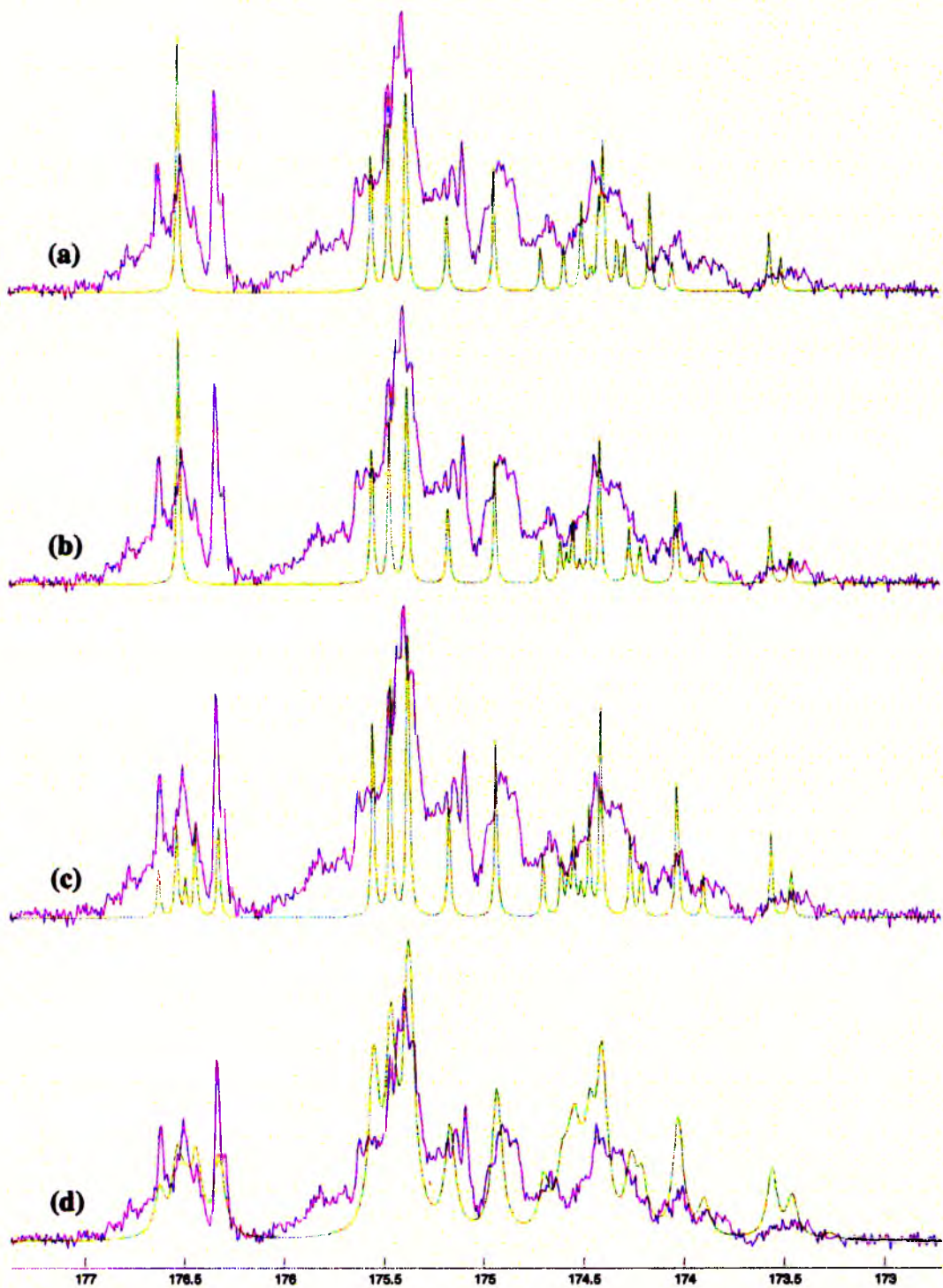
Sekwencja	Rozkład Bernoulli/Bernoulli			Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]
	$F_M = 0,39$	$F_M = 0,54$	$F_M = 0,68$	
P(ArArA)	0,096	0,059	0,033	173,56
P(ArAmA)	0,057	0,035	0,020	173,50
P(AmAmA)	0,009	0,005	0,003	173,27
P(ArMrA)	0,047	0,040	0,031	174,32
P(ArMmA)	0,065	0,056	0,043	174,41
P(AmMmA)	0,023	0,019	0,015	174,50
P(ArArM)	0,123	0,104	0,082	174,39
P(ArAmM)	0,085	0,073	0,057	174,16
P(AmArM)	0,037	0,031	0,024	174,28
P(AmAmM)	0,026	0,022	0,017	174,05
P(MrMrA)	0,104	0,123	0,135	175,37
P(MrMmA)	0,072	0,086	0,094	175,46
P(MmMrA)	0,029	0,034	0,038	174,50
P(MmMmA)	0,020	0,024	0,026	174,59
P(MrArM)	0,039	0,047	0,051	175,17
P(MrAmM)	0,055	0,065	0,071	174,94
P(MmAmM)	0,019	0,022	0,025	174,70
P(MrMrM)	0,058	0,095	0,145	176,52
P(MrMmM)	0,032	0,053	0,081	175,55
P(MmMmM)	0,004	0,007	0,011	174,45



Rys. 21. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/MA ($F_M = 0,39$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 4 Hz



Rys. 22. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/MA ($F_M = 0,54$) w C_6D_6 :
 (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 4 Hz



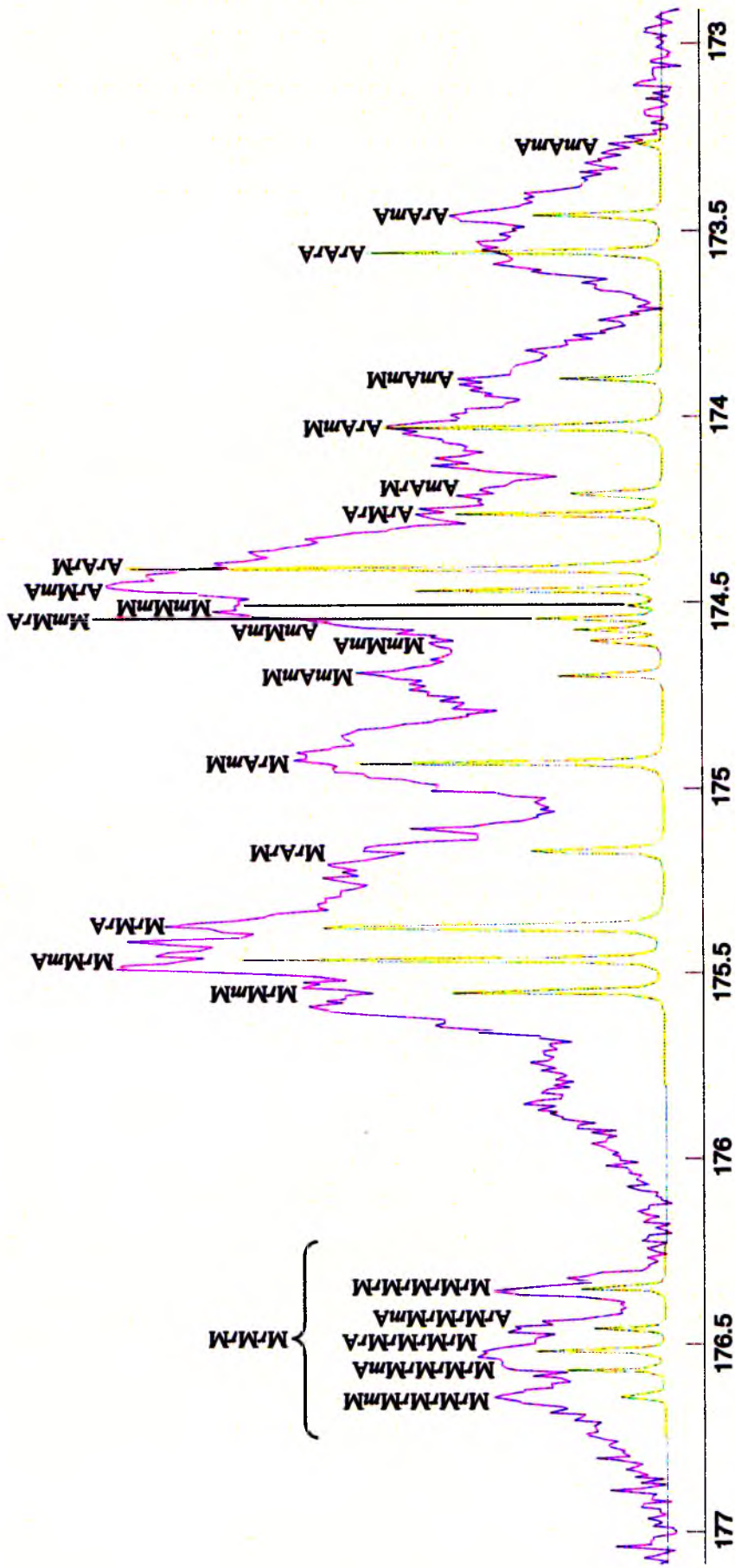
Rys. 23. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/MA ($F_M = 0,68$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 4 Hz

Rysunki 21 – 23 przedstawiają symulacje widm próbek kopolimeru PMMA/MA o zróżnicowanym składzie. Intensywności linii użytych do symulacji uzyskano wykorzystując statystykę Bernoulliego zarówno do rozkładu sekwencji kompozycyjnych jak i konfiguracyjnych. Wartości przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji uzyskano na drodze obliczeń inkrementalnych. Otrzymane w ten sposób widma symulowane wykazują wyraźne cechy charakterystyczne widm eksperymentalnych i przypisanie poszczególnych sygnałów nie budzi wątpliwości, jednak w niektórych przypadkach konieczna była korekta przesunięć chemicznych, aby lepiej dopasować widma symulowane do eksperymentalnych. Sygnały karbonylowe badanego kopolimeru PMMA/MA wykazują rozdzielczość na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, jednak w niektórych obszarach widma widać dalsze rozdzielenie sygnałów na pentady, które również należy uwzględnić przy symulacji. Szerokość połówkowa jest trzecim parametrem każdej z linii użytej do symulowania widma. W widmach rejestrowanych kopolimerów wynosi ona zazwyczaj kilka Hz, jednak na potrzeby niniejszych symulacji korzystne jest przedstawianie widm symulowanych za pomocą linii o małej szerokości (około 1 Hz), co ułatwia umiejscowienie indywidualnych linii, porównanie intensywności względnej, a w efekcie ich identyfikację. Ostateczne dopasowanie widma wymaga poszerzenia linii do kilku Hz.

Rysunek 21 przedstawia symulacje dla próbki PMMA/MA o dominującej zawartości akrylanu metylu ($F_M = 0,39$), kolejny rys. 22 dla próbki o przybliżonym składzie równomolowym ($F_M = 0,54$), natomiast rysunek 23 przedstawia symulację dla próbki o przeważającej ilości metakrylanu metylu ($F_M = 0,68$). Rys. 21a, 22a, 23a reprezentują widma, w których przesunięcia chemiczne zostały określone wyłącznie na podstawie obliczeń inkrementalnych. Przy dobrej zgodności położenia sygnałów skrajnych niektóre sygnały sekwencji mieszanych są przesunięte w stosunku do podobnych im sygnałów w widmie eksperymentalnym. Takie rozbieżności mogą wynikać z przyjęcia addytywnego modelu obliczania przesunięć sekwencji mieszanych; natomiast w rzeczywistej sytuacji dodatkowe czynniki, na przykład wpływające na konformację łańcucha polimerowego w roztworze, mogą powodować odchylenia od przyjętego modelu liniowej kombinacji wpływów inkrementalnych. Metoda inkrementalna daje widmo bardzo podobne do eksperymentalnego, więc niewielkie korekty położenia sygnałów niektórych sekwencji są uzasadnione. Na przykład, w pobliżu około 174,0 ppm w widmie eksperymentalnym występuje szeroki masyw, w stosunku do którego dwie najbliższe linie widma symulowanego są przesunięte w kierunku niższego pola (rys. 21a). Korekta położenia tych dwóch linii, odpowiadających

sekwencjom $ArAmM$ i $AmAmM$ o około 0,15 ppm, daje dobrą zgodność z widmem eksperymentalnym. Dużo mniejsza korekta położenia kilku linii w okolicy 174,6 ppm również zdecydowanie poprawia dopasowanie obu widm (rys. 21b). W okolicy 176,5 ppm widać wyraźną rozbieżność w ilości linii – zakres 176,3 – 176,8 ppm, w którym występuje cały szereg pików jest symulowany tylko jedną linią. Rozbieżność ta wynika z symulowania widma na poziomie triad, podczas gdy w tym zakresie widać rozszczepienie na indywidualne pentady. Uzasadnione jest więc zastąpienie pojedynczej linii triady $MrMrM$ przez kilka linii pochodzących od pentad o dominującej intensywności: $MrMrMrMrM$, $MrMrMrMmM$, $MrMrMrMrA$, $MrMrMrMmA$ i $ArMrMrMmA$, co daje znaczne poprawienie dopasowania tego zakresu widma (rys. 22c). Wszystkie powyższe symulacje przeprowadzono przy zastosowaniu szerokości połówkowej linii równej 1 Hz, natomiast w widmie eksperymentalnym szerokość linii jest większa i symulacja widma przy zastosowaniu szerokości 4 Hz zbliża widmo symulowane do eksperymentalnego (rys. 22d). Analogiczne symulacje dla próbek kopolimeru PMMA/MA o składach $F_M = 0,54$ i $F_M = 0,68$ są przedstawione na rysunkach 22 i 23. W widmach tych zastosowano takie same przesunięcia chemiczne, jak dla próbki o $F_M = 0,39$; natomiast zróżnicowanie intensywności wynika z innego składu badanych próbek, a w konsekwencji z różnych udziałów poszczególnych sekwencji.

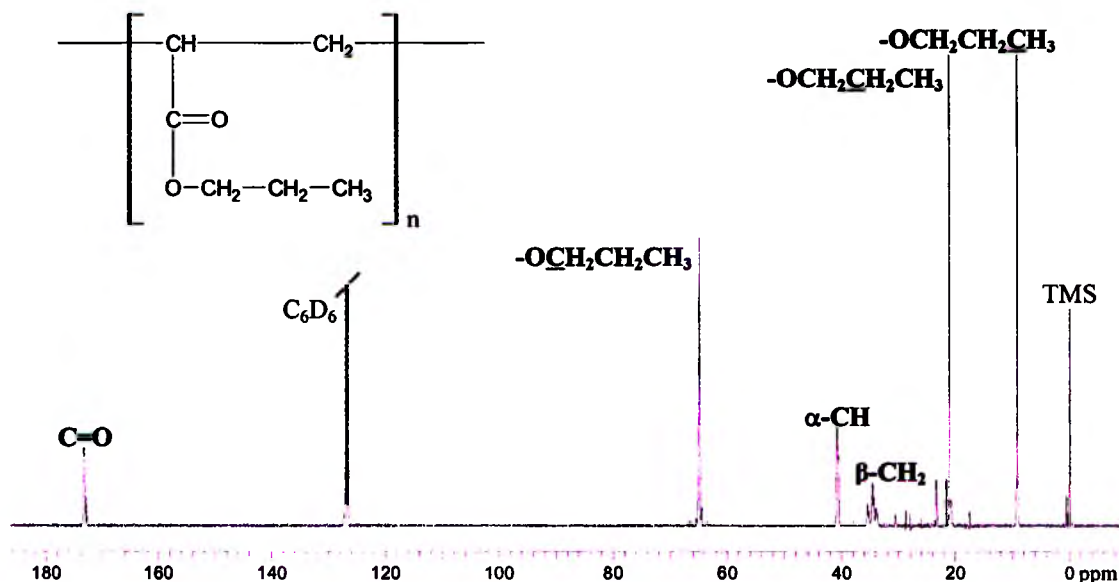
Przedstawione symulacje sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/MA pokazały przydatność metody inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji. Uzyskana rozdzielczość zarejestrowanych widm pozwoliła na analizę na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, z uwzględnieniem rozszczepienia niektórych triad na pentady. Po przypisaniu skrajnych sygnałów sekwencjom charakterystycznym dla homopolimerów, położenia sekwencji mieszanych uzyskano jako liniową kombinację inkrementów, co dało tylko niewielkie odchyłki między widmem symulowanym a eksperymentalnym. Wskazuje to na nieznaczny wpływ na przesunięcia chemiczne innych czynników zewnętrznych, przypuszczalnie konformacji łańcucha, co zaburza addytywność wpływów inkrementalnych. Już niewielka korekta położenia niektórych linii kompensująca takie wpływy znacząco poprawia dopasowanie widm. Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjno-kompozycyjnym przedstawia rysunek 24.



Rys. 24. Symulacja sygnału karbonylowego PMMA/MA ($F_M = 0,54$) w C_6D_6 na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji

4. Analiza mikrostrukturalna poli(akrylanu *n*-propylu), P*n*PrA

Z przedstawionego wcześniej przeglądu literaturowego wynika, że nie przeprowadzono dotąd pełnej charakterystyki mikrostrukturalnej homopolimeru akrylanu *n*-propylu oraz jego kopolimeru z metakrylanem metylu. W związku z powyższym, w pierwszej kolejności, przeprowadzono analizę rozkładu sekwencji konfiguracyjnych P*n*PrA wykorzystując sygnał karbonylowy oraz sygnał węgla metylenowych z łańcucha głównego, a następnie zasymulowano wybrane fragmenty widm i porównywano z analogicznymi zakresami widm eksperymentalnych. Do badań użyto próbek P*n*PrA zsyntezowanych na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze, więc w łańcuchu badanego homopolimeru powinna dominować konfiguracja syndiotaktyczna.



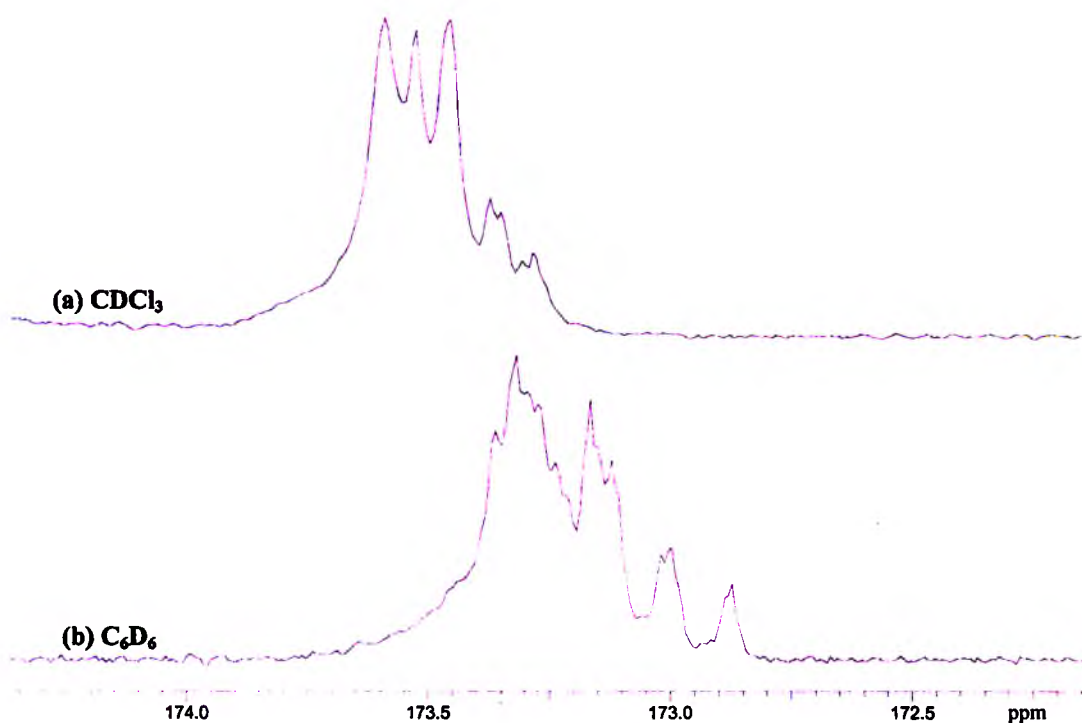
Rys. 25. Widmo 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu) w C_6D_6

Na rysunku 25 przedstawiono widmo ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu), P*n*PrA, wraz z przypisaniem sygnałów rezonansowych odpowiednim atomom węgla. Sygnały węgla pochodzące od grupy *n*-propylowej mają charakter pojedynczych pików znajdujących się przy 9,2 ppm ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21,0 ppm ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) i 64,9 ppm ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Sygnał grupy metylenowej z łańcucha głównego ($\beta\text{-CH}_2$) obejmuje zakres od 33,0 do 36,3 ppm, natomiast sygnał węgla $\alpha\text{-CH}$ występuje w przedziale 40,3 – 41,3 ppm. Węgłe grup karbonylowych dają sygnał w granicach od 172,5 do 174,0 ppm. Powyższego przypisania sygnałów dokonano na podstawie publikacji [14], w której przedstawiono analogiczny

homopolimer, poli(akrylan *n*-butylu). Wartości przysunięć chemicznych odniesiono do TMS, użytego jako wzorca.

Analiza sygnału karbonylowego P*n*PrA

Rysunek 26 przedstawia zakresy karbonylowe widma 100 MHz ^{13}C NMR P*n*PrA zarejestrowane odpowiednio w deuterowanym chloroformie (rys. 26a) i benzenie (rys. 26b). Jak można zauważyć zastosowanie CDCl_3 , jako rozpuszczalnika nie daje dobrego rozszczepienia analizowanego sygnału – można wyróżnić jedynie obszary występowania triad konfiguracyjnych. Z tego powodu charakterystyka mikrostrukturalna sygnału C=O będzie przeprowadzona wyłącznie w C_6D_6 .



Rys. 26. Zakres karbonylowy widma 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu)

Na podstawie przeglądu całego widma ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu) wytypowano sygnał grupy $-\text{OCH}_2$, którego całkowanie pozwoliło uzyskać następujące udziały triad konfiguracyjnych: $P(rr) = 0,6091$, $P(\overline{rm}) = 0,3495$ i $P(mm) = 0,0414$. Następnie, wykorzystując statystykę Bernoulliego obliczono prawdopodobieństwo występowania diad konfiguracyjnych:

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{rm}) = 0,7839$$

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{rm}) = 0,2161$$

Wartości uzyskane z rozkładu diad umożliwiły obliczenie prawdopodobieństw warunkowych wyrażonych poprzez statystykę Markowa pierwszego rzędu:

$$P(r/m) = \frac{P(\overline{rm})}{2 \cdot P(r)} = 0,2229$$

$$P(r/r) = 1 - P(r/m) = 0,7771$$

$$P(m/r) = \frac{P(\overline{rm})}{2 \cdot P(m)} = 0,8085$$

$$P(m/m) = 1 - P(m/r) = 0,1915$$

W Aneksie (Tabela T4) zestawiono rozkłady prawdopodobieństwa nieparzystych sekwencji konfiguracyjnych obliczonych dla poli(akrylanu *n*-propylu).

W celu zastosowania metody inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych wyznaczono dla badanego homopolimeru wartości inkrementów α i β oraz ustalono położenie środka sygnału karbonylowego, $\delta_0 = 173,080$ ppm.

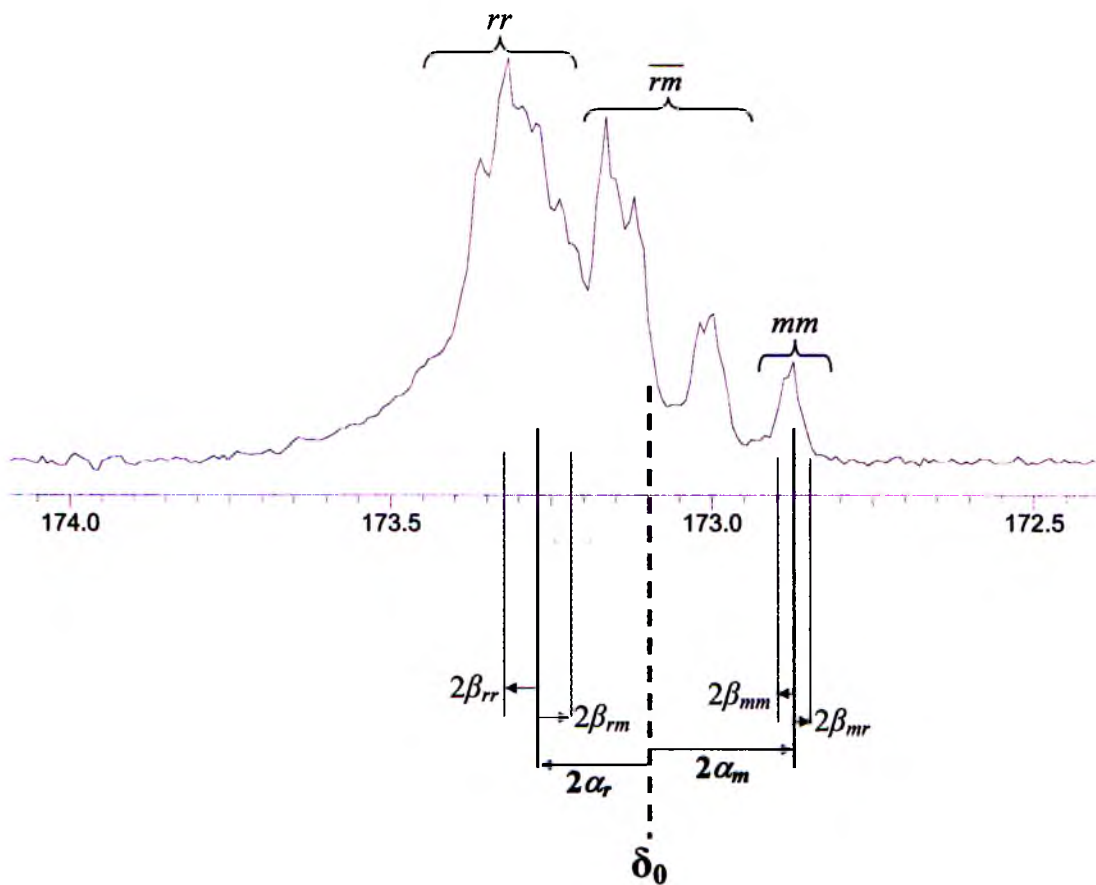
Tabela 22. Wartości inkrementów α i β (ppm) dla sygnału karbonylowego PnPrA

C₆D₆	
$\delta_0 = 173,080$	
$\alpha_m = -0,090$	$\alpha_r = +0,105$
$\beta_{mm} = +0,010$	$\beta_{rr} = +0,035$
$\beta_{mr} = -0,010$	$\beta_{rm} = -0,035$

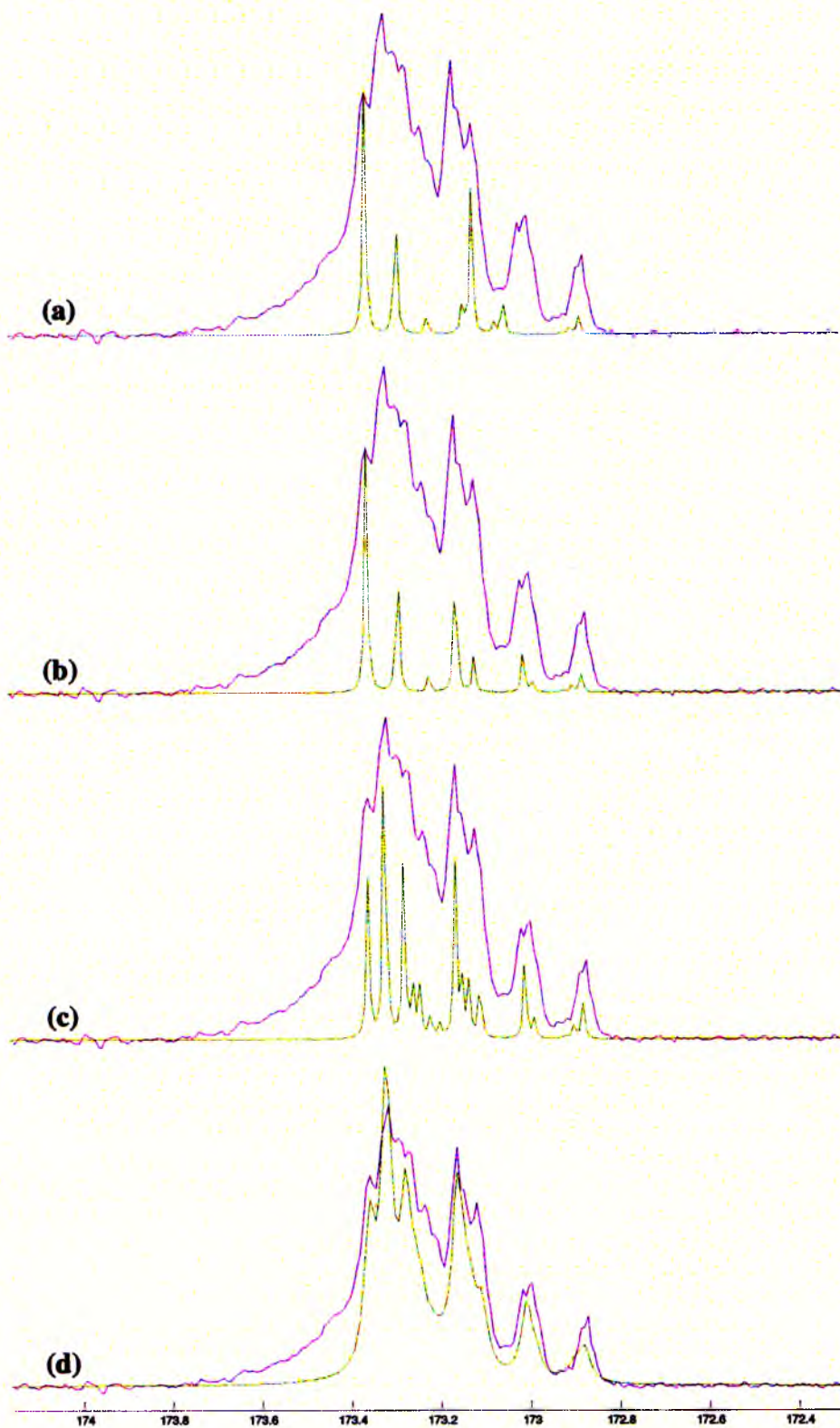
W tabeli 23 zestawiono dane użyte do symulacji sygnału karbonylowego widma ¹³C NMR poli(akrylanu *n*-propylu) w deuterowanym benzenie.

Tabela 23. Dane do symulacji sygnału karbonylowego PnPrA w C₆D₆ na poziomie pentad

Sekwencja	Rozkład Markowa pierwszego rzędu	Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]
P(mmmm)	0,002	172,92
P(mmmr)	0,013	172,90
P(rmmr)	0,027	172,88
P(mmrm)	0,015	173,07
P(mmrr)	0,052	173,14
P(rmrm)	0,063	173,05
P(rmrr)	0,220	173,12
P(mrrm)	0,030	173,22
P(rrrm)	0,211	173,29
P(rrrr)	0,368	173,36

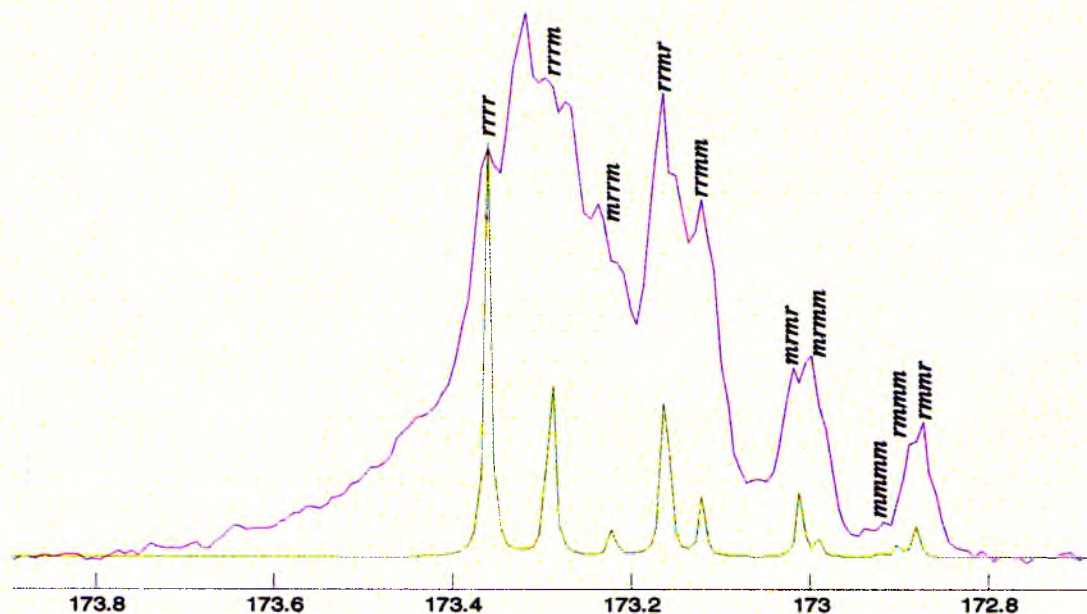


Rys. 27. Schemat przypisania inkrementów α i β sygnału karbonylowego widma ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu) w C_6D_6



Rys. 28. Symulacja sygnału karbonylowego PnPrA w C_6D_6 : (a) położenie pentad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 0,5 Hz (b) korekta położenia pentad, szerokość linii: 0,5 Hz (c) korekta położenia pentad z rozszczepieniem na heptady, szerokość linii: 0,5 Hz (d) korekta położenia pentad z rozszczepieniem na heptady, szerokość linii: 2 Hz

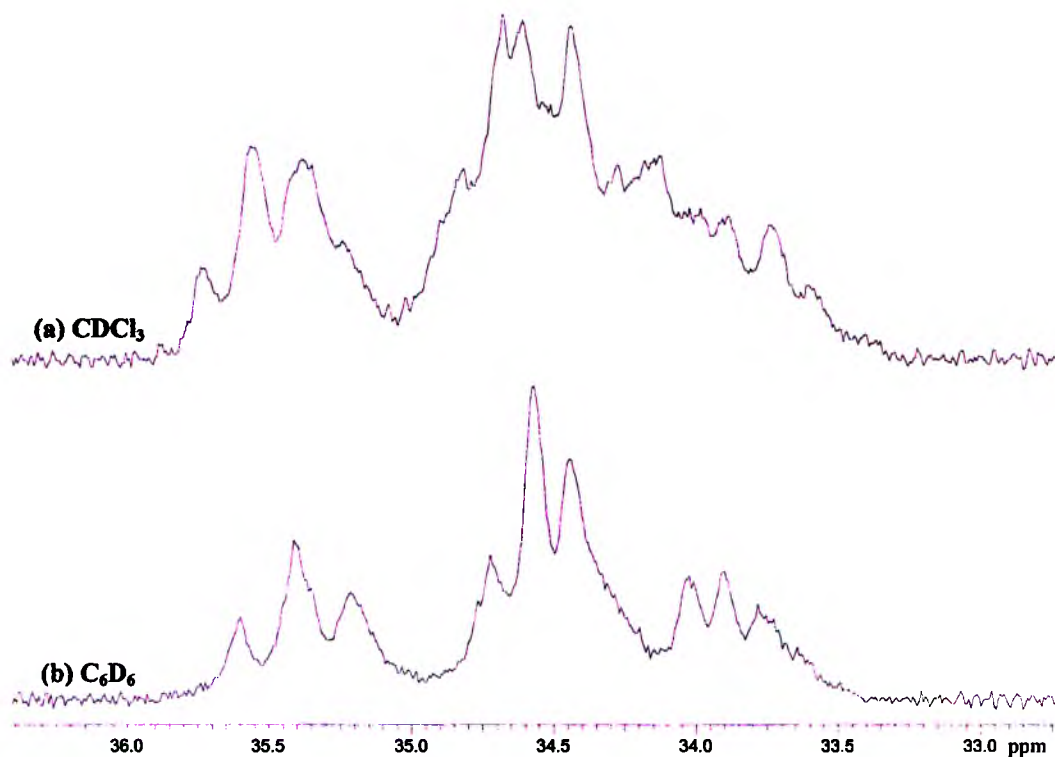
Symulacja sygnału karbonylowego PnPrA przeprowadzona na poziomie pentad konfiguracyjnych z zastosowaniem inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych nie daje dobrej zgodności położenia sygnałów triad o konfiguracji mieszanej *rm* (rys. 28a). Korekta położenia sygnałów: *rmrr* o +0,041 ppm, *rmrm* o -0,040 ppm, *mmrr* o -0,020 ppm i *mmrm* o +0,080 ppm pozwala uzyskać lepszą zgodność (rys. 28b). Na widmie eksperymentalnym, w obrębie sygnału triady *rr* zajmującego zakres 172,2 – 172,5 ppm, widać jednak większą ilość linii niż wynika to z ilości pentad z centralną triadą *rr* (rys. 28b). Wymaga to więc zasymulowania tej części widma na poziomie heptad. W związku z tym pentadę *rrrr* rozdzielono na dwie dominujące heptady *rrrrrr* przy 173,32 ppm i *rrrrrm* przy 173,36 ppm; pentadę *rrm* rozszczepiono na trzy heptady: *rrrmr* przy 173,28 ppm, *rrrrmm* przy 173,26 ppm i *mrrrmr* przy 173,24 ppm; pentadę *mrrm* rozdzielono na dwie heptady – *rmrrmr* przy 173,22 ppm i *rmrrmm* przy 173,20 ppm; natomiast pentadę *rmrr* rozdzielono na trzy dominujące linie: *rrmrrr* przy 173,16 ppm, *mrmrrr* przy 173,15 ppm, *rrmrrm* przy 173,13 ppm; co przedstawiono na rysunku 28c. W celu pokazania położenia linii i ich wzajemnej intensywności powyższe symulacje przeprowadzono przy szerokości połówkowej linii równej 0,5 Hz, natomiast w widmie eksperymentalnym szerokość linii jest większa i symulacja widma przy zastosowaniu szerokości 2 Hz zbliża widmo symulowane do eksperymentalnego (rysunek 28d). Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjnym przedstawia rysunek 29.



Rys. 29. Symulacja sygnału karbonylowego PnPrA w C_6D_6 na poziomie pentad konfiguracyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji

Analiza sygnału metylenowego PnPrA

Kolejną grupą sygnałów w widmie poli(akrylanu *n*-propylu) czułą na efekty mikrostrukturalne są węgle metylenowe z łańcucha głównego. Ich analiza pozwoli na wyznaczenie rozkładu parzystych sekwencji konfiguracyjnych.



Rys. 30. Zakres metylenowy widma 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu)

Rysunek 30 przedstawia sygnały węgla $\beta\text{-CH}_2$ poli(akrylanu *n*-propylu) zarejestrowane w deuterowanym chloroformie (rys. 30a) i benzenie (rys. 30b). Można tu zauważyć wyraźny wpływ rodzaju rozpuszczalnika na rozdzielanie poszczególnych pasm rezonansowych. Sygnał węgla $\beta\text{-CH}_2$ zarejestrowany w C_6D_6 jest lepiej rozdzielony w porównaniu z widmem zarejestrowanym w CDCl_3 . W obydwu przypadkach widoczna jest granica podziału między sygnałami diady racemicznej i diady mezo. Wyraźne rozszczepienie sygnałów na poziomie tetrad dla widm zarejestrowanych w obydwu rozpuszczalnikach umożliwia przeprowadzenie analizy mikrostrukturalnej w każdym z tych przypadków.

Wykorzystując informacje o rozkładzie triad konfiguracyjnych, uzyskane z integracji sygnału $-\text{OCH}_2$ PnPrA, obliczono udziały parzystych sekwencji konfiguracyjnych stosując rachunek Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu. Listę udziałów diad, tetrad i heksad dla poli(akrylanu *n*-propylu) zamieszczono w Aneksie (Tabela T5).

W celu zastosowania inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych wyznaczono wartości inkrementów α , β i γ oraz przyjęto wartości środka sygnału β -CH₂, δ_0 , dla CDCl₃ i C₆D₆.

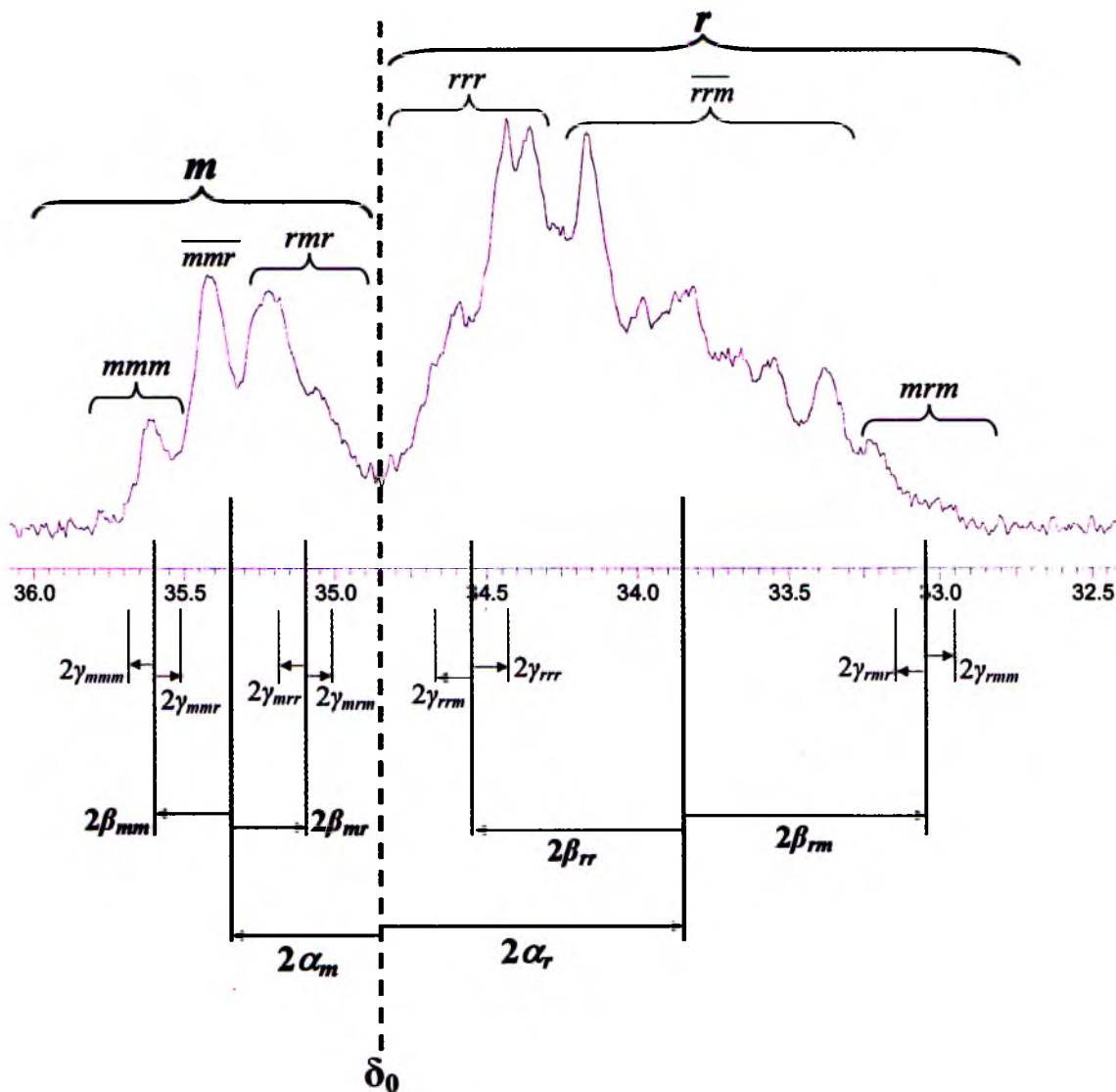
Tabela 24. Wartości inkrementów α , β i γ (ppm) dla sygnału β -CH₂ PnPrA

CDCl ₃		C ₆ D ₆	
$\delta_0 = 34,850$		$\delta_0 = 34,950$	
$\alpha_m = +0,310$	$\alpha_r = -0,575$	$\alpha_m = +0,215$	$\alpha_r = -0,425$
$\beta_{mm} = +0,115$	$\beta_{rr} = +0,445$	$\beta_{mm} = +0,155$	$\beta_{rr} = +0,310$
$\beta_{mr} = -0,185$	$\beta_{rm} = -0,295$	$\beta_{mr} = -0,065$	$\beta_{rm} = -0,295$
$\gamma_{mmm} = +0,040$	$\gamma_{rrr} = -0,080$	$\gamma_{mmm} = +0,030$	$\gamma_{rrr} = -0,075$
$\gamma_{rmm} = -0,050$	$\gamma_{mrr} = +0,045$	$\gamma_{rmm} = -0,030$	$\gamma_{mrr} = -0,030$
$\gamma_{mrm} = -0,045$	$\gamma_{rmr} = +0,050$	$\gamma_{mrm} = +0,030$	$\gamma_{rmr} = +0,030$
$\gamma_{rrm} = +0,080$	$\gamma_{mrm} = -0,040$	$\gamma_{rrm} = +0,075$	$\gamma_{mrm} = -0,030$

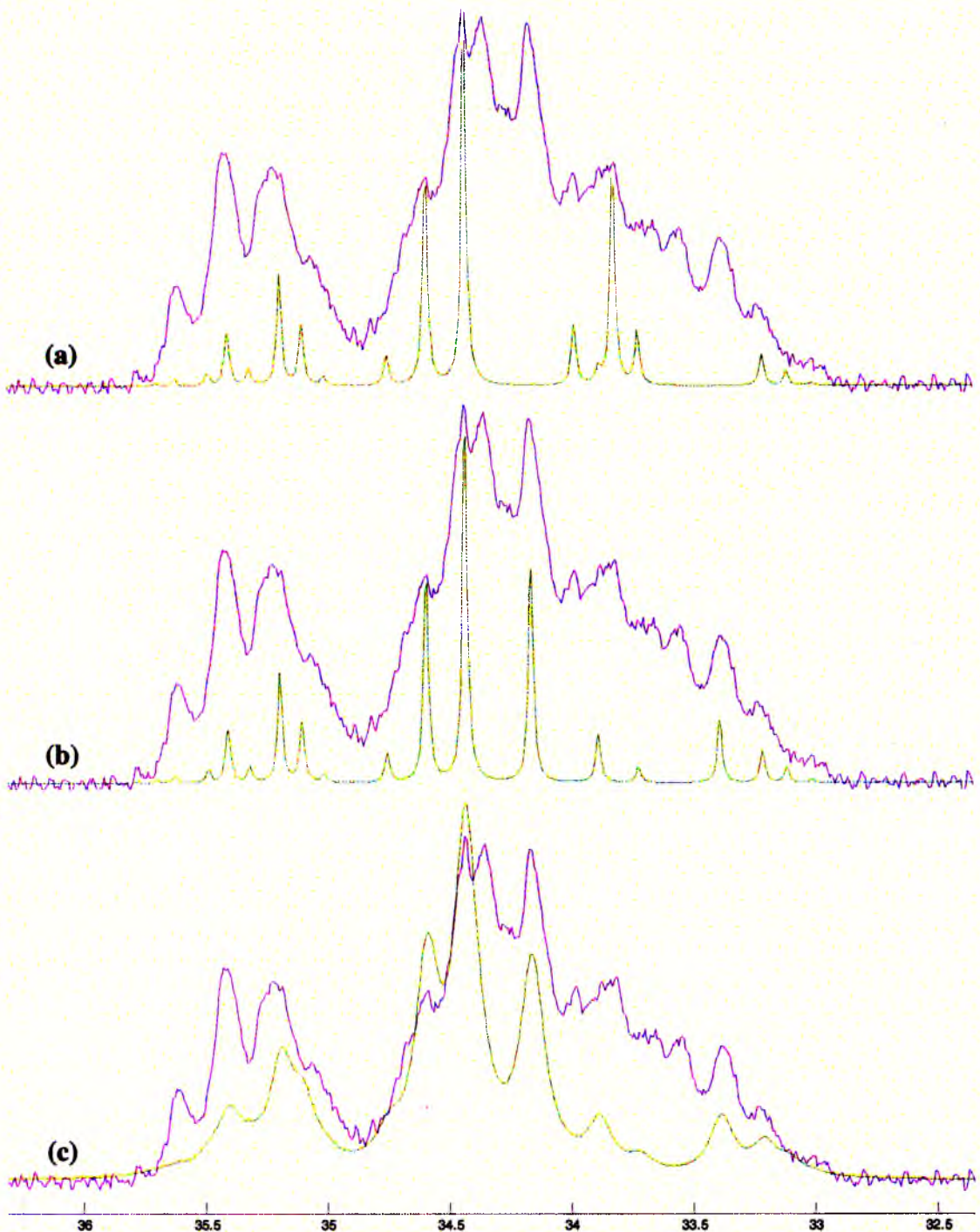
W tabeli 25 zamieszczono parametry potrzebne do przeprowadzenia symulacji zakresu węgli β -CH₂ poli(akrylanu *n*-propylu) w dwóch deuterowanych rozpuszczalnikach.

Tabela 25. Dane do symulacji sygnału β -CH₂ PnPrA na poziomie heksad

Sekwencja	Rozkład Markowa pierwszego rzędu	Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]	
		CDCl ₃	C ₆ D ₆
P(mmmmm)	0,0003	35,78	35,75
P(mmmmr)	0,002	35,70	35,69
P(rmmmr)	0,005	35,62	35,63
P(mmmrm)	0,003	35,40	35,53
P(rmmrm)	0,012	35,32	35,47
P(mmmrr)	0,010	35,49	35,47
P(rmmrr)	0,042	35,41	35,41
P(mrmrm)	0,007	35,01	35,31
P(mrmrr)	0,049	35,10	35,25
P(rrmrr)	0,085	35,19	35,19
P(mmrmm)	0,001	33,01	33,45
P(mmrmr)	0,012	33,11	33,51
P(rmrmr)	0,025	33,21	33,57
P(mrrmm)	0,012	33,88	34,16
P(mrrmr)	0,049	33,98	34,22
P(rrrmm)	0,040	33,72	34,01
P(rrrmr)	0,171	33,82	34,07
P(mrrrm)	0,024	34,75	34,87
P(mrrrr)	0,164	34,59	34,72
P(rrrrr)	0,286	34,43	34,57



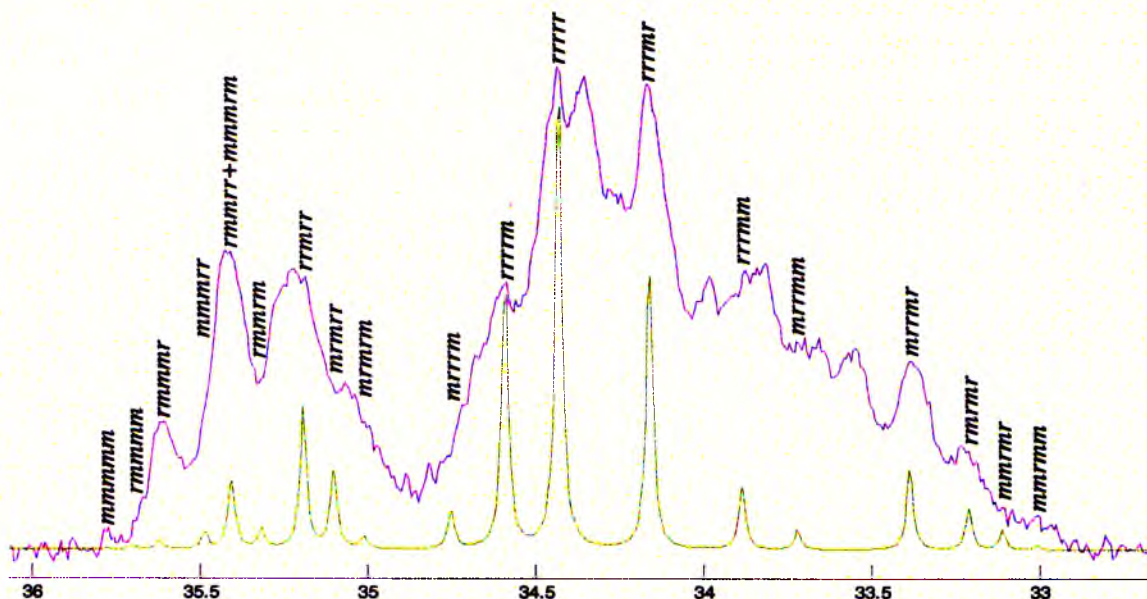
Rys. 31. Schemat przypisania inkrementów α , β i γ sygnału metylenowego, $\beta\text{-CH}_2$, widma ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu) w CDCl_3



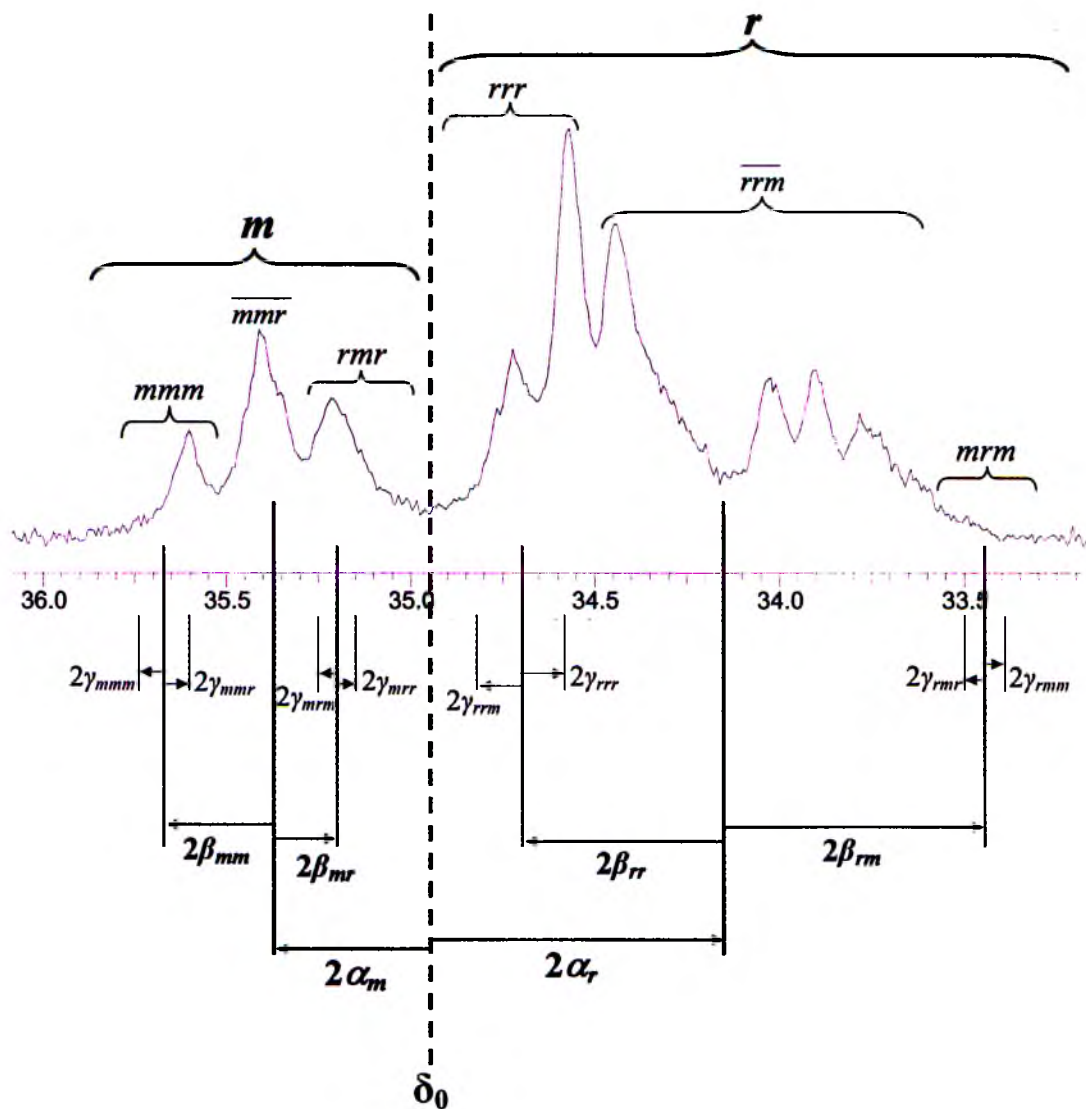
Rys. 32. Symulacja sygnału metylenowego, β -CH₂, PnPrA w CDCl₃: (a) położenie heksad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1,5 Hz (b) korekta położenia heksad, szerokość linii: 1,5 Hz (c) korekta położenia heksad, szerokość linii: 8 Hz

Rysunek 32 przedstawia symulacje widma sygnału metylenowego, β -CH₂, homopolimeru PnPrA zarejestrowanego w deuterowanym chloroformie. Widmo eksperymentalne wykazuje wyraźne rozszczepienia na poziomie heksad, natomiast sygnały

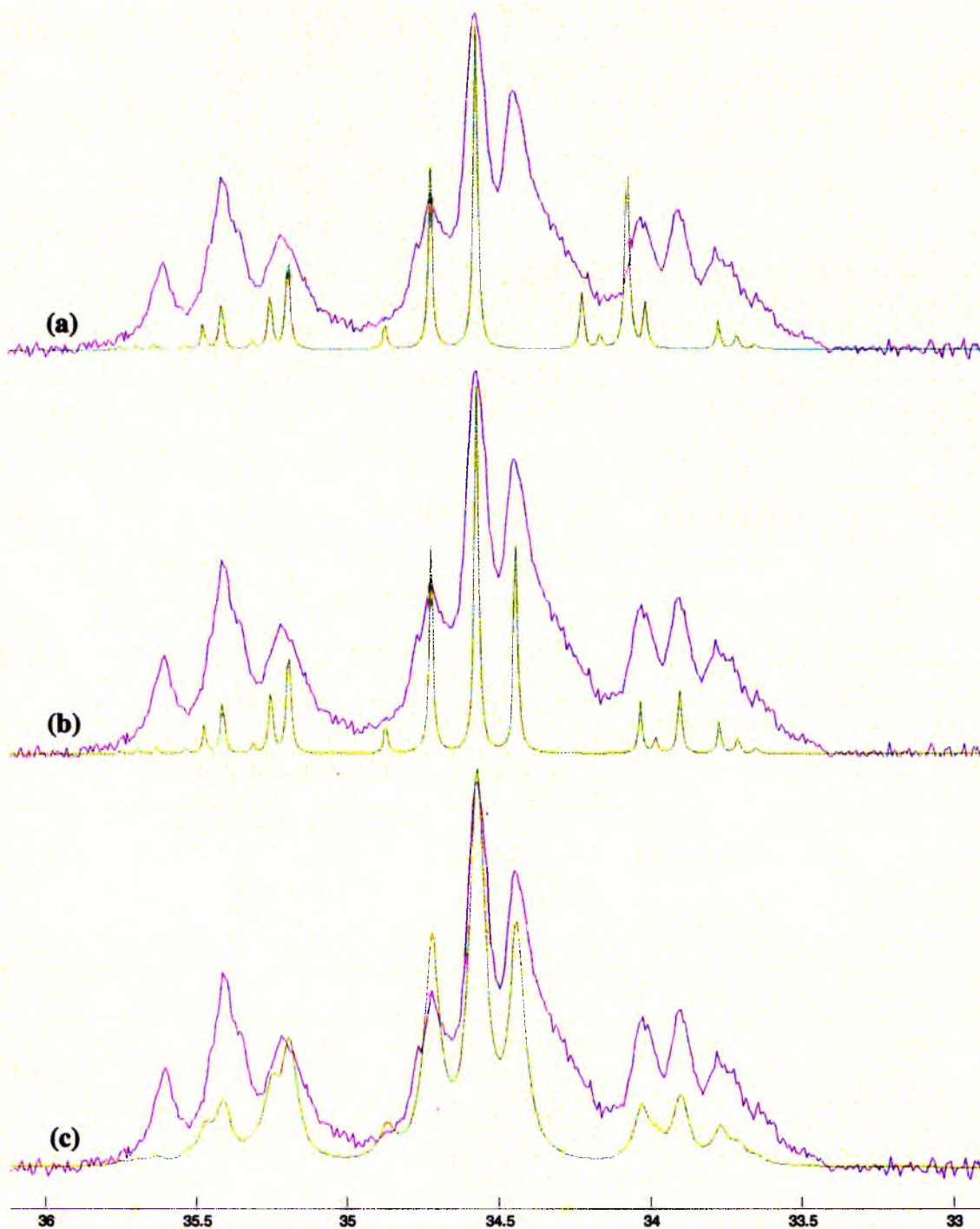
poszczególnych heksad zdecydowanie nakładają się na siebie. Symulację widma przeprowadzono więc na poziomie heksad konfiguracyjnych z zastosowaniem metody inkrementalnych obliczeń przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji (rys. 32a). W widmie symulowanym, przy zgodności położenia sygnałów skrajnych, widać niedopasowanie położenia heksad z centralną tetradą *rrm*. W związku z tym skorygowano położenia czterech heksad: linię *rrrmr* przesunięto z 33,82 do 34,16 ppm, linię *rrrmm* z 33,72 do 33,89 ppm, linię *mrrmr* z 33,98 do 33,39 ppm i linię *mrrmm* z 33,88 do 33,72 ppm (rys. 32b). Stosunkowo duże korekty przesunięć są jednak uzasadnione dobrym dopasowaniem intensywności poszczególnych linii. Widmo otrzymane dla sygnału poszerzonego do obserwowalnej eksperymentalnie wartości 8 Hz obrazuje rysunek 32c. Na rysunku tym widać, że rzeczywiste sygnały składają się z dużo szerszych masywów, co wynika z symulowania widma tylko na poziomie heksad, podczas gdy rozszczepienie na pojedyncze oktady nie jest widoczne, ale znacznie przyczynia się do poszerzenia linii. Ponadto, niedopasowanie intensywności linii – przy dobrej zgodności położenia poszczególnych sygnałów – pokazuje, że przyjęcie statystyki Markowa pierwszego rzędu do opisu rozkładu prawdopodobieństw jest w tym przypadku dużym przybliżeniem. Dostępne dane eksperymentalne nie pozwalają jednak na zastosowanie rachunku Markowa wyższego rzędu. Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjnym przedstawia rysunek 33.



Rys. 33. Symulacja sygnału metylenowego, β -CH₂, PnPrA w CDCl₃ na poziomie heksad konfiguracyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji



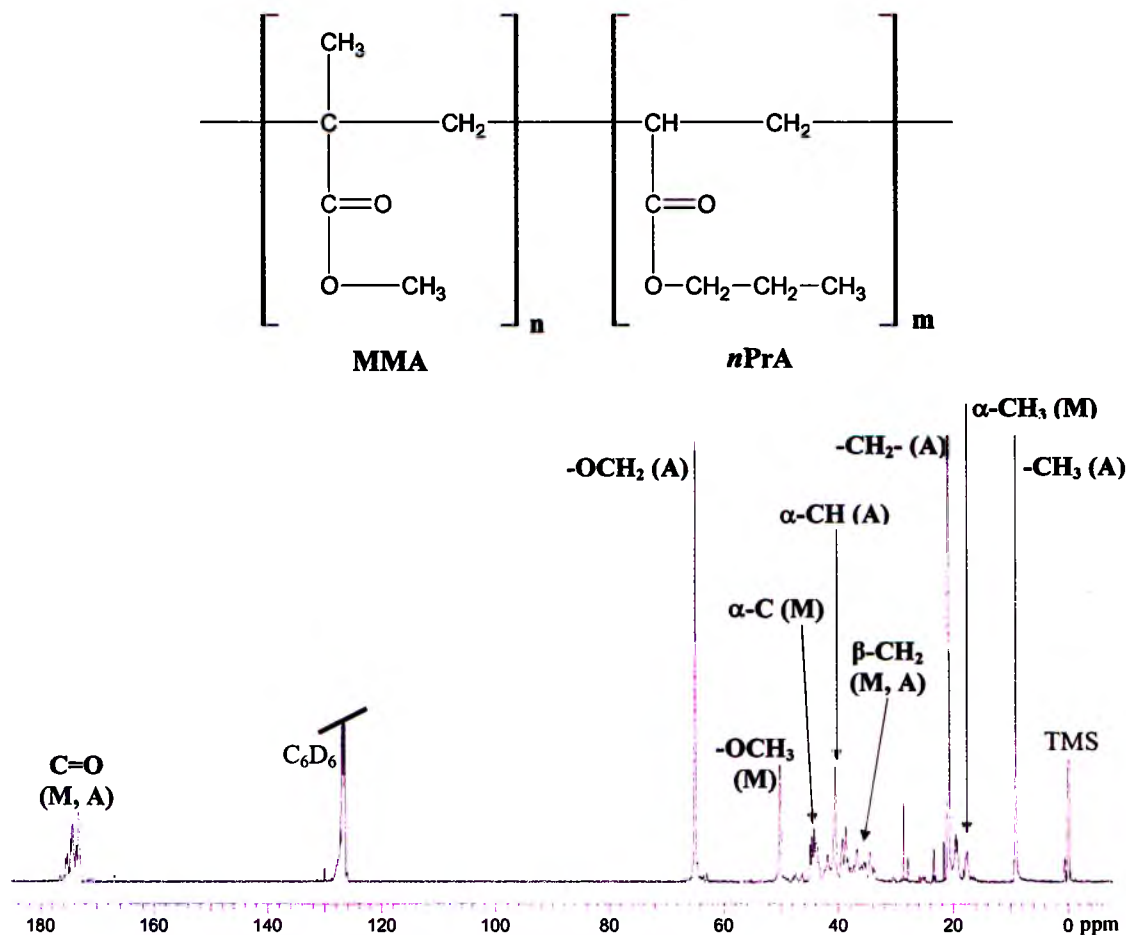
Rys. 34. Schemat przypisania inkrementów α , β i γ sygnału metylenowego, β - CH_2 , widma ^{13}C NMR poli(akrylanu *n*-propylu) w C_6D_6



Rys. 35. Symulacja sygnału metylenowego, β -CH₂, PnPrA w C₆D₆: (a) położenie heksad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia heksad, szerokość linii: 1 Hz (c) korekta położenia heksad, szerokość linii: 4 Hz

5. Analiza mikrostrukturalna poli(metakrylanu metylu-co-akrylanu *n*-propylu), PMMA/*n*PrA

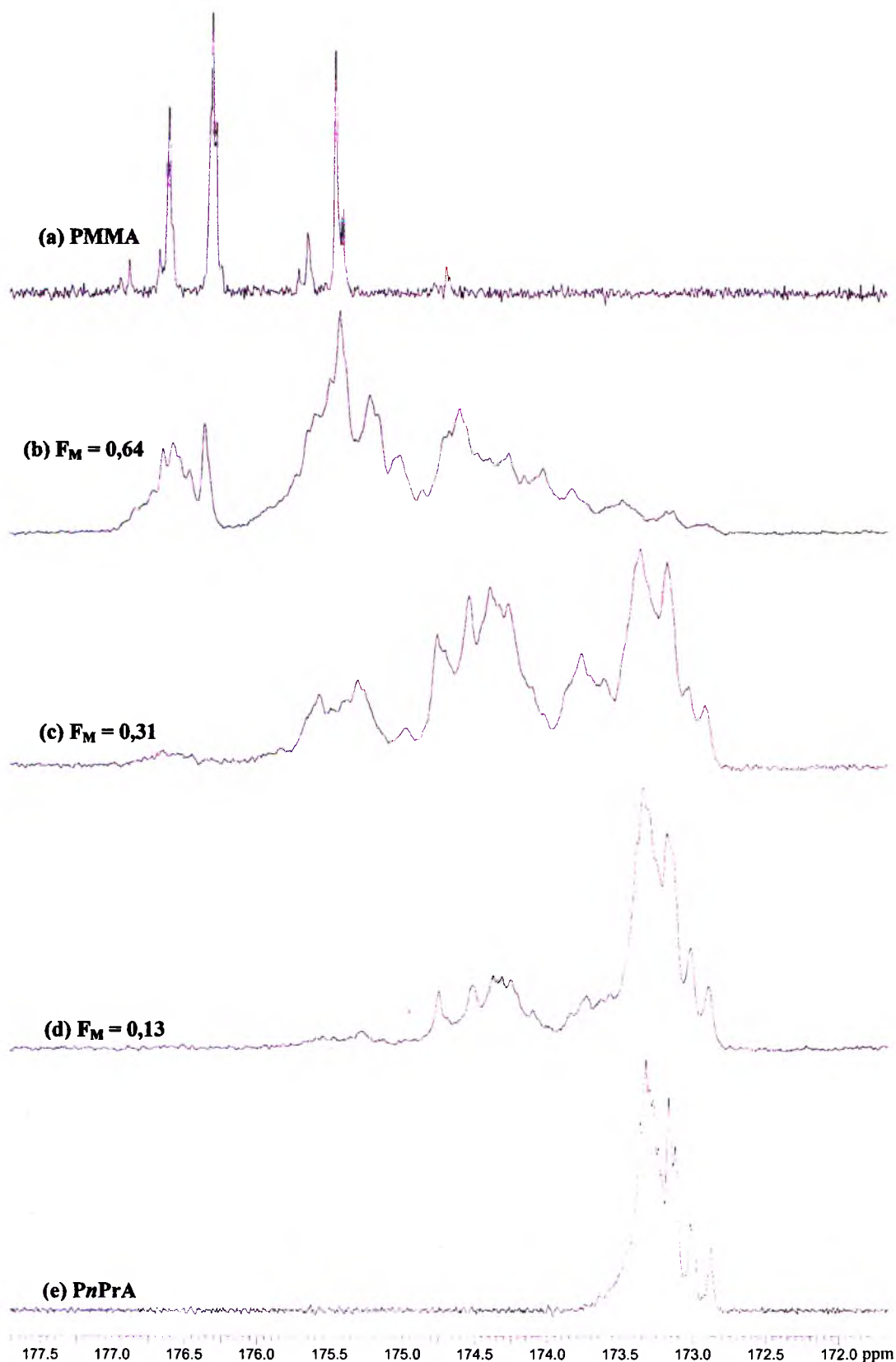
Na podstawie wcześniej przeprowadzonego rozeznania literaturowego wynika, że nie dokonano dotąd charakterystyki mikrostrukturalnej kopolimeru PMMA/*n*PrA. Korzystając z informacji uzyskanych na podstawie analizy mikrostruktury dwóch homopolimerów: metakrylanu metylu [45] i akrylanu *n*-propylu (wcześniejszy rozdział) przeprowadzono badania rozkładu sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/*n*PrA z wykorzystaniem sygnału karbonylowego.



Rys. 37. Widmo 100 MHz ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/*n*PrA 50/50 ($F_M = 0,31$) w C_6D_6

Na widmie ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/*n*PrA (rys. 37) można wyróżnić grupy sygnałów charakterystycznych tylko dla jednego komonomeru, metakrylanu metylu ($\alpha\text{-CH}_3$: 17,0 – 20,2 ppm; $\alpha\text{-C}$: 43,0 – 45,5 ppm; $-\text{OCH}_3$: 49,9 – 51,5 ppm) oraz tylko dla akrylanu *n*-propylu ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 8,5 – 9,5 ppm; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 20,3 – 21,3 ppm; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 64,0 – 66,0 ppm; $\alpha\text{-CH}$: 40,0 – 41,4 ppm), jak i sygnały pochodzące od obydwóch kopolimerów. Węgłe grupy metylenowej $\beta\text{-CH}_2$ występują w bardzo szerokim przedziale od 33,0 do 54,6 ppm, a sygnał grup $\text{C}=\text{O}$ w zakresie od 172,0 do 177,5 ppm.

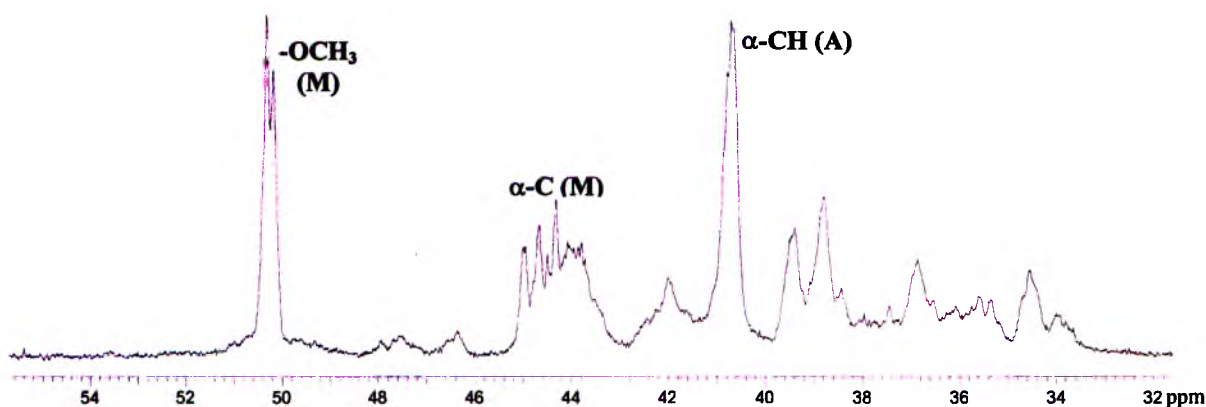
Sygnaly rezonansowe zostały przypisane w oparciu o publikację Aerdtsa [14], w której został scharakteryzowany analogiczny kopolimer metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu.



Rys. 38. Zakres sygnału karbonylowego widma 100 MHz ¹³C NMR dla (a) PMMA, (b) PMMA/*n*PrA $F_M = 0,64$, (c) PMMA/*n*PrA $F_M = 0,31$, (d) PMMA/*n*PrA $F_M = 0,13$, (e) P*n*PrA

Na rysunku 38 porównano zakresy karbonylowe widm ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/*n*PrA zarejestrowane w C_6D_6 . Również tutaj widać, że skrajne linie rezonansowe kopolimeru pokrywają się z położeniem linii homopolimerów, co pozwala ustalić położenie sekwencji o jednorodnej kompozycji, na przykład AAA czy MMM.

Analiza obszaru od 33,0 do 54,6 ppm w widmie ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/*n*PrA, zawierającego sygnały węgla $\beta\text{-CH}_2$, pozwoliła na określenie rozkładu diad kompozycyjnych tego kopolimeru. W omawianym zakresie występują dodatkowo sygnały następujących węgla: $\alpha\text{-C(M)}$, $\alpha\text{-CH (A)}$, -OCH_3 (M). Udział samych węgla $\beta\text{-CH}_2$ można otrzymać odejmując intensywności wyżej wymienionych dodatkowych sygnałów od intensywności całego zakresu węgla metylenowych.



Rys. 39. Zakres $\beta\text{-CH}_2$ widma ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/*n*PrA ($F_M = 0,31$) w C_6D_6

Tabela 26. Rozkład diad kompozycyjnych kopolimeru PMMA/*n*PrA

Sekwencja	Udziały diad kompozycyjnych w zależności od składu kopolimeru PMMA/ <i>n</i> PrA		
	$F_M = 0,13$	$F_M = 0,31$	$F_M = 0,64$
P(MM)	0,001	0,006	0,233
P(MA)	0,535	0,795	0,751
P(AA)	0,464	0,199	0,016

Ustalenie położenia sygnałów triad konfiguracyjno-kompozycyjnych na widmie symulowanym wymaga znajomości ośmiu inkrementów α , a także znajomości położenia środków sygnałów karbonylowych dwóch odpowiednich homopolimerów, δ_{0A} i δ_{0M} . Badania P*n*PrA dostarczyły informacji o inkrementach α^{\wedge}_{rA} i α^{\wedge}_{mA} , natomiast analiza konfiguracyjna poli(metakrylanu metylu) [45] dała wartości α^M_{rM} i α^M_{mM} . Kolejne cztery inkreменты α obliczono ze wzorów (54 – 57).

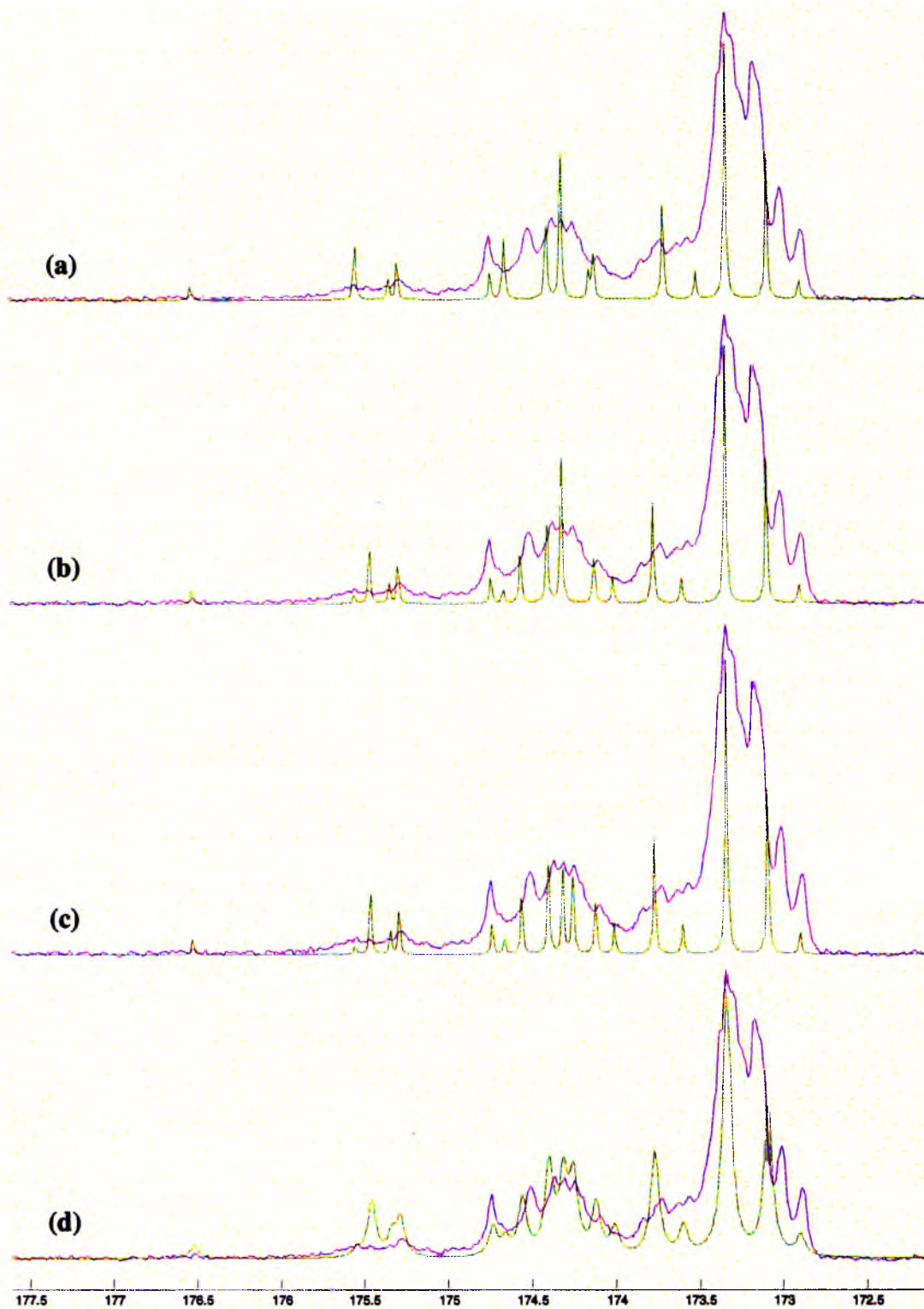
Tabela 27. Wartości inkrementów α (ppm) dla sygnału karbonylowego PMMA/*n*PrA

C₆D₆			
$\delta_{0A} = 173,080$		$\delta_{0M} = 175,550$	
$\alpha^A_{rA} = +0,105$	$\alpha^A_{rM} = +1,130$	$\alpha^M_{rM} = +0,439$	$\alpha^M_{rA} = -0,450$
$\alpha^A_{mA} = -0,090$	$\alpha^A_{mM} = +0,525$	$\alpha^M_{mM} = -0,439$	$\alpha^M_{mA} = -0,700$

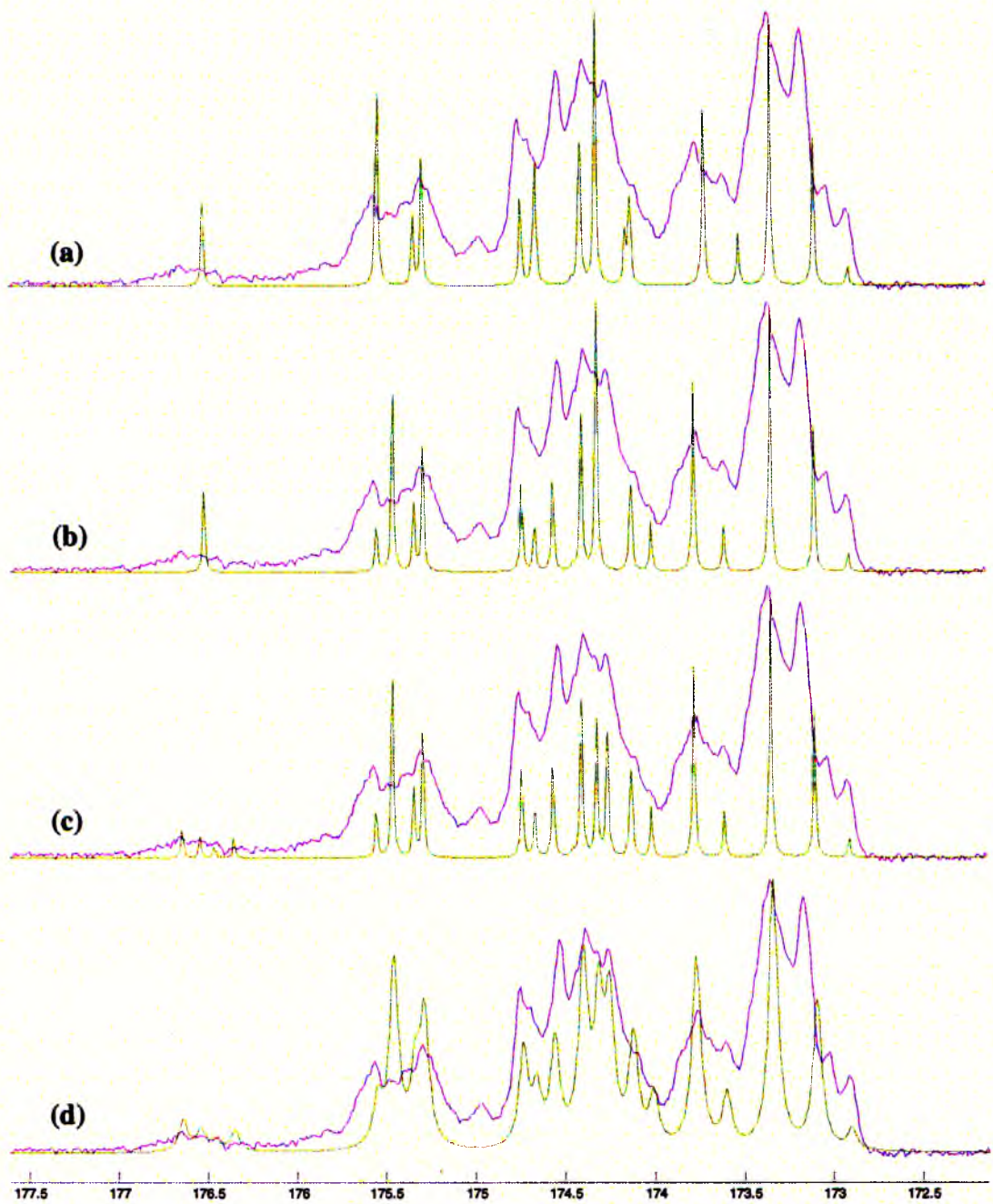
W tabeli 28 zestawiono dane, które pozwoliły na symulację sygnału karbonylowego widma ¹³C NMR, dla trzech próbek kopolimeru PMMA/*n*PrA o zróżnicowanym składzie. Rachunek Bernoulliego zastosowano zarówno do opisu sekwencji konfiguracyjnych jak i kompozycyjnych.

Tabela 28. Dane do symulacji zakresu karbonylowego widm ¹³C NMR kopolimeru PMMA/*n*PrA w C₆D₆

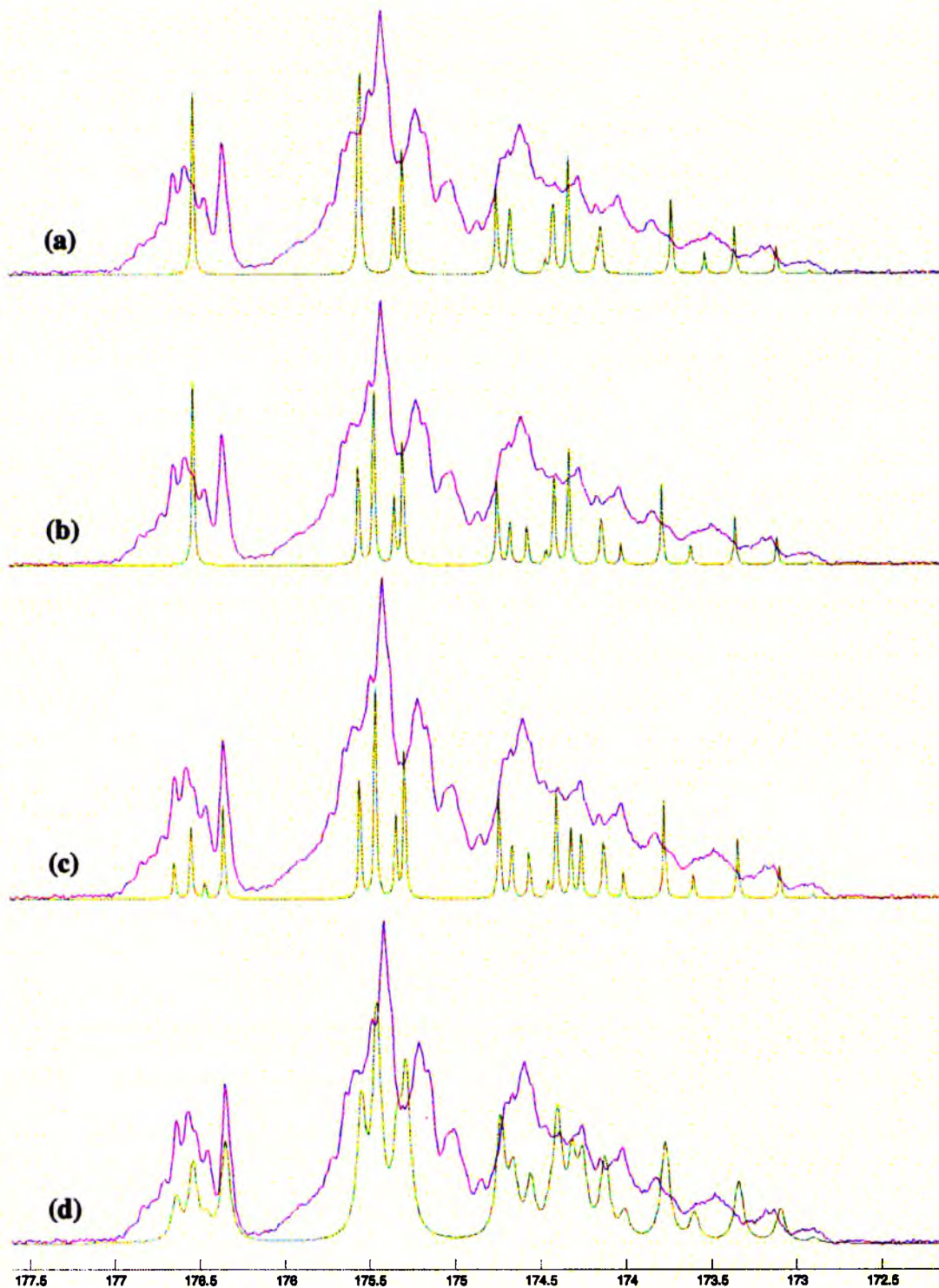
Sekwencja	Rozkład Bernoulli/Bernoulli			Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]
	$F_M = 0,13$	$F_M = 0,31$	$F_M = 0,64$	
P(ArArA)	0,240	0,130	0,037	173,34
P(ArAmA)	0,133	0,072	0,020	173,10
P(AmAmA)	0,018	0,010	0,003	172,90
P(ArMrA)	0,050	0,050	0,032	174,65
P(ArMmA)	0,070	0,069	0,045	174,40
P(AmMmA)	0,024	0,024	0,016	174,15
P(ArArM)	0,133	0,133	0,086	174,32
P(ArAmM)	0,092	0,092	0,060	173,71
P(AmArM)	0,037	0,037	0,024	174,12
P(AmAmM)	0,025	0,025	0,017	173,52
P(MrMrA)	0,049	0,090	0,134	175,54
P(MrMmA)	0,034	0,062	0,093	175,29
P(MmMrA)	0,014	0,025	0,037	174,66
P(MmMmA)	0,009	0,017	0,026	174,41
P(MrArM)	0,018	0,034	0,050	175,34
P(MrAmM)	0,026	0,047	0,070	174,74
P(MmAmM)	0,009	0,016	0,024	174,13
P(MrMrM)	0,012	0,040	0,138	176,52
P(MrMmM)	0,007	0,022	0,077	175,55
P(MmMmM)	0,001	0,003	0,011	174,45



Rys. 40. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/*n*PrA ($F_M = 0,13$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 4 Hz



Rys. 41. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/*n*PrA ($F_M = 0,31$) w C_6D_6 :
 (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 4 Hz

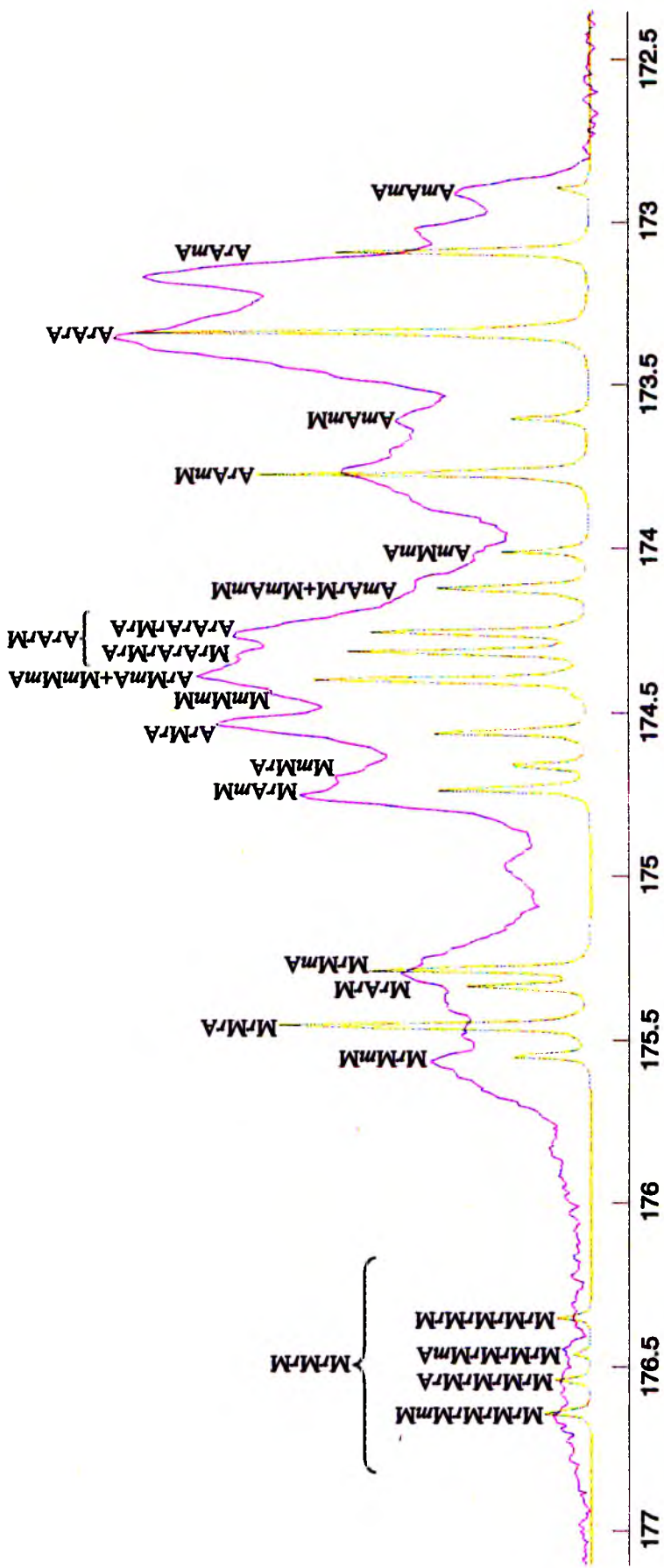


Rys. 42. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/*n*PrA ($F_M = 0,64$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 4 Hz

Sygnaly karbonylowe kopolimeru PMMA/*n*PrA wykazują rozdzielczość na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, z zauważalnym dalszym rozszczepieniem niektórych sygnałów na linii pentad. Symulacje widm próbek tego kopolimeru o zróżnicowanym składzie przedstawiają rysunki 40 – 42. Podobnie jak dla analizowanego wcześniej kopolimeru PMMA/MA intensywności linii użytych do symulacji uzyskano wykorzystując statystykę Bernoulliego zarówno do rozkładu sekwencji kompozycyjnych jak i konfiguracyjnych. Wartości przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji również uzyskano na drodze obliczeń inkrementalnych, w których użyto parametrów dobranych do kopolimeru PMMA/*n*PrA, na podstawie ich widm eksperymentalnych. Otrzymane widma symulowane wykazują duże podobieństwo do widm eksperymentalnych i również w tym przypadku przypisanie poszczególnych sygnałów nie budzi wątpliwości.

Dla próbki PMMA/*n*PrA z dominującym udziałem akrylanu *n*-propylu ($F_M = 0,13$) porównanie widma symulowanego metodą inkrementalną z widmem eksperymentalnym (rys. 40a) sugeruje, że niewielka korekta (rzędu 0,1 ppm) położenia linii kilku sekwencji mieszanych pozwoliłaby wyraźnie poprawić dopasowanie obu widm. W związku z tym sygnał sekwencji *ArMrA* przesunięto o $-0,09$ ppm, *AmMmA* o $-0,14$ ppm, *AmAmM* o $+0,09$ ppm i *MrMrA* o $-0,08$ ppm (rys. 40b). Dalszą poprawę dopasowania widm daje uwzględnienie rozszczepienia sygnału triady *ArArM* przy 174,32 ppm na linii dwóch dominujących pentad (rys. 40c). Symulacja w uwzględnieniu rzeczywistej szerokości linii (4 Hz) jest przedstawiona na rysunku 40d.

Kolejne dwa rysunki (41a i 42a) przedstawiają symulacje inkrementalne dla próbek kopolimeru o dużej zawartości metakrylanu metylu ($F_M = 0,31$ i $F_M = 0,64$). Podobnie jak dla próbki o $F_M = 0,13$ korekta położenia tych samych triad poprawia dopasowanie widm obu próbek (rys. 41b i 42b). Również i tutaj należy rozszczepić sygnał triady *ArArM* na dwie dominujące pentady, jednak dodatkowo dla obydwu próbek, trzeba uwzględnić rozdzielanie sygnału triady *MrMrM* na dominujące pentady (operacja ta nie była konieczna dla próbki o $F_M = 0,13$, gdyż sygnał triady *MrMrM* był ledwie zauważalny). W związku z tym sygnał triady *MrMrM* został rozszczepiony na cztery dominujące pentady: *MrMrMrMrM* przy 176,35 ppm, *MrMrMrMmA* przy 176,46 ppm, *MrMrMrMrA* przy 176,54 ppm i *MrMrMrMmM* przy 176,64 ppm (rys. 41c i 42c). Symulacje z uwzględnieniem rzeczywistej szerokości linii (4 Hz) są przedstawione na rysunkach 41d i 42d. Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjno-kompozycyjnym przedstawia rysunek 43.

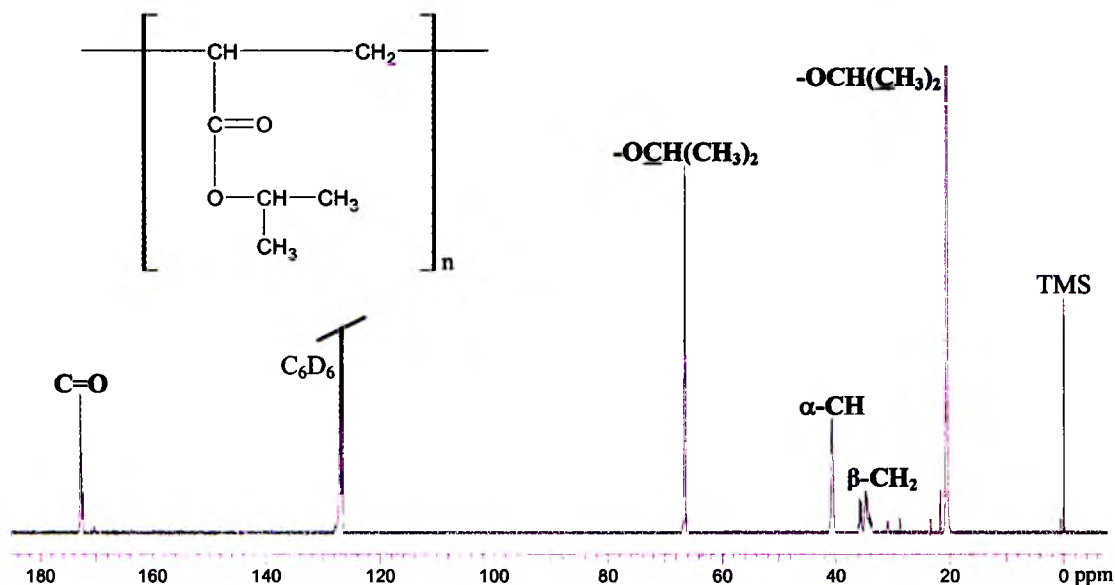


Rys. 43. Symulacja sygnału karbonylowego PMMA/nPrA ($F_M = 0,31$) w C_6D_6 na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji

Przedstawione symulacje sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/*n*PrA potwierdziły użyteczność metody inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji. Również w tym przypadku, dla sekwencji mieszanych, zaobserwowano niewielkie odchyłki od addytywności inkrementów, co uwzględniono przy symulacji wprowadzając nieznaczne poprawki położenia niektórych linii (rzędu 0,1 ppm). Uzyskana rozdzielczość widma pozwoliła na analizę na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, z uwzględnieniem rozszczepienia niektórych triad na pentady.

6. Analiza mikrostrukturalna poli(akrylanu izopropylu), PiPrA

Studia literaturowe dotyczące polimerów akrylowych wskazują, że nie badano dotąd mikrostruktury poli(akrylanu izopropylu). Postanowiono, więc przeprowadzić analizę rozkładu sekwencji konfiguracyjnych tego homopolimeru na podstawie analizy jego sygnału karbonylowego i metylenowego z łańcucha głównego (β -CH₂). Na potrzeby niniejszych badań próbkę syndiotaktycznego homopolimeru otrzymano metodą polimeryzacji rodnikowej w roztworze.

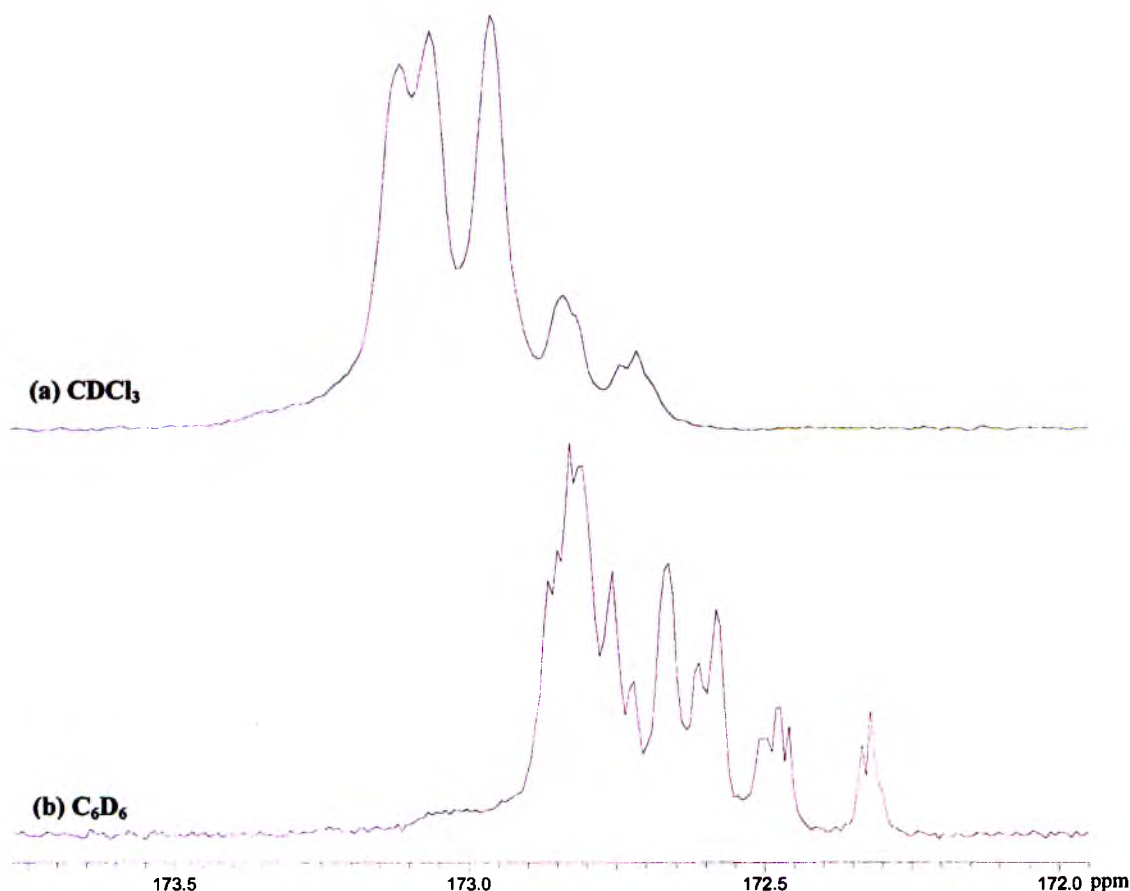


Rys. 44. Widmo 100 MHz ¹³C NMR poli(akrylanu izopropylu) w C₆D₆

Rysunek 44 przedstawia widmo 100 MHz ¹³C NMR homopolimeru PiPrA zarejestrowane w deuterowanym benzenie. Sygnały węgla pochodzące od grupy izopropylowej znajdują się w następujących granicach: 20,2 – 21,0 ppm dla -OCH(CH₃)₂ i od 65,9 do 67,0 ppm dla -OCH(CH₃)₂. Sygnał grupy metylenowej, β-CH₂, obejmuje zakres od 33,0 do 36,5 ppm, natomiast sygnał węgla α-CH występuje w przedziale 40,2 – 41,3 ppm. Pasma rezonansowe węgla grup karbonylowych znajdują się w granicach od 172,0 do 173,5 ppm. Przypisania sygnałów dokonano na podstawie przeprowadzonej wcześniej analizy homopolimeru akrylanu *n*-propylu.

Analiza sygnału karbonylowego PiPrA

Na rysunku 45 przedstawiono zakresy karbonylowe widma 100 MHz ^{13}C NMR PiPrA zarejestrowane odpowiednio w deuterowanym chloroformie (a) i benzenie (b). Podobnie, jak w dwóch poprzednio badanych homopolimerach akrylowych widmo w CDCl_3 prezentuje gorszą rozdzielczość niż w C_6D_6 , dalsza analiza będzie prowadzona dla widma w deuterowanym benzenie.



Rys. 45. Zakres karbonylowy widma 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu izopropylu)

Całkowanie sygnału grupy $-\text{OCH}$ dało następujące udziały triad: $P(rr) = 0,5860$, $P(\overline{rm}) = 0,3680$ i $P(mm) = 0,0460$. Prawdopodobieństwa występowania diad obliczono na podstawie statystyki Bernoulliego:

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2}P(\overline{rm}) = 0,7700$$

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2}P(\overline{rm}) = 0,2300$$

Uzyskane udziały diad i triad konfiguracyjnych pozwoliły obliczyć prawdopodobieństwa warunkowe według statystyki Markowa pierwszego rzędu:

$$P(r/m) = \frac{P(\overline{rm})}{2 \cdot P(r)} = 0,2390$$

$$P(r/r) = 1 - P(r/m) = 0,7610$$

$$P(m/r) = \frac{P(\overline{rm})}{2 \cdot P(m)} = 0,8000$$

$$P(m/m) = 1 - P(m/r) = 0,2000$$

Tabela T6 zamieszczona w Aneksie podaje udziały nieparzystych sekwencji konfiguracyjnych obliczonych dla poli(akrylanu izopropylu) według obydwóch statystyk.

W związku z tym, że sygnał karbonylowy PiPrA zarejestrowany w C_6D_6 wykazuje rozdzielczość aż po heptady, do symulacji niezbędne jest użycie również inkrementów γ . Na potrzeby inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji konfiguracyjnych wyznaczono wartości inkrementów α , β i γ oraz przyjęto położenie środka sygnału karbonylowego, $\delta_0 = 172,550$ ppm.

Tabela 29. Wartości inkrementów α , β i γ (ppm) dla sygnału karbonylowego PiPrA

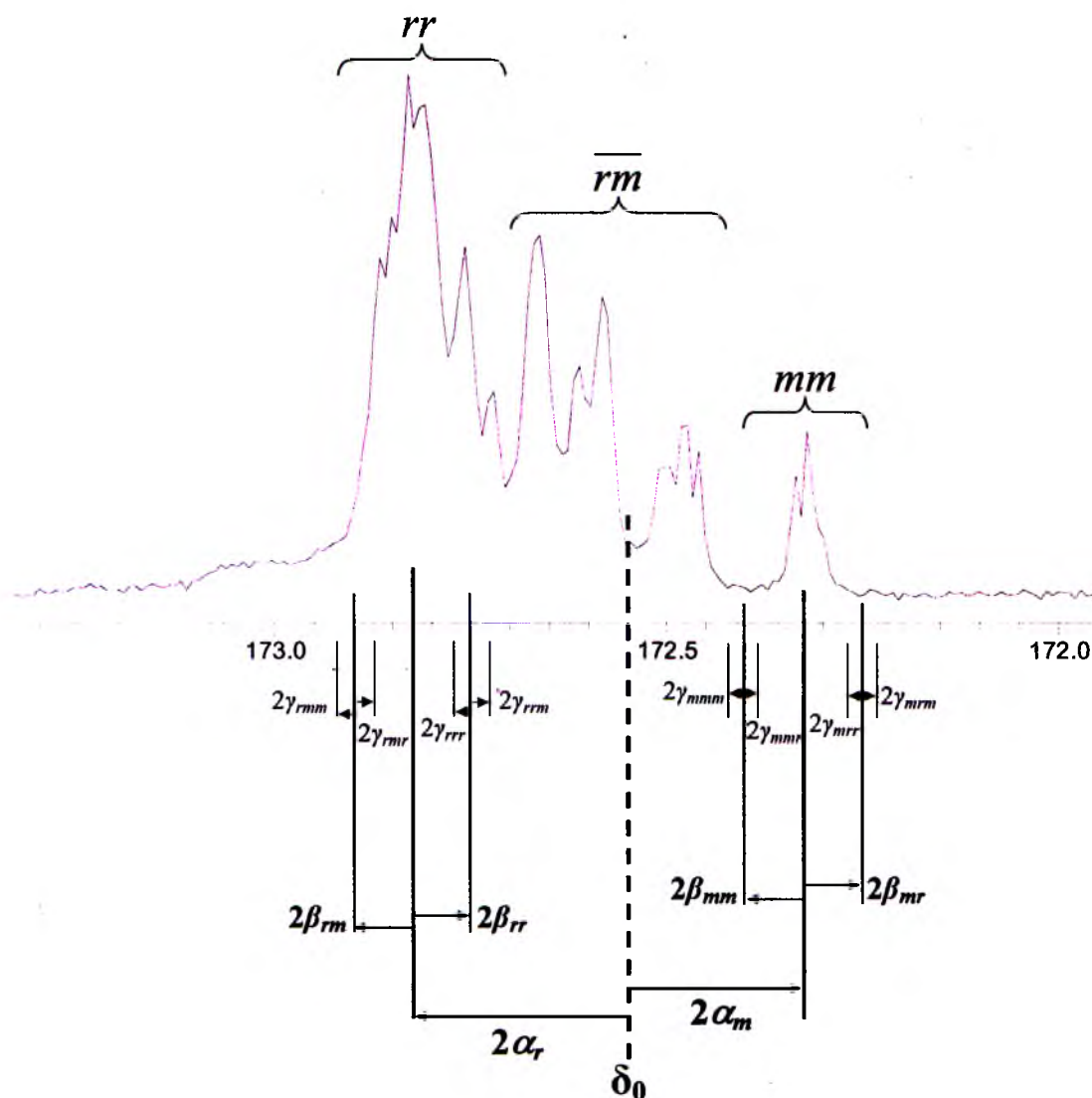
C_6D_6	
$\delta_0 = 172,550$	
$\alpha_m = -0,110$	$\alpha_r = +0,135$
$\beta_{mm} = +0,015$	$\beta_{rr} = -0,030$
$\beta_{mr} = -0,010$	$\beta_{rm} = +0,030$
$\gamma_{mmm} = +0,005$	$\gamma_{rrr} = +0,025$
$\gamma_{mmr} = -0,005$	$\gamma_{rrm} = -0,030$
$\gamma_{mrmm} = -0,005$	$\gamma_{rmmr} = -0,010$
$\gamma_{rmmm} = +0,010$	$\gamma_{mrrm} = +0,005$

Parametry wykorzystane do symulacji zakresu karbonylowego widma PiPrA na poziomie heptad konfiguracyjnych zawiera tabela 30. Symulacje sygnału karbonylowego przeprowadzono wykorzystując linie dominujących heptad.

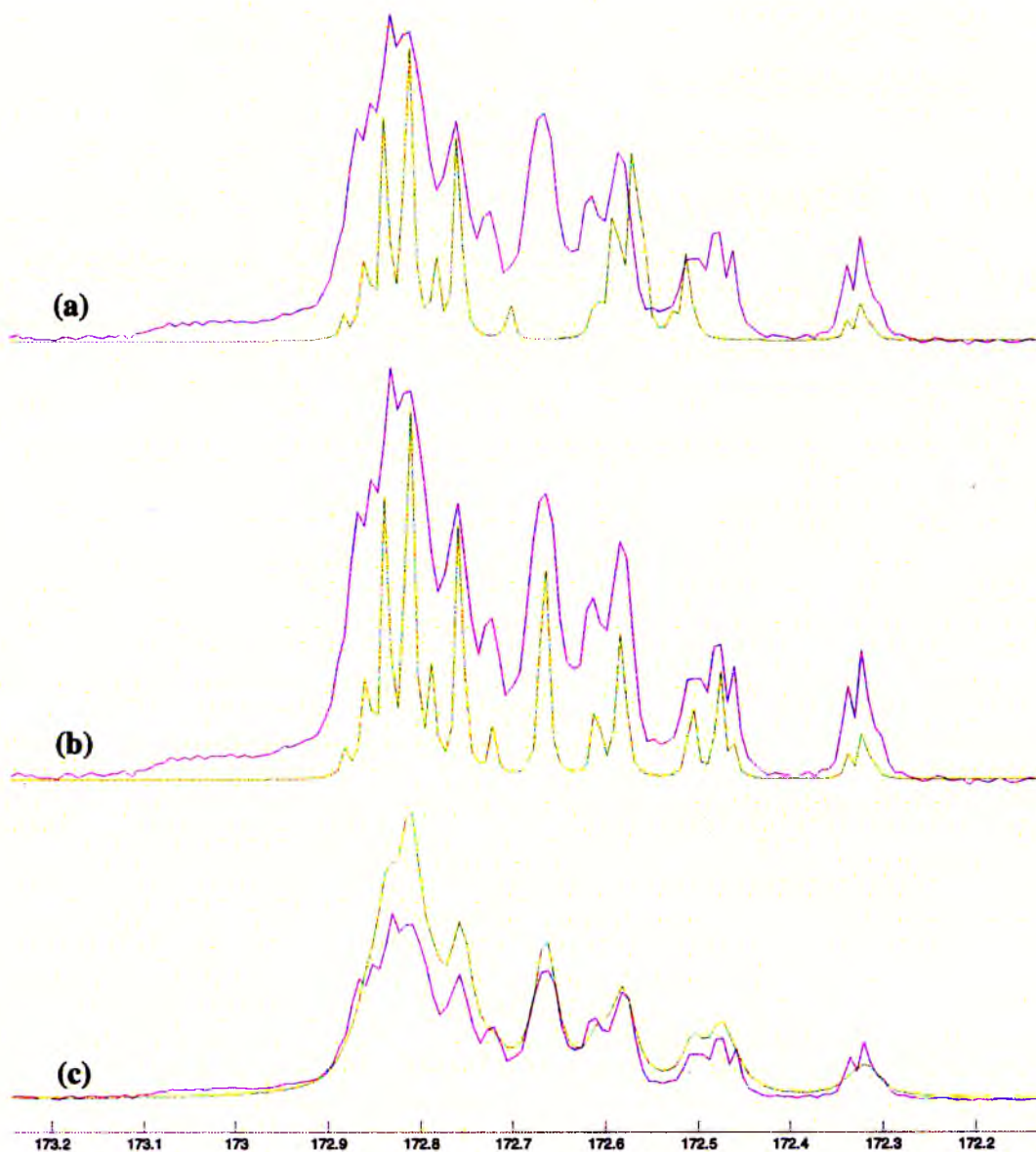
Tabela 30. Dane do symulacji sygnału karbonylowego PiPrA w C_6D_6 na poziomie heptad

Sekwencja	Rozkład Markowa pierwszego rzędu	Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]
P(mmmmmm)	0,0001	172,37
P(rmmmr)	0,009	172,34
P(mrmmr)	0,011	172,31
P(rrmmr)	0,017	172,32
P(rmmrm)	0,011	172,61
P(mmmrr)	0,009	172,59
P(rmmrr)	0,011	172,53
P(rmmrr)	0,034	172,58
P(mrmmr)	0,013	172,58
P(rrmrm)	0,011	172,61
P(rrmrm)	0,043	172,59

$P(\overline{mrrrrm})$	0,013	172,50
$P(\overline{mrrrrr})$	0,041	172,56
$P(\overline{rrmrrm})$	0,041	172,51
$P(\overline{rrmrrr})$	0,130	172,57
$P(\overline{mmrrmr})$	0,011	172,88
$P(\overline{mmrrrr})$	0,021	172,86
$P(\overline{mrrrrmm})$	0,010	172,80
$P(\overline{rrrrmm})$	0,032	172,86
$P(\overline{mrrrrmr})$	0,041	172,78
$P(\overline{rrrrmr})$	0,130	172,84
$P(\overline{mrrrrrm})$	0,019	172,70
$P(\overline{mrrrrrr})$	0,123	172,76
$P(\overline{rrrrrr})$	0,197	172,81



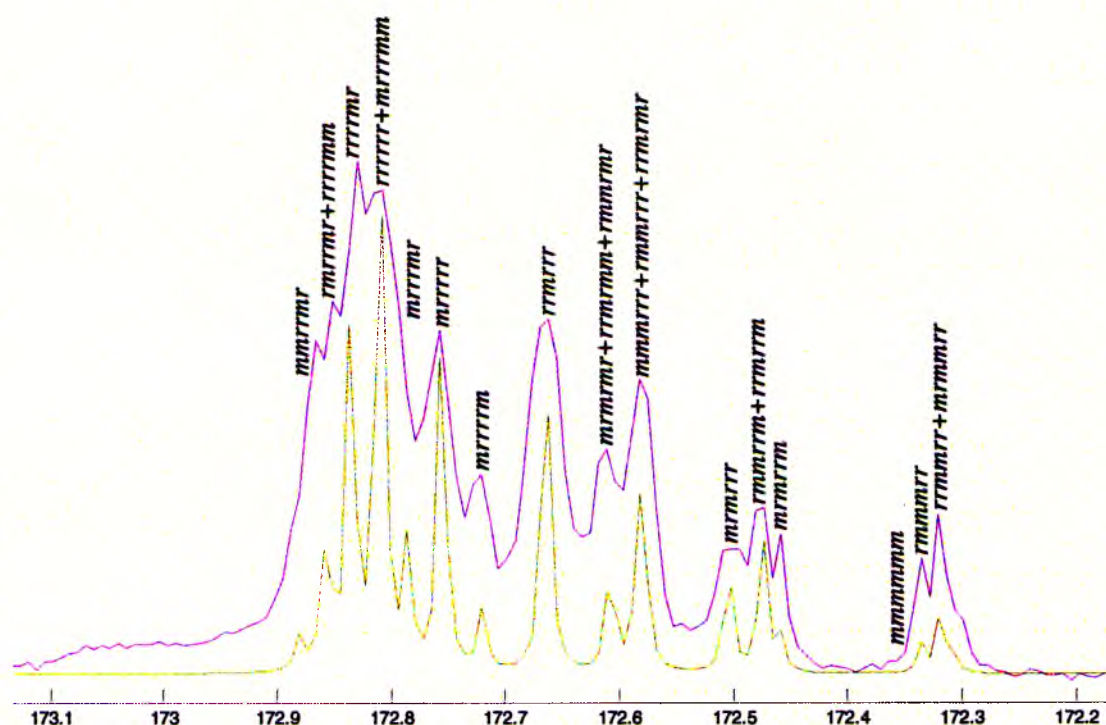
Rys. 46. Schemat przypisania inkrementów α , β i γ sygnału karbonylowego widma ^{13}C NMR poli(akrylanu izopropylu) w C_6D_6



Rys. 47. Symulacja sygnału karbonylowego PiPrA w C_6D_6 : (a) położenie heptad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 0,5 Hz (b) korekta położenia heptad, szerokość linii: 0,5 Hz (c) korekta położenia heptad, szerokość linii: 2 Hz

Symulacja sygnału karbonylowego PiPrA została przeprowadzona na poziomie heptad konfiguracyjnych z zastosowaniem inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych (rys. 47a). Przy ogólnej zgodności kształtu widma i jego podziału na cztery główne grupy, sygnały sekwencji mieszanych wykazują jednak odchylenie od położenia w widmie eksperymentalnym. Tym niemniej, już niewielka korekta czterech spośród 24 linii użytych do symulacji znacząco poprawia jakość dopasowania. Korekta położenia jednej linii (*rrmrrr*) o +0,10 ppm oraz trzech linii (*rmrrmr*, *mrmrrm*, *mrmrrr*) o -0,05 ppm daje bardzo dobry efekt (rys. 47b), a poszerzenie linii do 2 Hz prowadzi do dużej zgodności między widmem

symulowanym a eksperymentalnym (rys. 47c). Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjnym przedstawia rysunek 48.

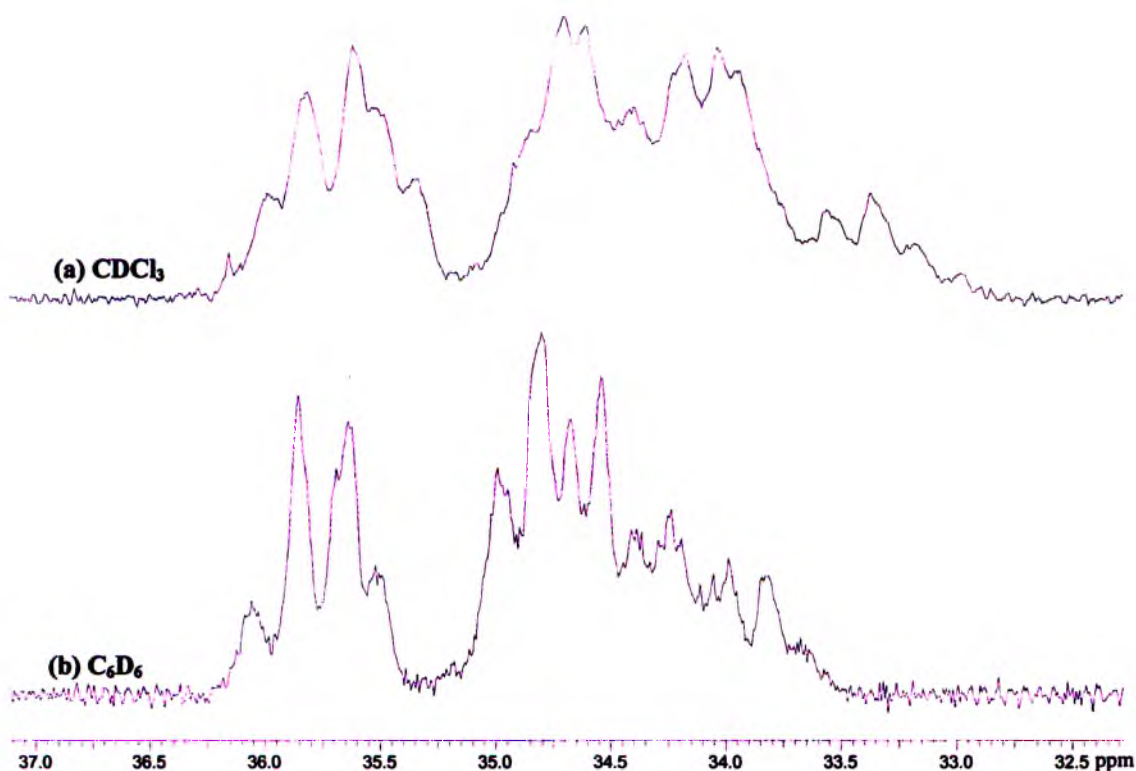


Rys. 48. Symulacja sygnału karbonylowego PiPrA w C_6D_6 na poziomie heptad konfiguracyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji

Analiza sygnału metylenowego PiPrA

Analizę rozkładu sekwencji parzystych przeprowadzono w oparciu o sygnał węgla metylenowych, $\beta\text{-CH}_2$, na podstawie widm ^{13}C NMR PiPrA, zarejestrowanych w dwóch deuterowanych rozpuszczalnikach, chloroformie i benzenie.

Rysunek 49 przedstawia zakres widma ^{13}C NMR zawierający sygnały węgla $\beta\text{-CH}_2$ poli(akrylanu izopropylu) zarejestrowane w CDCl_3 (rys. 49a) i C_6D_6 (rys. 49b). Analogicznie jak w przypadku poli(akrylanu *n*-propylu), sygnały zarejestrowane w obydwóch rozpuszczalnikach są rozdzielone na poziomie heksad. Lepsza rozdzielczość obserwowana jest w C_6D_6 , ale analizę mikrostrukturalną można przeprowadzić dla widm zarejestrowanych w obu rozpuszczalnikach.



Rys. 49. Zakres metylenowy widma 100 MHz ^{13}C NMR poli(akrylanu izopropylu)

Do obliczenia rozkładu dłuższych sekwencji parzystych poli(akrylanu izopropylu) według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu wykorzystano, analogicznie jak dla sygnału karbonylowego, wartości eksperymentalne uzyskane z integracji sygnału $-\text{OCH}$. Listę wartości tych prawdopodobieństw zamieszczono w Aneksie (Tabela T7).

Na potrzeby inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji parzystych wyznaczono dla każdego rozpuszczalnika zestaw wartości odpowiednich inkrementów α , β i γ oraz przyjęto położenie środka sygnału $\beta\text{-CH}_2$, δ_0 .

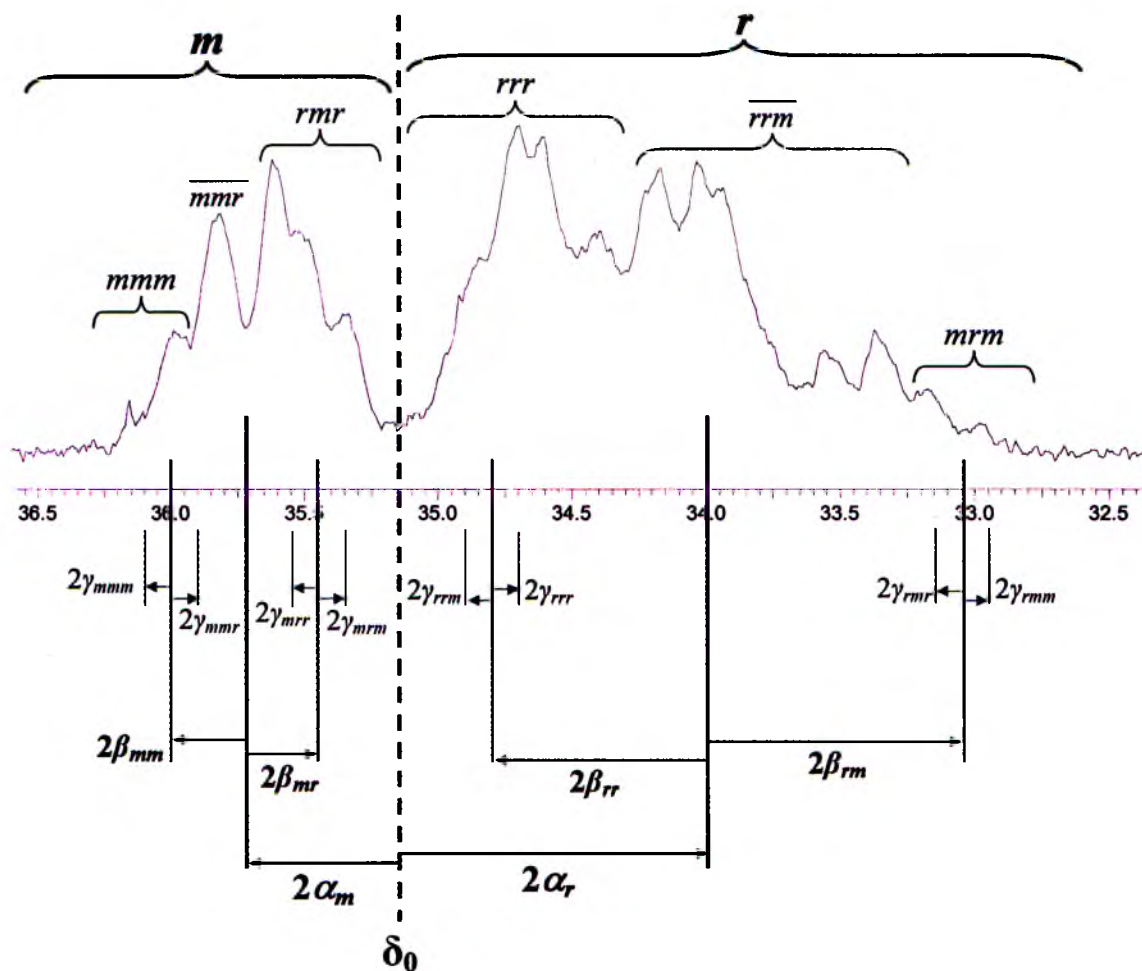
Tabela 31. Wartości inkrementów α , β i γ , w ppm, dla sygnału metylenowego PiPrA

CDCl_3		C_6D_6	
$\delta_0 = 35,150$		$\delta_0 = 35,270$	
$\alpha_m = +0,335$	$\alpha_r = -0,525$	$\alpha_m = +0,295$	$\alpha_r = -0,470$
$\beta_{mm} = +0,130$	$\beta_{rr} = +0,375$	$\beta_{mm} = +0,145$	$\beta_{rr} = +0,330$
$\beta_{mr} = -0,185$	$\beta_{rm} = -0,650$	$\beta_{mr} = -0,180$	$\beta_{rm} = -0,330$
$\gamma_{mmm} = +0,040$	$\gamma_{rrr} = -0,095$	$\gamma_{mmm} = +0,040$	$\gamma_{rrr} = -0,095$
$\gamma_{rmm} = -0,095$	$\gamma_{mrr} = +0,060$	$\gamma_{rmm} = -0,060$	$\gamma_{mrr} = +0,070$
$\gamma_{mrm} = -0,060$	$\gamma_{rmr} = +0,095$	$\gamma_{mrm} = -0,070$	$\gamma_{rmr} = +0,060$
$\gamma_{rrm} = +0,095$	$\gamma_{mrm} = -0,040$	$\gamma_{rrm} = +0,095$	$\gamma_{mrm} = -0,040$

Tabela 32 zawiera dane wykorzystane do symulacji zakresu węgli β -CH₂ poli(akrylanu izopropylu) w dwóch deuterowanych rozpuszczalnikach.

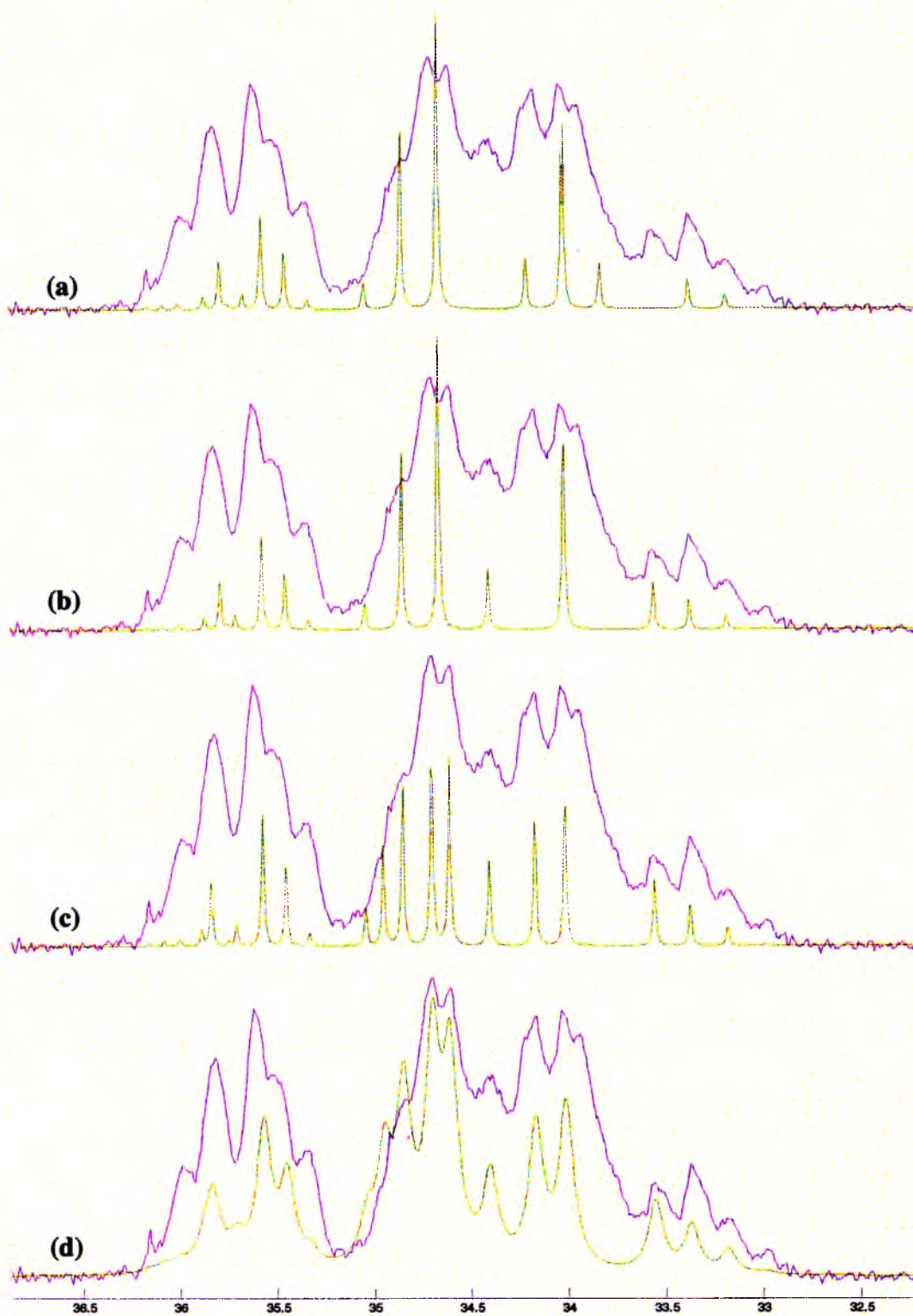
Tabela 32. Dane do symulacji sygnału metylenowego PiPrA na poziomie heksad

Sekwencja	Rozkład Markowa pierwszego rzędu	Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]	
		CDCl ₃	C ₆ D ₆
P(mmmmm)	0,0004	36,16	36,23
P(mmmmr)	0,003	36,08	36,15
P(rmmmr)	0,006	36,00	36,07
P(mmmrm)	0,004	35,75	35,80
P(rmmrm)	0,014	35,67	35,72
P(mmmrr)	0,011	35,87	35,94
P(rmmrr)	0,045	35,79	35,86
P(mrmmr)	0,008	35,33	35,36
P(mrmmr)	0,054	35,45	35,50
P(rmmrr)	0,085	35,57	35,64
P(mmrmm)	0,002	32,99	33,55
P(mmrmm)	0,014	33,18	33,67
P(rmrmm)	0,028	33,37	33,79
P(mrrmm)	0,013	34,02	34,37
P(mrrmm)	0,054	34,21	34,49
P(rrrmm)	0,043	33,83	34,18
P(rrrmm)	0,171	34,02	34,30
P(mrrrr)	0,025	35,04	35,18
P(mrrrr)	0,162	34,85	34,99
P(rrrrr)	0,258	34,66	34,80



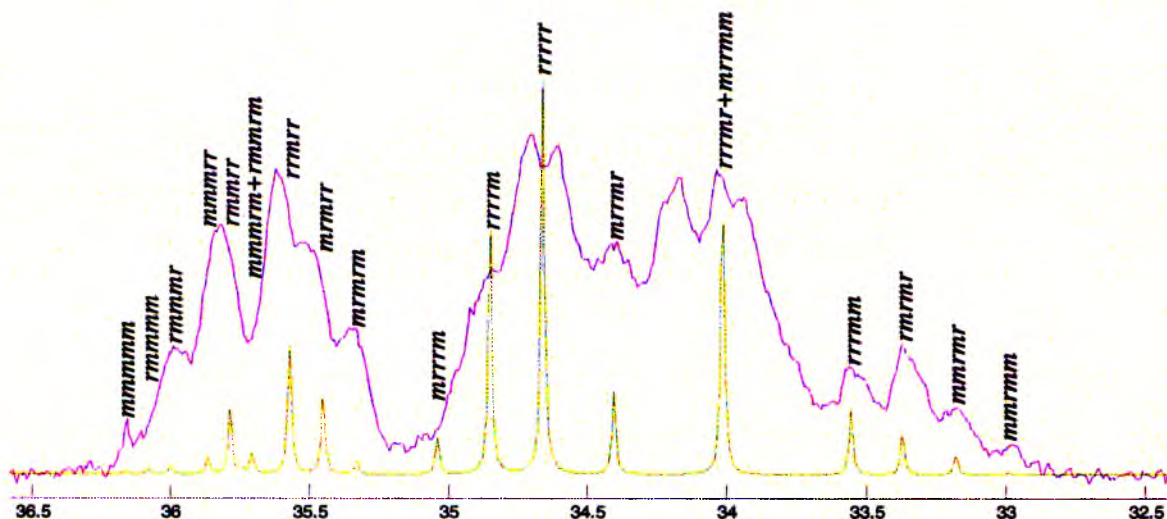
Rys. 50. Schemat przypisania inkrementów α , β i γ sygnału metylenowego, β - CH_2 , widma ^{13}C NMR poli(akrylanu izopropylu) w $CDCl_3$

Rysunek 51 przedstawia symulacje widma sygnału metylenowego, β - CH_2 , PiPrA zarejestrowanego w deuterowanym chloroformie. Symulacja uzyskana na podstawie inkrementalnych obliczeń przesunięć chemicznych przeprowadzonych na poziomie heksad konfiguracyjnych jest przedstawiona na rys. 51a. Przy dobrym dopasowaniu skrajnych sygnałów, przy ogólnym podobieństwie widm, pojawia się rozbieżność położenia heksad z centralną tetradą *rrm*, ponadto liczba linii w widmie symulowanym jest mniejsza niż w widmie eksperymentalnym. W związku z tym konieczna jest nie tylko korekta położenia tych sygnałów, ale równoczesne uwzględnienie faktu, że sygnały niektórych heksad są rozszczepione na oktady.



Rys. 51. Symulacja sygnału metylenowego, β -CH₂, PiPrA w CDCl₃: (a) położenie heksad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia heksad, szerokość linii: 1 Hz (c) korekta położenia heksad z dodatkowym rozszczepieniem na oktady, szerokość linii: 1 Hz (d) korekta położenia heksad z dodatkowym rozszczepieniem na oktady, szerokość linii: 6 Hz

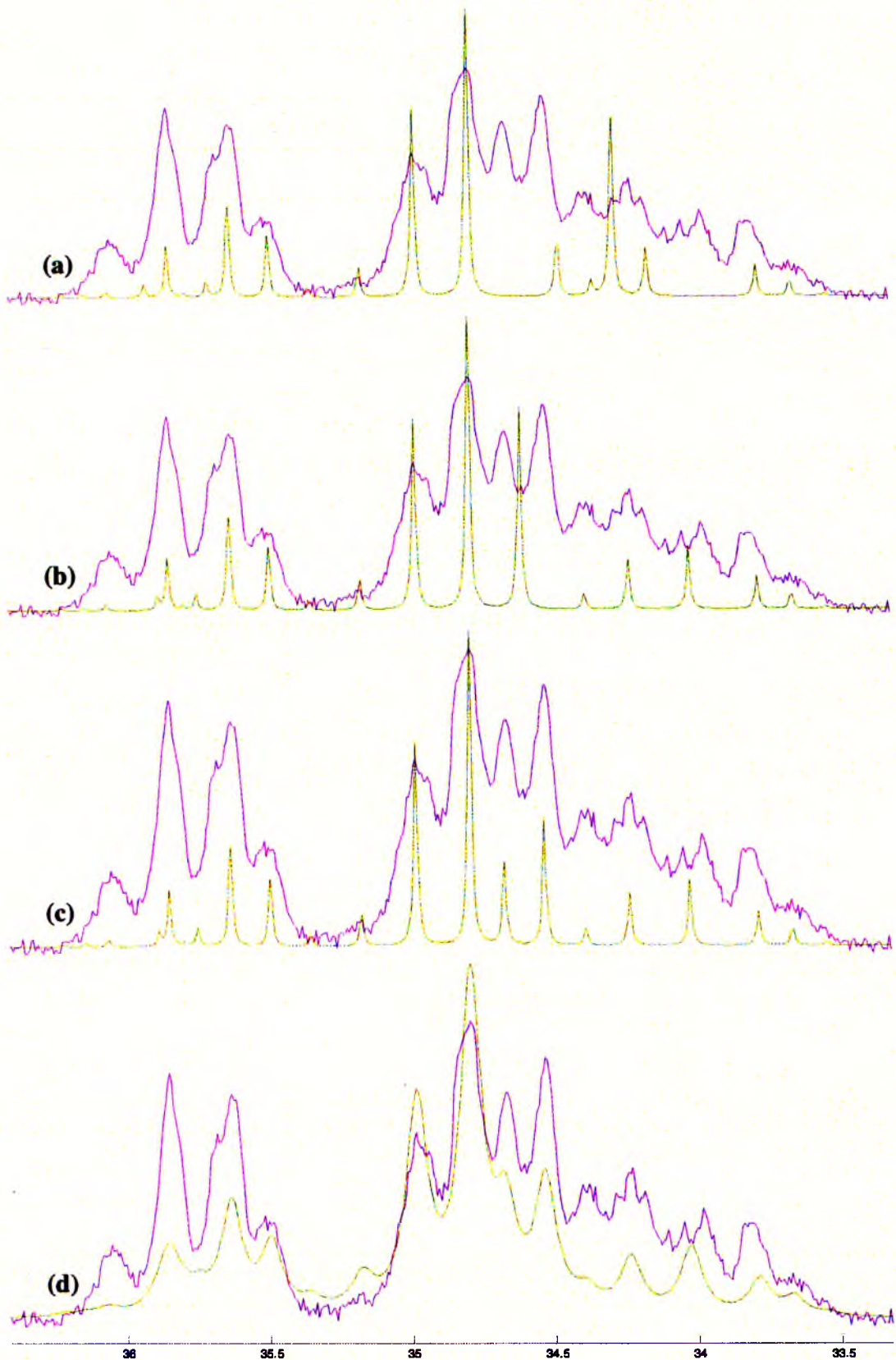
Korekcie położenia poddano więc tylko sygnały dwóch linii – heksadę *rrrrmm* przesunięto z 33,83 do 33,56 ppm, a heksadę *mrrmr* z 34,21 do 34,41 ppm (rys. 51b). Po symulacji przedstawionej na rysunku 51b widać, że trzem liniom o dużej intensywności względnej odpowiadają grupy sygnałów, w których rozszczepienia wynikają z rozdzielczości na poziomie oktad. W związku z czym, każdą z tych trzech heksad rozdzielono na dwie dominujące w niej oktady: heksadę *rrrrr* na oktadę *rrrrrrr* przy 34,70 ppm i *rrrrrrm* przy 34,61 ppm, heksadę *rrrrm* na oktadę *rrrrrrmr* przy 34,85 ppm i *rrrrrrmm* przy 34,95 ppm oraz heksadę *mrrmr* na oktadę *rrrrmrr* przy 34,17 ppm i *rrrrmrm* przy 34,02 ppm. Przy takim rozdzieleniu linii otrzymano bardzo dobrą zgodność z widmem eksperymentalnym, zarówno ilości jak i położenia sygnałów (rys. 51c). Widmo otrzymane dla sygnału poszerzonego do obserwowalnej eksperymentalnie wartości 6 Hz obrazuje rysunek 51d. Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjnym przedstawia rysunek 52.



Rys. 52. Symulacja sygnału metylenowego, β -CH₂, PiPrA w CDCl₃ na poziomie heksad konfiguracyjnych wraz z przypisaniem indywidualnych sekwencji

Analiza widma w C₆D₆

Schemat przypisania inkrementów α , β i γ sygnału metylenowego, β -CH₂, PiPrA w deuterowanym benzenie jest analogiczny, jak w przypadku przedstawionego wcześniej schematu dla deuterowanego chloroformu.

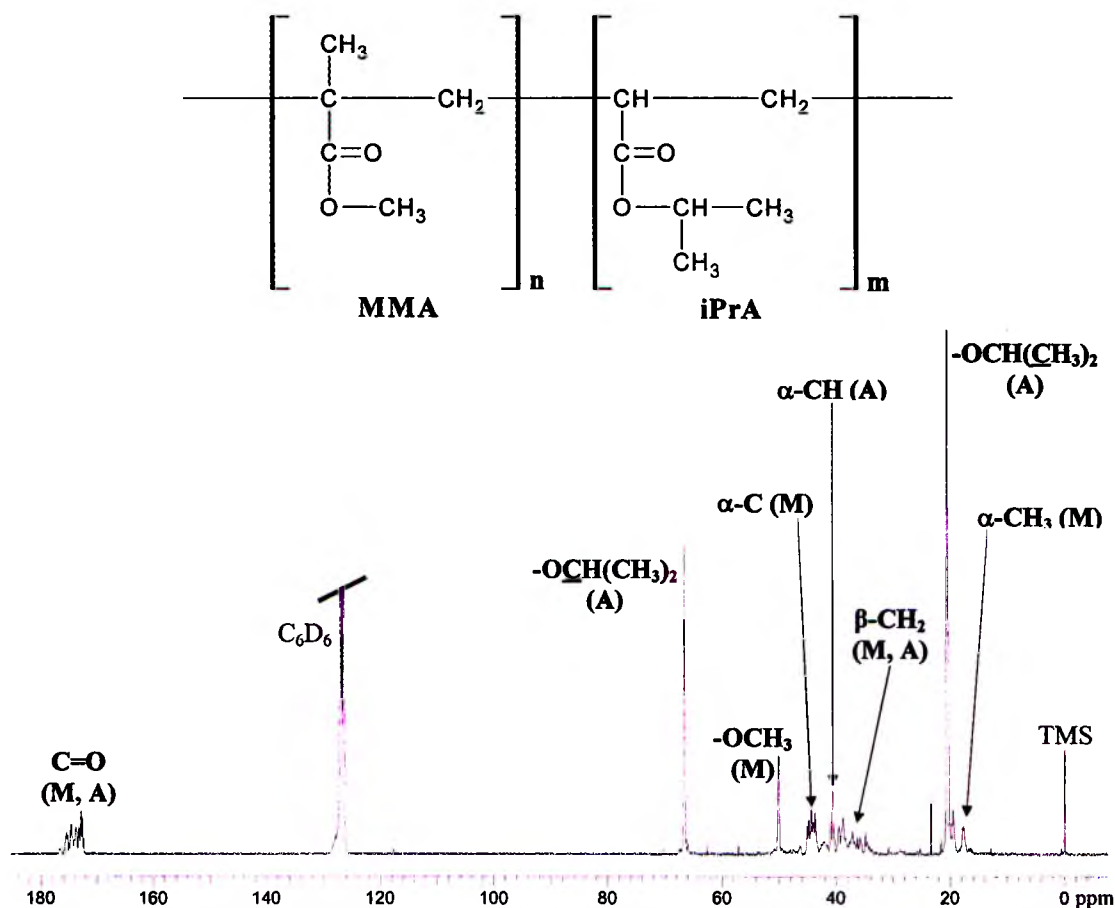


Rys. 53. Symulacja sygnału metylenowego, β -CH₂, PiPrA w C₆D₆: (a) położenie heksad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia heksad, szerokość linii: 1 Hz (c) korekta położenia heksad z rozszczepieniem na sześć oktad, szerokość linii: 1 Hz (d) korekta położenia heksad z rozszczepieniem na sześć oktad, szerokość linii: 6 Hz

(2,8 ppm w stosunku do 3,5 ppm), co w efekcie pozwala rozdzielić na oktady tylko jedną heksadę, podczas gdy dobre dopasowanie widma w CDCl_3 wymagało rozdzielenia na oktady dodatkowych dwóch intensywnych heksad, *rrrrr* i *rrrrm*.

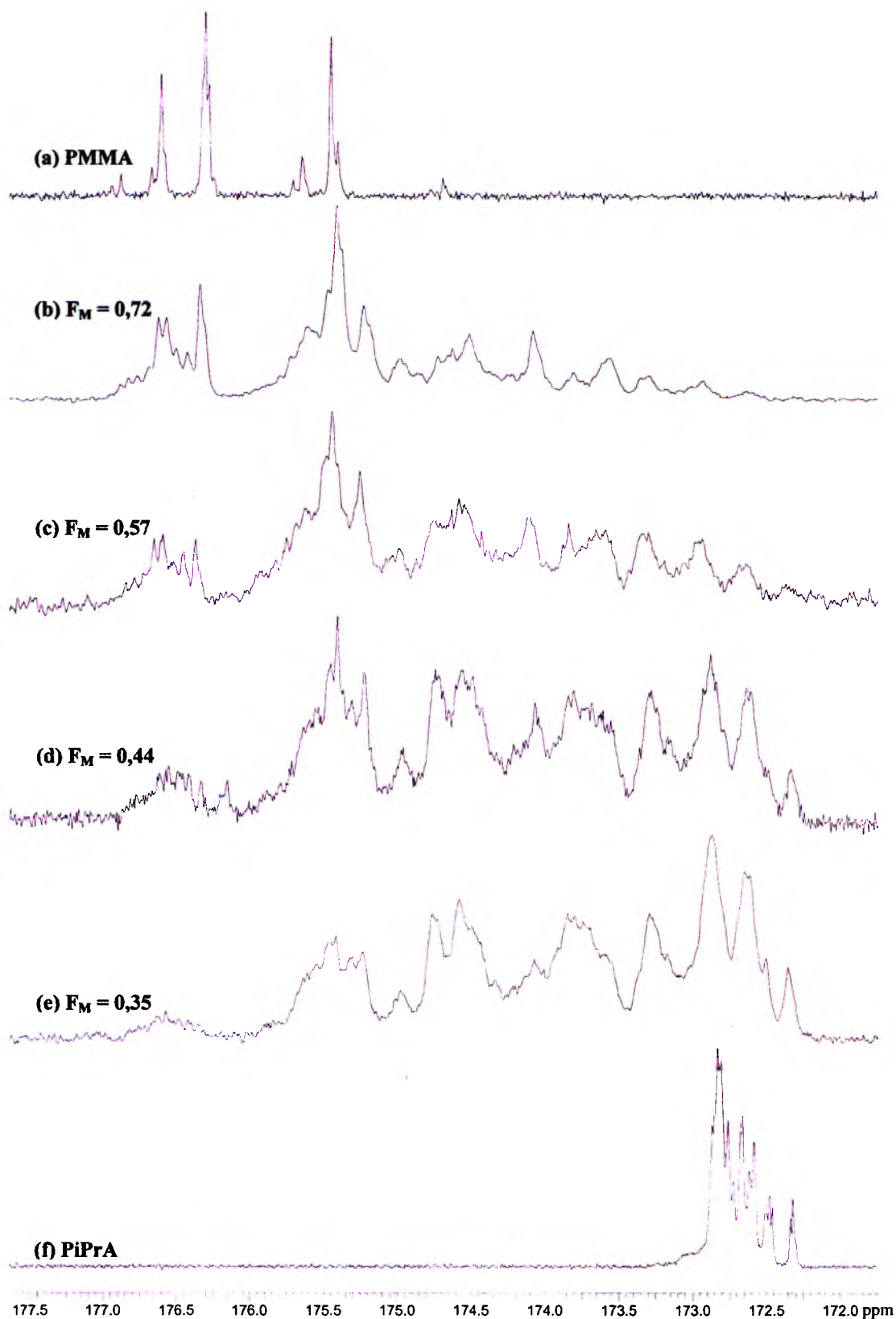
7. Analiza mikrostrukturalna poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu izopropylu), PMMA/iPrA

Podobnie, jak dla kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *n*-propylu, przegląd literaturowy nie dostarczył informacji o badaniach rozkładu sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych PMMA/iPrA. W oparciu o wcześniejsze analizy odpowiednich homopolimerów, PiPrA oraz PMMA podjęto się przeprowadzenia analizy mikrostrukturalnej kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem izopropylu.



Rys. 55. Widmo 100 MHz ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/iPrA 40/60 ($F_M = 0,35$) w C_6D_6

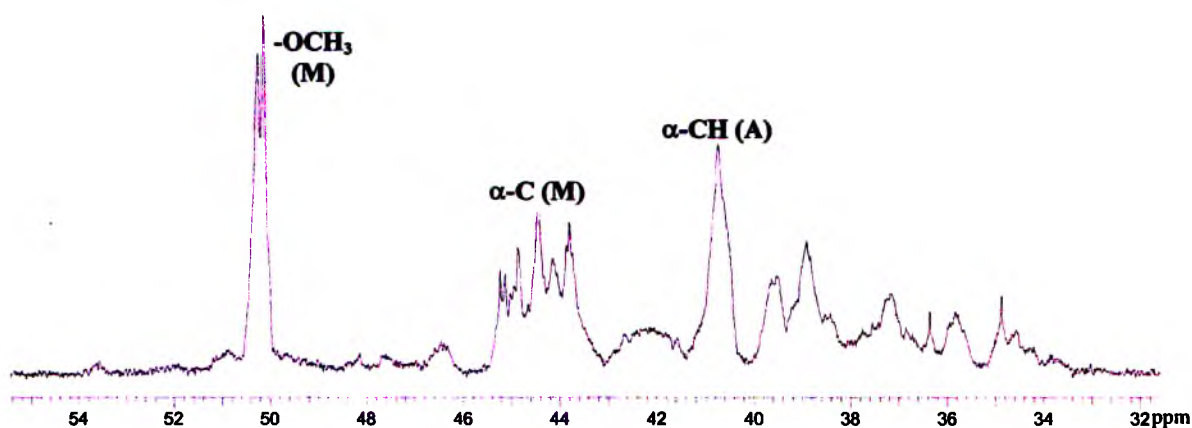
Na widmie 100 MHz ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/iPrA (rys. 55) występują sygnały charakterystyczne tylko dla jednostek metakrylanu metylu ($\alpha\text{-CH}_3$: 16,0 – 19,8 ppm; $\alpha\text{-C}$: 43,1 – 45,7 ppm; -OCH_3 : 49,0 – 51,5 ppm) oraz sygnały pochodzące tylko z jednostek akrylanu izopropylu: $\text{-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ 19,8 – 21,9 ppm; $\text{-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ 66,0 – 67,5 ppm; $\alpha\text{-CH}$ 40,2 – 41,3 ppm. Pozostałe sygnały należą do obydwóch komonomerów. Węgłe grupy metylenowej dają sygnał w przedziale od 33,0 do 54,6 ppm, a pasma grup karbonylowych w zakresie od 172,0 do 177,5 ppm. Sygnały przypisano w oparciu o wcześniejszą analizę widm ^{13}C NMR poli(akrylanu izopropylu) i poli(metakrylanu metylu).



Rys. 56. Zakres sygnału karbonylowego widma 100 MHz ^{13}C NMR dla (a) PMMA, (b) PMMA/iPrA $F_M = 0,72$, (c) PMMA/iPrA $F_M = 0,57$, (d) PMMA/iPrA $F_M = 0,44$, (e) PMMA/iPrA $F_M = 0,35$, (f) PiPrA

Na rysunku 56 zestawiono zakresy karbonylowe widm ^{13}C NMR szeregu próbek kopolimeru PMMA/iPrA o zróżnicowanym składzie, zarejestrowane w deuterowanym benzenie. Pasma rezonansowe charakterystyczne dla homopolimerów akrylanu izopropylu i metakrylanu metylu odpowiadają skrajnym sygnałom na widmach kopolimerów. Sekwencje o mieszanej kompozycji występują w centralnym zakresie sygnału karbonylowego.

Analiza zakresu metylenowego kopolimeru PMMA/iPrA (33,0 – 54,6 ppm) umożliwiła wyznaczenie rozkładu diad kompozycyjnych badanego układu metakrylowo-akrylowego. W tym przedziale obserwowane są również pasma rezonansowe węgla: $\alpha\text{-C(M)}$, $\alpha\text{-CH(A)}$ i $\text{-OCH}_3\text{(M)}$. Poprzez integrację dodatkowych sygnałów, a następnie po odjęciu ich intensywności od wartości całego zakresu węgla $\beta\text{-CH}_2$ można uzyskać intensywność samych sygnałów metylenowych i określić rozkład diad: MM, MA i AA.



Rys. 57. Zakres $\beta\text{-CH}_2$ widma ^{13}C NMR kopolimeru PMMA/iPrA ($F_M = 0,35$) w C_6D_6

Tabela 33. Rozkład diad kompozycyjnych kopolimeru PMMA/iPrA

Sekwencja	Udziały diad kompozycyjnych w zależności od składu kopolimeru PMMA/iPrA			
	$F_M = 0,35$	$F_M = 0,44$	$F_M = 0,57$	$F_M = 0,72$
P(MM)	0,036	0,056	0,141	0,355
P(MA)	0,733	0,815	0,773	0,625
P(AA)	0,231	0,129	0,086	0,020

W celu zastosowania metody inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji wyznaczono wartości czterech inkrementów α^A i czterech α^M , a następnie wyznaczono położenia wszystkich dwudziestu triad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/iPrA. Pozostałe cztery inkreментy obliczono korzystając ze wzorów 54 – 57. Z opisanych w niniejszej pracy badań nad PiPrA zaczerpnięto

wartości inkrementów α^A_{rA} i α^A_{mA} , natomiast wartości α^M_{rM} i α^M_{mM} , charakterystyczne dla PMMA, wzięto z pracy doktorskiej Bujaka [45].

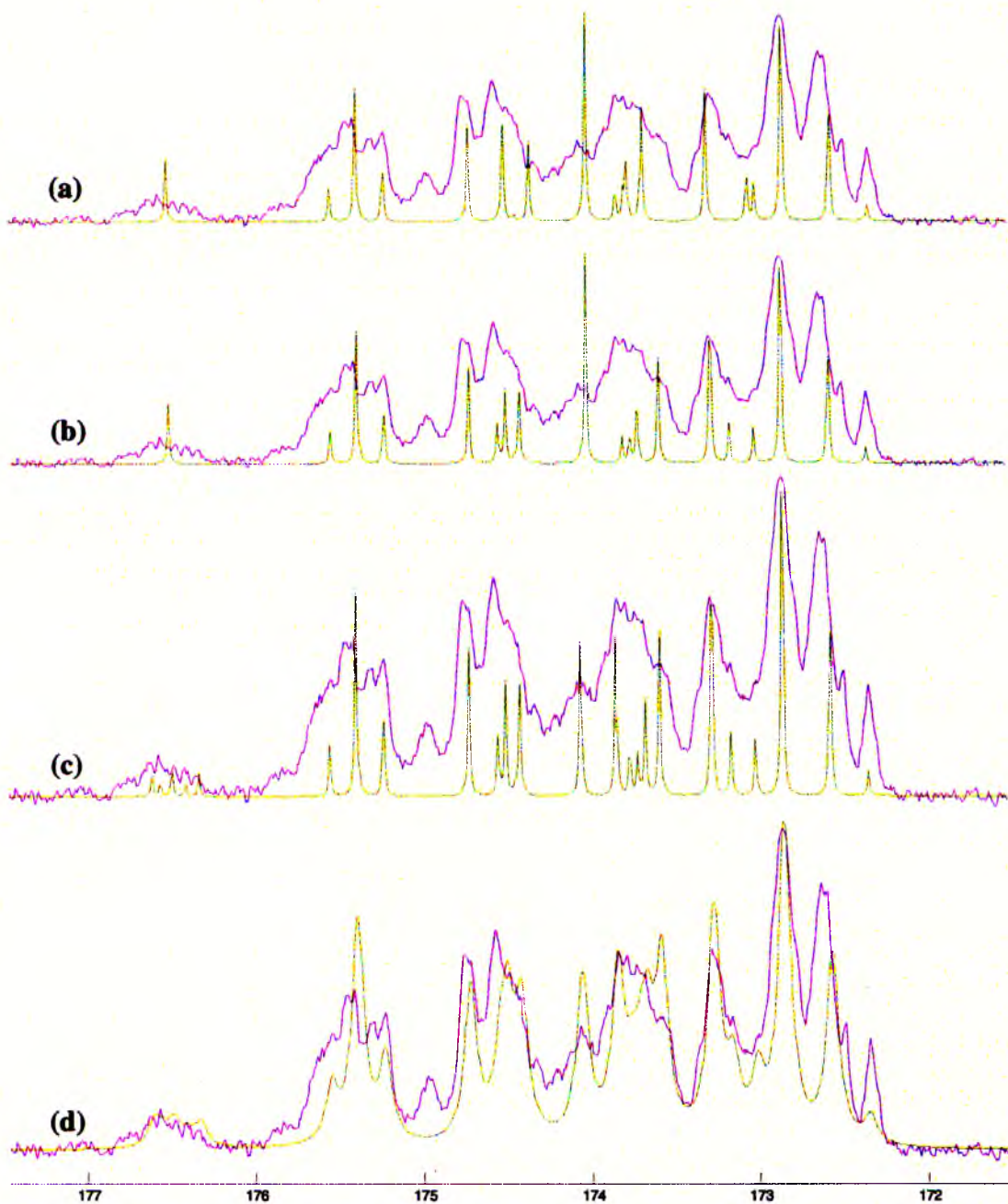
Tabela 34. Wartości inkrementów α (ppm) dla sygnału karbonylowego PMMA/iPrA

C₆D₆			
$\delta_{0A} = 172,550$		$\delta_{0M} = 175,550$	
$\alpha^A_{rA} = +0,135$	$\alpha^A_{rM} = +1,340$	$\alpha^M_{rM} = +0,439$	$\alpha^M_{rA} = -0,595$
$\alpha^A_{mA} = -0,110$	$\alpha^A_{mM} = +0,625$	$\alpha^M_{mM} = -0,439$	$\alpha^M_{mA} = -1,265$

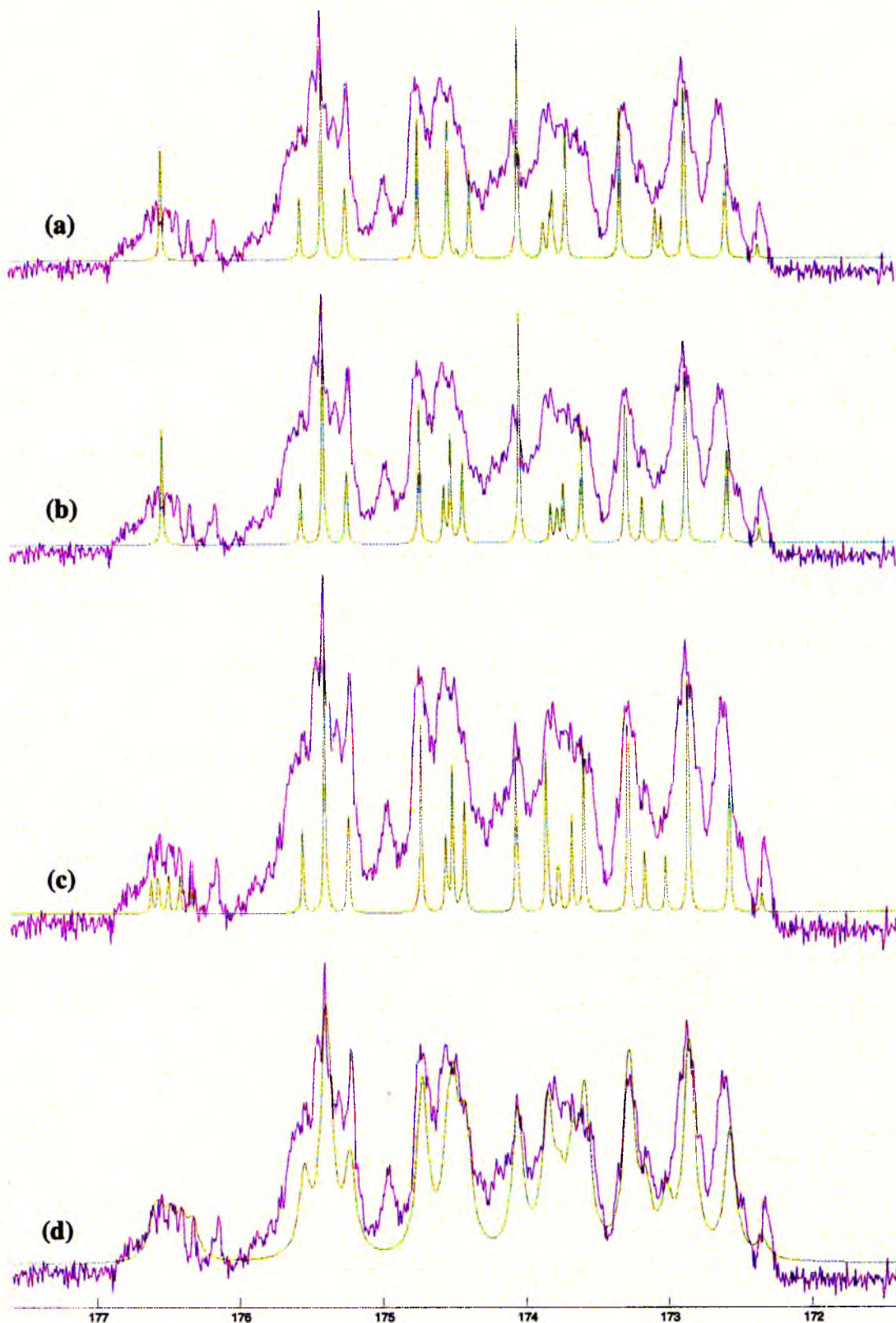
W tabeli 35 zestawiono dane, które użyto do symulacji sygnału karbonylowego widma ¹³C NMR, dla czterech próbek kopolimeru PMMA/iPrA o zróżnicowanym składzie. Statystykę Bernoulliego zastosowano zarówno do opisu sekwencji konfiguracyjnych jak i kompozycyjnych.

Tabela 35. Dane do symulacji zakresu karbonylowego widm ¹³C NMR kopolimeru PMMA/iPrA w C₆D₆

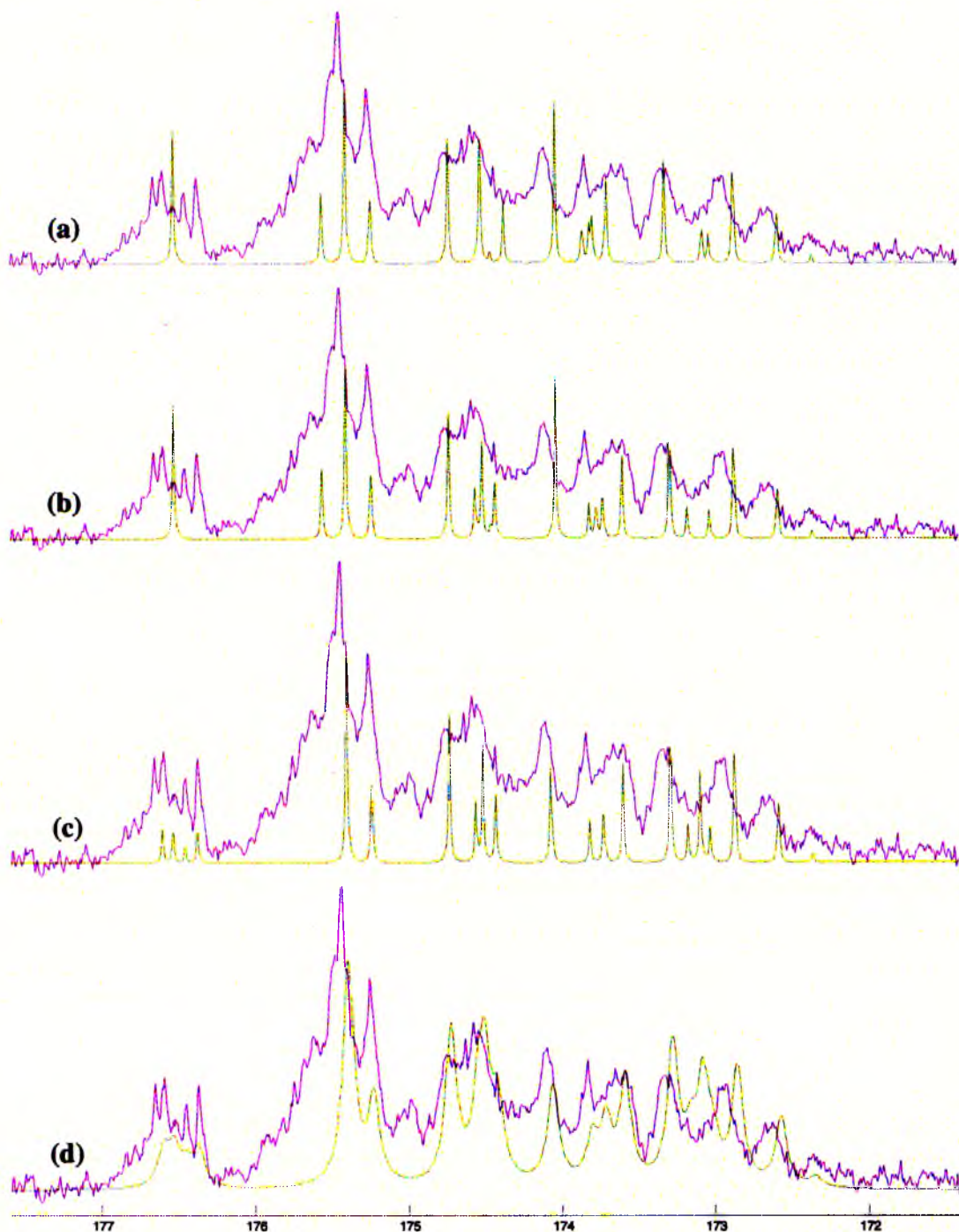
Sekwencja	Rozkład Bernoulli/Bernoulli				Przesunięcie chemiczne, δ [ppm]
	F_M = 0,35	F_M = 0,44	F_M = 0,57	F_M = 0,72	
P(ArArA)	0,126	0,092	0,063	0,022	172,86
P(ArAmA)	0,076	0,055	0,037	0,013	172,58
P(AmAmA)	0,011	0,008	0,006	0,002	172,35
P(ArMrA)	0,050	0,046	0,041	0,026	174,36
P(ArMmA)	0,070	0,065	0,057	0,036	173,69
P(AmMmA)	0,024	0,022	0,020	0,012	173,02
P(ArArM)	0,131	0,121	0,107	0,067	174,03
P(ArAmM)	0,091	0,084	0,074	0,047	173,31
P(AmArM)	0,039	0,036	0,032	0,020	173,78
P(AmAmM)	0,027	0,025	0,022	0,014	173,07
P(MrMrA)	0,089	0,106	0,121	0,137	175,39
P(MrMmA)	0,062	0,074	0,084	0,095	174,72
P(MmMrA)	0,025	0,030	0,034	0,038	174,52
P(MmMmA)	0,017	0,021	0,024	0,027	173,85
P(MrArM)	0,034	0,040	0,046	0,052	175,23
P(MrAmM)	0,047	0,056	0,064	0,072	174,52
P(MmAmM)	0,016	0,019	0,022	0,025	173,80
P(MrMrM)	0,040	0,061	0,090	0,182	176,52
P(MrMmM)	0,022	0,034	0,050	0,102	175,55
P(MmMmM)	0,003	0,005	0,007	0,014	174,45



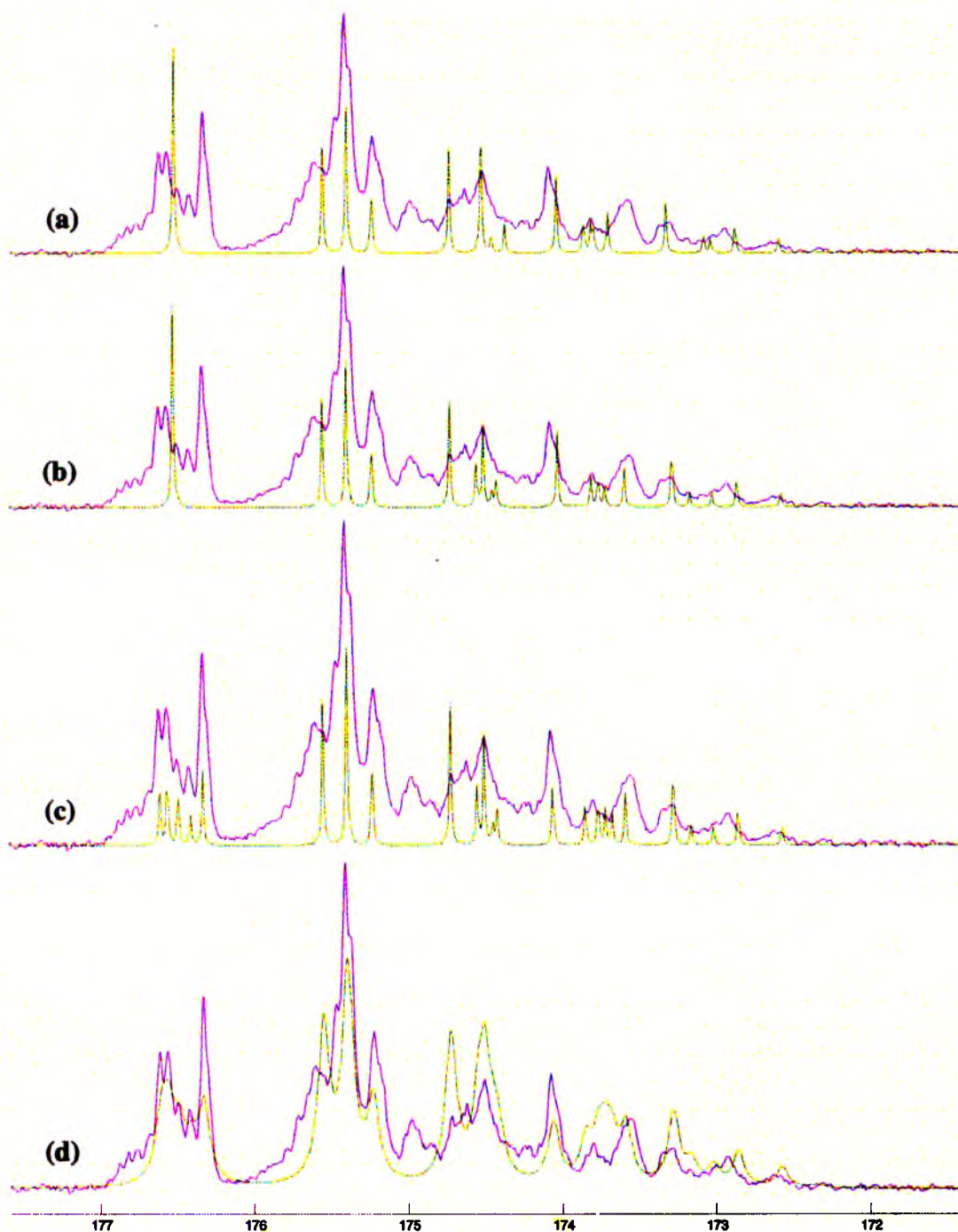
Rys. 58. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/iPrA ($F_M = 0,35$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 6 Hz



Rys. 59. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/iPrA ($F_M = 0,44$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 6 Hz



Rys. 60. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/iPrA ($F_M = 0,57$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia linii triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 6 Hz



Rys. 61. Symulacja sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/iPrA ($F_M = 0,72$) w C_6D_6 : (a) położenie triad wyznaczone inkrementalnie, szerokość linii: 1 Hz (b) korekta położenia triad, szerokość linii: 1 Hz, (c) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 1 Hz, (d) korekta położenia triad z rozszczepieniem na pentady, szerokość linii: 6 Hz

Sygnały karbonylowe kopolimeru PMMA/iPrA wykazują rozdzielczość na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych i podobnie jak dla PMMA/nPrA pojawia się dalsze rozszczepienie niektórych sygnałów na linie pentad. Symulacje widm próbek tego kopolimeru

o zróżnicowanym składzie przedstawiają rysunki 58 – 61. Tak jak dla badanych wcześniej kopolimerów intensywności linii użytych do symulacji uzyskano wykorzystując statystykę Bernoulliego zarówno do rozkładu sekwencji kompozycyjnych jak i konfiguracyjnych. Wartości przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji również uzyskano na drodze obliczeń inkrementalnych, w których użyto parametrów dobranych do kopolimeru PMMA/iPrA. Otrzymane widma symulowane wykazują ogólne cechy charakterystyczne widm eksperymentalnych, więc przypisanie poszczególnych sygnałów nie budzi wątpliwości.

Rysunki (58a, 59a, 60a i 61a) przedstawiają symulacje inkrementalne dla próbek o zmiennej zawartości metakrylanu metylu ($F_M = 0,35$, $F_M = 0,44$, $F_M = 0,57$ i $F_M = 0,72$). Widma symulowane inkrementalnie wykazują wyraźny podział na osiem grup sygnałów oraz zachowują dużą ogólną zgodność kształtu z widmami eksperymentalnymi. Błąd dopasowania położenia linii jest zazwyczaj mniejszy niż 0,05 ppm; tylko w przypadku dwóch linii potrzebna była korekta rzędu 0,10 ppm. Tak więc, linię triady $ArMmA$ przesunięto z 173,69 do 173,59 ppm, a linię triady $AmAmM$ z 173,065 do 173,165 ppm (rys. 58b, 59b, 60b i 61b). Również i w tym przypadku należy rozszczepić sygnał triady $ArArM$ na dwie dominujące pentady i dodatkowo dla wszystkich próbek trzeba uwzględnić rozdzielanie sygnału triady $MrMrM$ na dominujące pentady. W związku z tym sygnał triady $MrMrM$ został rozszczepiony na pięć dominujących pentad: $MrMrMrMrM$ przy 176,37 ppm, $MrMrMrMmA$ przy 176,45 ppm, $MmMrMrMrA$ przy 176,53 ppm, $MrMrMrMrA$ przy 176,60 ppm i $MrMrMrMmM$ przy 176,65 ppm (rys. 58c, 59c, 60c i 61c). Ostateczne dopasowanie uzyskano symulując widma z uwzględnieniem rzeczywistej szerokości linii (6 Hz), co przedstawiono na rysunkach 58d, 59d, 60d i 61d. Przypisanie linii indywidualnym sekwencjom konfiguracyjno-kompozycyjnym przedstawia rysunek 62.

Przeprowadzone symulacje sygnału karbonylowego kopolimeru PMMA/iPrA potwierdzają przydatność metody inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji. Również w tym przypadku rozdzielczość zarejestrowanych widm pozwoliła na analizę rozkładu triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, z dodatkowym rozszczepieniem niektórych triad na pentady. Widmo symulowane na podstawie liniowych kombinacji inkrementów dało bardzo dobrą zgodność położenia sygnałów (rzędu 0,05 ppm).

V. Podsumowanie wyników

1. Przedmiotem pracy była charakterystyka mikrostrukturalna kopolimerów akrylanów metylu, *n*-propylu i izopropylu z metakrylanem metylu oraz odpowiednich homopolimerów akrylowych. Do badań zastosowano spektroskopię ^{13}C NMR skupiając się na sygnałach karbonylowych i metylenowych, $\beta\text{-CH}_2$, z łańcucha głównego. Homopolimer akrylanu metylu i jego kopolimer z metakrylanem metylu były już badane pod kątem mikrostruktury, ale sygnał karbonylowy tych polimerów nie był analizowany ze względu na swoją złożoność [27]. Homopolimery akrylanów *n*-propylu i izopropylu oraz ich kopolimery z metakrylanem metylu nie były dotąd charakteryzowane mikrostrukturalnie.

2. Wymienione wyżej polimery otrzymano na drodze polimeryzacji rodnikowej w roztworze. Analizę widm NMR, prowadzącą do określenia rozkładu sekwencji łańcucha, weryfikowano poprzez komputerową symulację widm z wykorzystaniem inkrementalnej metody obliczeń przesunięć chemicznych sygnałów indywidualnych sekwencji. Intensywności linii użytych do symulacji otrzymano testując statystykę Bernoulliego i Markowa.

3. Analiza mikrostrukturalna poli(akrylanu metylu), PMA, została przeprowadzona dla widm zarejestrowanych w dwóch różnych rozpuszczalnikach z wykorzystaniem sygnałów węgla karbonylowych i metylenowych, $\beta\text{-CH}_2$. W widmach ^{13}C NMR PMA rejestrowanych w deuterowanym chloroformie, który dla badań mikrostrukturalnych układów akrylowych jest standardowym rozpuszczalnikiem, sygnał karbonylowy nie ulega rozdzieleniu i nie dostarcza informacji o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych. Zastosowanie deuterowanego benzenu pozwoliło zarejestrować widma, w których sygnał grupy karbonylowej jest rozszczepiony aż po pentady. Z kolei, sygnały węgla metylenowych z głównego łańcucha, $\beta\text{-CH}_2$, w obydwu rozpuszczalnikach są rozdzielone na poziomie heksad. Możliwość integracji linii indywidualnych tetrad w sygnale $\beta\text{-CH}_2$ w CDCl_3 pozwoliła potwierdzić przydatność statystyki Markowa drugiego rzędu do opisu rozkładu sekwencji konfiguracyjnych PMA.

4. Badania mikrostruktury poli(akrylanu *n*-propylu), *PnPrA*, były prowadzone na podstawie widm zarejestrowanych w tych samym rozpuszczalnikach co PMA. W obydwu rozpuszczalnikach sygnał karbonylowy ulega rozszczepieniu na linie pentad, ale tylko w C_6D_6 uzyskana rozdzielczość umożliwia określenie rozkładu pentad konfiguracyjnych.

Sygnal metylenowy, β -CH₂, w obu rozpuszczalnikach jest rozdzielony na poziomie heksad. Symulacja komputerowa z wykorzystaniem inkrementalnej metody obliczeń przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji pozwala zweryfikować poprawność przypisania linii, ale ze względu na słabą rozdzielczość sygnałów możliwe jest jedynie zastosowanie statystyki Markowa pierwszego rzędu. Zauważalne rozbieżności między widmami eksperymentalnymi a symulowanymi sugerują, że rozkład sekwencji konfiguracyjnych PnPrA byłby lepiej opisany rachunkiem Markowa wyższego rzędu.

5. Widma homopolimeru akrylanu izopropylu, PiPrA, zarejestrowane w CDCl₃ i C₆D₆ umożliwiają podobną analizę, jak dla PnPrA, przy czym oferują wyższą rozdzielczość i możliwe jest przypisanie linii heptad w sygnale karbonylowym oraz heksad i niektórych oktaad w sygnale β -CH₂. Poprawność analizy została potwierdzona poprzez analogiczną symulację komputerową widm.

6. Badania kopolimerów: PMMA/MA, PMMA/nPrA i PMMA/iPrA przeprowadzono dla próbek o różnym składzie, który został wyznaczony na podstawie integracji sygnałów jednostek komonomerów w widmach ¹H NMR. Dla badanych kopolimerów akrylanów propylu wyznaczono współczynniki reaktywności metodą Finemana-Rossa. Uzyskane wartości r_1 i r_2 mieszczą się w zakresie typowym dla kopolimerów metakrylowo-akrylowych. Ze względu na większą rozdzielczość, w analizie mikrostrukturalnej kopolimerów wykorzystano tylko widma ¹³C NMR zarejestrowane w deuterowanym benzenie.

7. Analizę mikrostrukturalną trzech kopolimerów metakrylowo-akrylowych, PMMA/MA, PMMA/nPrA i PMMA/iPrA, prowadzono w oparciu o sygnał węgla karbonylowych, porównując widma kopolimerów o różnym składzie z widmami odpowiednich homopolimerów. Na tej podstawie przypisywano sekwencje o jednorodnej kompozycji, natomiast sygnały pozostałych sekwencji mieszanych ustalono stosując inkrementalne obliczenia przesunięć chemicznych. Weryfikację poprawności przypisania poszczególnych linii przeprowadzono na drodze symulacji komputerowych na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Dla wszystkich kopolimerów uwzględniono dalsze rozszczepienie sekwencji MrMrM na pentady, a dodatkowo dla kopolimerów akrylanów propylu zastosowano rozdzielenie intensywnego sygnału mieszanej sekwencji ArArM na dwie dominujące pentady.

VI. Wnioski

1. Widma ^{13}C NMR badanych kopolimerów metakrylowo-akrylowych, PMMA/MA, PMMA/*n*PrA i PMMA/*i*PrA, zarejestrowane przy częstotliwości 100 MHz, wykazują wysoką rozdzielczość sygnału karbonylowego i metylenowego $\beta\text{-CH}_2$ pozwalającą obserwować indywidualne linie pochodzące od różnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Duży wpływ na wielkość rozszczepienia mikrostrukturalnego sygnałów odgrywa rozpuszczalnik zastosowany do badań NMR.
2. Po raz pierwszy przeprowadzono charakterystykę mikrostrukturalną homopolimerów akrylanów propylu, *Pn*PrA i *Pi*PrA, oraz ich kopolimerów z metakrylanem metylu wykorzystując do analizy sygnały karbonylowe i metylenowe, $\beta\text{-CH}_2$. Dla homopolimeru PMA i jego kopolimeru z metakrylanem metylu po raz pierwszy wykorzystano sygnał karbonylowy do analizy rozkładu sekwencji konfiguracyjnych i konfiguracyjno-kompozycyjnych.
3. Analizę sygnału $\beta\text{-CH}_2$ badanych homopolimerów PMA, *Pn*PrA i *Pi*PrA przeprowadzono na poziomie heksad konfiguracyjnych z uwzględnieniem dalszego rozdzielanie niektórych linii na oktady.
4. Sygnał karbonylowy w widmach badanych homopolimerów akrylowych można rozdzielić na pentady konfiguracyjne, a dla *Pi*PrA widoczne są również heptady. W analizowanych kopolimerach sygnał karbonylowy rozdziela się na triady konfiguracyjno-kompozycyjne, a niektóre linie ulegają dalszemu rozszczepieniu na pentady.
5. Metoda inkrementalnego obliczania przesunięć chemicznych indywidualnych sekwencji, umożliwiająca symulację widm NMR, może być zastosowana zarówno do sygnałów karbonylowych jak i metylenowych. Badane w pracy homopolimery akrylowe i kopolimery metakrylowo-akrylowe wykazują nieznaczne odchylenie od liniowości założonego modelu wpływu sąsiednich merów na przesunięcia chemiczne sygnałów poszczególnych sekwencji, przez co dokładne dopasowanie widm wymaga korekty położenia niektórych sygnałów.

VII. Literatura

- [1] Florjańczyk Z., Penczek S. (red.) praca zbiorowa „Chemia polimerów” tom I; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001,
- [2] Wehrli F.W., Wirthlin T. „Interpretacja widm w spektroskopii ^{13}C NMR”; PWN, Warszawa 1985,
- [3] Florjańczyk Z., Penczek S. (red.) praca zbiorowa „Chemia polimerów” tom II; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002,
- [4] Matlengiewicz M. “Microstructure Analysis of Acrylate-Methacrylate Copolymers by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”; *Encyclopaedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (editor), **S1**, 725 (2010) Chichester, UK: John Wiley & Sons
- [5] Koenig J.L. “Spectroscopy of Polymers”; American Chemical Society, Washington 1992,
- [6] Bovey F.A., Mirau P.A. “NMR of Polymers”; Academic Press; San Diego 1996,
- [7] Tonelli A.E. “NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection”; VCH, New York 1989,
- [8] Vogl O., Qin M.F., Zilkha A. “Head to head polymers”; *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1481 (1999),
- [9] Matlengiewicz M. „Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do charakteryzowania wieloskładnikowych mieszanin petro- i karbochemicznych oraz mikrostruktury polimerów akrylowych”; Wydawnictwo Fundacji im. Wojciecha Świątosławskiego, Gliwice 1997,
- [10] Stevens P.M. „Wprowadzenie do chemii polimerów”; PWN, Warszawa 1983,
- [11] Fischer H., Hendra P., Hummel D.O. i in. “Polymer Spectroscopy”; Verlag Chemie, Weinheim 1974,
- [12] Coleman B.D., Fox T.G. “Multistate Mechanism for Homogeneous Ionic Polymerization. I. The Diastereosequence Distribution”; *J. Chem. Phys.*, **38** (5), 1065 (1963),
- [13] Coleman B.D., Fox T.G. “A Multistate Mechanism for Homogeneous Ionic Polymerization. II. The Molecular Weight Distribution”; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1241 (1963),
- [14] Aerdt A.M., German A.L., van der Velden G.P.M. “Determination of the Reactivity Ratios, Sequence Distribution and Stereoregularity of Butyl Acrylate-Methyl Methacrylate Copolymers by Means of Proton and Carbon-13 NMR”; *Magn. Reson. Chem.*, **32**, S80, (1994),
- [15] Dhal P.K., Babu G.N., Nanda R.K. “Microstructure Elucidation of Glycidyl Methacrylate-Alkyl Acrylate Copolymers by ^{13}C NMR Spectroscopy”; *Macromolecules*, **17**, 1131, (1984),
- [16] Suchoparek M., Spevacek J. “Characterization of the Stereochemical Structure of Poly(*tert*-butyl acrylate) by One- and Two Dimensional NMR Spectroscopy”; *Macromolecules*, **26**, 102, (1993),
- [17] Quinting, G.R., Cai R. “High-Resolution NMR Analysis of the Tacticity of Poly(*n*-butyl methacrylate)”; *Macromolecules*, **27**, 6301, (1994),

- [18] Suchoparek M., Spevacek J., Al-Alawi S. "Characterization of the stereochemical structure of poly(acrylic acid) by one- and two-dimensional ^{13}C - ^1H nuclear magnetic resonance spectra"; *Polymer*, **36** (21), 4125, (1995),
- [19] Chmielewski A., Żurakowska-Orszagh J., Makulski W. „Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR z transformacją Fouriera do badania struktury kopolimerów winylowych”; *Polimery*, **39**, 142, (1994),
- [20] Matlengiewicz M. "Heptad distribution of the syndiotactic poly(methyl methacrylate) (PMMA)"; *Analisis*, **24**, 60, (1996),
- [21] Nguyen G., Nicole D., Swistek M., Matlengiewicz M., Wiegert B. "Sequence distribution of the methyl methacrylate-ethyl acrylate copolymer by ^{13}C n.m.r. spectroscopy"; *Polymer*, **38**, (1997),
- [22] Matlengiewicz M. "Pentad Distribution of Acrylic Copolymers by ^{13}C NMR Spectroscopy"; *Polish J. Chem.*, **71**, 947, (1997),
- [23] Nguyen G., Matlengiewicz M., Nicole D. "Incremental method for determination of sequence distribution of poly(methyl methacrylate) by ^{13}C NMR spectroscopy"; *Analisis*, **27**, 847, (1999),
- [24] Matlengiewicz M., Nguyen G., Nicole D., Henzel N. "Analysis of β - CH_2 Signals in the ^{13}C NMR Spectra of the Methyl Methacrylate-Ethyl Acrylate Copolymer as a Tool for Microstructure Determination"; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2147, (2000),
- [25] De la Fuente J.L., Fernandez-Garcia M., Fernandez-Sanz M., Madruga E.L. "Sequence Distribution and Stereoregularity of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate Statistical Copolymers Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization"; *Macromolecules*, **34**, 5833, (2001),
- [26] Brar A.S., Kumar R. "Microstructure determination of *N*-vinyl-2-pyrrolidone/butyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy"; *J. Mol. Struct.*, **616**, 37, (2002),
- [27] Kim Y., Harwood J. "Analysis of sequence distribution in methyl methacrylate-methyl acrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy"; *Polymer*, **43**, 3229, (2002),
- [28] Brar A.S., Hooda S., Kumar R. "Compositional and Configurational Sequence Determination of Methyl Methacrylate/Ethyl Acrylate Copolymers by One- And Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy"; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 313, (2003),
- [29] Brar A.S., Gurmeet S., Shankar R. "Structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR"; *J. Mol. Struct.*, **703**, 69 (2004),
- [30] Brar A.S., Gurmeet S., Shankar R. "Analysis of the β -methylene carbon-13 NMR chemical shifts: from vinylidene chloride copolymers to a general analysis of polymers"; *Eur. Polym. J.*, **41**, 747, (2005),
- [31] Bujak P., Matlengiewicz M., Henzel N. "Incremental Calculation of Sequence Distribution of Poly(Butyl Acrylate)"; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **12**, 95 (2007),
- [32] Bujak P., Henzel N., Matlengiewicz M. "Microstructure Study of Poly(*tert*-butyl acrylate) by ^{13}C NMR Spectroscopy"; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **12**, 431 (2007),
- [33] Bujak P., Henzel N., Matlengiewicz M. "Microstructure Study of Methyl Methacrylate/*n*-Butyl Acrylate Copolymer by ^{13}C NMR Spectroscopy"; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **13**, 149 (2008),

- [34] Zhang X., Su H., Xie D., Chen H. "Microstructural Characterization of Methyl Methacrylate and *n*-Butyl Acrylate Gradient Latex Particles by Nuclear Magnetic Resonance"; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **17**, 428 (2012),
- [35] Monroy-Barreto M., Esturau-Escofet N., Briseno-Teran M., Perez-Vazquez M. d. C. "Microstructural Characterization and Thermal Analysis of Block Copolymer Methyl Methacrylate and *n*-Butyl Acrylate"; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **17**, 515 (2012),
- [36] Pielichowski J., Puszyński A. „Chemia polimerów”; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne „Teza”, Kraków 2004,
- [35] Nguyen, G., Matlengiewicz, M., Nicole, D. "Glass transition temperature of mixtures of poly(methyl methacrylate-*co*-ethyl acrylate)"; *Polish J. Chem.*, **77**, 447 (2003),
- [38] Dong Ch. M., Qiu K. Y., Gu Z. W., Feng X. D. "Measurement of Monomer Reactivity Ratios of D,L-3-Methylglycolide with Glycolide or D,L-Lactide"; *Chinese Chem. Lett.*, **11** (9), 815 (2000),
- [39] Fernandez-Garcia M., Torrado M.F., Martinez G., Sanchez-Chaves M., Madruga E.L. "Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures"; *Polymer*, **41**, 8001, (2000),
- [40] Martinez G., Sanchez-Chaves M., Madruga E. L., Fernandez-Monreal C. "Monomer reactivity ratios and microstructural analysis of 2-hydroxyethyl methacrylate-*t*-butyl acrylate copolymers"; *Polymer*, **41**, 6021, (2000),
- [41] Brar A.S., Hooda S., Kumar Goyal A. "Microstructure determination of 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy"; *J. Mol. Struct.*, **828**, 25 (2007),
- [42] Ma Q., Wooley K. L. "The Preparation of *t*-Butyl Acrylate, Methyl Acrylate, and Styrene Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization: Precursors to Amphiphilic and Hydrophilic Block Copolymers and Conversion to Complex Nanostructured Materials"; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4805, (2000),
- [43] Deng H., Soga K. "Isotactic Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate with Chiral Zirconocene"; *Macromolecules.*, **29**, 1847, (1996),
- [44] Zieliński W., Rajca A. (red.) praca zbiorowa „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000,
- [45] Bujak P. „Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR”; *rozprawa doktorska*, Uniwersytet Śląski, 2008

VIII. Aneks

Tabela T1. Rozkład nieparzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu metylu), PMA, obliczony wg statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencja	Rozkład Bernoulliego	Rozkład Markowa pierwszego rzędu
Triady	$P(mm)$	0,053
	$P(rm)$	0,355
	$P(rr)$	0,591
Pentady	$P(mmmm)$	0,003
	$P(mmmr)$	0,019
	$P(rmmr)$	0,032
	$P(\overline{mrrm})$	0,019
	$P(\overline{mrrr})$	0,063
	$P(\overline{rmmr})$	0,063
	$P(\overline{rmmr})$	0,210
	$P(mrrm)$	0,032
	$P(rrrm)$	0,210
	$P(rrrr)$	0,350
Heptady	$P(mmmmmm)$	0,0002
	$P(\overline{mmmmmr})$	0,001
	$P(rmmmmr)$	0,002
	$P(\overline{mmmmr})$	0,001
	$P(\overline{mrrrr})$	0,003
	$P(rmmmr)$	0,003
	$P(\overline{rmmrr})$	0,011
	$P(mrmmr)$	0,002
	$P(\overline{mrrrr})$	0,011
	$P(rmmrr)$	0,019
	$P(\overline{mrrrr})$	0,001
	$P(\overline{mrrrr})$	0,003
	$P(\overline{rmmrr})$	0,003
	$P(\overline{rmmrr})$	0,011
	$P(\overline{mrrrr})$	0,003
	$P(\overline{mrrrr})$	0,011
	$P(\overline{rmmrr})$	0,011
	$P(\overline{rmmrr})$	0,037
	$P(\overline{mrrrr})$	0,003
	$P(\overline{mrrrr})$	0,011
$P(\overline{rmmrr})$	0,011	

	$P(\overline{rrmrrm})$	0,037	0,030
	$P(\overline{mrrrrm})$	0,011	0,009
	$P(\overline{mrrmrr})$	0,037	0,032
	$P(\overline{rrmrrm})$	0,037	0,032
	$P(\overline{rrrrrr})$	0,124	0,116
	$P(\overline{mmrrmm})$	0,002	0,002
	$P(\overline{mmrrmr})$	0,011	0,011
	$P(\overline{rmrrmr})$	0,019	0,015
	$P(\overline{mrrrrm})$	0,011	0,012
	$P(\overline{rrrrmm})$	0,037	0,044
	$P(\overline{mrrrrr})$	0,037	0,032
	$P(\overline{rrrrmr})$	0,124	0,116
	$P(\overline{mrrrrm})$	0,019	0,017
	$P(\overline{mrrrrr})$	0,124	0,125
	$P(\overline{rrrrrr})$	0,207	0,225

Tabela T2. Rozkład parzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu metylu), PMA, obliczony na podstawie statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencja		Rozkład Bernoulliego	Rozkład Markowa pierwszego rzędu
Diady	$P(m)$	0,231	-
	$P(r)$	0,769	-
Tetrydy	$P(\overline{mmm})$	0,012	0,017
	$P(\overline{mmr})$	0,082	0,092
	$P(\overline{rmr})$	0,137	0,122
	$P(\overline{mrm})$	0,041	0,037
	$P(\overline{mrr})$	0,273	0,262
	$P(\overline{rrr})$	0,455	0,470
	$P(\overline{rrrr})$	0,0007	0,001
Heksady	$P(\overline{mmmmr})$	0,004	0,007
	$P(\overline{rmmmr})$	0,007	0,009
	$P(\overline{mmmr})$	0,004	0,006
	$P(\overline{rmmrm})$	0,015	0,015
	$P(\overline{mmmr})$	0,015	0,020
	$P(\overline{rmmrr})$	0,049	0,052
	$P(\overline{mrmrm})$	0,007	0,006
	$P(\overline{mrmrr})$	0,049	0,041
	$P(\overline{rrmrr})$	0,081	0,074
	$P(\overline{mmrrm})$	0,002	0,003
	$P(\overline{mmrmr})$	0,015	0,015
	$P(\overline{rmmrm})$	0,024	0,019

	$P(\overline{mrrmm})$	0,015	0,016
	$P(m\overline{rrmr})$	0,049	0,041
	$P(\overline{rrrmm})$	0,049	0,056
	$P(\overline{rrrmr})$	0,162	0,149
	$P(m\overline{rrrrm})$	0,024	0,022
	$P(\overline{mrrrr})$	0,162	0,160
	$P(\overline{rrrrr})$	0,269	0,288

Tabela T3. Rozkład parzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu metylu), PMA, obliczony na podstawie statystyki Markowa drugiego rzędu

Sekwencja		Rozkład Markowa drugiego rzędu
Tetrydy	$P(\overline{mmm})$	0,041
	$P(\overline{mmr})$	0,094
	$P(\overline{rmr})$	0,117
	$P(\overline{mrm})$	0,055
	$P(\overline{mrr})$	0,326
	$P(\overline{rrr})$	0,367
Heksady	$P(\overline{mmmmm})$	0,036
	$P(\overline{mmmmr})$	0,043
	$P(\overline{rmmmr})$	0,003
	$P(\overline{mmmrmm})$	0,015
	$P(\overline{rmmrm})$	0,002
	$P(\overline{mmmr})$	0,043
	$P(\overline{rmmrr})$	0,005
	$P(\overline{mrmm})$	0,013
	$P(\overline{mrmmr})$	0,065
	$P(\overline{rrmrr})$	0,081
	$P(\overline{mmrmm})$	0,0002
	$P(\overline{mmrmr})$	0,012
	$P(\overline{rmmrm})$	0,029
	$P(\overline{mrrmm})$	0,009
	$P(\overline{mrrmr})$	0,046
	$P(\overline{rrrmm})$	0,034
	$P(\overline{rrrmr})$	0,150
	$P(\overline{mrrrrm})$	0,023
$P(\overline{mrrrr})$	0,151	
$P(\overline{rrrrr})$	0,240	

Tabela T4. Rozkład nieparzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu n -propylu), PnPrA, obliczony wg statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencja		Rozkład Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Triady	$P(mm)$	0,047	0,041
	$P(\overline{rm})$	0,339	0,350
	$P(rr)$	0,614	0,609
Pentady	$P(mmmmm)$	0,002	0,002
	$P(\overline{mmmr})$	0,016	0,013
	$P(\overline{rmmr})$	0,029	0,027
	$P(\overline{mmrm})$	0,016	0,015
	$P(\overline{mmrr})$	0,057	0,052
	$P(\overline{rmmr})$	0,057	0,063
	$P(\overline{rmrr})$	0,208	0,220
	$P(\overline{mrrm})$	0,029	0,030
	$P(\overline{rrrm})$	0,208	0,211
	$P(\overline{rrrr})$	0,378	0,368
Heptady	$P(mmmmmm)$	0,0001	0,0001
	$P(\overline{mmmmmr})$	0,0007	0,0005
	$P(\overline{rmmmmr})$	0,001	0,001
	$P(\overline{mmmmrm})$	0,001	0,001
	$P(\overline{mmmmrr})$	0,003	0,002
	$P(\overline{rmmmmr})$	0,003	0,002
	$P(\overline{rmmrrr})$	0,010	0,008
	$P(\overline{mrmmrm})$	0,001	0,001
	$P(\overline{mrmmrr})$	0,010	0,009
	$P(\overline{rrmmrr})$	0,018	0,016
	$P(\overline{mmmrmm})$	0,001	0,001
	$P(\overline{mmmrmr})$	0,003	0,002
	$P(\overline{rmmrmm})$	0,003	0,002
	$P(\overline{rmmrmr})$	0,010	0,010
	$P(\overline{mmmrrm})$	0,003	0,002
	$P(\overline{mmmrrr})$	0,010	0,008
	$P(\overline{rmmrrm})$	0,010	0,009
	$P(\overline{rmmrrr})$	0,035	0,033
	$P(\overline{mrmmrm})$	0,003	0,003
	$P(\overline{mrmmr})$	0,010	0,011
$P(\overline{rrmmrm})$	0,010	0,009	
$P(\overline{rrmmr})$	0,035	0,040	
$P(\overline{mrmmrm})$	0,010	0,011	

	$P(\overline{mr}mrrr)$	0,035	0,038
	$P(\overline{rr}mrrm)$	0,035	0,038
	$P(\overline{rr}mrrr)$	0,128	0,133
	$P(\overline{mm}rmmm)$	0,001	0,001
	$P(\overline{mm}rmmr)$	0,010	0,009
	$P(\overline{rm}rrmr)$	0,018	0,020
	$P(\overline{m}rrrrm)$	0,010	0,009
	$P(\overline{r}rrrrm)$	0,035	0,031
	$P(\overline{m}rrrrr)$	0,035	0,038
	$P(\overline{r}rrrrr)$	0,128	0,133
	$P(\overline{m}rrrrm)$	0,018	0,018
	$P(\overline{m}rrrrr)$	0,128	0,127
	$P(\overline{r}rrrrr)$	0,232	0,222

Tabela T5. Rozkład parzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu *n*-propylu), P_nPrA, obliczony wg statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencja		Rozkład Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Diady	$P(m)$	0,216	-
	$P(r)$	0,784	-
Tetrydy	$P(\overline{mmm})$	0,010	0,008
	$P(\overline{mmr})$	0,073	0,067
	$P(\overline{rmr})$	0,133	0,141
	$P(\overline{mrm})$	0,037	0,039
	$P(\overline{mrr})$	0,266	0,272
	$P(\overline{rrr})$	0,482	0,473
	Heksady	$P(\overline{mmmmm})$	0,0005
$P(\overline{mmmmr})$		0,003	0,002
$P(\overline{rmmmr})$		0,006	0,005
$P(\overline{mmmr}m)$		0,003	0,003
$P(\overline{rmmr}m)$		0,012	0,012
$P(\overline{mmmr}r)$		0,012	0,010
$P(\overline{rmmr}r)$		0,045	0,042
$P(\overline{mr}mrm)$		0,006	0,007
$P(\overline{mr}mrr)$		0,045	0,049
$P(\overline{rr}mrr)$		0,082	0,085
$P(\overline{mmr}mm)$		0,002	0,001
$P(\overline{mmr}mr)$		0,012	0,012
$P(\overline{rmr}mr)$		0,023	0,025
$P(\overline{mrr}mm)$		0,012	0,012
$P(\overline{mrr}mr)$		0,045	0,049

	$P(\overline{rrrmm})$	0,045	0,040
	$P(\overline{rrrmr})$	0,163	0,171
	$P(\overline{mrrrm})$	0,023	0,024
	$P(\overline{mrrrr})$	0,163	0,164
	$P(\overline{rrrrr})$	0,296	0,286

Tabela T6. Rozkład nieparzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu izopropylu), PiPrA, obliczony wg statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencja		Rozkład Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Triady	$P(mm)$	0,053	0,046
	$P(\overline{rm})$	0,354	0,368
	$P(\overline{rr})$	0,593	0,586
Pentady	$P(\overline{mmmm})$	0,003	0,002
	$P(\overline{mmmr})$	0,019	0,015
	$P(\overline{rmmr})$	0,031	0,029
	$P(\overline{mmrm})$	0,019	0,018
	$P(\overline{mmrr})$	0,063	0,056
	$P(\overline{rmmr})$	0,063	0,070
	$P(\overline{rmrr})$	0,210	0,224
	$P(\overline{mrrm})$	0,031	0,033
	$P(\overline{rrrm})$	0,210	0,213
	$P(\overline{rrrr})$	0,352	0,339
	Heptady	$P(\overline{mmmmmm})$	0,0001
$P(\overline{mmmmmr})$		0,001	0,001
$P(\overline{rmmmmr})$		0,002	0,001
$P(\overline{mmmmrm})$		0,001	0,001
$P(\overline{mmmmrr})$		0,003	0,002
$P(\overline{rmmmrm})$		0,003	0,003
$P(\overline{rmmmrr})$		0,011	0,009
$P(\overline{mrmmrm})$		0,002	0,002
$P(\overline{mrmmrr})$		0,011	0,011
$P(\overline{rrmmrr})$		0,019	0,017
$P(\overline{mmmrmm})$		0,001	0,001
$P(\overline{mmmrmr})$		0,003	0,003
$P(\overline{rmmrmm})$		0,003	0,003
$P(\overline{rmmrmr})$		0,011	0,011
$P(\overline{mmmrrm})$		0,003	0,003
$P(\overline{mmmrrr})$		0,011	0,009
$P(\overline{rmmrrm})$		0,011	0,011

	$P(\overline{rmmrrr})$	0,037	0,034
	$P(\overline{mrmrrm})$	0,003	0,003
	$P(\overline{mrrmrm})$	0,011	0,013
	$P(\overline{rrmrrm})$	0,011	0,011
	$P(\overline{rrmrmr})$	0,037	0,043
	$P(\overline{mrmrrm})$	0,011	0,013
	$P(\overline{mrmrrr})$	0,037	0,041
	$P(\overline{rrmrrm})$	0,037	0,041
	$P(\overline{rrmrrr})$	0,125	0,130
	$P(\overline{mmrrmm})$	0,002	0,001
	$P(\overline{mmrrmr})$	0,011	0,011
	$P(\overline{rmrrmr})$	0,019	0,021
	$P(\overline{mrrrrm})$	0,011	0,010
	$P(\overline{rrrrmm})$	0,037	0,032
	$P(\overline{mrrrrmr})$	0,037	0,041
	$P(\overline{rrrrmr})$	0,125	0,130
	$P(\overline{mrrrrm})$	0,019	0,019
	$P(\overline{mrrrrr})$	0,125	0,123
	$P(\overline{rrrrrr})$	0,208	0,197

Tabela T7. Rozkład parzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(akrylanu izopropylu), PiPrA, obliczony wg statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencja		Rozkład Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Diady	$P(m)$	0,230	-
	$P(r)$	0,770	-
Tetrydy	$P(\overline{mmm})$	0,012	0,009
	$P(\overline{mmr})$	0,081	0,074
	$P(\overline{rmr})$	0,136	0,147
	$P(\overline{mrm})$	0,041	0,044
	$P(\overline{mrr})$	0,273	0,280
	$P(\overline{rrr})$	0,457	0,446
Heksady	$P(\overline{mmmmm})$	0,0006	0,0004
	$P(\overline{mmmmr})$	0,004	0,003
	$P(\overline{rmmmr})$	0,007	0,006
	$P(\overline{mmmmr})$	0,004	0,004
	$P(\overline{rmmrm})$	0,014	0,014
	$P(\overline{mmmmr})$	0,014	0,011
	$P(\overline{rmmrr})$	0,048	0,045
	$P(\overline{mrmrm})$	0,007	0,008

	$P(\overline{mrmrr})$	0,048	0,054
	$P(\overline{rrmrr})$	0,081	0,085
	$P(\overline{mmrmm})$	0,002	0,002
	$P(\overline{mmrmr})$	0,014	0,014
	$P(\overline{rmrmr})$	0,024	0,028
	$P(\overline{mrrmm})$	0,014	0,013
	$P(\overline{mrrmr})$	0,048	0,054
	$P(\overline{rrrrm})$	0,048	0,043
	$P(\overline{rrrrmr})$	0,162	0,171
	$P(\overline{mrrrm})$	0,024	0,025
	$P(\overline{mrrrr})$	0,162	0,162
	$P(\overline{rrrrr})$	0,271	0,258

Tabela T8. Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych poli(metakrylanu metylu-co-akrylanu metylu), PMMA/MA, dla próbek o różnym składzie (F_M)

Sekwencja	Rozkład Bernoulli/Bernoulli		
	$F_M = 0,39$	$F_M = 0,54$	$F_M = 0,68$
$P(\overline{ArArA})$	0,096	0,059	0,033
$P(\overline{ArAmA})$	0,057	0,035	0,020
$P(\overline{AmAmA})$	0,009	0,005	0,003
$P(\overline{ArMrA})$	0,047	0,040	0,031
$P(\overline{ArMmA})$	0,065	0,056	0,043
$P(\overline{AmMmA})$	0,023	0,019	0,015
$P(\overline{ArArM})$	0,123	0,104	0,082
$P(\overline{ArAmM})$	0,085	0,073	0,057
$P(\overline{AmArM})$	0,037	0,031	0,024
$P(\overline{AmAmM})$	0,026	0,022	0,017
$P(\overline{MrMrA})$	0,104	0,123	0,135
$P(\overline{MrMmA})$	0,072	0,086	0,094
$P(\overline{MmMrA})$	0,029	0,034	0,038
$P(\overline{MmMmA})$	0,020	0,024	0,026
$P(\overline{MrArM})$	0,039	0,047	0,051
$P(\overline{MrAmM})$	0,055	0,065	0,071
$P(\overline{MmAmM})$	0,019	0,022	0,025
$P(\overline{MrMrM})$	0,058	0,095	0,145
$P(\overline{MrMmM})$	0,032	0,053	0,081
$P(\overline{MmMmM})$	0,004	0,007	0,011

Tabela T9. Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu *n*-propylu), PMMA/*n*PrA, dla próbek o różnym składzie (F_M)

Sekwencja	Rozkład Bernoulli/Bernoulli		
	$F_M = 0,13$	$F_M = 0,31$	$F_M = 0,64$
P(<i>ArArA</i>)	0,240	0,130	0,037
P(<i>ArAmA</i>)	0,133	0,072	0,020
P(<i>AmAmA</i>)	0,018	0,010	0,003
P(<i>ArMrA</i>)	0,050	0,050	0,032
P(<i>ArMmA</i>)	0,070	0,069	0,045
P(<i>AmMmA</i>)	0,024	0,024	0,016
P(<i>ArArM</i>)	0,133	0,133	0,086
P(<i>ArAmM</i>)	0,092	0,092	0,060
P(<i>AmArM</i>)	0,037	0,037	0,024
P(<i>AmAmM</i>)	0,025	0,025	0,017
P(<i>MrMrA</i>)	0,049	0,090	0,134
P(<i>MrMmA</i>)	0,034	0,062	0,093
P(<i>MmMrA</i>)	0,014	0,025	0,037
P(<i>MmMmA</i>)	0,009	0,017	0,026
P(<i>MrArM</i>)	0,018	0,034	0,050
P(<i>MrAmM</i>)	0,026	0,047	0,070
P(<i>MmAmM</i>)	0,009	0,016	0,024
P(<i>MrMrM</i>)	0,012	0,040	0,138
P(<i>MrMmM</i>)	0,007	0,022	0,077
P(<i>MmMmM</i>)	0,001	0,003	0,011

Tabela T10. Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych poli(metakrylanu metylu-*co*-akrylanu izopropylu), PMMA/*i*PrA, dla próbek o różnym składzie (F_M)

Sekwencja	Rozkład Bernoulli/Bernoulli			
	$F_M = 0,35$	$F_M = 0,44$	$F_M = 0,57$	$F_M = 0,72$
P(<i>ArArA</i>)	0,126	0,092	0,063	0,022
P(<i>ArAmA</i>)	0,076	0,055	0,037	0,013
P(<i>AmAmA</i>)	0,011	0,008	0,006	0,002
P(<i>ArMrA</i>)	0,050	0,046	0,041	0,026
P(<i>ArMmA</i>)	0,070	0,065	0,057	0,036
P(<i>AmMmA</i>)	0,024	0,022	0,020	0,012
P(<i>ArArM</i>)	0,131	0,121	0,107	0,067
P(<i>ArAmM</i>)	0,091	0,084	0,074	0,047
P(<i>AmArM</i>)	0,039	0,036	0,032	0,020
P(<i>AmAmM</i>)	0,027	0,025	0,022	0,014
P(<i>MrMrA</i>)	0,089	0,106	0,121	0,137
P(<i>MrMmA</i>)	0,062	0,074	0,084	0,095

$P(MmMrA)$	0,025	0,030	0,034	0,038
$P(\overline{MmMmA})$	0,017	0,021	0,024	0,027
$P(MrArM)$	0,034	0,040	0,046	0,052
$P(\overline{MrAmM})$	0,047	0,056	0,064	0,072
$P(MmAmM)$	0,016	0,019	0,022	0,025
$P(\overline{MrMrM})$	0,040	0,061	0,090	0,182
$P(\overline{MrMmM})$	0,022	0,034	0,050	0,102
$P(MmMmM)$	0,003	0,005	0,007	0,014

IX. Dorobek naukowy

1. Publikacje:

- “Sequence distribution of poly(methyl acrylate) by incremental calculation” **M. Pasich**, N. Henzel, M. Matlengiewicz
Int. J. Polym. Anal. Charact., (w druku)
- “Microstructure of methyl methacrylate/*tert*-butyl acrylate copolymer characterized by ¹³C NMR spectroscopy” P. Bujak, M. Matlengiewicz, **M. Pasich**, N. Henzel
Polym. Bull., **64 (3)**, 259–273 (2010)
- “Microstructure Analysis of Acrylate-Methacrylate Copolymers by ¹³C NMR Spectroscopy” M. Matlengiewicz, **M. Pasich**, P. Bujak, N. Henzel
Int. J. Polym. Anal. Charact., **14 (8)**, 686–694 (2009)
- „Zastosowanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego do badania mikrostruktury układów metakrylowo-akrylowych” **M. Pasich**, M. Matlengiewicz
Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej – Chemia, **20**, 111–115 (2009)

2. Konferencje:

- “NMR Study of Microstructure of *n*-Butyl Methacrylate and Methyl Methacrylate Copolymer” M. Matlengiewicz, **M. Pasich**, A. Rygielska, D. Majcher
10th International Conference: Advances in Coatings Technology, ACT’12
Conference papers (ISBN 978-83-63555-02-3), Paper no. 40
9th – 11th October 2012, Sosnowiec (komunikat)
- “Synthesis and NMR Characterization of Methyl Methacrylate and Isopropyl Acrylate Copolymer” M. Matlengiewicz, **M. Pasich**
10th International Conference: Advances in Coatings Technology, ACT’12
Conference papers (ISBN 978-83-63555-02-3), Paper no. 38
9th – 11th October 2012, Sosnowiec (komunikat)
- “Synthesis and NMR Study of Poly(Isopropyl Acrylate)” M. Matlengiewicz, **M. Pasich**
9th International Conference: Advances in Plastics Technology, APT’11
Conference papers (ISBN 978-83-930513-8-0), Paper no. 26
15th – 17th November 2011, Katowice (komunikat)
- “NMR Study of the Copolymer of *n*-Propyl Acrylate and Methyl Methacrylate”
M. Matlengiewicz, **M. Pasich**
9th International Conference: Advances in Coatings Technology, ACT’10
Conference papers (ISBN 978-83-930513-1-1), Paper no. 33
23rd – 25th November 2010, Katowice (komunikat)
- “NMR Study of Poly(Propyl Acrylate)” M. Matlengiewicz, **M. Pasich**
8th International Conferences: Advances in Plastics Technology, APT’09
Conference papers (ISBN 978-83-917693-9-3), Paper no. 30
3rd – 5th November 2009, Katowice (komunikat)

- “Microstructure analysis of acrylate – methacrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy” M. Matlengiewicz, **M. Pasich**, P. Bujak, N. Henzel
22nd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, ISPAC 2009,
Conference Paper no. 5
22nd – 24th June 2009, Zlin, Czech Republic (komunikat)

- „Zastosowanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego do badania mikrostruktury układów metakrylowo-akrylowych” **M. Pasich**, M. Matlengiewicz
XIV Profesorskie Warsztaty Naukowe: „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”
15 – 17 czerwca 2009, Krasieczyn (komunikat)

- “Application of NMR Spectroscopy to the Analysis of Microstructure of Methyl Methacrylate – Methyl Acrylate Copolymer” M. Matlengiewicz, **M. Pasich**
8th International Conference: Advances in Coatings Technology, ACT’08
Conference papers (ISBN 978-83-917693-8-6), Paper no. 51
25th – 27th November 2008, Warszawa (komunikat)

- “Characterization of the Stereochemical Structure of Poly(*tert*-Butyl Acrylate) by ^{13}C NMR Spectroscopy” P. Bujak, **M. Pasich**, M. Maślankiewicz, M. Matlengiewicz
XLIX Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Paper no. S7–P6
18 – 22 września 2006, Gdańsk (poster)

