



Characterization and Thermal Rearrangement Investigation of 1,4-Polybutadiene by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

F. Ziaee

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

Received 29 August 2009, accepted 7 December 2009

ABSTRACT

Microstructural investigation of low molecular weight 1,4-polybutadiene (1,4-PBD) was studied by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The isomer contents of 1,4-cis, 1,4-trans and 1,2-vinyl in polybutadiene microstructure were determined. The number average molecular weight for low molecular weight polybutadiene was measured by NMR techniques and comparison was made with gel permeation chromatography (GPC) results. Due to the presence of methyl end group and considering the repeating units in 1,4-PBD microstructure, the number average molecular weight was calculated by NMR techniques. This study was accomplished by obtaining cis-trans isomerization in non-pyrolytic anaerobic conditions at 200 to 250°C. The results showed that increase in heat treatment time increased the trans isomer and decreased the cis isomer contents respectively. The presence of 1,2-vinyl isomers increased the average molecular weights by heat treatment time at 250°C and did not lead to any chain scission in 1,4-PBD.

Key Words:

polybutadiene,
NMR,
microstructure,
thermal rearrangement,
GPC

(*)To whom correspondence should be addressed.

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



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و دوم، شماره ۵،

صفحه ۳۹۸-۳۸۹، ۱۳۸۸

ISSN : 1016-3255

شناسایی و بررسی نوآرایی گرمایی ۴،۱-پلی بوتادی ان به کمک طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

فرشید ضیایی

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

دریافت: ۸۸۶/۷، پذیرش: ۸۸۹/۱۶

چکیده

در این پژوهش، بررسی ریزساختار ۴،۱- پلی بوتادی ان با وزن های مولکولی کم مطالعه شده است. پارامترهای اساسی در ریزساختار پلی بوتادی ان تعیین میزان ایزومرهای ۴،۱-سیس، ۴،۱-ترانس و ۲،۱-وینیل است که به کمک روش طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) انجام شده و برای این منظور دو روش ^1H NMR و ^{13}C NMR به کار گرفته شده است. پارامتر دیگر در پلی بوتادی ان با وزن های مولکولی کم به دست آوردن متوسط وزن مولکولی عددی به کمک NMR است که با نتایج روش رنگ نگاری ژل تراوایی مقایسه شده است. به علت وجود گروه متیل در انتهای زنجیر، این امکان فراهم می شود تا با اندازه گیری مقدار و مقایسه با واحدهای تکرار شونده، مقدار وزن مولکولی عددی به کمک فنون NMR محاسبه شود. در بخش دوم این پژوهش، تبدیل ایزومر شدن سیس و ترانس به یک دیگر در شرایط گرمایی غیرپیرولیتیکی مطالعه شده که در دماهای ۲۰۰ تا 250°C در محیط عاری از اکسیژن انجام شده است. نتایج نشان می دهد، با افزایش زمان گرمادهی از مقدار ایزومر سیس کاسته شده و به مقدار ایزومر ترانس افزوده می شود. به واسطه وجود ۲،۱- وینیل، با افزایش زمان گرمادهی در دمای 250°C مقدار متوسط وزن های مولکولی افزایش یافته و هیچ نوع شکست زنجیر در ۴،۱- پلی بوتادی ان رخ نمی دهد.

واژه های کلیدی

پلی بوتادی ان،
رزونانس مغناطیسی هسته،
ریزساختار،
نوآرایی گرمایی،
رنگ نگاری ژل تراوایی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

f.ziaee@ippi.ac.ir

مقدمه

در بررسی منابع، اصولاً مطالعات گسترده‌ای روی شناسایی و تخریب پلی بوتادی ان از جنبه‌های متفاوت توسط پژوهش‌گران انجام شده است. تجزیه پلی بوتادی ان و تعیین ریزساختار آن به وسیله NMR بسیار پیچیده است، چون در پلیمر شدن بوتادی ان، انواع پیکربندی مونومر بوتادی ان ممکن است به وجود آید و آرایش تمام آنها در کنار هم بسیار متنوع خواهد بود. اصولاً مونومر بوتادی ان در زمان پلیمر شدن می‌تواند به سه شکل ۴،۱-ترانس، ۴،۱-سیس و ۲،۱-وینیل آرایش یابد. ایزومر ۲،۱-وینیل نیز می‌تواند به دو شکل تک‌نظم و هم‌نظم درون زنجیر پلیمر قرار گیرد. بیشتر پژوهش‌گران از ^{13}C NMR برای مطالعه ریزساختار پلی بوتادی ان استفاده کرده‌اند و برخی محققان نیز از ^1H NMR یا 2D NMR (رزونانس مغناطیسی هسته دوبعدی) سود جست‌ه‌اند [۱].

مطالعات تخریب پلی بوتادی ان که توسط پژوهش‌گران انجام شده عموماً شامل تخریب در معرض تابش امواج فراصوت [۲]، نور فرابنفش [۳، ۴]، اوزون [۵]، فشار [۶] و اکسیژن [۷-۹] است. اما، مطالعه تخریب گرمایی پلی بوتادی ان یکی از مهم‌ترین آنهاست. در این زمینه نیز بررسی‌هایی توسط دانشمندان انجام [۱۰-۱۸] و مشخص شد که ساز و کار تخریب، به ترکیب درصد ایزومرهای موجود در ساختار پلی بوتادی ان وابسته است.

تخریب گرمایی پلی بوتادی ان را می‌توان برحسب دمای واکنش به شرایط پیرولیتیک و غیرپیرولیتیک دسته‌بندی کرد [۱۰]. حالت پیرولیتیک که به آن حالت نوع اول نیز اطلاق می‌شود، واکنش‌های واپلیمر شدن و تولید مونومرهای بوتادی ان، حلقوی شدن، شکست زنجیر و تشکیل محصولات جانبی را سبب می‌شود. حالت پیرولیتیک، به طور عمومی در دمای بالاتر از 300°C برای انواع پلی بوتادی ان با ترکیب درصد‌های متفاوت از سه ایزومر ایجاد می‌شود که با گذشت زمان باعث کاهش وزن نیز خواهد شد.

در حالت غیرپیرولیتیک واکنش‌های گرمایی عموماً به دو گروه واکنش‌های درون مولکولی و بین مولکولی دسته‌بندی می‌شود. در حالت غیرپیرولیتیک واکنش با گذشت زمان باعث کاهش وزن نشده و معمولاً برای انواع پلی بوتادی ان در دماهای بین 280°C - 300°C اتفاق می‌افتد. در واکنش‌های درون مولکولی، نوآرایی به شکل حلقوی شدن از قاعده $[2+2]$ انجام می‌شود که اصطلاحاً به آن حالت نوع دوم اطلاق می‌شود و باعث کاهش میزان سیرنشدگی در پلی بوتادی ان می‌شود. دسته دیگر از واکنش‌های غیرپیرولیتیک در پلی بوتادی ان، واکنش‌های بین مولکولی است که در آن دو زنجیر مجاور با هم واکنش داده و باعث افزایش وزن مولکولی می‌شود. بسته به درصد ایزومر ۲،۱-وینیل موجود در پلی بوتادی ان اهمیت واکنش‌های بین مولکولی و درون مولکولی

خودنمایی خواهد کرد. در حالتی که درصد ایزومر ۲،۱-وینیل قابل توجه باشد، واکنش‌های شبکه‌ای شدن اتفاق می‌افتد که جزء واکنش‌های بین مولکولی است [۱۳].

در این پژوهش، مطالعه ریزساختار ۴،۱-پلی بوتادی ان با وزن‌های مولکولی کم بررسی شده که شامل تعیین درصد ایزومرها و اندازه‌گیری وزن مولکولی متوسط عددی است. اندازه‌گیری وزن مولکولی متوسط عددی به کمک فنون NMR برای ۴،۱-پلی بوتادی ان برای وزن‌های مولکولی کم نوآوری این پژوهش به شمار می‌رود. در ادامه مطالعاتی روی نوآرایی گرمایی ۴،۱-پلی بوتادی ان در شرایط غیرپیرولیتیک انجام شده است. بررسی ایزومر شدن سیس-ترانس از لحاظ کمی و کیفی به کمک فنون NMR نیز از موارد بدیعی است که کمتر در پژوهش‌ها به آن اشاره شده است.

تجربی

مواد

۴،۱-پلی بوتادی ان ساخت شرکت Aldrich (۴۳۴۷۷۹) در شرایط محیط مایعی بی‌رنگ و شفاف، با گرانیوی 675 تا 825 mPa.s است. ۴،۱-پلی بوتادی ان بدون مواد نگه‌دارنده بوده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات درصد ایزومرها و وزن مولکولی متوسط عددی ارائه شده توسط شرکت تولیدکننده برای رزین ۴،۱-پلی بوتادی ان در جدول‌های ۱ و ۲ قابل مشاهده است.

دستگاه

طیف‌های NMR به حالت مایع به وسیله طیف‌سنج با قدرت مغناطیسی 400 MHz، مدل AVANCE ساخت شرکت Bruker انجام شد. غلظت نمونه‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR از پلی بوتادی ان به ترتیب ۵ و 20 mg در 1 mL حلال کلروفرم دوتریم‌دار در لوله‌های 5 mm و در دمای محیط تهیه شدند. مشخصات آزمون‌ها برای طیف‌های ^1H NMR با زاویه فلیپ (flip angle) 30° درجه، زمان تاخیر 10 s، زمان اکتساب

جدول ۱ - مشخصات ریزساختار ۴،۱-پلی بوتادی ان.

۴،۱-پلی بوتادی ان	۴،۱-سیس (%)	۴،۱-ترانس (%)	۲،۱-وینیل (%)
مشخصات Aldrich	۷۲	۲۷	۱
^1H NMR	۷۴/۲	۲۴/۸	۷۰
^{13}C NMR	۷۲/۷	۲۵/۹	۷۴

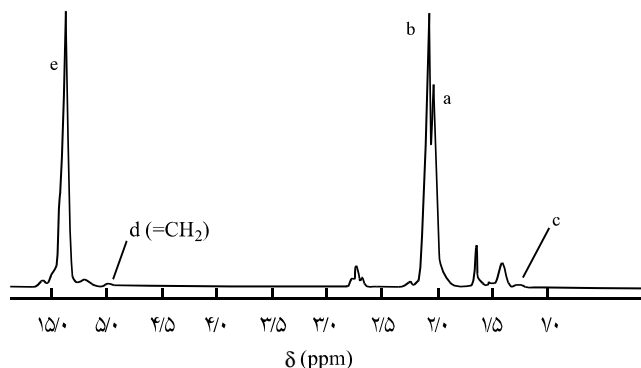
طور زمان واکنش دهی از پوششی برای جلوگیری از ورود نور محیط استفاده و ظرف واکنش نیز در بخش تاریک قرار داده شد و واکنش گرمایی در دماهای ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C درون حمام روغن با دقت ±۰/۱ و در زمان های مختلف انجام شد. پس از انجام واکنش، آمپول شکسته شده و محتویات آن به طور مستقیم و بدون هیچ خالص سازی شناسایی شد.

نتایج و بحث

در این بخش ابتدا ریزساختار ۴،۱-پلی بوتادیان با وزن مولکولی کم بررسی می شود که شامل دو بحث تعیین کمی ایزومرها و اندازه گیری وزن مولکولی عددی به وسیله فنون رزونانس مغناطیسی هسته است. سپس، تغییر و نوآرایی گرمایی در شرایط غیرپیرولیتیکی و در دماهای ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰°C ارزیابی می شود.

تعیین کمی ایزومرها

به علت کوتاه بودن محدوده جابه جایی شیمیایی ¹H NMR، وضوح طیف ها و شناسایی ریزساختار پلی بوتادیان به خوبی ¹³C NMR نخواهد بود. اما، با ¹H NMR می توان از لحاظ کمی میزان ایزومرهای پلی بوتادیان را اندازه گیری کرد [۱۹]. شکل ۱ طیف ¹H NMR نمونه ۴،۱-پلی بوتادیان است که در حلال کلروفرم دوتریم دار و در شرایط محیطی به همراه تعیین پروتون های موجود به دست آمده است. همان طور که در شکل ۱ دیده می شود، پروتون های آلیفاتیکی و اولفینی ایزومرهای سیس و ترانس هم پوشانی جزئی دارند و داده های کمی آن می تواند با خطا همراه باشد. اما، به اعتقاد پژوهشگران اطلاعات درباره تعیین مقدار کمی ایزومرها به وسیله ¹H NMR دقیق تر است [۱۹]. حتی



شکل ۱ - طیف ¹H NMR ۴،۱-پلی بوتادیان در حلال کلروفرم دوتریم دار و دمای محیط.

جدول ۲ - مقایسه روش های تعیین وزن مولکولی عددی ۴،۱-پلی بوتادیان.

روش تعیین وزن مولکولی	مقدار وزن مولکولی متوسط عددی
VPO*	1.2×10^2
¹ H NMR	2.4×10^2
¹³ C NMR	2.2×10^2
GPC	2.7×10^2

* وزن مولکولی متوسط عددی ارائه شده توسط Aldrich.

(acquisition time) ۷۵۹ s و تعداد ۴ پویش انجام شده است.

به همین ترتیب مشخصات آزمون ها برای طیف های ¹³C NMR و انواع روش های تقویت بدون واپیچیدگی با انتقال قطبش (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)) بازایه فلیپ ۹۰ و ۳۰ درجه، زمان تاخیر ۲-۱۰ s، زمان اکتساب ۷۵۹-۷۳۷ s، تعداد ۱۰۰۰۰ پویش و از برنامه پالس واجفت شدن دروازه ای (power gate) و دروازه ای معکوس (inverse gate) استفاده شده است.

تعیین وزن های مولکولی متوسط عددی و وزنی و همین طور زمان اقامت اولیه و نهایی به کمک رنگ نگار ژل تراوی (GPC) مدل ۱۱۰۰ ساخت شرکت Agilent دارای نوع ستون PLgel (۱۰ μm) مجموعه (۱۰۴ Å، ۱۰۳ Å، ۵۰۰ Å) و (۱۰۴ Å، ۱۰۵ Å، ۱۰۳ Å)، آشکارساز ضریب شکست تفاضلی، حلال تتراهیدروفوران، با سرعت جریان ۱ mL/min و در دمای ۳۰°C انجام شد. برای کالیبره کردن دستگاه نیز از پلی استیرن های استاندارد استفاده شده است.

روش ها

واکنش گرمایی

برای انجام واکنش های گرمایی ۴،۱-پلی بوتادیان، مقدار حدود ۲ g از رزین مایع و گرانو بدون هیچ ماده افزودنی به وسیله سرنگ به آمپول شیشه ای تزریق و عملیات گاززدایی انجام شد. آمپول شیشه ای دارای ابعاد ۲۵ cm طول، ۱۵ mm قطر داخلی و ۱ mm ضخامت دیواره بود. بر اثر تزریق پلی بوتادیان درون آمپول شیشه ای و به دلیل گرانو بودن رزین مزبور مقداری حباب اکسیژن حیس می شود که با اعمال خلاء به راحتی جدا نمی شود. به این دلیل لازم بود، محفظه آمپول به وسیله جریان گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شود و آمپول درون حمام آب گرم ۷۰°C قرار گرفت تا مقدار گرانروی رزین پلی بوتادیان کاهش یابد. سپس، برای آب بندی آمپول ها از شعله مستقیم به هنگام انجماد رزین درون محفظه نیتروژن مایع، استفاده شد. در انجام اکسیژن زدایی و همین

ترانس به ترتیب در ناحیه ۲۷/۴۵ و ۳۲/۷۲ ppm و پیک های کربن متین اولفینی آنها به ترتیب در جابه جایی شیمیایی ۱۲۹/۶۱ و ۱۳۰/۱۲ ppm دیده می شوند. کربن متیلن اولفینی از ایزومر ۲،۱- وینیل نیز در ناحیه ۱۲۵/۰۶ ppm قابل اندازه گیری کمی است.

این امکان نیز وجود دارد که با اندازه گیری سطوح زیر منحنی مقدار کمی ایزومرهای پلی بوتادی ان به دست آید. با استفاده از معادلات (۴) تا (۶) و شکل ۲ نیز می توان محاسبات کمی را برای اندازه گیری درصد ایزومرهای ۲،۱- وینیل، ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس به کمک ^{13}C NMR انجام داد:

$$100 \times \frac{2i}{2i+j} = \text{درصد ایزومر ۲،۱- وینیل} \quad (4)$$

$$100 \times \frac{g}{g+h+2i} = \text{درصد ایزومر ۴،۱- سیس} \quad (5)$$

$$100 \times \frac{h}{g+h+2i} = \text{درصد ایزومر ۴،۱- ترانس} \quad (6)$$

تمام نتایج به دست آمده کمی از طیف های ^{13}C NMR و ^1H NMR در جدول ۱ مشاهده می شود. همان طور که دیده می شود، نتایج انحراف کمی نسبت به یک دیگر داشته و قابل اطمینان است.

تعیین وزن مولکولی پلی بوتادی ان

به علت کم بودن وزن های مولکولی ۴،۱- پلی بوتادی ان این امکان وجود دارد که گروه های انتهایی زنجیر شناسایی و با اندازه گیری سطوح زیر منحنی این گروه ها و مقایسه با واحدهای تکرار شونده در زنجیر پلیمر، مقدار وزن مولکولی متوسط عددی را محاسبه و اندازه گیری کمی کرد. در مرحله نخست باید گروه های انتهایی در ۴،۱- پلی بوتادی ان شناسایی شوند، سپس با اندازه گیری سطوح زیر منحنی و انجام محاسبات مقدار وزن مولکولی عددی اندازه گیری شود. در الگوهای ابتدا یا انتهای زنجیر در سنتز ۴،۱- پلی بوتادی ان، گروه های انتهایی از نوع متیل مشاهده می شود [۲۰] که در وهله اول باید وجود آنها را در طیف ^{13}C NMR جست و جو کرد.

به طور کلی در متون علمی، به روش پلیمر شدن ۴،۱- پلی بوتادی ان توسط شرکت Aldrich اشاره ای نشده است. بنابراین، می توان حالت های متفاوت را مد نظر قرار داد. در روش های پلیمر شدن رادیکالی اگر از آغازگر رادیکالی حاوی گروه یا گروه های متیل استفاده شود و الگوی واکنش های اختتام نیز از نوع ترکیب باشد، زنجیرهایی با دو گروه متیل در ابتدا و انتهای زنجیر سنتز می شود. در حالی که عملاً در پلیمر شدن رادیکالی علاوه بر بیشتر بودن درصد ایزومر ۲،۱- وینیل درون

با دستگاه های با میدان مغناطیسی بیشتر مانند ۴۰۰ MHz نیز هم پوشانی سیس و ترانس وجود دارد، ولی این هم پوشانی در مقایسه با دستگاه های ضعیف تر، کمتر خواهد بود. اصولاً پلی بوتادی ان با مشخصات موجود به وسیله کاتالیزورهای لیتیم تهیه می شود و مقدار سیس و ترانس آن بسیار زیاد و مقدار وینیل در آن بسیار کم است. در شکل ۱ پروتون های آلیفاتیک ایزومرهای سیس و ترانس به ترتیب در ناحیه ۲/۰۸ و ۲/۰۴ ppm و پروتون های اولفینی آنها به ترتیب در ناحیه ۵/۳۹ و ۵/۴۲ ppm مشاهده می شوند. هم چنین پیک های پروتون های اولفینی و آلیفاتیک ایزومر ۲،۱- وینیل نیز با شدت کم مشاهده می شوند.

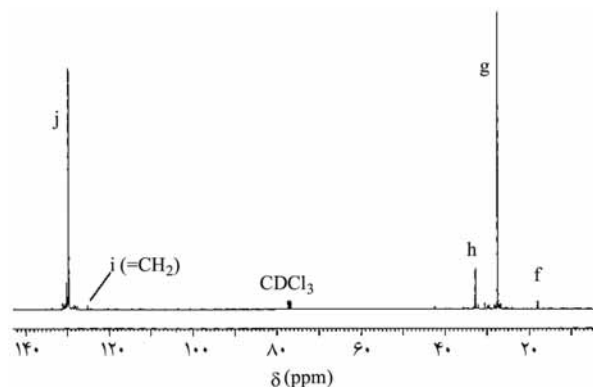
برای اندازه گیری کمی مقدار ایزومر ۲،۱- وینیل می توان از پیک اولفینی گروه متیلن در ناحیه ۴/۹۵ ppm استفاده کرد. پیک مربوط به پروتون های متیل انتهای زنجیر نیز در ناحیه ۱/۲۵ ppm قابل مشاهده است. با اندازه گیری سطوح زیر منحنی این امکان وجود دارد که درصد کمی ایزومرها معین شوند. با استفاده از معادلات (۱) تا (۳) و شکل ۱ می توان محاسبات کمی را برای اندازه گیری درصد ایزومرهای ۲،۱- وینیل، ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس به کمک ^1H NMR انجام داد:

$$100 \times \frac{d}{e+d} = \text{درصد ایزومر ۲،۱- وینیل} \quad (1)$$

$$100 \times \frac{b}{a+b+2d} = \text{درصد ایزومر ۴،۱- سیس} \quad (2)$$

$$100 \times \frac{a}{a+b+2d} = \text{درصد ایزومر ۴،۱- ترانس} \quad (3)$$

به کمک ^{13}C NMR می توان بررسی های متفاوت کیفی و کمی روی ۴،۱- پلی بوتادی ان انجام داد. شکل ۲ طیف ۴،۱- پلی بوتادی ان را در حلال کلروفرم دوتریم دار و در شرایط محیطی نشان می دهد. همان طور در این شکل دیده می شود، پیک های کربن متیلنی ایزومرهای سیس و



شکل ۲ - طیف ^{13}C NMR ۴،۱- پلی بوتادی ان در حلال کلروفرم دوتریم دار و در دمای محیط.

دروازه‌ای معکوس برای ^{13}C NMR این امکان وجود دارد که با اندازه‌گیری سطوح زیرمنحنی مقدار کمی انواع کربن‌ها را به دست آورد. پروتون‌های موجود در گروه متیل نیز باید از لحاظ جا به جایی شیمیایی همانند هسته کربن در میدان مغناطیسی بالا ظاهر شوند که در ناحیه ۷۲۵ ppm در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به سطوح نشان داده شده در شکل‌های ۱ و ۳ و استفاده از معادلات (۷) و (۸) می‌توان وزن مولکولی عددی ۴،۱-پلی بوتادیان مزبور را با روش‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR محاسبه کرد که نتایج آن در جدول ۲ دیده می‌شود:

$$\bar{M}_n = \frac{3(a+b)}{4c} \times 54 \quad (۷)$$

$$\bar{M}_n = \frac{g+h}{2f} \times 54 \quad (۸)$$

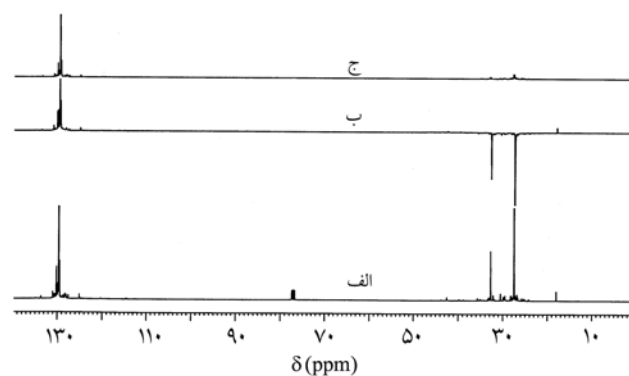
برای مقایسه نتایج روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته، می‌توان از روش‌های معتبر دیگری مانند روش GPC استفاده و نتایج را با هم مقایسه کرد که در جدول ۲ دیده می‌شود. نتایج نشان‌دهنده آن است که هر دو روش GPC و NMR داده‌های یک دیگر را تأیید می‌کنند و نحوه تعیین پیک‌های شناسایی شده در NMR صحیح است. علت کمتر بودن نتایج وزن مولکولی NMR در مقایسه با نتایج GPC می‌تواند به این دلیل باشد که در معادلات اشاره شده وزن مولکولی بخش ابتدای زنجیر در محاسبات دیده نشده است. این بدان علت است که به طور دقیق نوع آغازگر و اتم فلزی به کار رفته مشخص نیست، بنابراین گروه انتهایی زنجیر می‌تواند در وزن‌های مولکولی به دست آمده به کمک روش GPC تعیین‌کننده باشد و باعث افزایش وزن مولکولی در مقایسه با روش‌های NMR شود.

نوآرایی گرمایی ۴،۱-پلی بوتادیان

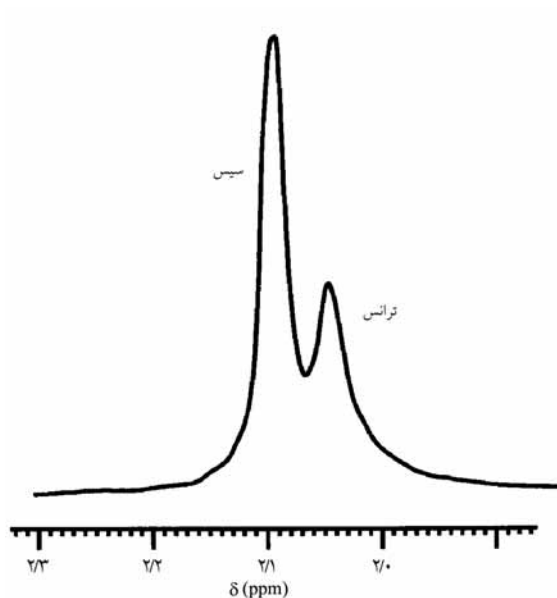
از مسائل مهمی که در صنایع پلیمری با آن می‌توان روبه‌رو شد، تخریب و نوآرایی گرمایی در حین انجام فرایندهای شیمیایی است. یکی از این پلیمرها که مطالعات گسترده‌ای روی ساز و کارهای تخریب آن انجام شده، پلی بوتادیان است. با توجه به وجود سه ایزومر مختلف در ساختار پلی بوتادیان و دمای اعمال شده در فرایندهای شیمیایی، ساز و کارهای متعددی در نوآرایی گرمایی پلی بوتادیان گزارش شده است. بدین معنی که وجود ایزومر ۲،۱- وینیل، بیشترین اثر را در تغییر ساختار پلی بوتادیان دارد و سبب واکنش‌های عرضی بین دو زنجیر و پارگی درشت مولکول‌ها می‌شود [۱۴، ۱۳]. در این شرایط ۴،۱-پلی بوتادیان که در آن مقدار ایزومر ۲،۱- وینیل حداقل است، واکنش ایزومر شدن سپس -

زنجیر پلیمر، وزن‌های مولکولی بیشتر نیز سنتز شده که بر خلاف مشخصات پلی بوتادیان مزبور است. بنابراین، شرط سنتز ۴،۱-پلی بوتادیان با وزن‌های مولکولی کم از نوع غیررادیکالی است و عموماً از فنون پلیمرشدن یونی و به طور خاص از روش‌های آنیونی استفاده می‌شود [۲۱]. به طور مثال، از آغازگر نرمال بوتیل لیتیم استفاده می‌شود که در انتهای زنجیر گروه متیل به وجود می‌آید، برای اختتام واکنش‌های یونی نیز عموماً از مواد انتقال، اختتام‌دهنده یا ناخالصی‌هایی نظیر آب، اکسیژن و کربن دی‌اکسید استفاده می‌شود که زنجیرهایی با وزن‌های مولکولی کم را به وجود می‌آورد. بنابراین، تنها یک طرف زنجیر گروه متیل خواهد بود. اگر برای واکنش‌های اختتام از موادی استفاده شود که انتهای زنجیر نیز گروه متیل باشد، در این حالت باید در طیف ^{13}C NMR دو پیک مربوط به کربن متیل دیده شود. در حالی که تنها یک پیک تک‌قله‌ای کربن متیل در جابه‌جایی شیمیایی ۱۷۰ ppm بدون هیچ شکافتگی دیده می‌شود. از این رو می‌توان اطمینان داشت که گروه متیل تنها در ابتدای زنجیر وجود دارد.

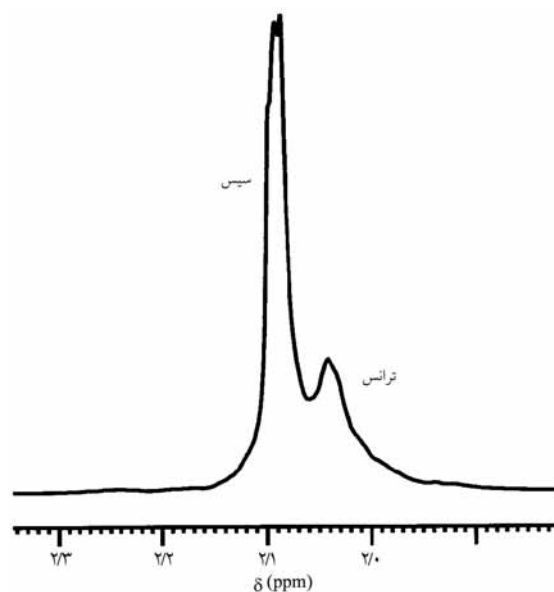
شکل ۳- الف طیف کامل ^{13}C NMR از ۴،۱-پلی بوتادیان است که برای آشکار شدن انواع کربن در آنها باید از فنون تقویت بدون واپیچیدگی با انتقال قطبش (DEPT) استفاده کرد. در روش DEPT135 کربن‌های نوع اول و سوم با علامت‌های (signal) مثبت، کربن نوع دوم با علامت منفی و کربن نوع چهارم حذف خواهد شد. در روش DEPT90 نیز کربن‌های نوع سوم با علامت مثبت و سایر کربن‌ها حذف می‌شوند. شکل‌های ۳- ب و ج به ترتیب طیف DEPT135 و DEPT90 از ۴،۱-پلی بوتادیان را نشان می‌دهد که می‌توان با طیف ^{13}C NMR مقایسه کرد. همان‌طور که مشخص است، پیک در ناحیه جابه‌جایی شیمیایی ۱۷۰ ppm کربن ناحیه متیل از گروه‌های انتهایی زنجیر قابل شناسایی است. با توجه به روش پالس واجفت شدن



شکل ۳- الف) طیف ^{13}C NMR، ب) DEPT135 و ج) DEPT90 برای ۴،۱-پلی بوتادیان در حلال کلروفرم دوتریم دار و در دمای محیط.

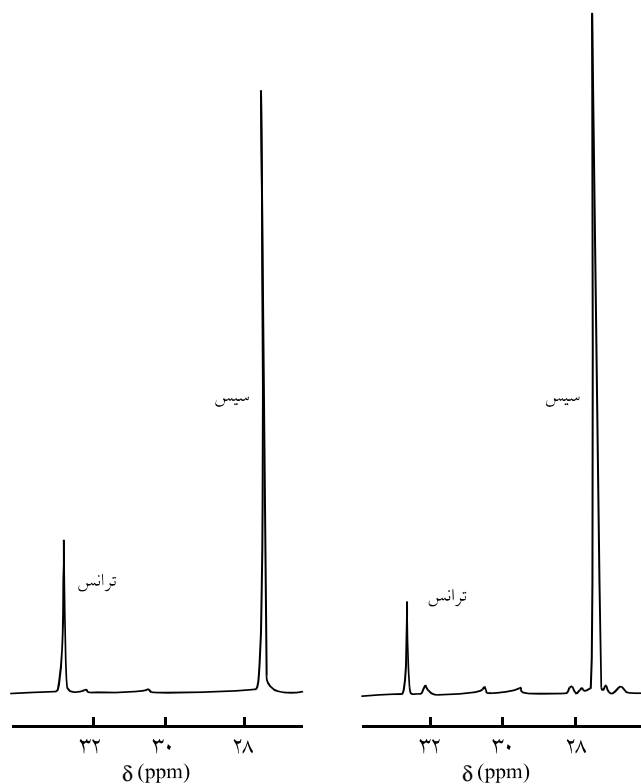


(ب)



(الف)

شکل ۴ - ناحیه گسترده طیف ^1H NMR پروتون متیلن از ۴،۱-پلی بوتادی ان: (الف) پیش از گرمادهی و (ب) پس از ۳h گرمادهی در دمای 250°C .



(ب)

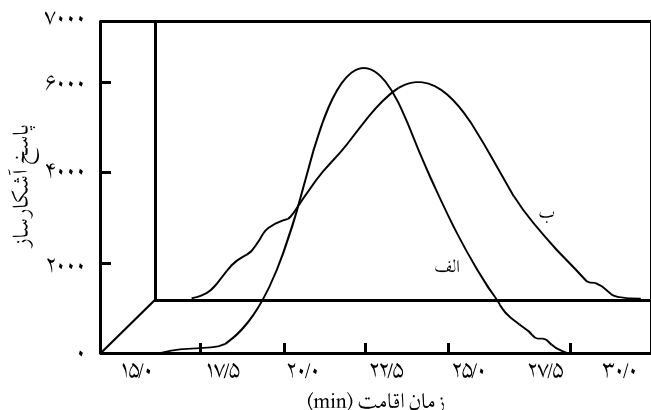
(الف)

شکل ۵ - ناحیه گسترده طیف ^{13}C NMR کربن متیلن از ۴،۱-پلی بوتادی ان: (الف) پیش از گرمادهی و (ب) پس از ۳h گرمادهی در دمای 250°C .

ترانس گزارش شده است [۱۰]. در این واکنش که در دمای بالاتر از 200°C و کمتر از 280°C به وجود می آید و جزء واکنش های غیرپیرولیتیکی به شمار می رود، تغییر در درصد ایزومرهای سیس و ترانس در ۴،۱-پلی بوتادی ان شناسایی شده است.

در برخی مراجع اشاره شده که در دمای 236°C و پس از گذشت ۳۵۰ h، نمونه ۴،۱-پلی بوتادی ان با مقدار ۹۸٪ ایزومر سیس، به ۳۵٪ ایزومر سیس تبدیل و منحنی تبدیل آن به شکل نمایی است [۱۰]. شکل ۴ ناحیه گسترده پیک پروتون متیلن آلیفاتیک ایزومرهای سیس و ترانس ۴،۱-پلی بوتادی ان را پیش و پس از ۳h گرمادهی در دمای 250°C نشان می دهد. همان طور که دیده می شود با گذشت زمان، شدت پیک پروتون های ایزومر سیس کاهش و در مقابل شدت پیک پروتون های ایزومر ترانس افزایش می یابد. در شکل ۵ وضعیت کربن های متیلن آلیفاتیک برای ایزومرهای سیس و ترانس از ۴،۱-پلی بوتادی ان، پیش و پس از گرمادهی قابل مشاهده است. در این جا هم با گذشت زمان، شدت پیک کربن های ایزومر سیس کاهش و در برابر شدت پیک کربن های ایزومر ترانس افزایش می یابد. این روند برای پروتون ها و کربن های اولفینی ایزومرهای سیس و ترانس نیز صادق است. ولی به دلیل وضوح بهتر پیک های آلیفاتیکی می توان محاسبات کمی را بر اساس پیک های پروتون و کربن آلیفاتیکی سیس و ترانس بنا نهاد [۲۲].

در تجزیه کمی نیز می توان شدت پیک را اندازه گیری کرد که نتیجه محاسبات را می توان در شکل ۶ مشاهده کرد. برای نمونه های



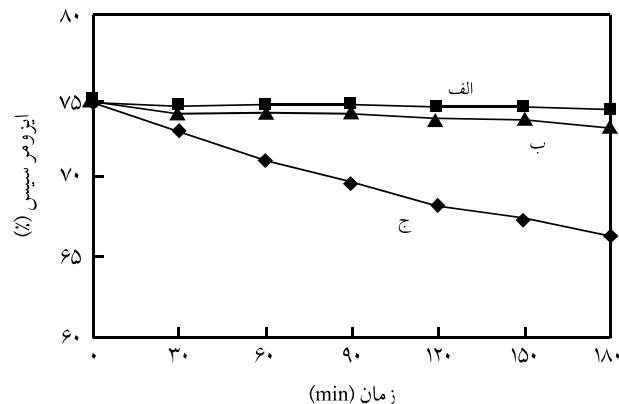
شکل ۷ - رنگ نگار GPC برای ۴،۱- پلی بوتادیان (الف) پیش از گرمادهی و (ب) پس از ۳h گرمادهی در دمای ۲۵۰°C.

نتایج کمی متوسط وزن های مولکولی عددی و وزنی به همراه زمان های اقامت اولیه و نهایی ۳h گرمادهی در دمای ۲۵۰°C دیده می شود. همان طور که از شکل ۷ و جدول ۳ مشخص است، با افزایش زمان گرمادهی زمان اقامت اولیه در ستون GPC کاهش می یابد که نشان دهنده به وجود آمدن زنجیرهایی با وزن های مولکولی بیشتر است. ولی تغییری در زمان های اقامت نهایی دیده نمی شود. عدم تغییر در زمان اقامت نهایی نشان دهنده عدم واکنش های شکست زنجیر حین گرمادهی است [۲۰].

علت افزایش وزن مولکولی نیز به واسطه وجود ۱٪ ایزومر ۲،۱- وینیل درون زنجیر پلی بوتادیان است که باعث واکنش های بین زنجیر و شبکه ای شدن می شود و هر چه مقدار این ایزومر بیشتر باشد، سرعت شبکه ای شدن افزایش می یابد. اصولاً نحوه شبکه ای شدن به دو حالت امکان پذیر است. یکی واکنش ایزومر ۲،۱- وینیل از یک زنجیر با ایزومر ۲،۱- وینیل از زنجیر دیگر پلی بوتادیان و حالت دیگر شبکه ای شدن واکنش ایزومر ۲،۱- وینیل با گروه متیلن آلفاتیکی از ایزومرهای سیس یا ترانس است [۲۰].

جدول ۳ - نتایج رنگ نگاری ژل تراوایی ۴،۱- پلی بوتادیان پیش و پس از گرمادهی در دمای ۲۵۰°C.

زمان اقامت (min)		شاخص پراکندگی	متوسط وزن مولکولی		زمان گرمادهی (min)
نهایی	اولیه		وزنی	عددی	
۲۹/۱	۱۵/۴	۲/۷۹	$۷/۵۳ \times ۱۰^۳$	$۲/۷۰ \times ۱۰^۳$	۰
۲۹/۱	۱۵/۳	۳/۳۴	$۹/۵۴ \times ۱۰^۳$	$۲/۸۶ \times ۱۰^۳$	۶۰
۲۹/۱	۱۵/۰	۴/۲۲	$۱۲/۴ \times ۱۰^۳$	$۲/۹۴ \times ۱۰^۳$	۱۲۰
۲۹/۱	۱۴/۶	۴/۱۸	$۱۴/۶ \times ۱۰^۳$	$۲/۹۹ \times ۱۰^۳$	۱۸۰



شکل ۶ - منحنی ایزومر شدن سیس - ترانس در زمان های متفاوت گرمادهی در دماهای مختلف: (الف) ۲۰۰°C، (ب) ۲۲۵°C و (ج) ۲۵۰°C.

^{13}C NMR از برنامه پالس واجفت شدن دروازه ای استفاده شده است. بنابراین داده های کمی به دست آمده از پروتون و کربن تقریباً قابل انطباق است.

همان طور که از شکل ۶ می توان مشاهده کرد، سرعت کاهش درصد ایزومر سیس ابتدا روندی سریع دارد و به تدریج این سرعت کاهش می یابد. زمان نهایی که در شکل ۶ دیده می شود، ۳h است و طبیعتاً در زمان های بیشتر گرمادهی مقدار ایزومر سیس کاهش بیشتری از خود نشان می دهد [۱۰]. همان طور که در شکل ۶ می توان مشاهده کرد، سرعت تبدیل ایزومر سیس به ترانس با افزایش دمای گرمادهی افزایش می یابد، به طوری که در دمای ۲۰۰°C و در طول ۳h گرمادهی تغییر قابل ملاحظه ای در ایزومرها دیده نمی شود [۱۸].

از نقطه نظر تغییر در وزن های مولکولی نیز این فرایند می تواند حائز اهمیت باشد. بنابراین، به کمک روش رنگ نگاری ژل تراوایی نیز می توان پیش و پس از گرمادهی تغییرات وزن های مولکولی و زمان اقامت اولیه و نهایی را مطالعه کرد. شکل ۷ رنگ نگار ۴،۱- پلی بوتادیان را پیش و پس از ۳h گرمادهی در ۲۵۰°C نشان می دهد. در جدول ۳ نیز

نتیجه گیری

روش GPC، متوسط وزن مولکولی عددی آن محاسبه شود که نتایج انطباق پذیر و قابل قبولی به دست آمد. بررسی گرمایی غیرپیرولیتیکی در دماهای ۲۰۰ تا ۲۵۰°C و در شرایط خلاء نشان می دهد، هیچ واکنش شکست زنجیر رخ نداده و در عوض به واسطه وجود ایزومر ۲،۱-وینیل واکنش های شبکه ای شدن اتفاق می افتد. واکنش دیگری که در دمای ۲۵۰°C روی می دهد، تبدیل ایزومر سیس به ترانس است که با افزایش زمان گرمادهی این میزان نیز افزایش یافته به طوری که در طول ۳ h زمان گرمادهی مقدار ایزومر سیس از ۷۵٪ به ۶۶٪ کاهش می یابد.

به کمک فنون ^1H NMR و ^{13}C NMR این امکان وجود دارد که با تعیین پروتون ها و کربن های مؤثر برای شناسایی هر سه ایزومر ۴،۱-سیس، ۴،۱-ترانس و ۲،۱-وینیل مطالعات کمی و کیفی انجام شود. به واسطه گروه متیل انتهایی زنجیر این امکان وجود دارد که با شناسایی آن به کمک روش های موجود در NMR و اندازه گیری سطوح زیر منحنی، واحدهای تکرار شونده مونومر بوتادی ان اندازه گیری شده و با مقایسه با

مراجع

- Koltsov A.I., *The Latest NMR Research in Organic and Polymer Chemistry in Russia*, Norell, 1996.
- Chakraborty J., Sarkar J., Kumar R., and Madras G., Ultrasonic Degradation of Polybutadiene and Isotactic Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 555-558, 2004.
- Golub M.A., Photocyclization of 1,2-Polybutadiene and 3,4-Polyisoprene, *Macromolecules*, **2**, 550-552, 1969.
- Golub M.A. and Rosenberg M.L., Photorearrangements of Hydrocarbon Polymers with Pendant Double Bonds, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2543-2560, 1980.
- Anachkov M.P., Rakovsky S.K., and Zaikov G.E., Ozonolysis of Polybutadienes with Different Microstructure in Solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 427-433, 2007.
- Zeng X.R. and Ko T.M., Thermal Crosslinking of Cis-1,4-polybutadiene at Ultrahigh Pressures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2131-2140, 1998.
- Coquillat M., Verdu J., Colin X., Audouin L., and Neviere R., Thermal Oxidation of Polybutadiene. Part 1: Effect of Temperature, Oxygen Pressure and Sample Thickness on the Thermal Oxidation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1326-1333, 2007.
- Coquillat M., Verdu J., Colin X., Audouin L., and Neviere R., Thermal Oxidation of Polybutadiene. Part 2: Mechanistic and Kinetic Schemes for Additive-Free Non-crosslinked Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1334-1342, 2007.
- Coquillat M., Verdu J., Colin X., Audouin L., and Neviere R., Thermal Oxidation of Polybutadiene. Part 3: Molar Mass Changes of Additive-Free Non-crosslinked Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1343-1349, 2007.
- Golub M.A., *Developments in Polymer Degradation*, 4: *Thermal Rearrangements of Unsaturated Hydrocarbon Polymers*, Grassie N. (Ed.), London, Applied Science, 1982.
- Chen F. and Qian J., Studies on the Thermal Degradation of Polybutadiene, *Fuel Proc. Technol.*, **67**, 53-60, 2000.
- Jiang D.D., Levchik G.F., Levchik S.V., and Wilkie C.A., Thermal Decomposition of Cross-linked Polybutadiene and Its Copolymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 387-394, 1999.
- Golub M.A., Thermal Rearrangements of Polybutadienes with Different Vinyl Contents, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1073-1083, 1981.
- Ziaee F., Salehi-Mobarakeh H., Nekoomanesh M., and Arabi H., Study of Tacticity and Thermal Rearrangement of Low Molecular Weight 1,2-Polybutadiene by NMR, *e-Polymers*, **118**, 2008.
- Grassie N. and Heaney A., Thermal Reaction of Pendent Vinyl Groups in Polybutadiene and Copolymers of Butadiene and Acrylonitrile, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **12**, 89-94, 1974.
- Schneider B., Doskocilova D., Stokr J., and Svoboda M., Study of Thermal Degradation of Polybutadiene in Inert Atmosphere: 1. Evidence of Temperature and Time of Heating in IR and NMR Spectra, *Polymer*, **34**, 432-436, 1993.
- Doskocilova D., Straka J., and Schneider B., Study of Thermal Degradation of Polybutadiene in Inert Atmosphere: 2. Characterization of Thermal Crosslinking in Polybutadiene by High Resolution Solid State ^{13}C and ^1H Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy, *Polymer*, **34**, 437-439, 1993.
- Chiantore O., Cortemiglia M.P.L., and Guaita M., Thermal Degradation of Polybutadiene, 1. Reactions at Temperatures Lower than 250°C, *Makromol. Chem.*, **190**, 3143-3152, 1989.
- Santee E.R. (Jr), Chang R., and Morton M., 300 MHz Proton NMR of Polybutadiene: Measurement of Cis-Trans Isomeric

- Content, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, **11**, 449-452, 1973.
20. Ziaee F, Salehi-Mobarake H., and Nekoomanesh M., Thermal Rearrangement Study of Low Molecular Weight Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1336-1343, 2009.
21. Odian G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, USA, 412-422, 2004.
22. Conti F., Segre A., Pini P., and Porri L., Nuclear Magnetic Resonance Studies of Polydienes: 1. ^{13}C NMR of 1,4-Polybutadiene Obtained by π -Allyl Nickel Trifluoroacetate Catalysts, *Polymer*, **15**, 5-8, 1974.