

Sample Thickness and Structural Changes in Thermo-Oxidative Degradation of Polybutadiene

F. Ziaee^{1*} and A. Shoushtari-Zade²

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

2. Chemical Engineering Faculty, Isfahan University of Technology, P. O. Box: 84156, Isfahan, Iran

Received 19 December 2010, accepted 9 July 2011

ABSTRACT

The thermo-oxidative degradation of two viscous liquid resins of 1,2- polybutadiene (1,2-PBD) and 1,4- polybutadiene (1,4-PBD) have been studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA). To study further, the effect of film thickness on oxidation kinetics was periodically studied by tracing the weight of the samples to make comparison with DSC results at constant temperature of 100°C under atmospheric pressure. Finally, the structural changes of 1,4-PBD were investigated by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C NMR). The results from ¹³C NMR from 1,4-PBD show that after heat treatment new carbon peaks are obtained for an epoxide carbon at 58.6 ppm, an adjacent methylene carbon of epoxide group at 24.0 ppm and a peroxide methine carbon group at 86.7 ppm. The results from TGA and DSC studies conclude that 1,2-PBD do not age due to its structure. The results from NMR spectroscopy indicate that besides structural changes, increase in mass is due to radical addition to double bond while, epoxide groups are one of major products of thermal oxidation which can be identified from their ¹³C NMR peaks.

Key Words:

polybutadiene, DSC,
NMR, thermo _ oxidative
degradation,
epoxide group

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

اثر ضخامت نمونه و تغییر ساختار در تخریب گرمایی اکسایشی پلی بوتادیان

فرشید ضیایی*^۱، آیدا شوشتری زاده^۲

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

۲- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶

دریافت: ۸۹/۹/۲۸، پذیرش: ۹۰/۴/۱۸

چکیده

تخریب گرمایی اکسایشی دو رزین مایع گرانو ۲،۱- پلی بوتادیان و ۴،۱- پلی بوتادیان به وسیله روش‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و گرماوزن سنجی (TGA) بررسی شده است. همچنین، اثر ضخامت نمونه روی سینتیک اکسایش به کمک روش‌های TGA و DSC در دمای ثابت 100°C و فشار اتمسفر مطالعه و با یکدیگر مقایسه شد. در نهایت، تغییر ساختار ایجاد شده در ۴،۱- پلی بوتادیان به روش رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C NMR}$) بررسی و تشکیل گروه‌های اپوکسید به عنوان عمده‌ترین محصول اکسایش تشخیص داده شد. تشکیل کربن گروه اپوکسید در ناحیه ۵۸/۶ ppm، کربن متیلن مجاور گروه اپوکسید در ناحیه ۲۴/۰ ppm و کربن گروه متین از گروه اپوکسید نیز در جابه‌جایی شیمیایی ۸۶/۷ ppm نشان دهنده تغییر در ساختار ۴،۱- پلی بوتادیان است. نتایج نشان داد، برخلاف ۴،۱- پلی بوتادیان، ۲،۱- پلی بوتادیان به علت داشتن ایزومر ۲،۱- وینیل در ساختار تحت تأثیر اکسایش گرمایی قرار نمی‌گیرد و تغییری در ساختار آن ایجاد نمی‌شود. این در حالی است که در ۴،۱- پلی بوتادیان افزایش وزن، به علت جذب اکسیژن و مصرف پیوند دوگانه، مشاهده می‌شود. افزون بر این مشاهده شد، با افزایش ضخامت نمونه، مقدار افزایش وزن به ازای واحد وزن نمونه کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

پلی بوتادیان،
گرماسنجی پویشی تفاضلی،
رزونانس مغناطیسی هسته،
تخریب گرمایی اکسایشی،
گروه اپوکسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

پلی بوتادیان به طور گسترده در تولید آمیزه‌های پلیمری و در سنتز کوپلیمرهای پرمصرف هم چون ABS (آکریلونیتریل - بوتادیان - استیرن)، SBS (کوپلیمر قطعه‌ای استیرن - بوتادیان) یا HIPS (پلی استیرن مقاوم) کاربرد دارد. هم چنین، خواص فیزیکی این پلیمر سبب شده است که به عنوان لاستیک سنتزی کاربرد فراوانی داشته باشد. به علت مصارف متعدد و تنوع ساختار شیمیایی، مطالعات گسترده‌ای روی تخریب پلی بوتادیان از جنبه‌های مختلف توسط پژوهشگران انجام شده است که می‌توان به تخریب با تابش امواج فراصوت [۱]، پرتو فرابنفش [۲،۳]، اوزون [۴،۵]، فشار [۶]، گرما [۷-۱۱] و اکسیژن [۱۲-۱۵] اشاره کرد. پلی بوتادیان در میان سایر پلیمرها به عنوان پلیمری شناخته شده است که قابلیت ترکیب با اکسیژن هوا را دارد. علت این واکنش به طور عمده ساختار سیرنشده واحد تکرار شونده آن است. بنابراین، یکی از مهم ترین انواع تخریب که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده، تخریب گرمایی اکسایشی پلی بوتادیان است [۱۲-۱۵]. ساز و کار تخریب، به ترکیب درصد ایزومرهای موجود در ساختار پلی بوتادیان وابسته است [۱۶]. تخریب گرمایی اکسایشی الاستومرهای پلی بوتادیان منجر به ایجاد دامنه وسیعی از محصولات می‌شود که در این میان می‌توان به تشکیل گروه‌های اپوکسید اشاره کرد. در واقع پلی بوتادیان در اثر اکسایش و ایجاد رادیکال درون زنجیر تخریب شده و منجر به شبکه‌ای شدن می‌شود. شبکه‌ای شدن می‌تواند در اثر تشکیل پل‌های آلکیل آلکیل (P-P) و پل‌های پروکسی (POOP) با افزایش رادیکال به پیوند دوگانه در مرحله انتشار یا در اثر افزایش دو رادیکال به یک دیگر در مرحله اختتام رخ دهد [۱۳]. تشکیل گروه‌های (P-P) و (POOP) و در بعضی موارد تشکیل پل‌های اتری (POP) توسط پژوهشگران گزارش شده است [۱۴]. وجود اپوکسیدها در ساختار پلی دی‌ان‌های اکسایش یافته اساساً با استفاده از طیف ^{13}C NMR این پلیمرها نشان داده می‌شود [۱۸-۱۰، ۱۶]. در این میان، De Paoli تشکیل گروه‌های پروکسید را با استفاده از طیف سنجی ^{13}C NMR به اثبات رسانده است [۱۷]. در برخی از موارد نیز استفاده از طیف سنجی زیرقرمز گزارش شده است [۱۲، ۱۳، ۱۷].

در این پژوهش، تخریب گرمایی اکسایشی ۴،۱- پلی بوتادیان و ۲،۱- پلی بوتادیان بررسی و با یک دیگر مقایسه شده است. افزایش پیوسته وزن نمونه به علت تشکیل گروه‌های اپوکسید به روش وزن سنجی و گرماوزن سنجی (TGA) مشاهده شد و با استفاده از روش ^{13}C NMR وجود گروه‌های اپوکسید و پروکسید حاصل از واکنش پیوندهای دوگانه ایزومرهای سیس و ترانس با اکسیژن به

اثبات رسید. در ادامه، اثر ضخامت نمونه بر مقدار اکسایش ۴،۱- پلی بوتادیان به کمک روش‌های TGA و DSC بررسی شد. بررسی و مقایسه اثر تخریب گرمایی اکسایشی روی دو پلیمر ۲،۱- پلی بوتادیان و ۴،۱- پلی بوتادیان با استفاده از DSC و مطالعه ساختار به وسیله روش ^{13}C NMR از موارد جالبی است که کمتر در پژوهش‌ها به آن اشاره شده است.

تجربی

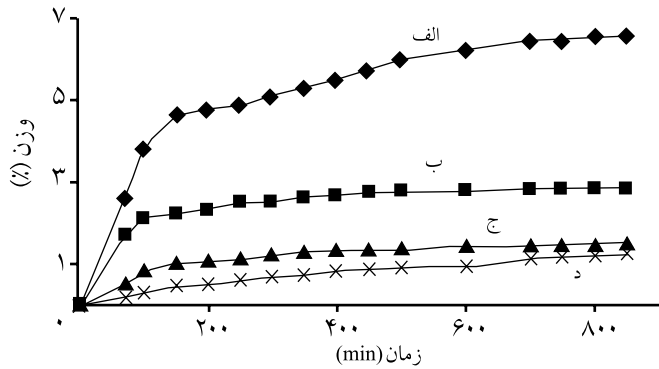
مواد

۴،۱- پلی بوتادیان دارای وزن مولکولی متوسط عددی 1500 g/mol ساخت شرکت Aldrich است. این ماده در شرایط محیط مایعی بی‌رنگ و شفاف، با گرانشی 675 تا 825 mPa.s است. ۲،۱- پلی بوتادیان ساخت شرکت Aldrich با مشخصات شکل ظاهری مایع بی‌رنگ و شفاف و بسیار گرانشی با گرانشی 30 تا 100 Poise در 45°C ، چگالی 0.86 g/cm^3 و دمای انتقال شیشه‌ای 30°C است. ۴،۱- پلی بوتادیان و ۲،۱- پلی بوتادیان بدون مواد نگه‌دارنده بودند و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. درصد ایزومرهای موجود در هر دو نمونه پلی بوتادیان در مراجع با روش ^1H NMR محاسبه شده و موجود است [۱۶]. حلال کلروفرم آزمایشگاهی به عنوان حلال پلی بوتادیان از شرکت Merck استفاده شد.

دستگاه

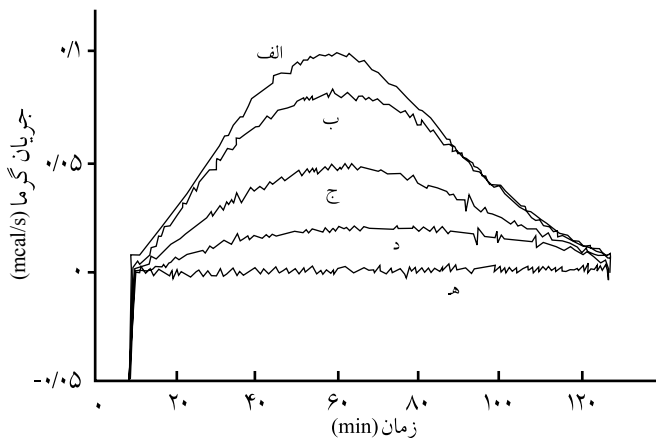
طیف‌های NMR به حالت مایع به وسیله دستگاه طیف‌سنجی با قدرت مغناطیسی 400 MHz مدل AVANCE ساخت شرکت Bruker انجام شد. غلظت نمونه ^{13}C NMR از پلی بوتادیان 20 mg در 1 mL حلال کلروفرم دوتریم‌دار در لوله 5 mm و در دمای محیط تهیه شد. مشخصات آزمون‌ها برای طیف‌های ^{13}C NMR شامل زاویه فلیپ 90° درجه، زمان تأخیر 2 s ، زمان اکتساب $1/59 \text{ s}$ ، تعداد 10000 پویش و از برنامه پالس واجفت شدن دروازه‌ای (power gate) استفاده شده است. آزمون DSC به وسیله گرماسنج پویشی تفاضلی مدل PL، ساخت شرکت Polymer Laboratories انجام شد. آزمون‌های TGA نیز با گرماوزن سنجی مدل PL 1500 ، ساخت شرکت Polymer Laboratories انجام شد.

نمونه‌ها درون ظروف آلومینیومی به قطر 4 mm و ارتفاع 2 mm بدون درپوش قرار گرفت. آزمون‌های DSC و TGA در دمای ثابت 100°C و به مدت 120 min در محیط اتمسفر و وزن‌های متفاوت



شکل ۱- نمودار درصد افزایش وزن با زمان در تخریب گرمایی اکسایشی ۴،۱- پلی بوتادیان در دمای ۱۰۰°C با ضخامت نمونه: (الف) ۱،۰۰، (ب)، ۳،۰۰، (ج) ۵۰۰ و (د) ۲،۰۰۰ μm .

توسط سایر پژوهشگران منطبق است [۱۲]. واقعیت امر را می توان این طور توجیه کرد که با افزایش ضخامت نمونه فقط لایه های سطحی اکسایش می یابد و از یک ضخامت مشخص به بعد اکسایش تحت تاثیر پدیده نفوذ قرار می گیرد. نتایج به دست آمده از آزمون DSC که روی ۴،۱- پلی بوتادیان و ۲،۱- پلی بوتادیان انجام شد، در شکل ۲ آورده شده است. هر چه ضخامت لایه پلیمری کاهش یابد، سطح زیر منحنی که نشان دهنده مقدار انرژی آزاد شده است، افزایش می یابد که در شکل ۲ و در نمونه الف قابل پی گیری است. در حقیقت، با افزایش ضخامت نمونه مقدار انرژی آزاد شده به وسیله لایه های سطحی کاهش می یابد که نشان دهنده کاهش مقدار اکسایش با افزایش ضخامت نمونه است. مقدار انرژی آزاد شده در زمان های مختلف برای نمونه های پلی بوتادیان با ضخامت های مختلف در جدول ۱ آورده شده است. هدف از متغیر بودن وزن های نمونه، تغییر



شکل ۲- دمانگاشت DSC با مقادیر مختلف نمونه: (الف) ۴،۱، (ب) ۷،۰، (ج) ۱،۰/۵، (د) ۱۴،۱ mg از ۴،۱- پلی بوتادیان و (ه) ۷،۳ mg از ۲،۱- پلی بوتادیان در دمای ثابت ۱۰۰°C و زمان ۱۲۰ min.

در محدوده ۴ تا ۱۴ mg انجام شد.

روش ها

برای تهیه فیلم های رزین پلی بوتادیان با ضخامت مشخص ۱۰۰ تا ۵۰۰ μm و با توجه به چگالی رزین و اندازه گیری ابعاد ظروف شیشه ای آزمایشگاهی (پتری دیش)، مقدار مشخصی از رزین در حلال کلروفرم حل و درون ظروف شیشه ای ریخته شد. پس از تبخیر حلال درون گرم خانه خلاء، فیلم پلیمری با ضخامت مورد نظر به دست آمد. فیلم پلیمری با ضخامت ۲۰۰۰ μm با ریختن حجم لازم از پلی بوتادیان درون ظروف شیشه ای مستقیم و بدون انحلال در حلال به دست آمد.

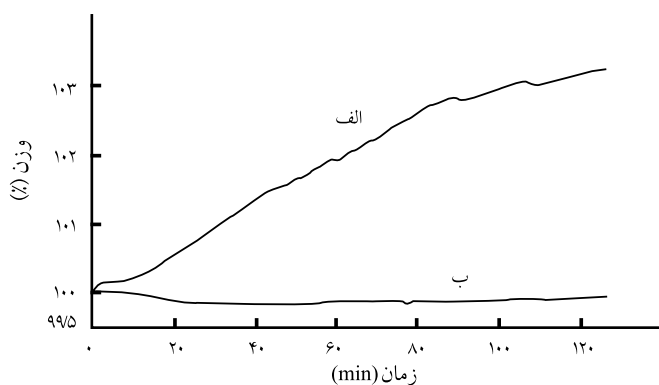
به منظور بررسی اثر ضخامت نمونه روی تخریب گرمایی اکسایشی پلی بوتادیان نمونه هایی به ضخامت ۱۰۰-۲۰۰۰ μm درون گرم خانه در دمای ۱۰۰°C قرار داده و در زمان های مختلف وزن نمونه با دقت ۴ رقم اعشار اندازه گیری شد. هم چنین، با استفاده از روش DSC نیز اثر ضخامت نمونه روی تخریب گرمایی اکسایشی پلی بوتادیان ها بررسی شد. بدین منظور نمونه درون ظروف آلومینیمی به قطر ۴ mm و ارتفاع ۲ mm بدون درپوش به مدت ۱۲۰ min در شرایط آزمایش قرار گرفت. با توجه به مشخصات دستگاه DSC، تبادل گرمایی از بخش پایینی ظرف آلومینیمی انجام شد.

نتایج و بحث

در این بخش ابتدا اثر ضخامت نمونه روی تخریب گرمایی اکسایشی ۴،۱- پلی بوتادیان بررسی شد. سپس، تخریب دو ایزومر ۴،۱- پلی بوتادیان و ۲،۱- پلی بوتادیان با یک دیگر مقایسه شد و در انتها نیز تغییر ساختار ۴،۱- پلی بوتادیان در اثر اکسایش گرمایی با استفاده از طیف سنجی ^{13}C NMR بررسی شد.

اثر ضخامت نمونه

منحنی تجربی تغییرات درصد افزایش وزن نمونه ۴،۱- پلی بوتادیان به شکل تابعی از زمان برای نمونه ها با ضخامت های ۱،۰۰، ۳،۰۰ و ۵۰۰ μm و در دمای ۱۰۰°C در شکل ۱ آورده شده است. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با افزایش ضخامت نمونه مقدار افزایش درصد وزن آن کاهش می یابد. بیشترین مقدار افزایش وزن به ازای واحد وزن نمونه در حدود ۶/۵٪ است که مربوط به نمونه با ضخامت ۱۰۰ μm است. این مقدار با نتایج گزارش شده



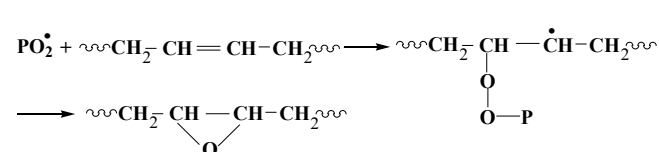
شکل ۳- دمانگاشت‌های TGA: (الف) ۴،۱- پلی بوتادیان و (ب) ۲،۱- پلی بوتادیان در دمای ثابت ۱۰۰°C، زمان ۱۲۰ min و مقدار ۱۴/۱ mg.

ولی مقدار آن در برابر افزایش وزن حاصل از ورود اکسیژن به زنجیر پلیمر قابل نظر کردن است. نتایج جدول ۱ نیز نشان می‌دهد، هرچه مقدار پلیمر درون ظروف آلومینیمی آزمون DSC کمتر باشد، ضخامت رزین کمتر است و مقدار نفوذ اکسیژن به لایه‌های زیری که در تبادل با حسگر دستگاه است، بیشتر می‌شود. بنابراین، مقدار انرژی آزاد شده افزایش خواهد یافت.

با توجه به ساختار ۴،۱- پلی بوتادیان و ۲،۱- پلی بوتادیان می‌توان این امر را به این واقعیت نسبت داد که ۲،۱- پلی بوتادیان، به علت ممانعت فضایی گروه‌های جانبی و پایداری گروه وینیلی به راحتی با اکسیژن هوا ترکیب نشده و در نتیجه دچار شکست زنجیر نمی‌شود و تغییری در ساختار آن به وجود نمی‌آید.

شناسایی محصولات اکسایش با استفاده از طیف‌سنجی ^{13}C NMR

اکسایش گرمایی و نورشیمیایی الاستومرهای پلی بوتادیان منجر به دامنه وسیعی از محصولات می‌شود که در این میان می‌توان به تشکیل گروه‌های پروکسید و اپوکسید اشاره کرد [۸]. در حقیقت اکسایش رادیکالی زنجیر منجر به شبکه‌ای شدن می‌شود که این امر در نتیجه افزایش رادیکال به پیوند دوگانه است. در طرح ۲ نحوه تشکیل اپوکسید که در نتیجه تجزیه پراکسید حاصل می‌شود، نشان داده شده است. در ضمن، تغییرات ایجاد شده در ریزساختار ۴،۱-



طرح ۲- نحوه تشکیل گروه‌های اپوکسید در زنجیر ۴،۱- پلی بوتادیان.

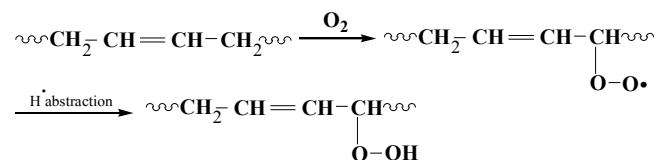
جدول ۱- نتایج مقدار انرژی آزاد شده نمونه‌های ۴،۱- پلی بوتادیان و ۲،۱- پلی بوتادیان از سطوح زیرمنحنی دمانگاشت‌های DSC در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۲۰ min.

مقدار انرژی آزاد شده (mcal/mg)	مقدار (mg)	نمونه
۸۴/۳	۴/۱	۴،۱- پلی بوتادیان
۴۲/۳	۷/۰	
۳۲/۷	۱۰/۵	
۲۱/۰	۱۴/۱	
-	۷/۳	۲،۱- پلی بوتادیان

در ضخامت فیلم پلیمر درون ظروف آلومینیمی برای انجام آزمون DSC است. با افزایش ضخامت فیلم پلیمر، تبادل گرمایی از کف ظرف کمتر می‌شود و نشان دهنده این است که زنجیرهای پلیمری در لایه‌های زیری کمتر تحت واکنش گرمایی اکسایشی و تخریب قرار می‌گیرند.

این نتایج با نتایج به دست آمده از روش وزن‌سنجی مطابقت دارد و نشان می‌دهد، مقدار افزایش وزن به ازای واحد وزن نمونه با افزایش ضخامت نمونه نسبت معکوس دارد. در حقیقت، افزایش وزن نمونه، به علت افزایش اکسیژن به ساختار پلیمر و تشکیل گروه‌های پروکسید در ساختار زنجیر است که در طرح ۱ قابل مشاهده است.

هم‌چنین در پژوهش حاضر، تخریب گرمایی اکسایشی ۴،۱- پلی بوتادیان و ۲،۱- پلی بوتادیان با یک‌دیگر مقایسه شد. نتایج حاصل از DSC و TGA به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ آمده است. همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود، برخلاف ۴،۱- پلی بوتادیان، ۲،۱- پلی بوتادیان تحت تأثیر اکسایش گرمایی قرار نگرفته است و افزایش وزن در آن مشاهده نمی‌شود. حتی در نمونه ۲،۱- پلی بوتادیان کاهش وزن ۱۳/۰٪ پس از ۱۲۰ min گرمادهی دیده می‌شود که می‌تواند به واکنش‌های واپلیمرشدن پلی بوتادیان مربوط باشد. واکنش واپلیمرشدن می‌تواند در ۴،۱- پلی بوتادیان نیز اتفاق بیفتد،



طرح ۱- تشکیل گروه‌های پروکسید حاصل از تخریب گرمایی اکسایشی ۴،۱- پلی بوتادیان.

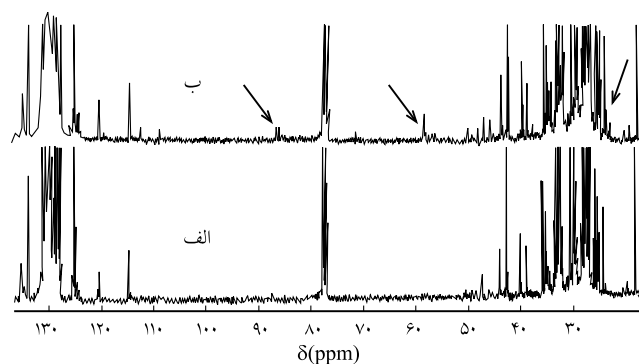
بنابراین، تا پیش از مرحله شبکه‌ای شدن گروه‌های پروکسید و اپوکسید در ^{13}C NMR قابل مشاهده است. از سطوح زیر منحنی به طور کیفی مشخص است که تعداد کربن‌های متین گروه‌های اپوکسید و پروکسید تا پیش از شبکه‌ای شدن در یک مرتبه است. با شبکه‌ای شدن ۱،۴-پلی‌بوتادیان به واسطه واکنش‌های عرضی مقدار گروه‌های پروکسید به شدت افزایش یافته و رنگ نمونه‌ها نیز از مایع شفاف و بی‌رنگ به حالت جامد لاستیکی و زرد رنگ تبدیل می‌شود.

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش‌های وزن سنجی و DSC این امکان وجود دارد که اثر ضخامت نمونه روی مقدار اکسایش گرمایی ۱،۴-پلی‌بوتادیان بررسی شود. افزون بر این، با استفاده از روش‌های DSC و TGA این امکان وجود دارد که مقدار اکسایش گرمایی دو رزین ۱،۴-پلی‌بوتادیان و ۱،۲-پلی‌بوتادیان را با یکدیگر مقایسه کرد. هم‌چنین، با استفاده از طیف سنجی ^{13}C NMR عمده‌ترین محصول اکسایش که به طور عمده گروه‌های پروکسید و اپوکسید است، شناسایی شد.

مراجع

- 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.
- Yang B., Shi Y., Fu Z., Lu Y., and Zhang L., A Study of the Ozonolysis of Butadiene Rubber in the Presence of Ethanol, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 852-858, 2010.
- 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.
- 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.
- Sanglar C., Quoc H.N., and Grenier-Loustalot M.F., Studies on Thermal Degradation of 1-4 and 1-2 Polybutadienes in Inert Atmosphere, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1870-1876, 2010.
- 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



شکل ۴- طیف ^{13}C NMR نمونه ۱،۴-پلی‌بوتادیان: (الف) پیش و (ب) پس از تخریب گرمایی اکسایشی در دمای 100°C

پلی‌بوتادیان در اثر اکسایش گرمایی، با استفاده از طیف‌سنجی ^{13}C NMR بررسی شد.

در شکل ۴ طیف ^{13}C NMR نمونه ۱،۴-پلی‌بوتادیان پیش و پس از تخریب گرمایی اکسایشی آن آورده شده است. مشاهده می‌شود، پیک مربوط به گروه اپوکسید در ناحیه ۵۸/۶ ppm ظاهر شده که در شکل ۴ مشخص شده است. افزون بر این، پیک مربوط به گروه CH_2 مجاور گروه اپوکسید در ۲۴/۰ ppm قابل شناسایی است.

پیک مربوط به کربن‌های گروه متین حاصل از تشکیل گروه‌های پروکسید نیز، که در طرح ۱ مشاهده می‌شود، در ۸۶/۷ ppm ظاهر می‌شود.

- Oxidation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1326-1333, 2007.
13. 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.
 14. 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.
 15. Guyder M., Audounin L., Colin X., Verdu J., and Chevalier S., Epoxides in the Thermal Oxidation of Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2813-2815, 2006.
 16. Ziaee F., Salehi-Mobarakeh H., and Nekoomanesh M., Thermal Rearrangement Study of Low Molecular Weight Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1336-1343, 2009.
 17. De Paoli M.A., The Chemical Effects of Photo-Oxidation on Butadiene Rubber, *Eur. Polym. J.*, **19**, 761-768, 1983.
 18. Gemmer R.V. and Golub M.A., ¹³CNMR Spectroscopic Study of Epoxidized 1,4-Polyisoprene and 1,4-Polybutadiene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2985-2990, 1978.