

Determination of Polybutadiene Unsaturation Content in Thermal and Thermo-Oxidative Degradation Processes by NMR

Farshid Ziaee*

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

Received 20 August 2011, accepted 31 December 2011

ABSTRACT

The unsaturation content of various polybutadiene (PBD) types of 1,4-cis, 1,4-trans and 1,2-vinyl isomers with different molecular weights was investigated. An important parameter for unsaturation content of polybutadiene would be the determination of olefinic and aliphatic contents for three types of isomers. For this purpose, proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy methods were employed for determination of 1,4-cis, 1,4-trans and 1,2-vinyl contents. A change of adjustable parameter of NMR software was made for accurate integrals giving better results. The accuracy in calculation of low molecular weight PBD, surface area of chain end group decreased in aliphatic region. Furthermore, the changing of unsaturation content versus time was considered for 1,2-PBD and 1,4-PBD in thermal degradation conditions at 250°C. NMR results showed that during heating, the unsaturation content decreased for 1,2-PBD and was not changed for 1,4-PBD. In fact, the basic factor responsible for changing of unsaturation content in thermal degradation of PBD may be due to the presence of 1,2-vinyl isomer. Finally, changing in unsaturation content versus time was observed for 1,2-PBD and 1,4-PBD in thermo-oxidative degradation conditions at 100°C. The NMR results showed that at extended time, the unsaturation content decreased for 1,4-PBD and was not changed for 1,2-PBD. Moreover, the basic factor for changes in unsaturation content in thermo-oxidative degradation of PBD is due to the presence of 1,4-cis and 1,4-trans isomers.

Key Words:

polybutadiene,
NMR,
unsaturated content,
degradation,
characterization

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

تعیین مقدار سیرنشدگی پلی بوتادی ان در فرایند تخریب گرمایی و گرما-اکسایشی با NMR

فرشید ضیایی*

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

دریافت: ۹۰/۵/۲۹، پذیرش: ۹۰/۱۰/۱۰

چکیده

بررسی مقدار سیرنشدگی انواع پلی بوتادی ان با درصدهای متفاوت از سه ایزومر ۴،۱-سیس، ۴،۱-ترانس و ۲،۱-وینیل و با وزن‌های مولکولی مختلف مطالعه شده است. عامل مهم در تعیین مقدار سیرنشدگی در پلی بوتادی ان، شناسایی و اندازه‌گیری کمی هر سه ایزومر در نواحی اولفینی و آلیفاتیک است. بدین منظور، برای تعیین مقدار ایزومرهای ۴،۱-سیس، ۴،۱-ترانس و ۲،۱-وینیل از روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن استفاده شده است. تغییر در پارامترهای اساسی دستگاه NMR در تنظیم دقیق سطوح زیر منحنی از نکات مهم در به دست آوردن نتایج است. برای پلی بوتادی ان با وزن‌های مولکولی کم، برای دقت در محاسبات، گروه‌های انتهای زنجیر شناسایی و از سطوح زیرمنحنی بخش آلیفاتیک کاسته شد. در ادامه، تغییرات مقدار سیرنشدگی با زمان برای ۲،۱- و ۴،۱- پلی بوتادی ان در تخریب گرمایی در دمای 250°C بررسی شد. نتایج NMR نشان داد، در ۲،۱- پلی بوتادی ان با گذشت زمان گرمادهی مقدار سیرنشدگی کاهش داشته، ولی در ۴،۱- پلی بوتادی ان تغییر محسوسی در این پارامتر مشاهده نشده است. در حقیقت، عامل اصلی در کاهش سیرنشدگی در فرایند تخریب گرمایی پلی بوتادی ان، وجود ایزومر ۲،۱- وینیل است. در نهایت، تغییرات مقدار سیرنشدگی با زمان برای ۲،۱- پلی بوتادی ان و ۴،۱- پلی بوتادی ان در تخریب گرما-اکسایشی در دمای 100°C بررسی شد. نتایج نشان داد، در ۲،۱- پلی بوتادی ان با گذشت زمان گرمادهی مقدار سیرنشدگی تغییری نداشت، ولی در ۴،۱- پلی بوتادی ان کاهش محسوسی در این پارامتر مشاهده شد. در این جا عامل اصلی در کاهش عامل سیرنشدگی در فرایند تخریب گرما-اکسایشی پلی بوتادی ان، وجود ایزومر ۴،۱-سیس و ۴،۱-ترانس است.

واژه‌های کلیدی

پلی بوتادی ان،
رزونانس مغناطیسی هسته،
مقدار سیرنشدگی،
تخریب،
شناسایی

مقدمه

از پارامترها و مشخصات مهم در شناسایی پلیمرهای دی‌انی، اندازه‌گیری مقدار سیرنشدگی آنهاست. در این میان، پلی‌بوتادیان یکی از شناخته شده‌ترین و کاربردی‌ترین پلیمرهای دی‌انی به شمار می‌رود که با انواع هوموپلیمر و کوپلیمر مصرف می‌شود. در بررسی منابع، اصولاً مطالعات گسترده‌ای روی شناسایی پلی‌بوتادیان از جنبه‌های متفاوت توسط پژوهشگران انجام شده است. بررسی پلی‌بوتادیان و تعیین ریزساختار آن با NMR بسیار پیچیده است، چون در فرایندها و روش‌های پلیمرشدن پلی‌بوتادیان، انواع پیکربندی مونومر بوتادیان ممکن است به وجود آید و آرایش تمام آنها در کنار هم بسیار متنوع خواهد بود [۱]. اصولاً مونومر بوتادیان در زمان پلیمرشدن می‌تواند به سه شکل ۴،۱- ترانس، ۴،۱- سیس و ۲،۱- وینیل آرایش یابد و ایزومر ۲،۱- وینیل نیز می‌تواند به دو شکل هم‌آرایش و تک‌آرایش درون زنجیر پلیمر قرار گیرد. در هر حالت، هر یک از واحدهای مونومری درون زنجیر دارای یک عامل سیرنشده و هم‌ارز یک‌دیگرند. در حالی که در ساختار هر پلی‌بوتادیان تنها از این سه ایزومر سیرنشده وجود داشته باشد، مقدار سیرنشدگی آن ۱۰۰٪ خواهد بود. اما، در برخی موارد به واسطه شرایط سنتز، نحوه نگه‌داری پس از سنتز و اعمال برخی واکنش‌ها روی پلی‌بوتادیان مانند برم‌دارکردن [۲] باعث می‌شود، تغییراتی در مقدار سیرنشدگی رخ دهد.

اصولاً هر نوع عامل تخریب در پلی‌بوتادیان می‌تواند باعث کاهش در پیوندهای دوگانه و در نتیجه کاهش مقدار سیرنشدگی یکی از مواردی که به مرور زمان باعث کاهش مقدار سیرنشدگی در پلی‌بوتادیان می‌شود، تخریب گرمایی [۷-۳] و تخریب گرما-اکسایشی [۱۱-۸] این ترکیب است. از عوامل دیگری که باعث کاهش مقدار سیرنشدگی پلی‌بوتادیان شده و در مراجع به آن اشاره شده است، تخریب اوزونی [۱۲]، تخریب با پرتو فرابنفش [۱۳] و امواج فراصوت [۱۴] است.

در بحث تخریب گرمایی پلی‌بوتادیان و در حالت غیرپیرولیتیک، واکنش‌های گرمایی به طور عمومی به دو گروه واکنش‌های درون‌زنجیری و بین‌زنجیری دسته‌بندی می‌شوند [۱۵]. در حالت غیرپیرولیتیکی واکنش با گذشت زمان باعث کاهش وزن نشده و معمولاً برای انواع پلی‌بوتادیان در دماهای بین ۲۸۰-۲۰۰°C اتفاق می‌افتد. برخی از واکنش‌های درون‌زنجیری مانند حلقوی شدن، باعث کاهش مقدار سیرنشدگی در پلی‌بوتادیان می‌شوند. اما، در نوع دیگر واکنش‌های درون‌زنجیری مانند ایزومرشدن، تغییری در مقدار سیرنشدگی گزارش نشده است. در واکنش‌های بین‌زنجیری نیز که شامل واکنش‌های عرضی و شبکه‌ای شدن است، به ازای هر

پیوند عرضی یک پیوند دوگانه در پلی‌بوتادیان کاهش می‌یابد. در واکنش‌های گرما-اکسایشی پلی‌بوتادیان، اکسایش و ایجاد رادیکال درون زنجیر، منجر به شبکه‌ای شدن می‌شود. در این حالت گروه‌هایی از ترکیبات پروکسید و اپوکسید روی زنجیر بوتادیان و کاهش مقدار سیرنشدگی مشاهده می‌شود.

در مراجع روش‌های متعددی برای تعیین مقدار سیرنشدگی پلیمرهای دی‌انی گزارش شده است. یکی از کاربردی‌ترین و رایج‌ترین روش‌های تعیین مقدار سیرنشدگی پلیمرهای دی‌انی، استفاده از روش یدسنجی است. اصولاً ترکیب عناصر گروه هالوژن‌ها، به ویژه ید و برم، با گروه‌های سیرنشده پلیمرهای دی‌انی به سرعت اتفاق می‌افتد. از این‌رو، روش‌های استاندارد برای اندازه‌گیری مقدار سیرنشدگی الاستومرهای شامل بوتادیان تدوین شده است [۱۶]. روش‌های استاندارد دیگری که می‌توان به وسیله آنها این پارامتر را اندازه‌گیری کمی کرد، روش طیف‌سنجی زیرقرمز است [۱۷]. در این روش به ویژه در کوپلیمرهای آکریلونیتریل - بوتادیان هیدروژن‌دار شده (HNBR) کاربرد ویژه‌ای دارد. با توجه به کاربردهای کمی روش‌های NMR، می‌توان از این روش نیز در اندازه‌گیری مقدار سیرنشدگی استفاده کرد.

در گزارش‌ها و پژوهش‌های پیشین، مطالعاتی در زمینه تخریب گرمایی [۱۸] و تخریب گرما-اکسایشی [۱۹] انواع پلی‌بوتادیان با وزن‌های مولکولی کم انجام شده است. ریزساختار برخی از آنها مانند ۴،۱- پلی‌بوتادیان [۲۰] و ۲،۱- پلی‌بوتادیان [۲۱] با روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته ارزیابی شد. در این پژوهش و در ادامه مطالعات پیشین، روش‌های تعیین مقدار سیرنشدگی در انواع پلی‌بوتادیان با درصدهای متفاوت سه ایزومر ۲،۱- وینیل، ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس با $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ بررسی و مقایسه شده است. در ادامه مقدار عامل سیرنشدگی در تخریب گرمایی و تخریب گرما-اکسایشی دو پلیمر ۲،۱- پلی‌بوتادیان و ۴،۱- پلی‌بوتادیان بررسی شده است.

تجربی

مواد

مشخصات انواع پلی‌بوتادیان استفاده شده همراه با درصد ایزومرهای مختلف ۴،۱- سیس، ۴،۱- ترانس و ۲،۱- وینیل که در مراجع وجود دارد [۱۸] در جدول ۱ آمده است. از انواع پلی‌بوتادیان بدون مواد نگه‌دارنده و بدون خالص‌سازی استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات انواع پلی بوتادیان استفاده شده در این پژوهش.

نمونه	شرکت سازنده	درصد ایزومر (الف)			وزن مولکولی (M_n) (ب)
		۴،۱-سیس	۴،۱-ترانس	۲،۱-وینیل	
A	Aldrich (466867)	۳	۱۲	۸۵	$3/71 \times 10^3$
B	Aldrich (200433)	۱۵	۴۰	۴۵	$3/07 \times 10^3$
C	Aldrich (200484)	۲۴	۵۱	۲۵	$2/65 \times 10^3$
D	Aldrich (383694)	۳۳	۵۵	۱۲	$11/62 \times 10^3$
E	Aldrich (434779)	۷۴	۲۵	۱	$2/71 \times 10^3$
F	Arak Petrochemical (BR-1210S)	۹۸	-	۲	$2/21 \times 10^5$
G	Kumho (710H)	۳۵	۵۵	۱۰	$2/69 \times 10^5$

(الف) معین شده با 1H NMR و (ب) معین شده با GPC [۱۸].

دستگاه

طیف‌های NMR به حالت مایع به کمک دستگاه با قدرت مغناطیسی ۴۰۰MHz، مدل AVANCE ساخت شرکت Bruker انجام شد. نمونه‌های 1H NMR و ^{13}C NMR از پلی بوتادیان به ترتیب با غلظت ۵ و ۲۰ mg در ۱ mL حلال کلروفرم دوتریم‌دار در لوله‌های ۵ mm و در دمای محیط تهیه شدند. مشخصات آزمون برای طیف‌های 1H NMR با زاویه فلیپ (flip angle) ۳۰ درجه، زمان تأخیر ۱۰ s، زمان اکتساب ۱/۵۹ s و تعداد ۴ پویش است. به همین ترتیب، مشخصات آزمون برای طیف‌های ^{13}C NMR با زاویه فلیپ ۹۰ درجه، زمان تأخیر ۵ s، زمان اکتساب ۱/۵۹ s، تعداد ۱۰۰۰۰ پویش بوده و از برنامه پالس دروازه‌ای معکوس (inverse gate) استفاده شده است.

روش‌ها

واکنش‌های گرمایی و گرما-اکسایشی

برای انجام واکنش‌های گرمایی ۲،۱- پلی بوتادیان (نمونه A) و ۴،۱- پلی بوتادیان (نمونه E)، مقدار حدود ۲ g از رزین مایع و گرانو بدون هیچ ماده افزودنی با سرنگ به آمپول شیشه‌ای تزریق و عملیات گاززدایی انجام شد. آمپول شیشه‌ای دارای ابعاد ۲۵ cm طول، ۱۵ mm قطر داخلی و ۱ mm ضخامت دیواره بود. معمولاً بر اثر تزریق پلی بوتادیان درون آمپول شیشه‌ای و به دلیل گرانبودن رزین مزبور مقداری حباب اکسیژن حبس می‌شود که با اعمال خلاء به راحتی جدا نمی‌شود. به این علت لازم است، محفظه آمپول با جریان گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شود. آمپول درون حمام آب گرم $70^\circ C$ قرار گرفت تا مقدار گرانبودن رزین پلی بوتادیان کاهش یابد. سپس برای آب‌بندی آمپول‌ها، از شعله مستقیم به هنگام انجماد رزین درون محفظه نیتروژن مایع استفاده شد. در انجام اکسیژن زدایی و

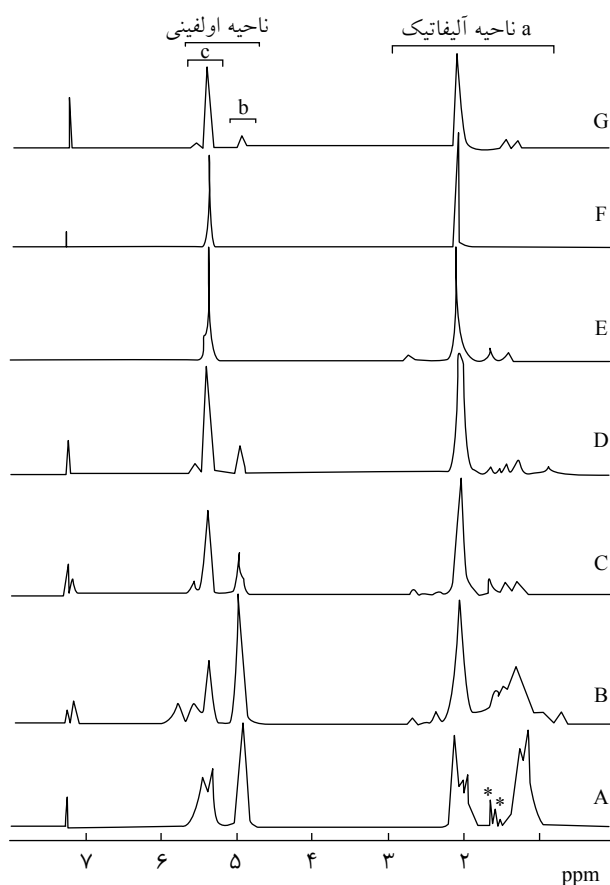
همین‌طور زمان واکنش دهی از پوششی برای جلوگیری از ورود نور به محیط استفاده و ظرف واکنش نیز در بخش تاریک قرار داده شده و واکنش گرمایی در دمای $250^\circ C$ در حمام روغن با دقت ± 0.1 و در زمان‌های مختلف انجام شد.

پس از انجام واکنش، آمپول شکسته شده و محتویات آن مستقیم و بدون هیچ خالص‌سازی بررسی شد. برای انجام واکنش‌های گرما-اکسایشی ۲،۱- پلی بوتادیان (نمونه A) و ۴،۱- پلی بوتادیان (نمونه E)، ضخامت $100 \mu m$ از رزین مایع و گرانو بدون هیچ ماده افزودنی درون ظروف شیشه‌ای تهیه شد [۱۹]. ظروف محتوی مواد درون گرم‌خانه در دمای $100^\circ C$ و در مجاورت هوا قرار گرفتند. با نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف تا پیش از شبکه‌ای شدن پلی بوتادیان و با حل کردن مستقیم نمونه‌ها در کلروفرم دوتریم‌دار طیف‌گیری انجام شد.

نتایج و بحث

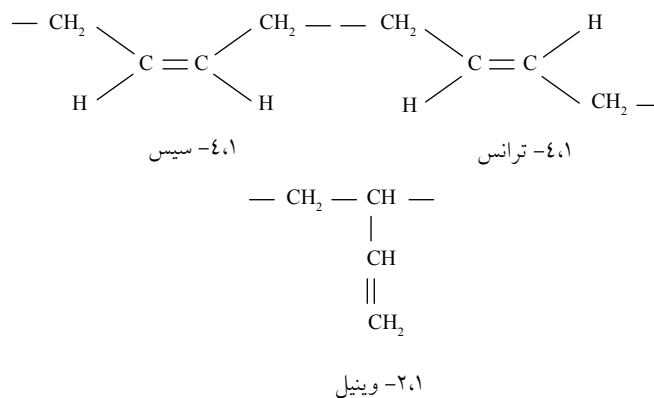
تعیین مقدار سیرنشدگی با روش‌های NMR

همان‌طور که اشاره شد، در ساختار پلی بوتادیان سه نوع ایزومر ۴،۱-سیس، ۴،۱-ترانس و ۲،۱-وینیل با درصد‌های متفاوت وجود دارد. در طرح ۱ ساختار شیمیایی هر سه ایزومر دیده می‌شود. مطابق طرح هر واحد ایزومری دارای یک پیوند دوگانه سیرن‌شده است که معادل یک دیگرند. نکته قابل توجه در ساختار سه ایزومر این است که تعداد کربن‌های اولفینی هر سه ایزومر برابر تعداد کربن‌های آلیفاتیک آنهاست. ولی، در تعداد پروتون‌های اولفینی و آلیفاتیک سه ایزومر اختلاف وجود دارد. بدین معنی که تعداد پروتون‌های آلیفاتیک



شکل ۱- طیف $^1\text{H NMR}$ انواع پلی‌بوتادیان (مطابق کدگذاری جدول ۱) در حلال کلروفرم دوتریم دار و دمای محیط.

سیرشده با اتم هیدروژن جای‌گزين عامل سیرنشدن شود. بنابراین، در هیدروژن‌دار کردن پلی‌بوتادیان این معادله قابل استفاده است. ولی، در هالوژن‌دار کردن پلی‌بوتادیان قابل استفاده نیست، زیرا هسته‌های هالوژن در طیف $^1\text{H NMR}$ قابل ردیابی نیست. نکته دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد، اندازه زنجیر پلی‌بوتادیان است که می‌تواند در دقت محاسبات نقش ایفا کند. در حقیقت هر چه وزن مولکولی زنجیرهای پلی‌بوتادیان بیشتر باشد، شدت علامت (signal) پروتون‌های گروه‌های انتهایی زنجیر در مقایسه با واحدهای سیرشده و سیرنشده آن کمتر است و دقت در محاسبات بیشتر خواهد شد. اگر وزن مولکولی رزین پلی‌بوتادیان کم باشد، باید پروتون‌های گروه‌های انتهایی زنجیر شناسایی شوند و از سطح زیرمنحنی پروتون‌های بخش آلیفاتیک (a) کم و سپس محاسبات انجام شود. به طور مثال، در نمونه‌های پلی‌بوتادیان A و E که در پژوهش‌های پیشین [۲۰،۲۱] شناسایی شدند، پروتون‌های متیل گروه انتهایی زنجیر آنها با روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته یک و دوبعدی شناسایی شده است. در شکل ۱ نیز پروتون‌های گروه



طرح ۱- ساختار شیمیایی سه ایزومر موجود در پلی‌بوتادیان.

ایزومرهای ۴،۱-سیس و ۴،۱-ترانس دو برابر پروتون‌های اولفینی آن و تعداد پروتون‌های آلیفاتیک ایزومر ۲،۱-وینیل برابر پروتون‌های اولفینی است. بنابراین، برای استفاده از طیف‌های NMR در تعیین مقدار سیرنشدگی باید پیک‌ها شناسایی شوند.

در مرحله نخست، برای شناسایی محدوده جابه‌جایی شیمیایی انواع پروتون‌ها و کربن‌های اولفینی و آلیفاتیک سه نوع ایزومر پلی‌بوتادیان باید ارزیابی شوند. در پژوهش‌های پیشین، محدوده جابه‌جایی شیمیایی انواع پروتون‌ها و کربن‌های اولفینی و آلیفاتیک سه نوع ایزومر در طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ برای انواع پلی‌بوتادیان بررسی دقیق شد [۲۰،۲۱]. در شکل‌های ۱ و ۲ طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ تمام هفت نوع پلی‌بوتادیان به همراه جابه‌جایی‌های شیمیایی اجزای آن دیده می‌شود.

نکته اصلی در استفاده از طیف‌های $^1\text{H NMR}$ برای محاسبه مقدار سیرنشدگی، تفکیک و شناسایی پیک‌های ایزومر ۲،۱-وینیل از سایر ایزومرهاست. چون همان‌طور که اشاره شد، تعداد پروتون‌های اولفینی و آلیفاتیک در ایزومرهای ۲،۱- و ۴،۱- کاملاً متفاوت است. بنابراین طبق شکل ۱، در تمام نمونه‌های پلی‌بوتادیان با تغییر درصدهای سه ایزومر، سه ناحیه کاملاً متفاوت و جدا از هم دیده می‌شوند. ناحیه (a) مربوط به تمام پروتون‌های آلیفاتیک سه ایزومر سیرشده و سیرنشده است. ناحیه (b) مربوط به پروتون‌های متیلن اولفینی ایزومر ۲،۱- وینیل و ناحیه (c) مربوط به پروتون‌های متیلن اولفینی هر سه ایزومر سیرنشده است. بنابراین می‌توان با محاسبات، پروتون‌های آلیفاتیک سیرشده و سیرنشده را در ناحیه (a) از هم تفکیک کرد و از این راه به کمک معادله (۱) درصد سیرنشدگی پلی‌بوتادیان را محاسبه کرد:

$$(1) \quad \text{درصد سیرنشدگی پلی‌بوتادیان} = \frac{(b + 3c)}{(2a + b + 3c)} \times 100$$

لازم به ذکر است، معادله (۱) زمانی کاربرد دارد که واحدهای

سیرنشده تداخلی با هم نداشته باشند. همانند طیف‌های پروتون، نکته دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد، اندازه زنجیر پلی بوتادیان است که می‌تواند در دقت محاسبات نقش ایفا کند. در این جا نیز هر چه وزن مولکولی زنجیرهای پلی بوتادیان بیشتر باشد، شدت علامت کربن‌های گروه‌های انتهایی زنجیر در برابر واحدهای سیرشده و سیرنشده آن کمتر است و دقت محاسبات بیشتر می‌شود. اگر وزن مولکولی رزین پلی بوتادیان کم باشد، باید کربن‌های گروه‌های انتهایی زنجیر شناسایی و از سطح زیرمنحنی کربن‌های بخش آلیفاتیک (d) کم شود و سپس محاسبات انجام شود. به طور مثال، در نمونه‌های پلی بوتادیان A و E که در پژوهش‌های پیشین [۲۰، ۲۱] شناسایی شدند، کربن‌های متیل گروه انتهایی زنجیر با روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته یک و دو بعدی شناسایی شده است.

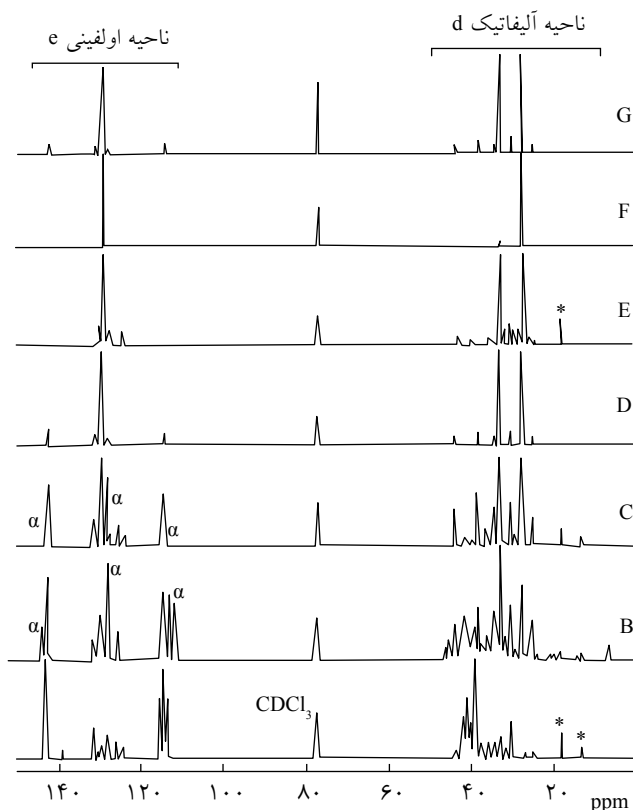
در شکل ۲ نیز کربن‌های گروه انتهایی زنجیر برای نمونه‌های A و E با علامت ستاره مشخص شدند. بنابراین برای دقت در محاسبات، سطوح زیرمنحنی مزبور از سطح زیرمنحنی ناحیه آلیفاتیک (d) باید کم شود. هر چه وزن مولکولی نمونه پلی بوتادیان کمتر باشد، شناسایی و تفکیک سطوح زیرمنحنی کربن‌های انتهایی زنجیر ضرورت بیشتری

متیل انتهایی زنجیر برای نمونه‌های A و E با علامت ستاره مشخص شده‌اند. بنابراین، برای دقت در محاسبات، سطوح زیرمنحنی مزبور از سطح زیرمنحنی ناحیه آلیفاتیک (a) باید کم شود. هر چه وزن مولکولی نمونه پلی بوتادیان کمتر باشد، شناسایی و تفکیک سطوح زیرمنحنی پروتون‌های انتهایی زنجیر ضرورت بیشتری می‌یابد و دقت محاسبات را بیشتر می‌کند. به همین منظور، برای نمونه‌های A و E جدا کردن سطوح زیرمنحنی باعث می‌شود حدود یک تا دو درصد دقت محاسبات افزایش یابد. در برخی از نمونه‌های پلی بوتادیان پروتون‌های گروه انتهایی زنجیر در نواحی جابه‌جایی شیمیایی کاملاً متفاوت پیک داشته و قابل تفکیک است.

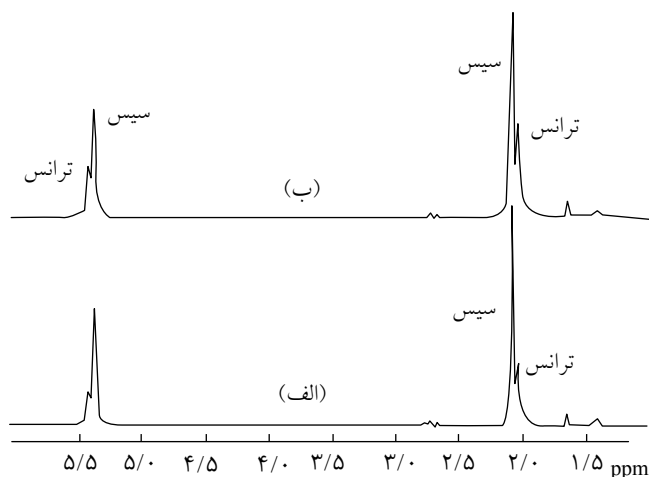
به طور مثال، در پلی بوتادیان نمونه C که در شکل ۱ دیده می‌شود، گروه‌های انتهایی زنجیر از نوع فنیل‌اند که با ستاره علامت گذاری شده و در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۷/۱-۷/۴ ppm پیک دارند و کاملاً از پروتون‌های آلیفاتیک واحدهای سیرشده و سیرنشده ایزومرهای بوتادیان تفکیک شده و خللی در محاسبات ایجاد نمی‌کند. برای نمونه‌های پلی بوتادیان با وزن‌های مولکولی زیاد مانند نمونه‌های F و G که در صنعت مصرف دارند، به واسطه کم بودن شدت علامت، شناسایی واحدهای انتهایی زنجیر بسیار دشوار است و اثری بر نتایج محاسبات ندارد. در انتخاب پارامترهای قابل تنظیم دستگاه NMR باید از زاویه فلیپ کم و زمان تأخیر بین دو پالس زیاد استفاده کرد. این دو پارامتر باعث می‌شود هسته‌های پروتون سریع‌تر آسایش یابند. در استفاده از طیف‌های ^{13}C NMR برای محاسبه مقدار سیرنشدگی، تفکیک و شناسایی نواحی اولفینی و آلیفاتیک به واسطه دامنه جابه‌جایی شیمیایی گسترده طیف‌های کربن، ساده‌تر به نظر می‌رسد. همان‌طور که اشاره شد، تعداد کربن‌های اولفینی و آلیفاتیک هر سه ایزومر بوتادیان کاملاً برابر است. بنابراین در شکل ۱ دیده می‌شود، در تمام نمونه‌های پلی بوتادیان با تغییر درصدهای سه ایزومر، دو ناحیه کاملاً متفاوت و جدا از هم دیده می‌شوند. ناحیه (c) مربوط به تمام کربن‌های آلیفاتیک سه ایزومر سیرشده و سیرنشده است. ناحیه (e) نیز مربوط به کربن‌های سه ایزومر سیرنشده است. بنابراین، می‌توان با محاسبات، کربن‌های آلیفاتیک سیرشده و سیرنشده را در ناحیه (c) از هم تفکیک کرد و از این راه به کمک معادله (۲) درصد سیرنشدگی پلی بوتادیان را محاسبه کرد.

$$(2) \quad \text{درصد سیرنشدگی پلی بوتادیان} = (2e/(e+d)) \times 100$$

معادله (۲) در مواقعی که واحدهای سیرشده با اتم هیدروژن یا اتم‌های دیگر جای‌گزین عامل سیرنشده باشند، کاربرد دارد. تنها باید دقت شود که محدوده جابه‌جایی شیمیایی کربن‌های سیرشده و



شکل ۲- طیف ^{13}C NMR انواع پلی بوتادیان (مطابق کدگذاری جدول ۱) در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و دمای محیط.



شکل ۳- طیف $^1\text{H NMR}$ از ۴،۱- پلی‌بوتادیان (نمونه E) در حلال کلروفرم دوتریم دار و دمای محیط: (الف) پیش و (ب) پس از ۳ h گرمادهی در دمای 250°C .

بررسی تغییر مقدار سیرنشدگی در تخریب گرمایی پلی‌بوتادیان

از مسائلی که می‌توان در صنایع پلیمری با آن روبه‌رو شد، تخریب و نوآرایی گرمایی پلی‌بوتادیان در انجام فرایندهای شیمیایی است. با توجه به وجود سه ایزومر مختلف در ساختار این پلیمر و دمای اعمال شده در فرایندهای شیمیایی، ساز و کارهای متعددی در نوآرایی گرمایی گزارش شده است. بدین معنی که وجود ایزومر ۲،۱- وینیل، بیشترین اثر را در تغییر ساختار ۲،۱- پلی‌بوتادیان دارد و موجب واکنش‌های عرضی بین دو زنجیر و پارگی درشت مولکول‌ها می‌شود [۱۸]. در دماهای کمتر از 200°C و در محیط خنثی و عاری از اکسیژن تغییری در ساختار ۲،۱- پلی‌بوتادیان به وجود نیامده و اصولاً تخریب گرمایی ندارد. اما در دماهای بیش از 200°C و در محیط خنثی، تغییراتی در ساختار ۲،۱- پلی‌بوتادیان اتفاق می‌افتد و تخریب گرمایی آن آغاز می‌شود. از طرفی، ساز و کار تخریب گرمایی برای ۴،۱- پلی‌بوتادیان شرایط کاملاً متفاوتی دارد. در این شرایط، ۴،۱- پلی‌بوتادیان که در آن مقدار ایزومر ۲،۱- وینیل حداقل است، واکنش ایزومر شدن سیس- ترانس، واکنش حاکم است [۲۰]. این واکنش نیز در دمای بیش از 200°C انجام می‌شود و جزء واکنش‌های غیرپیرولیتیکی محسوب شده و تغییر در مقدار ایزومرهای سیس و ترانس ۴،۱- پلی‌بوتادیان را سبب می‌شود.

در شکل ۳ طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه ۴،۱- پلی‌بوتادیان پیش و پس از ۳ h گرمادهی در 250°C آمده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، پس از گرمادهی شدت علامت‌های سیس در نواحی آلیفاتیک و اولفینی کاهش و در عوض شدت علامت‌های ترانس در نواحی آلیفاتیک و اولفینی افزایش یافته است. شکل ۴ نیز طیف

می‌یابد و دقت در محاسبات را بیشتر می‌کند. در پلی‌بوتادیان نمونه‌های B و C که در شکل ۲ نیز دیده می‌شود، گروه‌های انتهایی زنجیر فنیل که با α علامت‌گذاری شده‌اند، در محدوده جابه‌جایی شیمیایی کربن‌های اولفینی پیک داشته و باید سطح زیرمنحنی آن از سطح زیرمنحنی ناحیه اولفینی کم شود. به طور کلی، به دلیل داشتن پیک و هم‌پوشانی کربن‌های ارتو، متا و پارا از گروه انتهایی فنیل در محدوده کربن‌های اولفینی که هر سه ایزومر پلی‌بوتادیان دارند، استفاده از طیف‌سنجی کربن پیشنهاد نمی‌شود. برای نمونه‌های پلی‌بوتادیان با وزن‌های مولکولی زیاد مانند نمونه‌های F و G نیز به واسطه کم بودن شدت علامت، شناسایی واحدهای انتهایی زنجیر بسیار دشوار است و اثری بر نتایج محاسبات ندارد.

در طیف‌گیری نمونه‌های پلی‌بوتادیان با روش $^{13}\text{C NMR}$ نکاتی را باید مد نظر قرار داد. با توجه به این که در ساختار پلی‌بوتادیان کربن‌های نوع دوم و سوم وجود دارد، برای حذف اثر NOE باید از برنامه پالس واجت شدن دروازه‌ای معکوس استفاده کرد تا شدت علامت‌ها معادل یک‌دیگر شوند. عامل دیگری که در طیف‌گیری باید مد نظر قرار داد، کم بودن زاویه فلیپ است که باعث آسایش سریع‌تر هسته‌های کربن می‌شود. در نهایت، رعایت کردن پارامتر طول علامت‌ها به نوبه است، به طوری که کم‌شدت‌ترین علامت‌ها نسبت به طول نوبه در مرتبه‌ای بالا و تکرارپذیر قرار گیرد. این امر زمانی محقق می‌شود که تعداد پویس زیاد و غلظت نمونه قابل قبول باشد.

با توجه به معادله‌های ارائه شده، جدول ۲ مقایسه نتایج محاسباتی تعیین مقدار سیرنشدگی نمونه‌های پلی‌بوتادیان را نشان می‌دهد که با دو روش $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ به دست آمده است. همان‌طور که از داده‌های این جدول مشخص است، نتایج به دست آمده از دو روش تقریباً یک‌دیگر را تأیید می‌کنند.

جدول ۲- نتایج تعیین مقدار سیرنشدگی با $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$.

نمونه	سیرنشدگی (%)	
	$^{13}\text{C NMR}$	$^1\text{H NMR}$
A	۹۸/۳	۹۸/۶
B	-	۸۱/۳
C	-	۹۹/۸
D	۹۹/۱	۹۸/۵
E	۹۸/۲	۹۹/۴
F	۹۸/۱	۹۸/۰
G	۹۸/۰	۹۹/۰

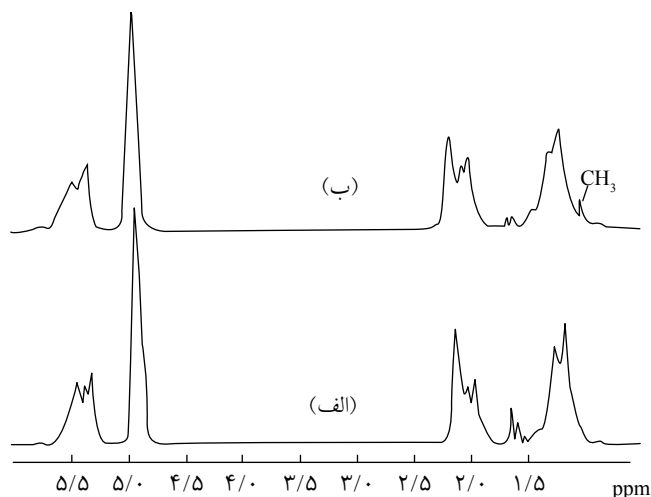
کاهش می یابد، ولی در ۴،۱-پلی بوتادیان تغییری در این پارامتر با گذشت زمان دیده نمی شود. در حقیقت انرژی گرمایی در ۲،۱-پلی بوتادیان باعث شبکه‌ای شدن و در ۴،۱-پلی بوتادیان باعث تبدیل ایزومرهای ۴،۱- به یک دیگر می شود. در ضمن، نمونه ۲،۱-پلی بوتادیان پس از گذشت ۱۰۰ min شبکه‌ای می شود و قابلیت طیف‌گیری حالت مایع را ندارد. بنابراین، عملاً نمی توان مقدار سیرنشدگی آن را اندازه‌گیری کرد.

بررسی تغییر مقدار سیرنشدگی در تخریب گرما-اکسایشی پلی بوتادیان

مداول‌ترین تخریب برای هر پلیمری مانند پلی بوتادیان، تخریب گرما-اکسایشی است. چون در مراحل انبارداری و نگهداری این پلیمر، شرایط طوری است که مواد در مجاورت اکسیژن هوا و دمای محیط قرار می گیرد. بنابراین، به واسطه این شرایط امکان تخریب و تغییر در سیرنشدگی پلی بوتادیان وجود دارد. اصولاً در مراجع اشاره شده است که در ۴،۱-پلی بوتادیان تخریب گرما-اکسایشی شامل افزایش وزن و تولید گروه‌های پروکسید و اپوکسید است. در حالی که در ۲،۱-پلی بوتادیان به واسطه وجود ایزومر ۲،۱- وینیل تغییری در وزن نمونه حاصل نمی شود [۱۹].

برای تسریع مقدار تخریب به منظور مطالعات ریزساختار پلیمرها، اصولاً از دماهای بیشتر از دمای محیط استفاده می شود تا سرعت تبدیل واکنش‌ها افزایش یابد. بنابراین، در این جا از دمای ۱۰۰°C استفاده شده و برای بیشتر و راحت‌تر نفوذ کردن اکسیژن به داخل رزین مایع پلی بوتادیان لایه‌های نازک و در حدود ۱۰۰ μm به کار گرفته شده است. با توجه به معادله (۱) و دسته‌بندی ارائه شده در شکل ۱ که مربوط به طیف ¹H NMR است، می توان مقدار سیرنشدگی هر دو نوع پلی بوتادیان را با زمان ترسیم کرد.

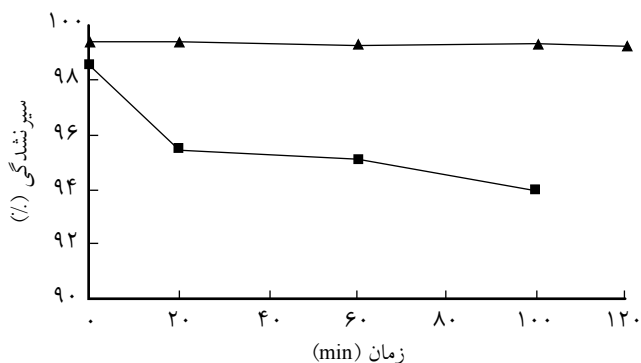
شکل ۶ تغییر مقدار سیرنشدگی با زمان را برای هر دو نوع پلی بوتادیان نشان می دهد. در تخریب گرما-اکسایشی ۴،۱-پلی بوتادیان، مقدار سیرنشدگی کاهش داشته ولی در ۲،۱-پلی بوتادیان تغییری در این پارامتر با گذشت زمان دیده نمی شود. درحقیقت انرژی گرمایی در ۴،۱-پلی بوتادیان باعث واکنش‌های تولید گروه‌های پروکسید، اپوکسید و ایجاد اتصالات عرضی در زنجیرهای پلیمر می شود، اما با شبکه‌ای شدن در ۲،۱-پلی بوتادیان تغییر و واکنش قابل اهمیتی رخ نمی دهد [۸-۱۰]. در ضمن، نمونه ۴،۱-پلی بوتادیان پس از گذشت ۳۰ min شبکه‌ای می شود و قابلیت طیف‌گیری حالت مایع را ندارد و عملاً نمی توان مقدار سیرنشدگی را برای این نمونه اندازه‌گیری کرد.



شکل ۴- طیف ¹H NMR از ۲،۱-پلی بوتادیان (نمونه A) در حالت کلروفورم دوتریم‌دار و دمای محیط: (الف) پیش و (ب) پس از ۱ h گرمادهی در ۲۵۰°C.

¹H NMR نمونه ۲،۱-پلی بوتادیان را پیش از ۱۰۰ min گرمادهی در ۲۵۰°C و پس از آن نشان می دهد. همان طور که از این شکل می توان مشاهده کرد، پس از گرمادهی پیک جدیدی در محدوده ۱/۰ ppm قابل مشاهده است که ماهیت آن از نوع متیل است [۵]. تشکیل هر گروه جدید متیل به واسطه ایجاد یک واکنش عرضی و حذف یک پیوند دوگانه از ایزومر ۲،۱- وینیل است.

با توجه به معادله (۱) و محدوده‌های مشخص شده در شکل ۱ می توان مقدار سیرنشدگی با زمان را در تخریب گرمایی ۲،۱-پلی بوتادیان و ۴،۱-پلی بوتادیان محاسبه کرد. شکل ۵ تغییر مقدار سیرنشدگی با زمان را برای هر دو نوع پلی بوتادیان نشان می دهد. در این شکل می توان مشاهده کرد، در تخریب گرمایی ۲،۱-پلی بوتادیان، مقدار سیرنشدگی

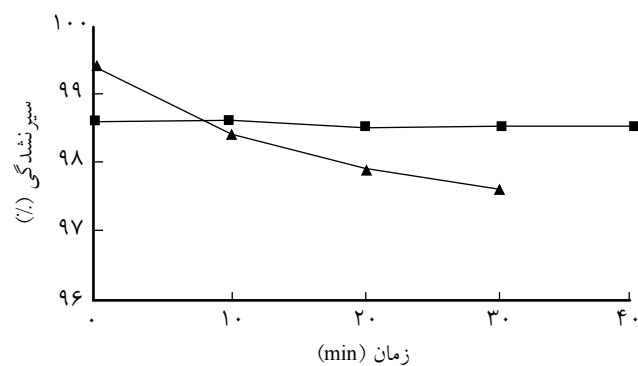


شکل ۵- تغییرات مقدار سیرنشدگی با زمان در دمای ۲۵۰°C و محیط خنثی برای نمونه‌های مختلف: ۲،۱-پلی بوتادیان (نمونه B) و ۴،۱-پلی بوتادیان (نمونه E).

سیرنشدگی انواع پلی‌بوتادیان معین شود. در روش ^1H NMR به علت معادل نبودن پروتون‌های اولفینی و آلیفاتیک در ایزومرهای پلی‌بوتادیان، باید مقدار ایزومر ۲،۱- وینیل به طور جداگانه از سایر ایزومرها محاسبه شود. اما، در روش ^{13}C NMR کربن‌های اولفینی و آلیفاتیک هر سه ایزومر پلی‌بوتادیان برابر یکدیگر هستند. در روش ^{13}C NMR برای انجام محاسبات کمی، باید پارامترهای قابل تنظیم دستگاه مانند انتخاب برنامه پالس، تعداد پویش برای رسیدن به نسبت طول علامت به نوفه مناسب و زاویه فلیپ کم برای رسیدن به آسایش سریع هسته‌ها، به درستی انتخاب شود. در تخریب گرمایی پلی‌بوتادیان در دمای 250°C ، کاهش مقدار سیرنشدگی نمونه‌هایی که شامل ایزومر ۲،۱- وینیل هستند، اتفاق می‌افتد. بنابراین، در ۲،۱- پلی‌بوتادیان با افزایش زمان گرمادهی کاهش مقدار سیرنشدگی دیده می‌شود، اما تغییری در ۴،۱- پلی‌بوتادیان دیده نمی‌شود. برخلاف تخریب گرمایی، در تخریب گرما-اکسایشی پلی‌بوتادیان با افزایش زمان، کاهش مقدار سیرنشدگی در ۴،۱- پلی‌بوتادیان مشاهده می‌شود، ولی تغییری در ۲،۱- پلی‌بوتادیان دیده نمی‌شود.

مراجع

- Koltsov A.I., *The Latest NMR Research in Organic and Polymer Chemistry in Russia*, Norell, 1996.
- Khoee S. and Sorkhi M., Microstructure Analysis of Brominated Styrene-Butadiene Rubber, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 87-94, 2007.
- Chen F. and Qian J., Studies on the Thermal Degradation of Polybutadiene, *Fuel Process 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.
- 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.
- Schneider B., Daskocilova D., Stokr J., and Svoboda M., Study of Thermal Degradation of Polybutadiene in Inert Atmosphere: 1. Evidence of Temperature and Time of Heating in i.r. and n.m.r. Spectra, *Polymer*, **34**, 432-436, 1993.
- Daskocilova 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 n.m.r. Spectroscopy, *Polymer*, **34**, 437-439, 1993.
- 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.
- Guyader M., Audouin L., Colin X., Verdu J., and Chevalier S., Epoxides in the Thermal Oxidation of Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2813-2815, 2006.
- 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.



شکل ۶- تغییرات مقدار سیرنشدگی با زمان در دمای 100°C و محیط اتمسفر برای نمونه‌های مختلف: پلی‌بوتادیان (نمونه A) و (B) (▲) - ۴،۱- پلی‌بوتادیان (نمونه E).

نتیجه‌گیری

استفاده از روش‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR این امکان را به وجود می‌آورد که با گمارش پروتون‌ها و کربن‌های مؤثر برای شناسایی هر سه ایزومر ۴،۱- سیس، ۴،۱- ترانس و ۲،۱- وینیل، مقدار

13. 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.
14. Chakraborty J., Sarkar J., Kumar R., and Madras G., Ultrasonic Degradation of Polybutadiene and Isotactic Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 555-558, 2004.
15. Golub M.A., *Developments in Polymer Degradation, 4: Thermal Rearrangements of Unsaturated Hydrocarbon Polymers*, Grassie N. (Ed.), Applied Science, London, 1982.
16. Standard Test Method for Rubber-Determination of Residual Unsaturation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR) by Iodine Value, Annual Book of ASTM Standard, 09, 01, D 5902-05, 2010.
17. Standard Test Method for Rubber-Determination of Residual Unsaturation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR) by Infrared Spectrophotometry, Annual Book of ASTM Standard, 09, 01, D 5670-95, 2009.
18. Ziaee F., Salehi-Mobarake H., and Nekoomanesh M., Thermal Rearrangement Study of Low Molecular Weight Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1336-1343, 2009.
19. Ziaee F., Sample Thickness and Structural Changes in Thermo-Oxidative Degradation of Polybutadiene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 93-99, 2011.
20. Ziaee F., Characterization and Thermal Rearrangement Investigation of 1,4-Polybutadiene by Nuclear Magnetic Resonance, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 389-398, 2010.
21. Ziaee F., Microstructural Investigation and Molecular Weight Determination of 1, 2-Polybutadiene by Nuclear Magnetic Resonance, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 359-370, 2011.