

Microstructural Investigation and Molecular Weight Determination of 1, 2-Polybutadiene by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

F. Ziaee*

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

Received 24 April 2010, accepted 9 January 2011

ABSTRACT

In this research, the microstructural of low molecular weight 1,2-polybutadiene (1,2-PBD) was conducted by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) to determine the isomeric contents of 1,4-cis, 1,4-trans and 1,2-vinyl in 1,2-PBD polymer structures. Number average molecular weight for low molecular weight 1,2-PBD was measured by NMR techniques and the results were compared with gel permeation chromatography. Due to the presence of methyl end group and its comparison with repeating units in 1,2-PBD microstructure, the number average molecular weight was calculated by NMR techniques. For calculation of surface areas, carbon and protons of methyl groups were characterized using distortion enhancement by polarization transfer (DEPT) methods. For proton assignment of methyl end groups in ^1H NMR spectral analysis the heteronuclear multiple quantum coherence (HMQC) method was employed. Finally, stereoregularity and tacticity of 1,2-PBD were investigated through pentad and heptad sequences splitting of olefinic methylene and methine carbons pendant groups with various NMR acquisition temperatures from 20 to 50°C. ^{13}C NMR spectra showed that with increasing of NMR acquisition temperature, the number of split peaks of two olefinic carbons increased.

Key Words:

polybutadiene,
NMR,
microstructure, tacticity,
molecular weight

(*)To whom correspondence should be addressed.

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

بررسی ریزساختار و تعیین وزن مولکولی ۲،۱- پلی بوتادی ان به وسیله رزونانس مغناطیسی هسته

فرشید ضیایی*

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

دریافت: ۸۹/۲/۴، پذیرش: ۸۹/۱۰/۱۹

چکیده

در این پژوهش، بررسی ریزساختار ۲،۱- پلی بوتادی ان (PBD-۱,۲) با وزن‌های مولکولی کم مطالعه شده است. پارامترهای بررسی شده در ریزساختار ۲،۱- پلی بوتادی ان تعیین مقدار ایزومرهای ۴،۱- سیس، ۴،۱- ترانس و ۲،۱- وینیل است که به وسیله دو روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) پروتون ^1H NMR و کربن ^{13}C NMR و به حالت مایع انجام شده است. مشخصه دیگر، در ۲،۱- پلی بوتادی ان با وزن‌های مولکولی کم به دست آوردن متوسط وزن مولکولی عددی به کمک روش‌های NMR است که با روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی مقایسه شده است. وجود گروه متیل در انتهای زنجیر، این امکان را فراهم می‌آورد تا با اندازه‌گیری آن و مقایسه با واحدهای تکرار شونده، مقدار متوسط وزن مولکولی عددی به وسیله روش‌های NMR محاسبه شود. برای محاسبه سطوح زیرمنحنی نیاز به شناسایی کربن و پروتون‌های گروه متیل انتهای زنجیر است که کربن آن به وسیله روش‌های تقویت بدون واپیچیدگی با انتقال قطبش (DEPT) و برای شناسایی پروتون‌های گروه متیل از روش وابستگی مضاعف هسته‌های ناهمگن (HMQC) استفاده شده است که ارتباط مستقیم کربن و پروتون‌ها را نشان می‌دهد. در نهایت، آرایش و نظم فضایی ۲،۱- پلی بوتادی ان از راه شکافت توالی‌های پنج‌تایی و هفت‌تایی کربن‌های اولفینی متیلن و متین از گروه آویزان در دماهای متفاوت ۲۰ و ۵۰°C بررسی شده است. طیف‌های ^{13}C NMR نشان می‌دهند، با افزایش دمای طیف‌گیری تعداد شکافت هر دو کربن اولفینی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌بوتادی ان،
رزونانس مغناطیسی هسته،
ریزساختار، نظم فضایی،
وزن مولکولی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

مولکولی کم به کمک روش های NMR و اندازه گیری نظم فضایی به شکل توالی های هفت تایی (heptad sequence) با تغییر دمای آزمون از نوآوری های این پژوهش به شمار می رود. افزایش دمای آزمون باعث می شود، برخی توالی های پنج تایی به علت افزایش زمان آسایش هسته، شکافته شده و به توالی های هفت تایی تبدیل شوند که در کریبن های متیلن و متین اولفینی ۲،۱- پلی بوتادی ان مطالعه شده است.

تجربی

مواد

۲،۱- پلی بوتادی ان محصول شرکت Aldrich (۴۶۶۸۶۷) با شکل ظاهری بی رنگ و شفاف، مایع بسیار گرانبه با گرانبه ۳۰ تا ۱۰۰ P (poise) در 45°C ، چگالی 0.86 g/cm^3 ، دمای انتقال شیشه ای 30°C - و بدون مواد نگه دارنده است. برای انجام آزمایش ها و شناسایی از ۲،۱- پلی بوتادی ان بدون خالص سازی استفاده شد.

دستگاه ها و روش ها

طیف های NMR به حالت مایع به کمک دستگاه طیف سنج با قدرت مغناطیسی ۴۰۰ MHz، مدل AVANCE ساخت شرکت Bruker برداشت شد. تهیه طیف های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ از پلی بوتادی ان به ترتیب در غلظت های ۲۰ و ۵۰ mg نمونه ها در یک میلی لیتر حلال کلروفرم دوتریم دار در لوله های ۵ mm و دماهای ۲۰ و 50°C انجام شد. مشخصات آزمون ها برای طیف های $^1\text{H NMR}$ با زاویه فلیپ (flip angle) 30° درجه، زمان تأخیر ۱۰ s، زمان اکتساب ۷۵۹ s و تعداد ۴ پویش انجام شده است. به همین ترتیب، مشخصات آزمون ها برای طیف های $^{13}\text{C NMR}$ و انواع روش های تقویت بدون واپیچیدگی با انتقال قطبش (DEPT) با زاویه های فلیپ ۹۰ و 30° درجه، زمان تأخیر ۱۰-۲ 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. برای انجام طیف گیری دوبعدی از روش وابستگی مضاعف هسته های ناهمگن (heteronuclear multiple quantum coherence) با برنامه پالس استاندارد hmqcgpqf استفاده شده است. طیف ها با ۲۵۶ داده در بعد F_1 و ۱۰۲۴ داده در بعد F_2 با ۳۰۰ پویش و زمان تأخیر ۷۵ s شده است.

اندازه گیری وزن مولکولی متوسط عددی به کمک دستگاه رنگ نگار ژل تراوا (GPC) ساخت شرکت Agilent مدل ۱۱۰۰ دارای نوع ستون

در پلیمر شدن پلی بوتادی ان، امکان تشکیل انواع پیکربندی های مونومر بوتادی ان وجود دارد. اصولاً مونومر بوتادی ان در زمان پلیمر شدن می تواند به سه شکل ۴،۱- ترانس، ۴،۱- سیس و ۲،۱- وینیل آرایش یابد که ایزومر ۲،۱- وینیل نیز می تواند به دو شکل تک نظم و هم نظم درون زنجیر پلیمر قرار گیرد. به علت وجود این سه ایزومر درون زنجیر پلی بوتادی ان، آرایش توالی ها درون زنجیر بسیار پیچیده است و همین موضوع زمینه ساز پژوهش های گسترده ای توسط دانشمندان شده است.

برای مطالعه و تعیین ریزساختار پلی بوتادی ان که شامل هر سه ایزومر است، می توان از روش های طیف سنجی زیرقرمز [۱،۲] و رامان [۳،۴] استفاده کرد. البته از این دو روش بیشتر در موارد کیفی استفاده می شود و در شرایطی که یکی از سه ایزومر غالب باشد، بیشترین کاربرد را دارد. این در حالی است که برای تعیین مقدار کمی ایزومرها، روش $^1\text{H NMR}$ یکی از کارآمدترین روش هاست [۵-۷]. ولی، به علت دامنه جابه جایی شیمیایی محدود بیشتر پژوهشگران از $^{13}\text{C NMR}$ برای مطالعه ریزساختار پلی بوتادی ان استفاده کرده اند [۸-۱۶].

برخی پژوهشگران، در پژوهش های محدودی نیز از روش های رزونانس مغناطیسی هسته دوبعدی (2DNMR) سود جسته اند [۱۶،۱۷]. پژوهشگران به کمک روش $^{13}\text{C NMR}$ مطالعات گسترده ای روی انواع کریبن های آلیفاتیکی و اولفینی پلی بوتادی ان انجام داده اند. یکی از پژوهش های ویژه ای که می توان روی ۲،۱- پلی بوتادی ان انجام داد، مطالعه نظم فضایی و آرایش مونومر ۲،۱- وینیل درون زنجیر پلیمر است که بسته به قدرت مغناطیسی دستگاه NMR تعداد شکافت های متفاوت در انواع کریبن های پلیمر مشاهده می شود [۱۷-۱۹]. Mochel [۱۸] و Kumar و همکاران [۱۹] در مطالعه ۲،۱- پلی بوتادی ان با دستگاه ۱۰۰ و ۲۷۰ MHz به ترتیب سه و شش شاخه برای پیک کریبن اولفینی متیلن مشاهده کردند که به توالی های سه تایی و پنج تایی مربوط می شود. در بررسی پیشین [۱۷] که به وسیله دستگاه ۴۰۰ MHz انجام شد، برای کریبن متیلن ۱۱ پیک مشاهده شد که در واقع تلفیقی از توالی های پنج تایی و هفت تایی بود. تمام پژوهش ها در دمای آزمایشگاه انجام شده است و این انتظار وجود دارد که با تغییر دمای آزمون دستگاه NMR تعداد شکافت ها تغییر کند.

در این پژوهش، مطالعه ریزساختار ۲،۱- پلی بوتادی ان با وزن های مولکولی کم بررسی شد که شامل تعیین درصد ایزومرها، اندازه گیری متوسط وزن مولکولی عددی و تعیین نظم فضایی است. اندازه گیری متوسط وزن مولکولی عددی برای ۲،۱- پلی بوتادی ان با وزن های

متیلن اولفینی ایزومر ۲،۱- وینیل با حرف e در شکل دیده می شوند. پیک های پروتون های اولفینی ایزومرهای ۴،۱- سیس، ۴،۱- ترانس و پیک پروتون متین اولفینی ایزومر ۲،۱- وینیل با یک دیگر هم پوشانی دارند که در این جا با حرف f علامت گذاری شده است. اصولاً هم پوشانی جزئی پروتون های آلیفاتیکی ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس با پروتون های متین آلیفاتیکی ایزومر ۲،۱- وینیل می تواند باعث خطا در محاسبات سطوح زیرمنحنی شده و انحراف در تعیین درصد ایزومرها شود. اما، به اعتقاد برخی پژوهشگران اطلاعات درباره تعیین مقدار کمی ایزومرها به وسیله $^1\text{H NMR}$ دقیق تر است [۵]. حتی با دستگاه های با میدان مغناطیسی قوی تر مانند ۴۰۰ MHz نیز هم پوشانی ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس وجود دارد. ولی، این هم پوشانی در مقایسه با دستگاه های ضعیف تر، کمتر خواهد بود. اصولاً پلی بوتادی ان با مشخصات موجود سبب کاهش سطوح زیرمنحنی ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس شده و گمارش آنها با دشواری انجام می شود.

برای اندازه گیری کمی مقدار ایزومر ۲،۱- وینیل می توان محاسبات را در ناحیه اولفینی و هم در ناحیه آلیفاتیکی به طور مجزا انجام داد. یعنی از پیک های آلیفاتیکی c و اولفینی e پروتون متیلن ایزومر ۲،۱- وینیل که به ترتیب در نواحی ۷۴-۷۰ ppm و ۵/۰-۴/۸ ppm و به طور مجزا دارای پیک اند، می توان استفاده کرد. بنابراین، با اندازه گیری سطوح زیرمنحنی این امکان وجود دارد که در مرحله نخست درصد کمی ایزومر ۲،۱- وینیل را با استفاده از معادله (۱) محاسبه کرد. با استفاده از معادله های (۲) و (۳) و با در نظر گرفتن شکل ۱ می توان محاسبات کمی را برای اندازه گیری درصد ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس نیز از راه $^1\text{H NMR}$ و تنها از ناحیه آلیفاتیکی انجام داد:

$$\text{درصد ایزومر ۲،۱- وینیل} = \frac{e}{\frac{e}{2} + f} \times 100 \quad \text{یا} \quad \frac{c}{\frac{(a+b)}{2} + c} \times 100 \quad (۱)$$

$$\text{درصد ایزومر ۴،۱- سیس} = \frac{a}{a + b + (2 \times c)} \times 100 \quad (۲)$$

$$\text{درصد ایزومر ۴،۱- ترانس} = \frac{b}{a + b + (2 \times c)} \times 100 \quad (۳)$$

به کمک روش $^{13}\text{C NMR}$ نیز می توان بررسی های متفاوت کیفی و کمی روی ۲،۱- پلی بوتادی ان انجام داد. از مواردی که می توان مقادیر ایزومرهای پلی بوتادی ان را محاسبه کرد، روش $^{13}\text{CNMR}$ است. شکل

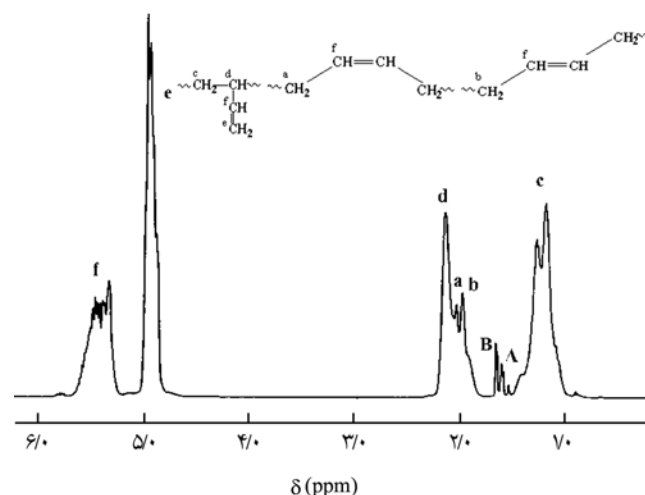
PLgel (۱۰ μm) مجموعه های (۱۰۳ Å، ۱۰۴ Å، ۱۰۵ Å) و (۵۰۰ Å، ۱۰۳ Å، ۱۰۴ Å)، آشکارساز ضریب شکست تفاضلی، حلال تتراهیدروفوران، سرعت جریان ۱ mL/min و در دمای ۳۰°C انجام شد. برای کالیبره کردن دستگاه نیز از پلی استیرین های استاندارد استفاده شده است.

نتایج و بحث

بررسی ریزساختار ۲،۱- پلی بوتادی ان با وزن مولکولی کم شامل سه بحث تعیین کمی ایزومرها، اندازه گیری وزن مولکولی متوسط عددی و بررسی آرایش فضایی ایزومر ۲،۱- وینیل درون زنجیر پلیمر به کمک روش های رزونانس مغناطیسی هسته است.

تعیین کمی ایزومرها

به علت کوتاه بودن محدوده جابه جایی شیمیایی $^1\text{H NMR}$ ، وضوح طیف ها و شناسایی ریزساختار پلی بوتادی ان به خوبی $^{13}\text{C NMR}$ نخواهد بود. ولی، با $^1\text{H NMR}$ می توان از لحاظ کمی مقدار ایزومرهای پلی بوتادی ان را اندازه گیری کرد. شکل ۱ طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه ۲،۱- پلی بوتادی ان است که در حلال کلروفرم دوتریم دار و در شرایط محیطی به همراه گمارش پروتون های موجود به دست آمده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، پیک های پروتون های آلیفاتیکی ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس به ترتیب با حروف a و b و پیک های پروتون های متیلن و متین آلیفاتیکی ایزومر ۲،۱- وینیل به ترتیب با حروف c و d مشخص شده است. همین طور پیک پروتون های



شکل ۱- طیف $^1\text{H NMR}$ از ۲،۱- پلی بوتادی ان در حلال کلروفرم دوتریم دار و در دمای ۲۰°C.

قرار گرفته باشند، به ترتیب در مکان های شیمیایی ۲۴/۹ و ۲۷/۴ ppm ظاهر می شوند که در شکل ۲ با حروف j₁ و j₂ مشخص شده اند. از طرفی، کربن متیلن آلیفاتیک از ایزومر ۴،۱- ترانس که در همسایگی آن ایزومرهای ۴،۱- و ۲،۱- قرار گرفته باشند، به ترتیب در مکان های شیمیایی ۳۲/۷ و ۳۰/۱ ppm ظاهر می شوند که در شکل ۲ با حروف k₁ و k₂ مشخص شده اند. پیک های کربن متیلن و متیلن آلیفاتیک ایزومر ۲،۱- و وینیل نیز در نواحی ۳۸/۳-۳۹/۲ و ۳۹/۶-۳۹/۶ ppm و با حروف l و m دیده می شوند.

بنابراین، با اندازه گیری سطوح زیرمنحنی نیز این امکان وجود دارد که مقدار کمی ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس پلی بوتادی ان به دست آید. به کمک معادله های (۵) و (۶) و شکل ۲ می توان محاسبات لازم را انجام داد:

$$x(\text{درصد ایزومر ۲،۱- وینیل} - ۱۰۰) = \text{درصد ایزومر ۴،۱- سیس} \times \frac{j_1 + j_2}{j_1 + j_2 + k_1 + k_2} \quad (5)$$

$$x(\text{درصد ایزومر ۲،۱- وینیل} - ۱۰۰) = \text{درصد ایزومر ۴،۱- ترانس} \times \frac{k_1 + k_2}{j_1 + j_2 + k_1 + k_2} \quad (6)$$

تمام نتایج به دست آمده کمی از طیف های ¹³C 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 هستند.

تعیین وزن مولکولی ۲،۱-پلی بوتادی ان

به علت کم بودن وزن های مولکولی رزین ۲،۱- پلی بوتادی ان استفاده شده، این امکان وجود دارد که گروه های انتهایی زنجیر شناسایی و با اندازه گیری سطوح زیرمنحنی این گروه ها و مقایسه با واحدهای تکرار شونده در زنجیر پلیمر، مقدار وزن مولکولی متوسط عددی را محاسبه و اندازه گیری کمی کرد [۲۰]. در مرحله نخست، باید گروه های انتهایی در ۲،۱- پلی بوتادی ان شناسایی شوند. سپس با اندازه گیری سطوح زیرمنحنی، تعیین واحدهای تکرار شونده و انجام محاسبات مقدار

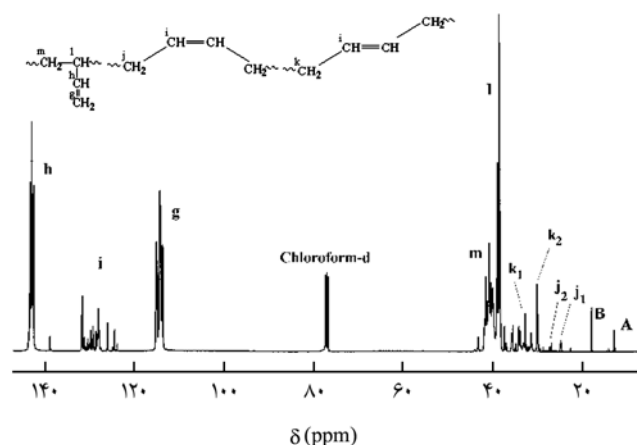
جدول ۱- مشخصات ریزساختار ۲،۱-پلی بوتادی ان.

روش	۲،۱- وینیل	۴،۱- سیس	۴،۱- ترانس
¹ H NMR	۸۵/۲	۴/۵	۱۰/۳
¹³ C NMR	۸۴/۳	۳/۶	۱۲/۱

۲ طیف ۲،۱- پلی بوتادی ان را در حلال کلروفرم دوتریم دار و در شرایط محیطی نشان می دهد. همان طور در شکل ۲ دیده می شود، پیک کربن های متیلن و متیلن اولفینی ایزومر ۲،۱- وینیل به ترتیب با حروف g و h و در نواحی ۱۱۵/۶-۱۱۴/۰ ppm و ۱۴۴/۲-۱۴۲/۸ ppm مشخص هستند. پیک های کربن متیلن اولفینی ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس نیز با شدت کمتر و به طور مشترک در ناحیه ۱۳۲/۲-۱۲۳/۹ ppm و با حرف i دیده می شود. از اندازه گیری سطوح زیرمنحنی کربن های اولفینی نیز این امکان وجود دارد، مقدار کمی ایزومر ۲،۱- وینیل پلی بوتادی ان را محاسبه کرد که در معادله (۴) دیده می شود:

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

از طرفی برای اندازه گیری کمی ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس به وسیله ¹³C NMR باید مکان های شیمیایی آنها را شناسایی و سطوح زیرمنحنی را اندازه گیری کرد. در ۴،۱- پلی بوتادی ان که درصد ایزومر ۲،۱- وینیل بسیار کم است، کربن متیلن آلیفاتیک ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس به ترتیب در ۲۷/۴ و ۳۲/۷ ppm دیده می شوند [۲۰]. اما، زمانی که درصد ایزومر ۲،۱- وینیل افزایش یابد، این امکان به وجود می آید که در مجاورت کربن متیلن توالی ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس، ایزومرهای متفاوتی به ویژه ایزومر ۲،۱- وینیل قرار گیرد. در پژوهشی مشابه Sato و همکاران [۱۴]، [۱۰] Bywater و [۱۳] Conti و همکاران [۱۳] روی توالی های کربن متیلن از ایزومرهای ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس و تغییر جابه جایی مکان شیمیایی آنها به واسطه همسایگی ایزومرهای مختلف انجام داده اند. نتایج پژوهش های آنها نشان می دهد، کربن متیلن آلیفاتیک از ایزومر ۴،۱- سیس که در همسایگی آن ایزومرهای ۴،۱- و ۲،۱-



شکل ۲- طیف ¹³C NMR از ۲،۱- پلی بوتادی ان در حلال کلروفرم دوتریم دار و در دمای ۲۰°C.

کاتالیزور ابتدای زنجیر و از نوع دی‌آکیل است و کربن A مربوط به کربن متیل انتهای زنجیر است که به عنوان اختتام‌دهنده زنجیر به کار برده شده است.

برای استفاده از طیف $^1\text{H NMR}$ ابتدا باید وجود پروتون‌های گروه متیل در طیف شناسایی شود. به علت محدود بودن گستره جابه‌جایی شیمیایی طیف $^1\text{H NMR}$ باید اطمینان داشت که پیک پروتون‌های گروه متیل با سایر پیک‌ها هم‌پوشانی ندارند تا بتوان از اندازه‌گیری سطوح زیرمنحنی محاسبات لازم را برای تعیین وزن مولکولی به دست آورد. به همین منظور، برای شناسایی و گمارش پروتون‌های گروه متیل از روش وابستگی مضاعف هسته‌های ناهمگن (HMQC) استفاده می‌شود. این روش همان‌طور که اشاره شد، ارتباط مستقیم هسته‌های پروتون و کربن را در ۲۱- پلی بوتادیان نشان می‌دهد. شکل ۴- الف طیف کامل HMQC و شکل ۴- ب طیف گسترده میدان مغناطیسی قوی ۲۱- پلی بوتادیان را در حلال کلروفرم دوتریم دار و در شرایط محیطی نشان می‌دهد. انتظار می‌رود، پروتون‌های موجود در گروه متیل نیز از لحاظ جابه‌جایی شیمیایی همانند هسته کربن در میدان مغناطیسی قوی ظاهر شوند که در نواحی A و B در شکل ۴- ب نشان داده شده است. با توجه به سطوح نشان داده شده در طیف دوبعدی و ارتباط آنها با طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۱)، دو پیک که در ناحیه ۷۵-۷۷ ppm دیده می‌شود، مربوط به پروتون‌های گروه ابتدا و انتهای زنجیر است که با سایر پیک‌های پروتون هم‌پوشانی ندارد و می‌توان محاسبات را برای تعیین متوسط وزن مولکولی انجام داد.

با توجه به شکل‌های ۱ و ۲ و استفاده از معادله‌های (۷) و (۸) می‌توان وزن مولکولی عددی ۲۱- پلی بوتادیان مزبور را با روش‌های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ محاسبه کرد که نتایج آن در جدول ۲ دیده می‌شود:

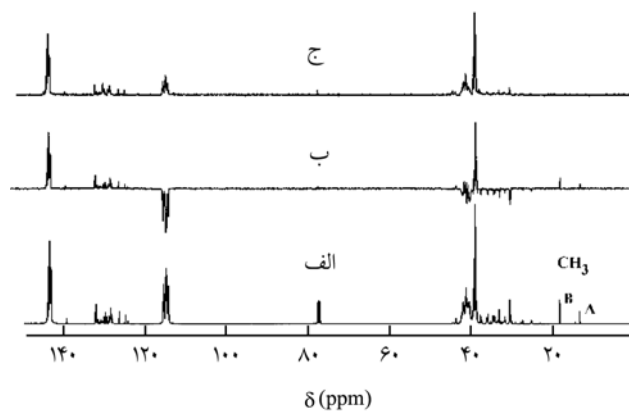
$$\overline{M}_n = \frac{3(f + \frac{e}{2})}{2A} \times 54 \quad (۷)$$

$$\overline{M}_n = \frac{g + \frac{i}{2}}{2A} \times 54 \quad (۸)$$

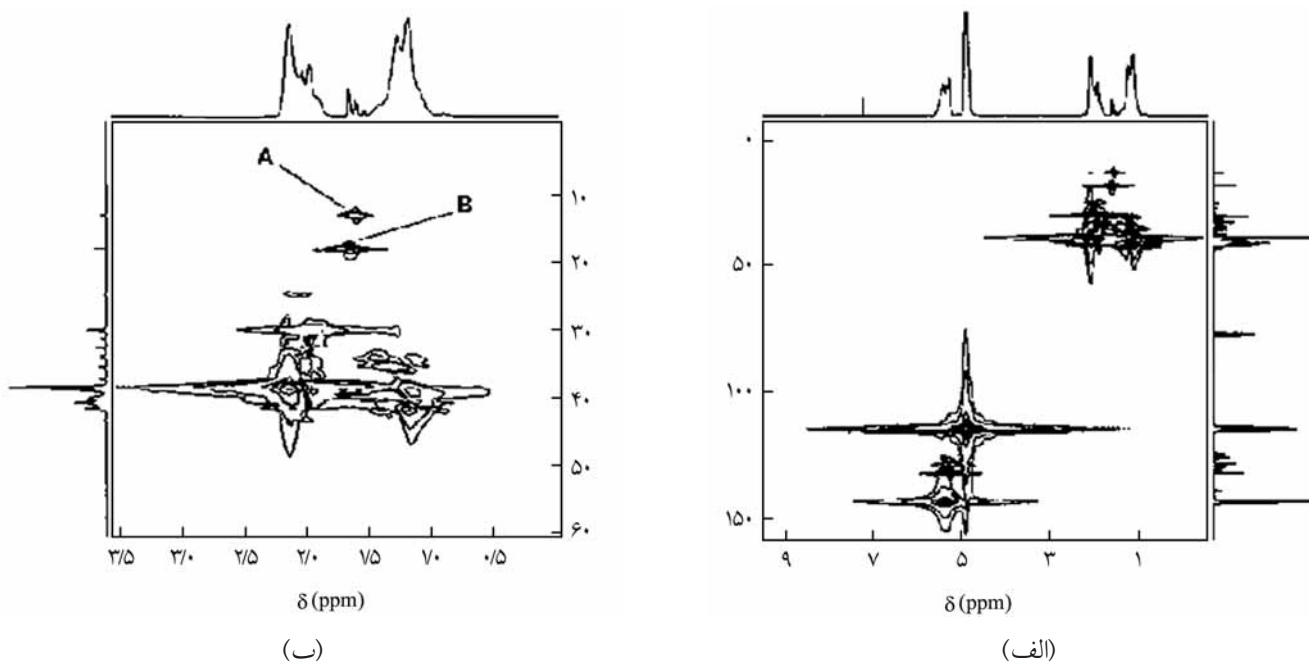
برای مقایسه نتایج روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته، می‌توان از روش‌های معتبر دیگری مانند روش GPC استفاده و نتایج را با هم مقایسه کرد که نتایج در جدول ۲ دیده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، هر دو روش GPC و NMR داده‌های یک‌دیگر را تأیید می‌کنند و نحوه گمارش پیک‌های شناسایی شده در NMR صحیح است.

علت بیشتر بودن نتایج وزن مولکولی به روش $^{13}\text{C NMR}$ در مقایسه با سایر نتایج می‌تواند به این دلیل باشد که اثر NOE در انتخاب برنامه

متوسط وزن مولکولی عددی اندازه‌گیری شود. در الگوهای ابتدا یا انتهای زنجیر در سنتز ۲۱- پلی بوتادیان، شاهد گروه‌های انتهایی از نوع متیل بوده [۲۱،۲۲] که در مرحله اول باید وجود آنها را در طیف $^{13}\text{C NMR}$ جست و جو کرد. شکل ۳- الف طیف کامل $^{13}\text{C NMR}$ از ۲۱- پلی بوتادیان آمده است که برای آشکارشدن انواع کربن در آنها باید از روش‌های تقویت بدون واپیچیدگی با انتقال قطبش (DEPT) استفاده کرد. در روش DEPT135 کربن‌های نوع اول و سوم به شکل علامت (signal) مثبت، کربن نوع دوم به شکل علامت منفی و کربن نوع چهارم حذف می‌شود. در روش DEPT90 نیز کربن‌های نوع سوم به شکل علامت مثبت و سایر کربن‌ها حذف یا شدت آنها بسته به زمان تأخیر فاصله دو پالس کاهش می‌یابد. شکل ۳- ب و ج به ترتیب طیف DEPT135 و DEPT90 از ۲۱- پلی بوتادیان را نشان می‌دهد که می‌توان با طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۳- الف) مقایسه کرد. همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳- الف مشخص است، پیک‌های ظاهر شده در ناحیه جابه‌جایی شیمیایی ۱۳/۲ و ۱۷/۰ ppm، مربوط به کربن‌های گروه متیل و از مشخصه گروه‌های انتهایی زنجیر است که به ترتیب با دو حرف A و B قابل مشاهده‌اند. با توجه به روش پالس واجفت شدن دروازه‌ای معکوس برای $^{13}\text{C NMR}$ این امکان وجود دارد که با اندازه‌گیری سطوح زیرمنحنی مقدار کمی انواع کربن‌ها را به دست آورد. استفاده از این روش سبب می‌شود، اثر NOE از بین رفته و بتوان از سطوح زیرمنحنی نتایج کمی را استخراج کرد. همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳- الف دیده می‌شود، طیف ۲۱- پلی بوتادیان دارای دو نوع کربن متیل است که از اندازه‌گیری سطوح زیرمنحنی، کربن نوع B دارای سطحی دو برابر سطح A است. بنابراین، با توجه به نوع سنتز ۲۱- پلی بوتادیان که در مراجع [۲۱،۲۲] به آن اشاره شده، الگوی کربن B مربوط به نوع



شکل ۳- الف) طیف $^{13}\text{C NMR}$ ، ب) DEPT135 و ج) DEPT90 برای ۲۱- پلی بوتادیان در حلال کلروفرم دوتریم دار و در دمای ۲۰°C.



شکل ۴ - (الف) طیف HMQC (روش وابستگی مضاعف هسته های ناهمگن) ۲،۱- پلی بوتادی ان و (ب) ناحیه گسترده میدان مغناطیسی بالای آن در حلال کلروفرم دوتریم دار و در دمای 20°C .

ارتباط مستقیم با تعداد پیک ها و شکافت هر یک از کربن ها دارد و در مطالعات پژوهشگران توزیع توالی های سه تایی (triad) [۱۸]، پنج تایی (pentad) [۱۹] و هفت تایی (heptad) [۱۷] دیده می شود. در این میان، کربن های ۱، ۲- پلی بوتادی ان، کربن اولفینی متیلن بیشترین شکافت و تعداد پیک ها را دارد و بررسی ها معمولاً روی آن انجام می شود.

همان طور که در بخش مقدمه به آن اشاره شد، Mochel [۱۸] در مطالعه این پلیمر با دستگاه ۱۰۰ MHz تنها سه شاخه برای پیک کربن اولفینی متیلن مشاهده و توزیع سه تایی آن را بررسی کرده اند. Kumar و همکاران [۱۹] با دستگاه ۲۷۰ MHz شش پیک را مشاهده کرده اند و در بررسی های نظری توزیع توالی های پنج تایی را در نظر گرفته که برخی از پیک ها با یک دیگر هم پوشانی داشته اند. بنابراین، هر چه قدرت مغناطیسی دستگاه افزایش یابد، انتظار می رود تعداد شکافت ها به دلیل وضوح بهتر زیادتر شود. در بررسی پیشین [۱۷] انجام شده به وسیله دستگاه ۴۰۰ MHz برای کربن متیلن تعداد ۱۱ پیک مشاهده شد که در واقع توزیع آماری تلفیقی از پنج تایی و هفت تایی است که برخی از پیک ها با یک دیگر هم پوشانی داشته است. شناسایی تک تک توالی های پنج تایی (pentad) و هفت تایی (heptad) منوط به شناخت محیط شیمیایی هر یک از توالی هاست. به طور مثال، توالی پنج تایی mmmm دارای بیشترین تراکم الکترونی روی هسته کربن های متیلن و متین گروه آویزان را سبب شده است. بنابراین، در ناحیه میدان قوی پیک آن دیده

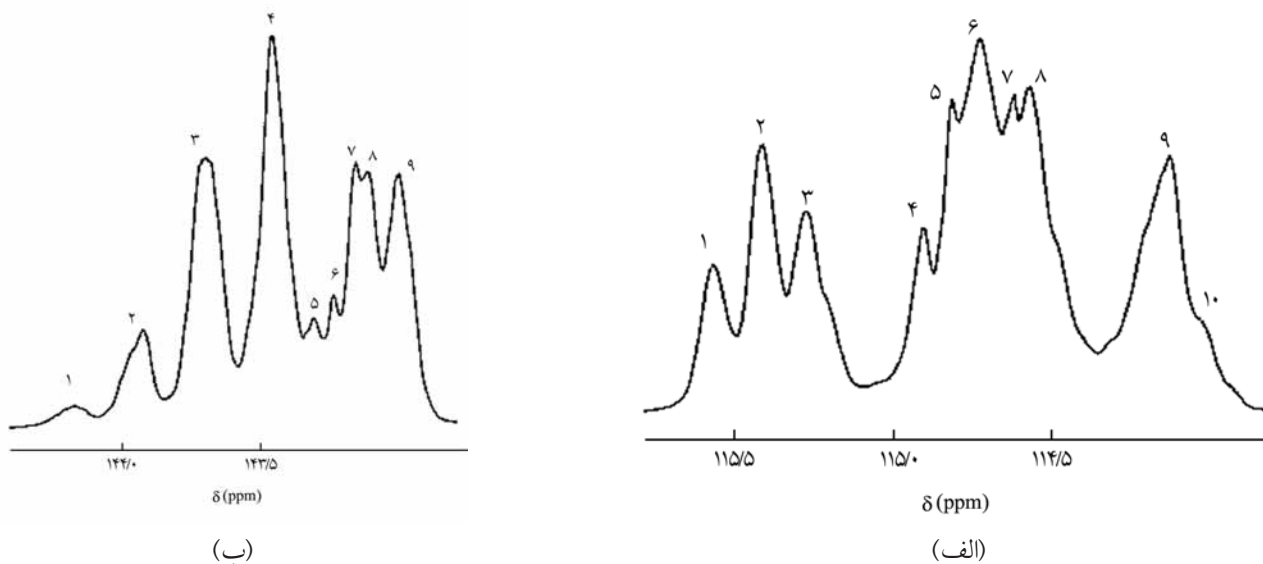
پالس واجفت شدن دروازه ای معکوس کاملاً از بین نرفته و نیاز به زمان تأخیر بین دو پالس بیشتری داشته باشد. بنابراین، سطح زیرمنحنی کربن متیل در مقایسه با سطوح زیرمنحنی کربن های متین و متیلن بیشتر از حد واقعی می تواند شدت و علامت لازم را نشان دهد.

ریزساختار و نظم فضایی ۲،۱- پلی بوتادی ان با وزن مولکولی کم

همان طور که در مراجع اشاره شده است، ^{13}C NMR یکی از کارآمدترین روش های موجود برای تعیین نظم فضایی و ریزساختار پلیمرها و کوپلیمرهاست [۸]. پژوهشگران بررسی های متعددی روی ریزساختار پلیمرهای وینیلی با گروه های آویزان به ویژه ۱، ۲- پلی بوتادی ان انجام داده اند [۱۷-۱۹]. قدرت مغناطیسی دستگاه NMR

جدول ۲ - مقایسه روش های تعیین وزن مولکولی عددی ۲،۱- پلی بوتادی ان.

روش	وزن مولکولی متوسط عددی
^1H NMR	$3/3 \times 10^3$
^{13}C NMR	$4/1 \times 10^3$
GPC	$3/7 \times 10^3$



شکل ۵- طیف گسترده ^{13}C NMR نواحی کربن های اولفینی: (الف) متیلن و (ب) متین از ۲،۱- پلی بوتادی ان محلول در کلروفرم دوتریم دار و در دمای 20°C .

همان طور که از شکل ۵ می توان مشاهده کرد، نواحی میدان مغناطیسی قوی (جابه جایی شیمیایی کم) کربن های متیلن و متین غنی از توالی مزو و بر عکس، نواحی میدان مغناطیسی ضعیف (جابه جایی شیمیایی زیاد) هر دو کربن غنی از توالی راسمیک است. جدول ۳ نیز مکان شیمیایی هر یک از پیک ها را به همراه داده های تجربی و محاسباتی نشان می دهد. محاسبات بر پایه معادلات آماری برنولی انجام شده است. نکته قابل توجه در پژوهش Kumar و همکاران [۱۹] این است که

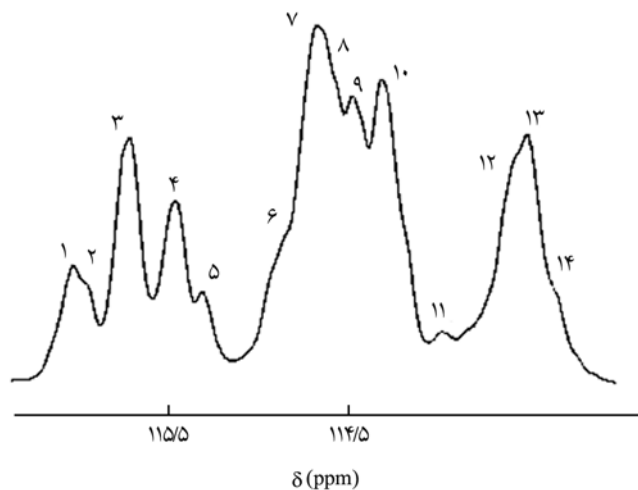
می شود. شکل ۵- الف و ب به ترتیب طیف نواحی گسترده ^{13}C NMR کربن های متیلن و متین در حلال کلروفرم دوتریم دار را در دمای 20°C نشان می دهد. تقسیم بندی شکافت کربن متین نیز همانند کربن متیلن، تلفیقی از توالی های پنج تایی و هفت تایی است. برای کربن اولفینی متیلن تعداد ۱۰ پیک دیده می شود. در حالی که تعداد پیک های کربن اولفینی متین نسبت به کربن اولفینی متیلن کمتر است و تعداد ۹ پیک مشاهده می شود.

جدول ۳- داده های تجربی و محاسباتی برای کربن های اولفینی متیلن و متین از ۲،۱- پلی بوتادی ان در دمای 20°C .

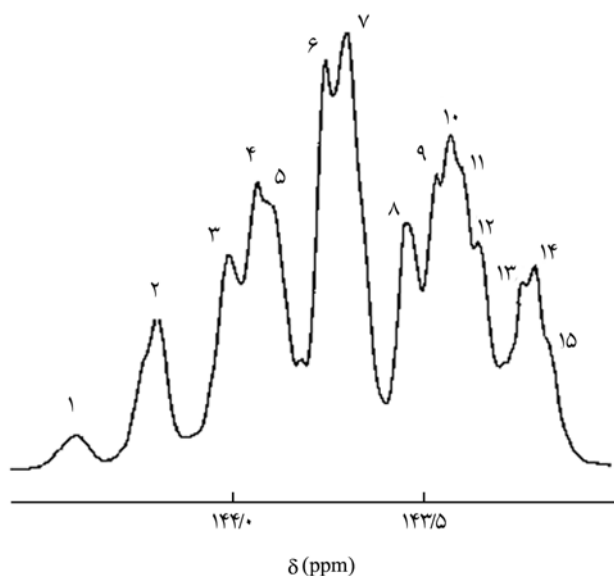
کربن متین				کربن متیلن			
توالی ها (شماره پیک)	جابه جایی شیمیایی (ppm)	تجربی	محاسبات برنولی	توالی ها (شماره پیک)	جابه جایی شیمیایی (ppm)	تجربی	محاسبات برنولی
mmrrmm (۱)	۱۴۴/۱۷۰	۰/۰۲۲۹	۰/۰۱۳۵	mrrm (۱)	۱۱۵/۵۶۲	۰/۰۶۲۰	۰/۰۶۱۹۰
mmrrmr + rrrrrr (۲)	۱۴۳/۹۲۲	۰/۰۷۲۶	۰/۰۴۸۴	mrrr (۲)	۱۱۵/۴۱۶	۰/۰۰۲۵	۰/۰۱۴۱۴
mrrr + rrrr (۳)	۱۴۳/۷۰۴	۰/۲۱۵۳	۰/۲۲۲۲	rrrr (۳)	۱۱۵/۲۷۱	۰/۰۰۶۳	۰/۰۰۸۰۸
rrrr + mmrr + rrrrrr (۴)	۱۴۳/۴۵۰	۰/۲۶۶۱	۰/۲۶۷۶	mrrrrm + rrrrrm (۴)	۱۱۴/۹۰۷	۰/۰۶۷۲	۰/۰۰۵۷۹
rrrrr (۵)	۱۴۳/۳۰۴	۰/۰۴۱۱	۰/۰۴۰۲	mrrrrr + rrrrrr (۵)	۱۱۴/۸۱۳	۰/۰۶۸۷	۰/۰۰۶۶۱
mrrrrm (۶)	۱۴۳/۲۳۱	۰/۰۳۶۹	۰/۰۳۰۹	mmrr + mrrrrr + rrrrrr (۶)	۱۱۴/۷۲۵	۰/۰۱۶۵۹	۰/۰۱۸۳۹
rrrrrr + rrrrrr + mrrrrr (۷)	۱۴۳/۱۵۱	۰/۰۸۶۳	۰/۰۱۰۳	mrrrrm + rrrrrm (۷)	۱۱۴/۶۱۶	۰/۰۰۵۵۹	۰/۰۰۶۶۰
mrrrrm + mrrrrm + rrrrrr (۸)	۱۴۳/۱۰۸	۰/۰۹۸۲	۰/۰۱۱۹۷	mmrr (۸)	۱۱۴/۵۶۵	۰/۰۱۶۴۸	۰/۰۱۲۳۹
mrrrr + mrrrrm (۹)	۱۴۲/۹۹۱	۰/۰۱۶۰۶	۰/۰۱۵۶۲	rrrrr + mrrrrr (۹)	۱۱۴/۱۲۹	۰/۰۱۷۳۹	۰/۰۱۷۰۵
				mmrrm (۱۰)	۱۱۴/۰۳۴	۰/۰۳۲۸	۰/۰۰۴۷۶

وضوح پیک ها مشاهده می شود و تعداد شکافت پیک های جذب افزایش می یابد. شکل ۶ - الف و ب به ترتیب طیف های گسترده ^{13}C NMR کربن های متیلن و متین ۲،۱ - پلی بوتادی ان را در دمای 50°C نشان می دهد.

همان طور که در شکل ۶ می توان مشاهده کرد، تعداد پیک های کربن متیلن با افزایش دمای آزمون از ۱۰ به ۱۴ پیک و تعداد پیک های کربن متین از ۹ به ۱۵ پیک افزایش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت، در



(الف)



(ب)

شکل ۶ - طیف گسترده ^{13}C NMR نواحی کربن های اولفینی: (الف) متیلن و (ب) متین از ۲،۱ - پلی بوتادی ان محلول در کلروفرم دوتریم دار و در دمای 50°C .

تعداد شکافت و تقسیم بندی این ناحیه را ۹ پیک به وسیله دستگاه با قدرت مغناطیسی ۲۷۰ MHz انجام داده اند.

در مباحث آماری احتمال وجود توالی های مزو (P_m) و راسمیک (P_r) به کمک دو معادله (۹) و (۱۰) تعریف می شود. در این جا توالی های سه تایی mm ، mr و rr به ترتیب مبین بخش های تک نظم، بی نظم و هم نظم زنجیر پلیمر است:

$$P_m = (2mm + mr) \quad (9)$$

$$P_r = 1 - P_m = (2rr + mr)/2 \quad (10)$$

ارتباط بین توالی های سه تایی و پنج تایی نیز به کمک معادله های (۱۱) تا (۱۳) به دست می آیند که به واسطه این معادله ها در نهایت می توان از اندازه گیری کمی توالی های پنج تایی، احتمال وجود توالی مزو (P_m) را درون زنجیر پلیمر معین کرد:

$$mm = rmmr + rmmm + mmmm \quad (11)$$

$$rm = rrmr + mrmr + rrrm + mrrm \quad (12)$$

$$rr = mrrm + rrrm + rrrr \quad (13)$$

طبق محاسبات انجام شده و به کارگیری معادله های (۹) تا (۱۳) و هم چنین ارتباط توالی های پنج تایی و هفت تایی که در مراجع موجود است، می توان احتمال وجود توالی مزو را محاسبه کرد که مقدار آن ۴۶٪ به دست آمد [۸]. این مقدار نشان می دهد، ساختار پلیمر بررسی شده بسیار نزدیک به ساختار پلیمر بی نظم ایده ال است. در ضمن، آرایش فضایی ۱، ۲ - پلی بوتادی ان مزبور طبق پژوهش پیشین [۱۷] و سایر پژوهش ها [۱۸، ۱۹] با هر دو مدل آماری برنولی و مارکوف مرتبه اول تطابق تقریباً یکسانی دارد و تصمیم گیری برای پیروی مدل ها دشوار به نظر می رسد. مطابق داده های جدول ۳، مقادیر انحراف معیار داده های به دست آمده از مدل برنولی و داده های تجربی برای کربن های متین و متیلن اولفینی به ترتیب $10^{-4} \times 76$ و $10^{-4} \times 46$ محاسبه شده اند. این امر نشان می دهد، گمارش کربن متین و اندازه گیری سطوح زیرمنحنی نسبت به کربن متیلن دقیق تر بوده است.

اثر دمای طیف گیری NMR بر شکافت کربن های اولفینی

هنگامی که دمای طیف گیری در دستگاه NMR افزایش یابد، بهبود

جدول ۴ - داده های تجربی و محاسباتی برای کربن های اولفینی متیلن و متین از ۱، ۲- پلی بوتادی ان در دمای ۵۰°C.

کربن متین			کربن متیلن		
توالی ها (شماره پیک)	جابه جایی شیمیایی (ppm)	محاسبات تجربی برنولی	توالی ها (شماره پیک)	جابه جایی شیمیایی (ppm)	محاسبات تجربی برنولی
mmrrmm (۱)	۱۴۴/۴۱۰	۰/۰۲۰۳	mmrrmm + mmrrmr (۱)	۱۱۵/۲۵۶	۰/۰۴۴۳
mmrrmr + rrrrrr (۲)	۱۴۴/۱۹۲	۰/۰۶۸۹	rrrrrr (۲)	۱۱۵/۲۲۷	۰/۰۱۷۶
mmrrrr + mmrrmm (۳)	۱۴۴/۰۱۰	۰/۰۷۴۵	mmrrrr + mmrrmm + rrrrrr (۳)	۱۱۵/۱۱۱	۰/۰۱۰۶۲
rrrrrr + mmrrmm (۴)	۱۴۳/۹۳۰	۰/۰۷۱۸	rrrrrr + rrrrrr + mmrrrr (۴)	۱۱۴/۹۸۰	۰/۰۹۸۴
rrrr (۵)	۱۴۳/۹۰۱	۰/۰۷۵۱	mmrrrr (۵)	۱۱۴/۹۰۰	۰/۰۱۷۶
mmrrmm + rrrrrr + mmrrmr (۶)	۱۴۳/۷۴۸	۰/۰۹۴۱	mmrrmm (۶)	۱۱۴/۶۷۵	۰/۰۲۷۰
rrrrrr + mmrrm + mmrrrr (۷)	۱۴۳/۶۹۰	۰/۱۷۶۱	rrrrrr + mmrrrr + rrrrrr (۷)	۱۱۴/۵۸۷	۰/۰۹۶۹
mmrrrr + rrrrrr (۸)	۱۴۳/۵۳۷	۰/۰۷۹۱	mmrrm (۸)	۱۱۴/۵۷۳	۰/۰۹۹۷
rrrrrr (۹)	۱۴۳/۴۵۷	۰/۰۴۷۰	mmrrrr + mmrrrr + rrrrrr (۹)	۱۱۴/۴۹۳	۰/۰۹۳۲
mmrrrr + mmmrrr + mmrrmm (۱۰)	۱۴۳/۴۲۱	۰/۰۷۱۳	rrrrrr + mmrrrr + mmmrrr + mmrrmm (۱۰)	۱۱۴/۴۰۵	۰/۱۳۲۲
mmrrrr + mmrrmm (۱۱)	۱۴۳/۳۹۲	۰/۰۴۶۳	mmrrrr (۱۱)	۱۱۴/۲۴۵	۰/۰۲۷۰
mmrrrr + rrrrrr + mmmrrr (۱۲)	۱۴۳/۳۵۵	۰/۰۵۹۵	rrrrrr + mmmrrr (۱۲)	۱۱۴/۰۴۲	۰/۰۸۸۴
mmmmrrm + mmrrrr (۱۳)	۱۴۳/۲۲۴	۰/۰۴۴۸	mmmmrrm + mmrrrr + mmmrrr + rrrrrrr (۱۳)	۱۱۴/۰۰۵	۰/۰۹۵۱
mmmmrr + mmmrrr (۱۴)	۱۴۳/۱۹۵	۰/۰۳۷۱	mmmmrrm + mmmrrrr (۱۴)	۱۱۳/۹۴۰	۰/۰۳۴۱
mmmmrr + mmmrrrr (۱۵)	۱۴۳/۱۶۶	۰/۰۳۴۱			

محاسبه شدند. این امر نشان می دهد، گمارش و اندازه گیری سطوح زیرمنحنی هر دو کربن تقریباً با یک دقت است. از طرفی، مقادیر انحراف معیار هر دو کربن در دمای بالای آزمون در مقایسه با مقادیر انحراف معیار دمای پایین آزمون (جدول ۳) کمتر است. این موضوع نشان دهنده آن است که گمارش پیک ها دقیق بوده و شکافت پیک ها باعث شده است که اندازه گیری سطوح زیرمنحنی با دقت بیشتر انجام شود.

نتیجه گیری

به کمک روش های ^1H NMR و ^{13}C NMR این امکان به وجود آمد که به وسیله گمارش پروتون ها و کربن های مؤثر برای آزمون، مطالعات کمی و کیفی روی هر سه ایزومر ۴،۱- سیس، ۴،۱- ترانس و ۲،۱- وینیل انجام شود. به واسطه گروه متیل انتهایی زنجیر در ساختار ۲،۱- پلی بوتادی ان و شناسایی آن به کمک روش های موجود در NMR و اندازه گیری سطوح زیرمنحنی، تعداد واحدهای تکرار شونده مونومر بوتادی ان اندازه گیری شد. با مقایسه نتایج با روش GPC، متوسط وزن

دمای ۵۰°C، توالی های تک نظم در میدان مغناطیسی بالا، توالی های هم نظم در میدان مغناطیسی پایین و توالی های بی نظم در نواحی بین این دو شکافته شده اند و در دمای پایین این شکافت ها دیده نمی شود. در حالی که در برخی از پلیمرها، با افزایش دمای طیف گیری در NMR ممکن است، نواحی خاصی بیشتر شکافته شوند. مثلاً در پلی وینیل کلرید با افزایش دمای طیف گیری بخش های هم نظم بیشتر از سایر توالی ها شکافته می شوند [۲۳]. تمام پیک ها و پیشنهاد ریزساختار توالی های هفت تایی آن را می توان همراه با محاسبات آماری در جدول ۴ مشاهده کرد.

همان طور که در جدول ۴ می توان دید، سطوح زیرمنحنی که از تقسیم بندی توالی های پنج تایی و هفت تایی به دست آمده است، تطابق قابل قبولی با محاسبات آماری برنولی دارد و انحراف کمی نشان می دهد. از طرفی این انتظار وجود دارد، با افزایش بیشتر دمای آزمون در NMR، تغییر نوع حلال دوتریم دار یا افزایش قدرت مغناطیسی دستگاه تعداد شکافت پیک ها بیشتر افزایش یابد [۲۴]. مطابق داده های جدول ۴، مقادیر انحراف معیار داده های به دست آمده از مدل برنولی و داده های تجربی برای کربن های متین و متیلن اولفینی به ترتیب $10^{-4} \times 1/2$ و $10^{-4} \times 1/5$

تعداد شکافت‌ها در هر دو کربن اولفینی افزایش می‌یابد و تقسیم‌بندی بیشتر به سمت توالی‌های هفت‌تایی تبدیل می‌شود. در ضمن مقادیر انحراف معیار داده‌های تجربی و مدل برنولی برای هر دو کربن در دمای بالاتر آزمون کمتر شده که نشان‌دهنده صحت گمارش پیک‌ها و دقت بیشتر اندازه‌گیری سطوح زیرمنحنی به واسطه تفکیک بهتر پیک‌هاست.

مراجع

- Binder J.L., The Infrared Spectra and Structures of Polybutadiene, *J. Polym. Sci. Part: A*, **1**, 47-58, 1969.
- Golub M.A., Thermal Rearrangement of Polybutadiene with Different Vinyl Contents, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1073-1083, 1981.
- Cornell S.W. and Koenig J.L., The Raman Spectra of Polybutadiene Rubbers, *Macromolecules*, **2**, 540-545, 1969.
- Edwards H.G.M., Johnson A.F., Lewis I.R., and Macleod M.A., Raman Spectroscopic Characterization of Microstructure of Polybutadienes during Hydrogenation and Hydrobromination Reactions, *Polymer*, **34**, 3184-3190, 1993.
- 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.
- Sadeghi G.M.M., Morshedian J., and Barikani M., Determination of OH-number and Functionality of Polybutadiene-ol by FTIR and NMR Spectroscopy, *Polym. Test.*, **22**, 165-168, 2003.
- Sadeghi G.M.M., Morshedian J., Barikani M., and Taromi F.A., Determination of the Microstructure of Polybutadiene-ol Backbone by FTIR and NMR Spectroscopy, *Iran. Polym. J.*, **12**, 515-521, 2003.
- Bovey F. and Mirau P.A., *NMR of Polymers*, Academic, UK, 1996.
- Van der Velden G., Didden C., Veermans T., and Beulen J., A New Method for the Microstructure Determination of Polybutadiene with Cis-1,4, Trans-1,4, and Vinyl-1,2 Units by Carbon-13 NMR, *Macromolecules*, **20**, 1252-1256, 1987.
- Bywater S., Microstructure Determination of Polybutadiene by ¹³C NMR, *Polymer*, **24**, 203-205, 1983.
- 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 ¹³C and ¹H Magic Angle Spinning n.m.r. Spectroscopy, *Polymer*, **34**, 437-439, 1993.
- Ziaee F., Salehi-Mobarakeh H., and Nekoomanesh M., Thermal Rearrangement Study of Low Molecular Weight Polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1336-1343, 2009.
- Conti F., Segre A., Pini P., and Porri L., Nuclear Magnetic Resonance Studies of Polydienes: 1. ¹³C NMR of 1,4-Polybutadiene Obtained by π -Allyl Nickel Trifluoroacetate Catalysts, *Polymer*, **15**, 5-8, 1974.
- Sato H., Takebayashi K., and Tanaka Y., Analysis of Carbon-13 NMR of Polybutadiene by Means of Low Molecular Weight Model Compounds, *Macromolecules*, **20**, 2418-2423, 1987.
- Vilar V.D., Menezes S.M.C., and Seidl R.P., Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Polym. Bull.*, **38**, 311-318, 1997.
- Koltsov A.I., *The Latest NMR Research in Organic and Polymer Chemistry in Russia*, Norell, 1996.
- 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.
- Mochel V.D., Carbon-13 NMR of Polybutadiene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 1009-1018, 1972.
- Kumar D., Rama Rao M., and Rao K.V.C., Carbon-13 NMR of 1,2-Polybutadienes: Configurational Sequencing, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 365-374, 1983.
- Ziaee F., Characterization and Thermal Rearrangement Investigation of 1,4-Polybutadiene by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 389-398, 2009.
- Ashitaka H., Oizumi K., Jinda K., and Inaishi K., Process for Producing Polybutadiene Rubber with Enhanced Mechanical Strength, *US Pat.*, 4379889, 1983.
- Makino K., Komatsu K., Takeuchi Y., and Endo M., Process for the Preparation of 1,2-Polybutadiene, *US Pat.*, 4182813, 1980.

23. Ziaee F. and Jalilian S.M., Microstructural Study on Polyvinyl Chloride by One and Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Methods, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 311-321, 2010.
24. Kawamura T., Toshima N., and Matsuzaki K., Comparison of ^{13}C NMR Spectra of Polystyrenes having Various Tacticities and Assignment of the Spectra, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **15**, 479-486, 1994.