Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 24, No. 2, 93-99
June-July 2011
ISSN: 1016-3255

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

F. Ziaee[1*] and A. Shoushtari-Zade[2]

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 (^{13}C NMR). The results from ^{13}C 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 ^{13}C 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

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

اثر ضخامت نمونه و تغییر ساختار در تخریب گرمایی اکسایشی پلی‌بوتادی‌ان

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۲،
صفحه ۹۹-۹۳، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

فرشید ضیایی*[۱]، آیدا شوشتری زاده[۲]

۱ـ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵ـ۱٤۹٦٥
۲ـ اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸٤۱٥٦

دریافت: ۸۹/۹/۲۸، پذیرش: ۹۰/٤/۱۸

چکیده

تخریب گرمایی اکسایشی دو رزین مایع گرانرو ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان 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 ۱۰۰°C و فشار اتمسفر مطالعه و با یک‌دیگر مقایسه شد. در نهایت، تغییر ساختار ایجاد شده در ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان به روش رزونانس مغناطیسی هسته کربن (^{13}C NMR) بررسی و تشکیل گروه‌های اپوکسید به عنوان عمده‌ترین محصول اکسایش تشخیص داده شد. تشکیل کربن گروه اپوکسید در ناحیه ۵۸/٦ ppm، کربن متیلن مجاور گروه اپوکسید در ناحیه ۲٤/۰ ppm و کربن گروه متین از گروه اپوکسید نیز در جابه‌جایی شیمیایی ۸٦/۷ ppm نشان دهنده تغییر در ساختار ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان است. نتایج نشان داد، برخلاف ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان، ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان به علت داشتن ایزومر ۲،۱ـ وینیل در ساختار تحت تأثیر اکسایش گرمایی قرار نمی‌گیرد و تغییری در ساختار آن ایجاد نمی‌شود. این در حالی است که در ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان 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:
f.ziaee@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی‌بوتادی‌ان به طور گسترده در تولید آمیزه‌های پلیمری و در سنتز کوپلیمرهای پرمصرف هم چون ABS (آکریلونیتریل ـ بوتادی‌ان‌ـ استیرن)، SBS (کوپلیمر قطعه‌ای استیرن ـ 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 پلی‌بوتادی‌ان 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 [۷ـ۱۱] و اکسیژن [۱۲ـ۱۵] اشاره کرد. پلی‌بوتادی‌ان 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 تکرارشونده آن است. بنابراین، یکی از مهم ترین انواع تخریب که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده، تخریب گرمایی اکسایشی پلی‌بوتادی‌ان است [۱۲ـ۱۵]. ساز و کار تخریب، به ترکیب درصد ایزومرهای موجود در ساختار پلی‌بوتادی‌ان وابسته است [۱۶]. تخریب گرمایی اکسایشی الاستومرهای پلی‌بوتادی‌ان منجر به ایجاد دامنه وسیعی از محصولات می‌شود که در این میان می‌توان به تشکیل گروه‌های اپوکسید اشاره کرد. در واقع پلی‌بوتادی‌ان 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 پلی‌دی‌ان‌های اکسایش یافته اساساً با استفاده از طیف ^{13}C NMR این پلیمرها نشان داده می‌شود [۱۰،۱۶ـ۱۸]. 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 طیف‌سنجی زیرقرمز گزارش شده است [۱۲،۱۳،۱۷].

در این پژوهش، تخریب گرمایی اکسایشی ۴،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان بررسی و با یک دیگر مقایسه شده است. افزایش پیوسته وزن نمونه به علت تشکیل گروه‌های اپوکسید به روش وزن‌سنجی 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،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان به کمک روش‌های TGA و DSC بررسی شد. بررسی و مقایسه اثر تخریب گرمایی اکسایشی روی دو پلیمر ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و ۴،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان 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،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان دارای وزن مولکولی متوسط عددی g/mol ۱۵۰۰ ساخت شرکت Aldrich است. این ماده در شرایط محیط مایعی بی‌رنگ و شفاف، با گرانروی ۶۷۵ تا mPa.s ۸۲۵ است. ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان ساخت شرکت Aldrich با مشخصات شکل ظاهری مایع بی‌رنگ و شفاف و بسیار گرانرو با گرانروی ۳۰ تا Poise ۱۰۰ در ۴۵°C، چگالی g/cm^3 ۰/۸۶ و دمای انتقال شیشه‌ای ۳۰°C‌ـ است.

۴،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان بدون مواد نگه‌دارنده بودند و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. درصد ایزومرهای موجود در هر دو نمونه پلی‌بوتادی‌ان در مراجع با روش ^{1}H NMR محاسبه شده و موجود است [۱۶]. حلال کلروفرم آزمایشگاهی به عنوان حلال پلی‌بوتادی‌ان از شرکت Merck استفاده شد.

دستگاه

طیف‌های NMR به حالت مایع به وسیله دستگاه طیف‌سنجی با قدرت مغناطیسی ۴۰۰MHz، مدل AVANCE ساخت شرکت Bruker انجام شد. غلظت نمونه ^{13}C NMR از پلی‌بوتادی‌ان mg ۲۰ در mL ۱ حلال کلروفرم دوتریم‌دار در لوله mm ۵ و در دمای محیط تهیه شد. مشخصات آزمون‌ها برای طیف‌های ^{13}C NMR شامل زاویه فلیپ ۹۰ درجه، زمان تأخیر s ۲، زمان اکتساب s ۱/۵۹، تعداد ۱۰۰۰۰ 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 سنج مدل PL ۱۵۰۰، ساخت شرکت Polymer Laboratories انجام شد.

نمونه‌ها درون ظروف آلومینیمی به قطر mm ۴ و ارتفاع mm ۲ بدون درپوش قرار گرفت. آزمون‌های DSC و TGA در دمای ثابت ۱۰۰°C و به مدت min ۱۲۰ در محیط اتمسفر و وزن‌های متفاوت

در محدوده ٤ تا ١٤ mg انجام شد.

روش‌ها

برای تهیه فیلم‌های رزین پلی‌بوتادی‌ان با ضخامت مشخص ۱۰۰ تا ۵۰۰ µm و با توجه به چگالی رزین و اندازه‌گیری ابعاد ظروف شیشه‌ای آزمایشگاهی (پتری دیش)، مقدار مشخصی از رزین در حلال کلروفرم حل و درون ظروف شیشه‌ای 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 پلی‌بوتادی‌ان درون ظروف شیشه‌ای مستقیم و بدون انحلال در حلال به دست آمد.

به منظور بررسی اثر ضخامت نمونه روی تخریب گرمایی اکسایشی پلی‌بوتادی‌ان نمونه‌هایی به ضخامت ۲۰۰۰ µm ـ۱۰۰ درون گرم خانه در دمای ۱۰۰°C قرار داده و در زمان‌های مختلف وزن نمونه با دقت ٤ رقم اعشار اندازه‌گیری شد. هم چنین، با استفاده از روش DSC نیز اثر ضخامت نمونه روی تخریب گرمایی اکسایشی پلی‌بوتادی‌ان‌ها بررسی شد. بدین منظور نمونه درون ظروف آلومینیمی به قطر ٤ 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.

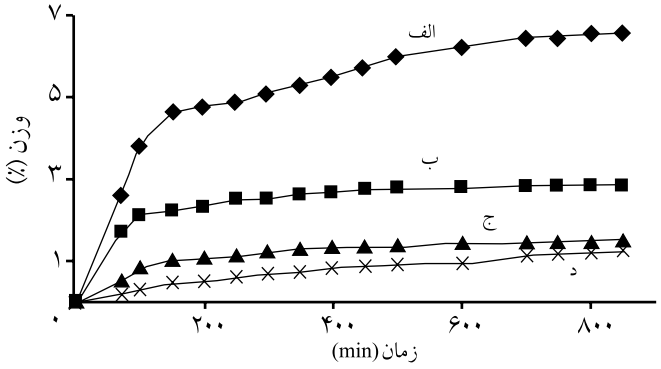
نتایج و بحث

در این بخش ابتدا اثر ضخامت نمونه روی تخریب گرمایی اکسایشی ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان بررسی شد. سپس، تخریب دو ایزومر ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان و ٢،١ـ پلی‌بوتادی‌ان با یک دیگر مقایسه شد و در انتها نیز تغییر ساختار ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان در اثر اکسایش گرمایی با استفاده از طیف سنجی ^{13}C NMR بررسی شد.

اثر ضخامت نمونه

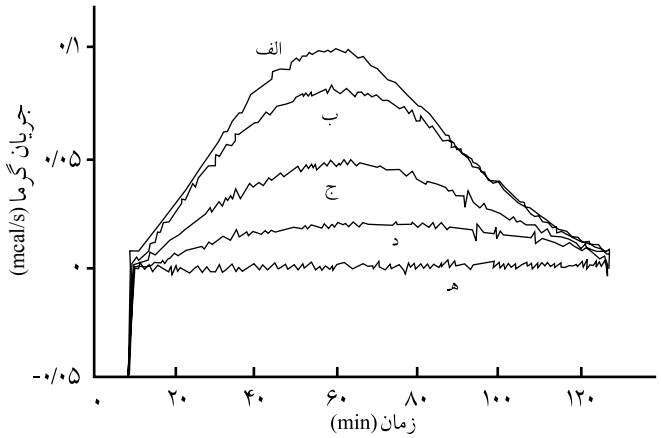
منحنی تجربی تغییرات درصد افزایش وزن نمونه ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان به شکل تابعی از زمان برای نمونه‌ها با ضخامت‌های ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۲۰۰۰ µm و در دمای ۱۰۰°C در شکل ۱ آورده شده است.

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش ضخامت نمونه مقدار افزایش درصد وزن آن کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار افزایش وزن به ازای واحد وزن نمونه در حدود ٦/٥٪ است که مربوط به نمونه با ضخامت ۱۰۰ µm است. این مقدار با نتایج گزارش شده



شکل ۱ـ نمودار درصد افزایش وزن با زمان در تخریب گرمایی اکسایشی ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان در دمای ۱۰۰°C با ضخامت نمونه: (الف) ۱۰۰، (ب)، ۳۰۰ ، (ج) ۵۰۰ و (د) ۲۰۰۰ µm.

توسط سایر پژوهشگران منطبق است [۱۲]. واقعیت امر را می‌توان این طور توجیه کرد که با افزایش ضخامت نمونه فقط لایه‌های سطحی اکسایش می‌یابد و از یک ضخامت مشخص به بعد اکسایش تحت تاثیر پدیده نفوذ قرار می‌گیرد. نتایج به دست آمده از آزمون DSC که روی ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان و ٢،١ـ پلی‌بوتادی‌ان 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 می‌یابد که در شکل ۲ و در نمونه الف قابل پی‌گیری است. در حقیقت، با افزایش ضخامت نمونه مقدار انرژی آزاد شده به وسیله لایه‌های سطحی کاهش می‌یابد که نشان دهنده کاهش مقدار اکسایش با افزایش ضخامت نمونه است. مقدار انرژی آزاد شده در زمان‌های مختلف برای نمونه‌های پلی‌بوتادی‌ان با ضخامت‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است. هدف از متغیر بودن وزن‌های نمونه، تغییر



شکل ۲ـ دمانگاشت DSC با مقادیر مختلف نمونه: (الف) ٤/١، (ب) ٧/٠، (ج) ١٠/٥، (د) ١٤/١ mg از ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان و (ه) ٧/٣ mg از ٢،١ـ پلی‌بوتادی‌ان در دمای ثابت ۱۰۰°C و زمان ۱۲۰ min.

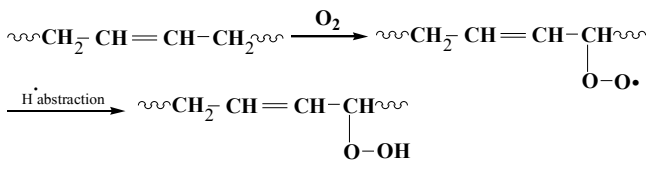
جدول ۱ـ نتایج مقدار انرژی آزاد شده نمونه‌های ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان از سطوح زیرمنحنی دمانگاشت‌های DSC در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۲۰ min.

نمونه	مقدار (mg)	مقدار انرژی آزاد شده (mcal/mg)
٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان	٤/۱	۸٤/۳
	۷/۰	٤۲/۳
	۱۰/٥	۳۲/۷
	۱٤/۱	۲۱/۰
۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان	۷/۳	–

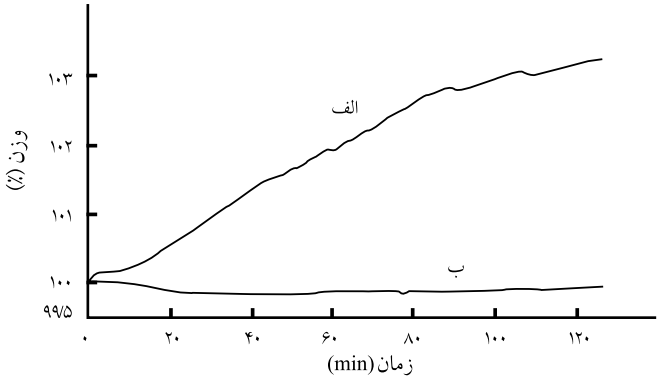
در ضخامت فیلم پلیمر درون ظروف آلومینیمی برای انجام آزمون DSC است. با افزایش ضخامت فیلم پلیمر، تبادل گرمایی از کف ظرف کمتر می‌شود و نشان دهنده این است که زنجیرهای پلیمری در لایه‌های زیری کمتر تحت واکنش گرمایی اکسایشی و تخریب قرار می‌گیرند.

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 ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان 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 ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان، ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان تحت تأثیر اکسایش گرمایی قرار نگرفته است و افزایش وزن در آن مشاهده نمی‌شود. حتی در نمونه ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان کاهش وزن ۰/۰۱۳٪ پس از ۱۲۰ min گرمادهی دیده می‌شود که می‌تواند به واکنش‌های واپلیمرشدن پلی‌بوتادی‌ان مربوط باشد. واکنش واپلیمرشدن می‌تواند در ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان نیز اتفاق بیفتد،



طرح ۱ـ تشکیل گروه‌های پروکسید حاصل از تخریب گرمایی اکسایشی ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان.



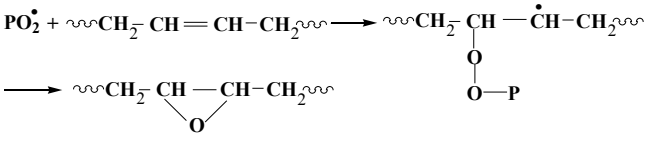
شکل ۳ـ دمانگاشت‌های TGA: (الف) ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و (ب) ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان در دمای ثابت ۱۰۰°C، زمان ۱۲۰ min و مقدار ۱٤/۱ mg.

ولی مقدار آن در برابر افزایش وزن حاصل از ورود اکسیژن به زنجیر پلیمر قابل صرف‌نظر 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.

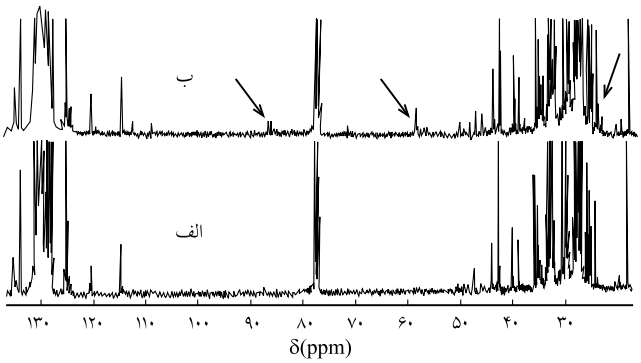
با توجه به ساختار ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان و ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان می‌توان این امر را به این واقعیت نسبت داد که ۲،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان، به علت ممانعت فضایی گروه‌های جانبی و پایداری گروه وینیلی به راحتی با اکسیژن هوا ترکیب نشده و در نتیجه دچار شکست زنجیر نمی‌شود و تغییری در ساختار آن به وجود نمی‌آید.

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

اکسایش گرمایی و نورشیمیایی الاستومرهای پلی‌بوتادی‌ان 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 ٤،۱ـ



طرح ۲ـ نحوه تشکیل گروه‌های اپوکسید در زنجیر ٤،۱ـ پلی‌بوتادی‌ان.



شکل ٤ـ طیف ^{13}C NMR نمونه ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان: (الف) پیش و (ب) پس از تخریب گرمایی اکسایشی در دمای ١٠٠°C

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

در شکل ٤ طیف ^{13}C NMR نمونه ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان پیش و پس از تخریب گرمایی اکسایشی آن آورده شده است. مشاهده می‌شود، پیک مربوط به گروه اپوکسید در ناحیه ppm ٥٨/٦ ظاهر شده که در شکل ٤ مشخص شده است. افزون بر این، پیک مربوط به گروه CH_2 مجاور گروه اپوکسید در ppm ٢٤/٠ قابل شناسایی است.

پیک مربوط به کربن‌های گروه متین حاصل از تشکیل گروه‌های پروکسید نیز، که در طرح ١ مشاهده می‌شود، در ppm ٨٦/٧ ظاهر می‌شود.

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 ٤،١ـ 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 ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان بررسی شود. افزون بر این، با استفاده از روش‌های DSC و TGA این امکان وجود دارد که مقدار اکسایش گرمایی دو رزین ٤،١ـ پلی‌بوتادی‌ان و ٢،١ـ پلی‌بوتادی‌ان را با یک‌دیگر مقایسه کرد. هم چنین، با استفاده از طیف سنجی ^{13}C NMR عمده ترین محصول اکسایش که به طور عمده گروه‌های پروکسید و اپوکسید است، شناسایی شد.

مراجع

1. Chakraborty J., Sarkar J., Kumar R., and Madras G., Ultrasonic Degradation of Polybutadiene and Isotactic Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab*., **85**, 555-558, 2004.
2. Golub M.A., Photocyclization of 1,2-Polybutadiene and 3,4-Polyisoprene, *Macromolecules*, **2**, 550-552, 1969.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Chen F. and Qian J., Studies on the Thermal Degradation of Polybutadiene, *Fuel Proc. Technol*., **67**, 53-60, 2000.
8. 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.
9. Golub M.A., Thermal Rearrangements of Polybutadienes with Different Vinyl Contents, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*., **19**, 1073-1083, 1981.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

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., ^{13}CNMR Spectroscopic Study of Epoxidized 1,4-Polyisoprene and 1,4-Polybutadiene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*., **16**, 2985-2990, 1978.