

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 14, Number 2
Pages 3-15
ISSN: 2252-0449

A Review of Commercial Applications of Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Its Derivatives

Komeil Pahlavani Bidgoli and Mahmoud Heydari*

Faculty of engineering, Imam Hossein Comprehensive University,
P.O. Box 1698715461, Tehran, Iran

Received: 1 May 2023, Accepted: 18 October 2023

Abstract

Hydroxyl-terminated polybutadiene resin is used as binder prepolymer in the preparation of composite solid propellant in the military industry. Today, the unique properties of this resin and its derivatives have significantly extended their commercial and civilian applications. In this article, various commercial applications of hydroxyl terminated polybutadiene are reviewed. According to previous studies, incorporation of small amounts of hydroxyl terminated polybutadiene can significantly improve the mechanical properties, especially the impact resistance of various composites and thermosetting resins. We have also addressed the use of this resin in the preparation of adhesives and sealants, as well as the preparation of waterproof membranes with unique capabilities and various applications, such as oil industry. Moreover, this resin can be used as an additive to increase the dielectric strength, especially in the automotive industry. Thereafter, the use of hydroxyl-terminated polybutadiene in drug delivery systems, lubricating oil production and bitumen modification is discussed. Despite the high price of this resin, its use as a raw material for the preparation and design of new materials is expected to grow in the near future.

Key Words

hydroxyl-terminated polybutadiene,
impact resistance,
adhesive,
waterproof membranes,
dielectric strength

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

مروری بر کاربردهای تجاری پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل و مشتقات آن

کمیل پهلوانی بیدگلی، محمود حیدری*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده فنی و مهندسی، صندوق پستی ۱۶۹۸۷۱۵۴۶۱

دریافت: ۱۴۰۲/۲/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۲۶

رزین پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل به عنوان پیش پلیمر در تهیه پیونده طی تولید پیشرانه جامد مرکب در صنایع نظامی استفاده می شود. امروزه، خواص منحصر به فرد این رزین و مشتقات آن موجب گسترش درخور توجه کاربردهای تجاری آن شده است. در این مقاله، انواع کاربردهای تجاری پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل بررسی می شود. بررسی منابع علمی نشان می دهد، با افزودن مقادیر اندکی پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل به عنوان افزودنی، خواص مکانیکی، به ویژه مقاومت ضربه ای انواع کامپوزیت ها و رزین های گرماسخت به طور شایان توجهی بهبود می یابد. بنابراین، استفاده از این رزین در تهیه چسب و درزگیر و نیز تهیه غشاهای ضد آب با قابلیت های منحصر به فرد برای کاربردهای گوناگون مانند صنعت نفت مورد توجه قرار گرفته است. افزون بر این، پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل قابلیت استفاده به عنوان افزودنی برای افزایش مقاومت دی الکتریک، به ویژه در صنعت خودرو را داراست. در ادامه به استفاده از آن در سامانه های دارورسانی، صنعت تولید روغن های روان ساز و اصلاح قیر پرداخته می شود. با وجود قیمت زیاد این رزین، پیش بینی می شود تا استفاده از آن به عنوان ماده اولیه تهیه و طراحی مواد جدید در آینده نزدیک روبه رشد باشد.

بسپارش
فصلنامه علمی
سال چهاردهم، شماره ۲،
صفحه ۱۵-۳، ۱۴۰۳
ISSN: 2252-0449

چکیده



کمیل پهلوانی بیدگلی

محمود حیدری

واژگان کلیدی

پلی بوتادیان پایان یافته با
هیدروکسیل،
مقاومت ضربه ای،
چسب،
غشاهای ضد آب،
مقاومت دی الکتریک

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

مقدمه

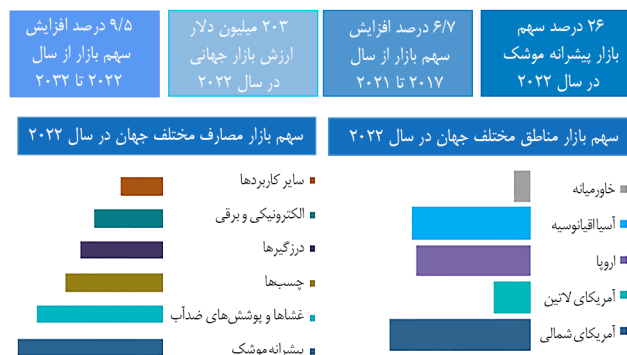
در صنعت دفاعی برای تولید پیشرانه‌های جامد مرکب از رزین پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) استفاده می‌شود. این رزین با داشتن گروه‌های هیدروکسیل انتهایی و قابلیت پخت با ترکیبات ایزوسیاناتی به‌عنوان پیش‌پلیمر در تهیه پیونده پلی‌بورتانی پیشرانه‌های جامد مرکب استفاده می‌شود. ریزساختار HTPB شامل سه پیکربندی سیس، ترانس و وینیل است (شکل ۱) [۱]. نسبت این پیکربندی‌ها یکی از عوامل تعیین‌کننده خواص رزین نهایی است. در حالت کلی، افزایش میزان ترانس به افزایش استحکام کششی منجر می‌شود. در حالی که افزایش میزان سیس موجب افزایش رفتار الاستومری و ازدیاد طول رزین پخت‌شده می‌شود. افزون بر این، با افزایش میزان پیکربندی وینیل، گران‌روی رزین پخت‌نشده افزایش می‌یابد. این پدیده به جلوگیری از لغزش زنجیرها با رفتار لنگرگونه گروه وینیل نسبت داده می‌شود.

به‌طور کلی، پلیمرشدن به روش رادیکالی به میزان ترانس بیشتر منجر شده و این در حالی است که در پلیمرشدن آنیونی وینیل بیشتری مشاهده می‌شود. پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل با میزان سیس زیاد، از روش کوئوردیناسیونی تهیه می‌شود. امروزه، استفاده از این رزین با داشتن خواص منحصربه‌فردی چون ایجاد قابلیت چقرمه‌کنندگی به‌عنوان فاز الاستومری، افزایش مقاومت دی‌الکتریک، بهبود رفتار چسبندگی، ایجاد آب‌گریزی و غیره در صنایع غیرنظامی و تجاری رو به افزایش است. نمایی از کاربردهای تجاری پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل و مشتقات آن در شکل ۲ نشان داده شده است. با این حال، قیمت زیاد این دسته از رزین‌ها در مقایسه با سایر رزین‌های صنعتی متداول از چالش‌های اصلی گسترش کاربردهای تجاری آن است. ارزش جهانی بازار HTPB هیدروکسیل از سال ۲۰۱۷ تا ۲۰۲۱ حدود ۶/۷٪ افزایش

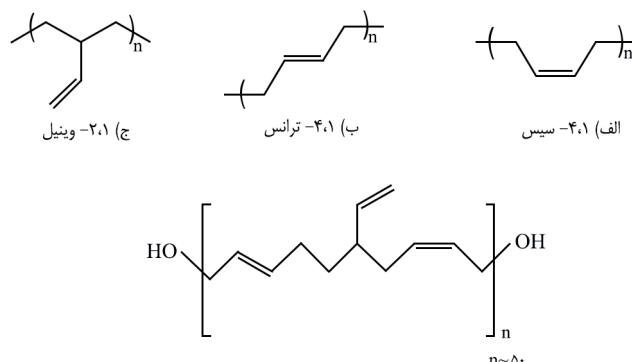


شکل ۲- نمایی از کاربردهای متنوع پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل و مشتقات آن.

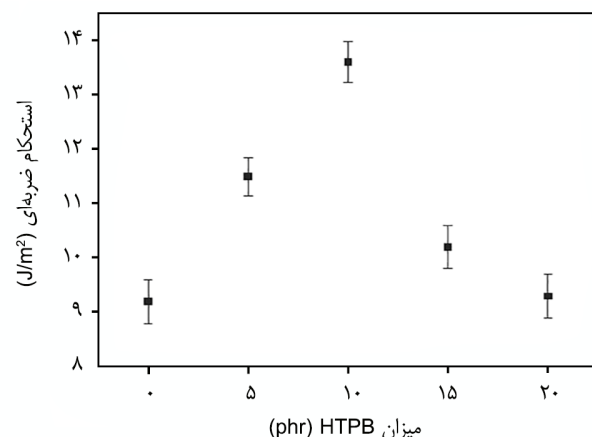
یافت [۲]. پیش‌بینی می‌شود، طی ده سال آینده بازار جهانی پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل با افزایش سالانه ۹/۵٪ از ۲۰۳ میلیون دلار آمریکا در سال ۲۰۲۲ به ۴۹۸/۷ میلیون دلار در سال ۲۰۳۲ برسد. بازار جهانی HTPB به‌عنوان پیونده پیشرانه موشک در سال ۲۰۲۱ به ۴۸/۹ میلیون دلار رسید، در حالی که بازار جهانی آن در پوشش‌ها و غشاهای ضدآب، ۴۲/۴ میلیون دلار بود. پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۳۲، بازار جهانی این پلیمر به‌عنوان پیونده پیشرانه موشک تا ۱۷۰/۱ میلیون دلار افزایش یابد، در حالی که کاربرد آن در صنعت تولید چسب به ۷۷/۱ میلیون دلار خواهد رسید. توزیع میزان مصرف این رزین در نقاط مختلف جهان در شکل ۳ مشاهده می‌شود.



شکل ۳- پیش‌بینی بازار جهانی پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل در بازه ۲۰۲۲ تا ۲۰۳۲ میلادی [۲].



شکل ۱- ریزساختارهای پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل: (الف) ۴،۱-سیس، (ب) ۴،۱-ترانس و (پ) ۲،۱-وینیل [۱].



شکل ۴- مقاومت ضربه‌ای رزین اپوکسی در برابر مقادیر متفاوت رزین HTPB [۳].

خمش رزین اپوکسی می‌شوند. Thomas و همکاران دریافتند، وجود این قطره‌های لاستیکی موجب تأخیر در زمان ژل شدن و کاهش چگالی اتصالات عرضی در حین پخت می‌شود [۴].

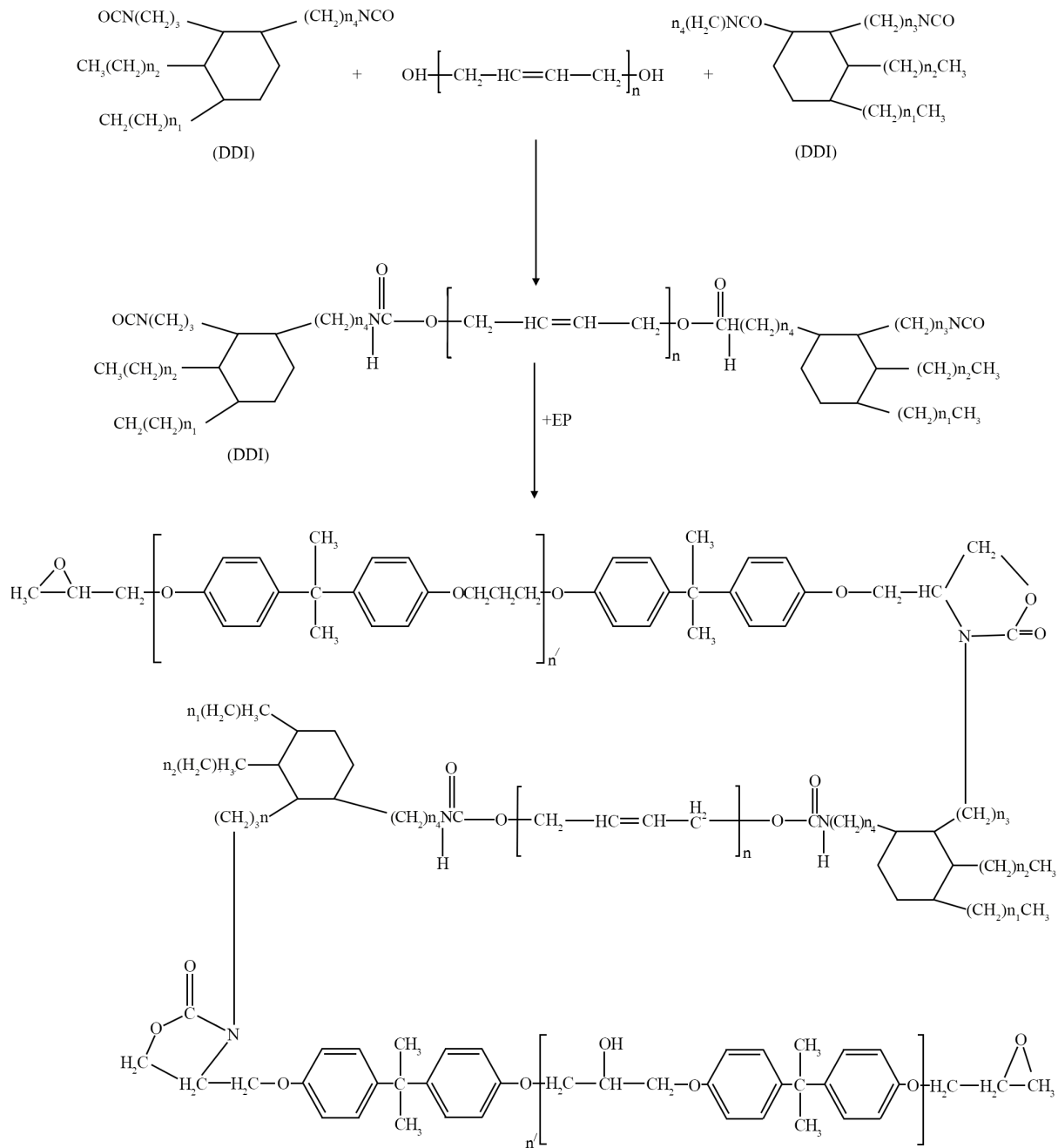
سازگاری رزین پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل با بستر رزین اپوکسی جزئی است، بنابراین پژوهش‌های بسیاری به منظور افزایش سازگاری انجام شد. Ozturk و همکاران از پلی‌بوتادین پایان یافته با سیلان برای افزایش برهم‌کنش رزین اپوکسی با پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل استفاده کردند. آنان دریافتند، اختلاط اولیه HTPB و پلی‌بوتادین پایان یافته با سیلان، افزودن ترتیبی عامل پخت و در نهایت رزین اپوکسی به افزایش ۳۰٪ مقاومت ضربه‌ای و ۱۰٪ استحکام کششی منجر می‌شود [۵]. Latha و همکاران با ایجاد گروه اپوکسی روی پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل امکان ایجاد اتصال شیمیایی میان رزین اپوکسی و پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل را فراهم کردند [۶]. آنان پی‌بردند، استحکام برشی، مقاومت ضربه‌ای و استحکام کششی با افزایش رزین HTPB تا ۱۰٪ وزنی نسبت به رزین اپوکسی به ترتیب از ۹/۸ به ۱۸/۶، از ۱۵۰ MPa به ۳۴۰ MPa و از ۵۲ MPa به ۶۷ MPa افزایش می‌یابد. Kou و همکاران، بهبود خواص مکانیکی رزین اپوکسی اصلاح شده با رزین پلی‌بوتادین پایان یافته با گروه‌های اسید چرب دایمر دی‌ایزوسیانات را گزارش کردند [۷]. در ابتدا پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل با اسید چرب دایمر دی‌ایزوسیانات واکنش می‌دهد و سپس امکان واکنش با رزین اپوکسی فراهم می‌شود (شکل ۵). بدین ترتیب، سازگاری از طریق ایجاد پیوند کووالانسی میان رزین HTPB و رزین اپوکسی افزایش می‌یابد. مقاومت ضربه‌ای رزین اپوکسی در ۱۵٪ وزنی از رزین پلی‌بوتادین پایان یافته با گروه‌های اسید چرب دایمر دی‌ایزوسیانات نسبت به رزین اپوکسی بیش از ۱۱۲٪ افزایش یافت. کاهش استحکام کششی و خمش در این حالت قابل‌توجه بود. عبداللهی و همکاران نیز سازگاری رزین‌های HTPB و اپوکسی را از طریق قراردادن گروه‌های آمینی و سنتز پلی‌بوتادین پایان یافته با آمین بهبود دادند [۸].

نمودارهای تنش-کرنش رزین اپوکسی دارای مقادیر متفاوتی از پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل و پلی‌بوتادین پایان یافته با آمین در شکل ۶ مشاهده می‌شوند. در هر دو حالت، کاهش مدول یانگ دیده می‌شود. این پدیده به کم‌بودن مدول یانگ فاز پراکنده الاستومری HTPB یا زنجیرهای پلی‌بوتادین پایان یافته با آمین مرتبط شد. کاهش استحکام کششی در مجاورت پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل به دوفازی بودن و محل تمرکز تنش

در این مقاله، با مرور منابع علمی به قابلیت‌های HTPB و مشتقات آن در تهیه و سنتز مواد با کاربردهای متفاوت یا به‌عنوان افزودنی بهبوددهنده خواص مختلف در صنایع چسب و رزین، کامپوزیت‌ها، غشاها، اصلاح سطح الیاف، اصلاح قیر و بهبود خواص دی‌الکتریک پرداخته می‌شود.

بهبوددهنده خواص مکانیکی

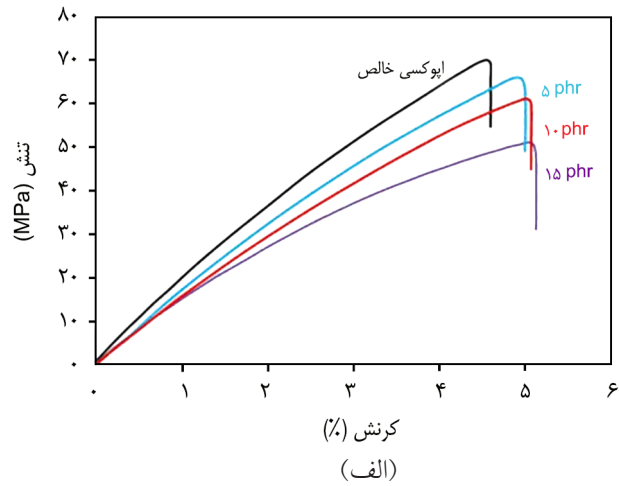
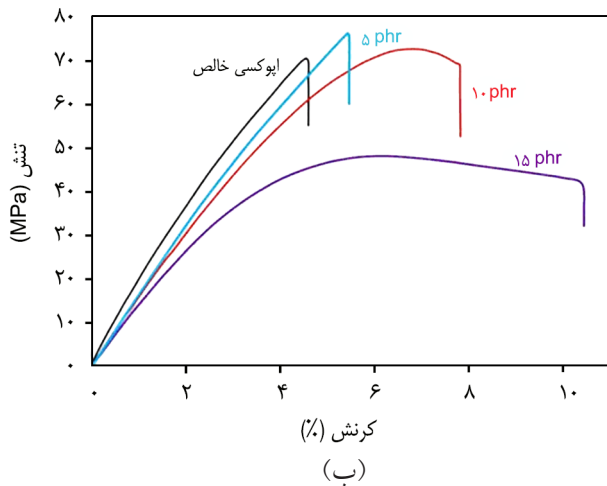
Thomas و همکاران خواص مکانیکی، کششی، خمش و ضربه‌ای رزین اپوکسی در مجاورت قطره‌های پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل را بررسی کردند [۳]. آن‌ها دریافتند، وجود ۱۰٪ وزنی از این قطره‌های الاستومری به افزایش ۴۷٪ مقاومت ضربه‌ای رزین اپوکسی منجر می‌شود (شکل ۴). این قطره‌های الاستومری به‌صورت مراکز تمرکز تنش عمل می‌کنند و باعث تغییر سازوکار شکست از حالت شکننده به چقرمه می‌شوند. سازوکارهای متعددی برای بهبود چقرمه‌سازی رزین‌های گرماسخت در مجاورت قطره‌های لاستیکی مایع گزارش شده است. به‌عنوان مثال، سازوکارهای اصلی چقرمه‌سازی رزین اپوکسی، حفره‌زایی و درپی آن تسلیم برشی در نظر گرفته می‌شوند. سازوکارهای دیگری مانند انحراف مسیر، ترکچه‌زایی و غیره نیز ارائه شده‌اند. رزین HTPB و مشتقات آن با دارا بودن دمای انتقال شیشه‌ای بسیار کم و انعطاف‌پذیری زیاد زنجیر، موجب افزایش بازده هر یک از این سازوکارهای مؤثر بر بهبود خواص مکانیکی بستر می‌شوند. انعطاف‌پذیری و رفتار الاستومری این رزین با افزایش میزان پیکربندی سیس افزایش می‌یابد. مقادیر بیشتر پلی‌بوتادین پایان یافته با هیدروکسیل به دلیل انعقاد قطره‌ها و توزیع نایک‌نواخت در بستر رزین اپوکسی به کاهش مقاومت ضربه‌ای منجر می‌شود. قطره‌های نرم HTPB باعث کاهش اندک خواص کششی و



شکل ۵- مراحل واکنش پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل (HTPB) با اسید چرب دایمر و پس از آن با رزین اپوکسی (EP) [۷].

نتایج نشان داد، میزان بهبود چقرمگی رزین اپوکسی با پلی بوتادی ان پایان یافته با آمین بیش از دو برابر در حالت استفاده از HTPB بود. قطره‌های کوچک و یکنواخت پلی بوتادی ان مایع در مقادیر بهینه موجب پخش انرژی شده و مانع شکست کلی قطعه می‌شوند. با این حال با بزرگ شدن قطره‌ها و ناپیکنواختی توزیع اندازه ذرات لاستیکی و افزایش فاصله میان آن‌ها، امکان رشد ترک در میان این قطره‌ها فراهم می‌شود (شکل ۷). در پلی بوتادی ان اصلاح شده با آمین نیز وجود بخش‌های انعطاف‌پذیر در شبکه پخت شده به بروز

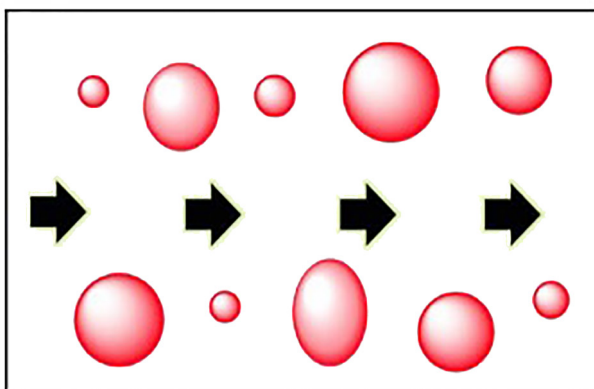
قطره‌های الاستومری نسبت داده شد. از سوی دیگر، کاهش چگالی اتصالات عرضی بستر رزین اپوکسی نیز از سایر دلایل آن است. افزایش استحکام کششی در مجاورت پلی بوتادی ان پایان یافته با آمین به کاهش میزان تنش باقی مانده در رزین اپوکسی در مجاورت زنجیرهای پلی بوتادی ان پایان یافته با آمین نسبت داده شد. افزایش ازدیاد طول تا شکست با وجود قطره‌های الاستومری پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل و زنجیرهای پلی بوتادی ان پایان یافته با آمین از آثار دیگر وجود HTPB و آمین است.



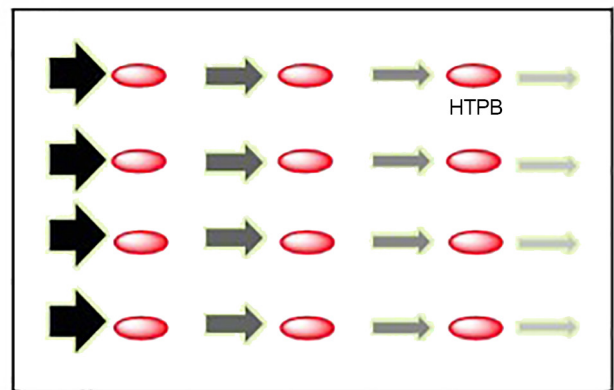
شکل ۶- منحنی تنش- کرنش رزین اپوکسی دارای مقادیر متفاوت از: (الف) پلی‌بوتادین پایان‌یافته با هیدروکسیل و (ب) پلی‌بوتادین پایان‌یافته با آمین [۹].

منجر می‌شود و انرژی شکست کاهش می‌یابد. Sritmakar و همکاران بهبود چهار برابری مقاومت ضربه‌ای رزین اپوکسی با تنها ۵٪ وزنی از رزین پلی‌بوتادین پایان‌یافته با گروه‌های آمینی

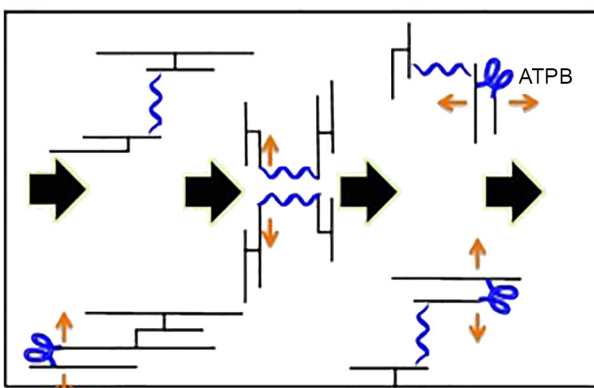
رفتار چقرمه منجر می‌شود. افزایش مقادیر پلی‌بوتادین اصلاح‌شده با آمین نیز به کاهش چگالی اتصالات عرضی و کاهش انرژی هم‌چسبی رزین اپوکسی



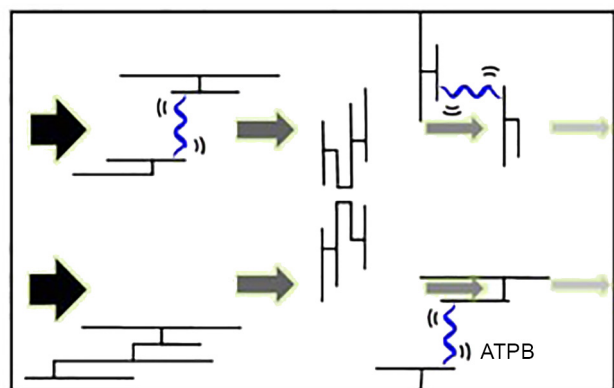
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۷- سازوکار اتلاف انرژی در سامانه اپوکسی دارای: (الف) و (ب) رزین پلی‌بوتادین پایان‌یافته با هیدروکسیل و (پ) و (ت) پلی‌بوتادین پایان‌یافته با آمین [۸].

گزارش شده است [۱۰]. Tian و همکاران نیز اثر پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با گروه آمینی با جرم‌های مولکولی متفاوت را بر رفتار پخت، گران‌روکشسانی، شکل‌شناسی و مقاومت ضربه‌ای رزین اپوکسی بررسی کردند. آنان دریافتند، با کاهش جرم مولکولی، رفتار چقرمه‌کنندگی تشدید می‌شود [۱۱]. Barcia و همکاران، اثر پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با گروه اپوکسیدی را بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی بررسی کردند [۱۲]. آنان دریافتند، پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با گروه اپوکسیدی سنتز شده از طریق مالئیک انیدرید، مقاومت ضربه‌ای بیشتری نسبت به پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با گروه اپوکسیدی سنتز شده از طریق تولوئن دی‌ایزوسیانات دارد. از سوی دیگر Rafal و همکاران نشان دادند، محل قرارگیری گروه اپوکسیدی روی پلی‌بوتادی‌ان بر رفتار چقرمه‌کنندگی آن مؤثر است [۱۳]. حسینی و همکاران نیز با استفاده از اپوکسی دار کردن رزین HTPB، رزین پلی‌یورتان دارای گروه‌های اپوکسی را تهیه کردند. سپس از آن برای اصلاح خواص مکانیکی رزین اپوکسی و انعطاف‌پذیر ساختن آن استفاده کردند [۱۴]. این افزایش انعطاف‌پذیری به تشکیل فیلمی با قابلیت استفاده به‌عنوان پوشش انعطاف‌پذیر و چقرمه منجر شد. مطالعات پیرامون بهبود چقرمگی، تنها محدود به رزین اپوکسی نمی‌شود. Nirmal و همکاران، بهبود چقرمگی رزین فنولی با استفاده از خواص الاستومری پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل را گزارش کردند [۱۵]. در این پژوهش از رزین رزول به‌عنوان سازگارکننده دو فاز رزین فنولی نووالاک و قطره‌های الاستومری HTPB استفاده شد. آنان دریافتند، بهبود مقاومت شکست تنها در آمیزه‌های اصلاح‌شده با الاستومر تا ۱۰٪ وزنی مشاهده شده و افزودن بیشتر پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل به کاهش انرژی شکست منجر می‌شود. این پدیده به توقف رشد ترک در مجاورت فاز پراکنده HTPB مرتبط شد.

Jackson و همکاران اثر چقرمه‌کنندگی پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل را بر رزین فنولی و کامپوزیت رزین-فنولی-الیاف سیسال بررسی کردند [۱۶]. آنان دریافتند، بهبود مقاومت ضربه‌ای رزین فنولی خالص در مجاورت ۱۰٪ وزنی HTPB حدود ۱۳۰٪ است. این در حالی است که بهبود مقاومت ضربه‌ای کامپوزیت آن با الیاف سیسال تنها در ۲/۵٪ وزنی از پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل به مقدار معادل ۱۱٪ مشاهده شد. آنان دریافتند، از HTPB به‌عنوان افزایش‌دهنده چسبندگی میان رزین فنولی و الیاف سیسال می‌توان استفاده کرد. جعفری و همکاران اثر پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل بر استحکام کششی و ضربه‌پذیری کامپوزیت رزین-فنولی-الیاف کربن را گزارش کردند [۱۷].

نشان داد، مقاومت ضربه‌ای کامپوزیت دارای ۳۸/۴۱٪ وزنی الیاف کربن و ۷/۵٪ وزنی پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل ۵۰٪ بیش از کامپوزیت دارای همین مقدار الیاف کربن و ۲/۲٪ وزنی HTPB بود. رزین پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل و مشتقات آن نسبت به افزودنی‌های چقرمه‌ساز متداول در بازار دارای جرم مولکولی بیشتری بوده و در نتیجه میزان مهاجرت آن‌ها به سطح کندتر است. در صورت استفاده از مشتقات پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با گروه‌های انتهایی با قابلیت واکنش با بستر، سازگاری میان دو فاز و بازده چقرمه‌سازی نیز به‌طور درخور توجهی افزایش می‌یابد. HTPB و مشتقات آن دارای دمای انتقال شیشه‌ای کمی بوده و قطعه‌های انعطاف‌پذیر آن بازده چقرمه‌کنندگی زیادی دارند. خلاصه‌ای از اثر HTPB و مشتقات آن بر بهبود خواص مکانیکی بسترهای مختلف در جدول ۱ نشان داده شد.

چسب و درزگیر

پلی‌یورتان حاوی پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل برای تولید انواع چسب و درزگیر استفاده می‌شود. امروزه از این نوع پلی‌یورتان در صنعت ساختمان به‌عنوان درزگیر نفوذناپذیر برای شیشه‌های دوجداره استفاده می‌شود. استفاده از HTPB در فرمول‌بندی چسب پلی‌یورتانی امکان افزایش مقاومت در برابر آب‌کافت، کاهش دمای کاربرد به‌سبب ماهیت الاستومری پلی‌یورتان و تهیه چسب‌های آب‌گریزتر نسبت به پلی‌ال‌های اتری و استری را فراهم می‌کند. برخلاف پلی‌ال‌های اتری و استری دارای اتصالات آب‌دوست در زنجیر اصلی که بیشتر در معرض آب‌کافت قرار می‌گیرند، استفاده از پلی‌ال پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل با زنجیر اصلی بوتادی‌انی آب‌گریز در ساختار چسب‌های پلی‌یورتانی موجب افزایش شایان توجه مقاومت در برابر آب‌کافت و نفوذ آب می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای HTPB، بسیار کم است که تهیه چسب‌های پلی‌یورتانی با دمای کاربرد بسیار کم را امکان‌پذیر می‌کند.

Parti و همکاران، تهیه نوعی درزگیر پلی‌یورتانی دوجزئی برپایه رزین پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل را بررسی کردند [۱۸]. در این پژوهش از واکنش تولوئن دی‌ایزوسیانات با HTPB برای تهیه پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با ایزوسیانات استفاده شد. این درزگیر با قابلیت هم‌چسبی و چسبندگی زیاد، رفتار لاستیکی، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر پیرش در محیط‌های خورنده و دمای زیاد نشان داد. Barica و همکاران استفاده از پلی‌بوتادی‌ان پایان‌یافته با هیدروکسیل، کربوکسیل و ایزوسیانات را بر خواص چسبندگی، شکل‌شناسی و مکانیکی چسب اپوکسی ارزیابی کردند

جدول ۱- اثر پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل و مشتقات آن بر بهبود خواص مکانیکی بسترهای مختلف.

مرجع	میزان بهبود (%)	خاصیت بهبود یافته	مقدار بهینه رزین بهبود دهنده (%)	نوع رزین بهبود دهنده	رزین پایه
۳	۴۷	مقاومت ضربه‌ای	۱۰	HTPB	اپوکسی
۵	۳۰	مقاومت ضربه‌ای	۳	HTPB با سازگار کننده سیلانی	اپوکسی
۶	۸۹	استحکام برشی	۱۰	پلی بوتادیان دارای گروه‌های اپوکسی	اپوکسی
۶	۱۲۶	مقاومت ضربه‌ای	۱۰	پلی بوتادیان دارای گروه‌های اپوکسی	اپوکسی
۶	۲۸	استحکام کششی	۱۰	پلی بوتادیان پایان یافته با اپوکسی	اپوکسی
۷	۱۱۲	مقاومت ضربه‌ای	۱۵	پلی بوتادیان پایان یافته با گروه‌های اسید چرب دایمر دی ایزوسیانات	اپوکسی
۸	۱۵۴	چقرمگی	۱۰	پلی بوتادیان پایان یافته با گروه‌های آمینی	اپوکسی
۹	۳۰۰	مقاومت ضربه‌ای	۵	پلی بوتادیان پایان یافته با گروه‌های آمینی	اپوکسی
۱۴	۱۳۴	مقاومت ضربه‌ای	۱۰	HTPB	فنولی نووالاک
۱۵	۱۳۰	مقاومت ضربه‌ای	۱۰	HTPB	فنولی
۱۵	۱۱	مقاومت ضربه‌ای	۲/۵	HTPB	کامپوزیت رزین فنولی-الیاف سیسال

چشمگیرتر بود.

کم بودن دمای انتقال شیشه‌ای HTPB، امکان استفاده از آن را به عنوان عامل چقرمه کننده الاستومری در چسب‌های پایه اپوکسی نیز فراهم می‌کند. قطره‌های فاز پراکنده پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل با دمای انتقال شیشه‌ای کم موجب افزایش مقاومت ضربه‌ای چسب‌های اپوکسی در دماهای کاربرد کم می‌شوند. این قطره‌های الاستومری با پخش انرژی شکست، مانع از رشد و شکست ناگهانی قطعه می‌شوند. خلف و همکاران، اثر پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل را بر خواص مکانیکی و گرمایی فرمول بندی چسب اپوکسی بررسی کردند [۲۲]. آنان پی بردند، اپوکسی‌های پخت شده با پلی‌آمید و رسامید انعطاف پذیری، مقاومت در برابر رطوبت و چسبندگی بیشتری دارند. همچنین، وجود لاستیک در شبکه اپوکسی باعث بهبود درخور ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی، به ویژه چقرمگی شد. تقریباً ۲/۵٪ HTPB برای دستیابی به بهترین خواص مکانیکی کافی بود. اکرم و همکاران اثر سه نوع دی‌ال پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل، بوتان دی‌ال و پلی پروپیلن گلیکول با جرم‌های مولکولی مختلف را بر چسبندگی و خواص گرمامکانیکی چسب فشاری بر پایه پلی یورتان بررسی کردند [۲۳-۲۵]. نتایج نشان داد، افزایش مقدار پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل تا ۱۵٪ وزنی و افزایش جرم مولکولی پلی پروپیلن گلیکول از ۴۲۵ به ۲۷۰۰ g/mol به بیشترین استحکام

[۱۹]. نتایج نشان داد، وجود قطره‌های الاستومری موجب افزایش میزان شکست هم چسبی شد. از نظر بهبود هم‌زمان خواص کششی و چقرمگی، افزایش پلی بوتادیان پایان یافته با ایزوسیانات به طور درخور توجهی مؤثرتر از پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل و کربوکسیل بود. شیخی و همکاران، اثر استفاده از زنجیرافزای خطی و آروماتیک را بر خواص چسب پلی یورتانی بر پایه HTPB به عنوان پلی‌ال بررسی کردند [۲۰]. آنان دریافتند، زنجیرافزای خطی سازگاری بیشتری با پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل دارد و خواص چسبندگی و مکانیکی چسب پلی یورتانی حاصل ارتقا یافته است.

Achari و همکاران، اثر پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل و ایزوسیانات را بر شکل‌شناسی، چسبندگی، خواص گرمایی و مکانیکی چسب آکرلیک بر پایه کوپلیمر وینیل استر و متیل متاکریلات بررسی کردند [۲۱]. آن‌ها افزایش دو برابری استحکام چسبندگی برشی را در ۱۰٪ وزنی HTPB مشاهده کردند. وجود این مقدار از پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل موجب ایجاد قطره‌های پراکنده الاستومری ۳ μm تا ۸ μm در بستر چسب وینیل استر-متیل متاکریلات و اتلاف تنش وارد شده باعث تغییر سازوکار شکست از حالت شکننده به چقرمه شد. با افزایش بیشتر HTPB و بزرگ‌تر شدن قطره‌ها، این پدیده معکوس شد. در این حالت، بهبود خواص چسبندگی و مکانیکی نیز در پلی بوتادیان پایان یافته با ایزوسیانات نسبت به پلی بوتادیان پایان یافته با هیدروکسیل

جدول ۲- اثر پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل و مشتقات آن بر بهبود خواص چسب های مختلف.

مرجع	میزان بهبود (%)	نوع بهبود	رزین بهبوددهنده		رزین پایه
			مقدار بهینه (%)	نوع	
۲۰	۱۰۰	استحکام چسبندگی برشی	۱۰	HTPB	چسب آکریلیک بر پایه کوپلیمر وینیل استر-متیل متاکریلات
۲۱	۶۷	استحکام کششی	۲/۵	HTPB	چسب اپوکسی
۲۱	۷۵	مقاومت ضربه ای	۱۵	HTPB	چسب اپوکسی
۲۴-۲۲	۸۷	استحکام چسبندگی	۱۵	HTPB	چسب فشاری بر پایه پلی یورتان

در برابر حلال غشای بر پایه پلی فنیل سولفون می شود [۳۰].

افزایش دهنده مقاومت دی الکتریک

از پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل می توان به عنوان افزایش دهنده مقاومت دی الکتریک به منظور محافظت از کابل های مخابراتی در جعبه های اتصال و پوشش اجزا در صنایع برق و الکترونیک استفاده کرد. Zhou و همکاران، خواص دی الکتریک رزین اپوکسی اصلاح شده با HTPB را بررسی کردند [۳۱]. آنان دریافتند، وجود پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل در اپوکسی باعث کاهش ثابت دی الکتریک و ضریب اتلاف در محدوده بسامد گسترده از ۱ Hz تا ۱۰۶ Hz شده و مقاومت الکتریکی (مقاومت سطحی و حجمی) را به وضوح افزایش داده است. این پدیده به ماهیت غیر قطبی HTPB نسبت به رزین اپوکسی نسبت داده شد. Dong و همکاران، اثر پلی بوتادی ان پایان یافته با کربوکسیل را بر رفتار دی الکتریک رزین اپوکسی بررسی کردند [۳۲]. نتایج نشان داد، بیشینه مقاومت سطحی و حجمی آمیزه در ۵٪ وزنی HTPB

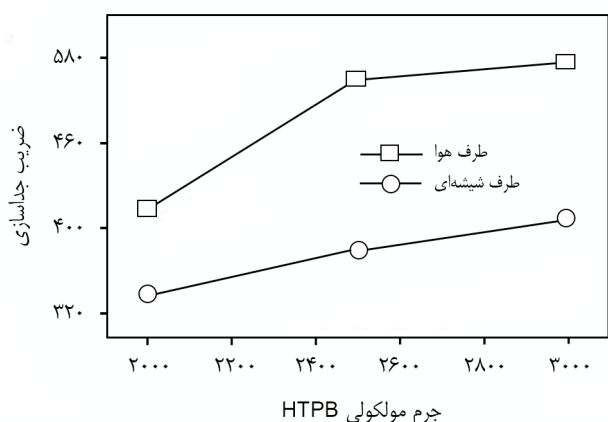
چسبندگی منجر می شود. خلاصه ای از اثر پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل و مشتقات آن بر خواص چسب های مختلف در جدول ۲ نشان داده شد.

غشاهای ضد آب

Gu و همکاران، غشاهای پلی یورتانی بر پایه رزین پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل با اتصالات عرضی دی وینیل بنزن را برای جداسازی مخلوط ارتو و پارازایلین بررسی کردند [۲۶]. آنان دریافتند، وجود دی وینیل بنزن به طور درخور توجهی مقاومت گرمایی این نوع غشاها را افزایش می دهد و ضریب جداسازی بهبود می یابد. Bai و همکاران، جداسازی اتیل استات از محلول آبی را با استفاده از پلی یورتان بر پایه HTPB بررسی کردند [۲۷]. نتایج نشان داد، با افزایش جرم مولکولی پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل، ضریب جداسازی افزایش و شار اتیل استات کاهش می یابد (شکل ۸). افزایش جرم مولکولی به افزایش نسبت قطعه های نرم به سخت پلی یورتان منجر شد و آب گریزی افزایش یافت. همچنین، افزایش جرم مولکولی موجب کاهش انعطاف پذیری قطعه ها شد.

Malkapa و همکاران از دو نوع دی ال پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل و پایان یافته با دی نیترو بنزن برای تهیه پوشش پلی یورتان آب گریز استفاده کردند [۲۸]. نتایج نشان داد، با کاهش میزان HTPB و دی نیترو بنزن، زبری سطح و زاویه تماس آن افزایش می یابد. Lio و همکاران، ذرات ابر آب گریز سیلیکای پوشش یافته با HTPB با قابلیت جذب روغن تا چهار برابر وزن آن تهیه کردند [۲۹]. از این ذرات برای جداسازی پربازده مخلوط آب و روغن استفاده شد. بازده جداسازی ۹۹٪ و شار عبوری روغن وابسته به مقدار پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل روی سطح بود (شکل ۹).

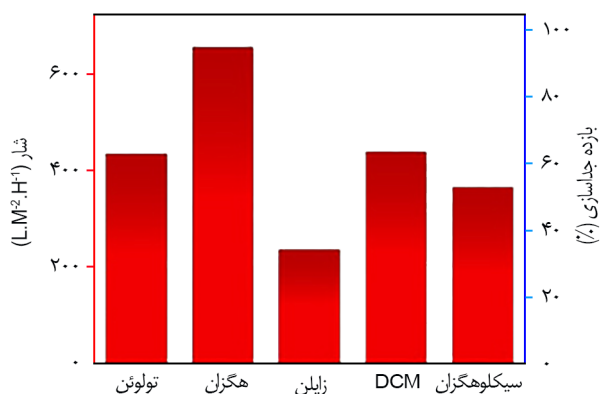
نوزاد و همکاران دریافتند، وجود هم زمان پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل و ایزوسیانات چند عاملی و تشکیل شبکه های درهم تنیده موجب بهبود درخور توجه پایداری ابعادی و مقاومت



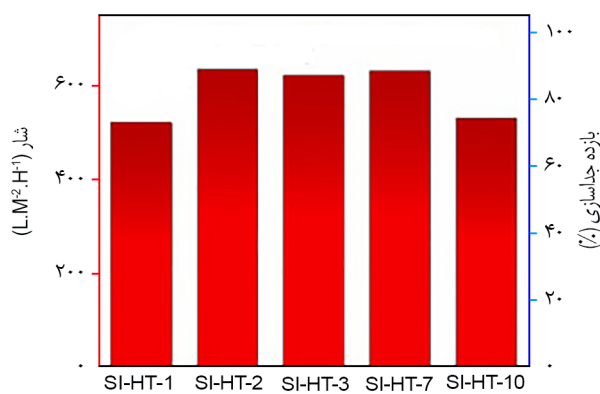
شکل ۸- ضریب جداسازی اتیل استات بر حسب جرم مولکولی HTPB استفاده شده در تهیه غشا [۲۷].



(الف)

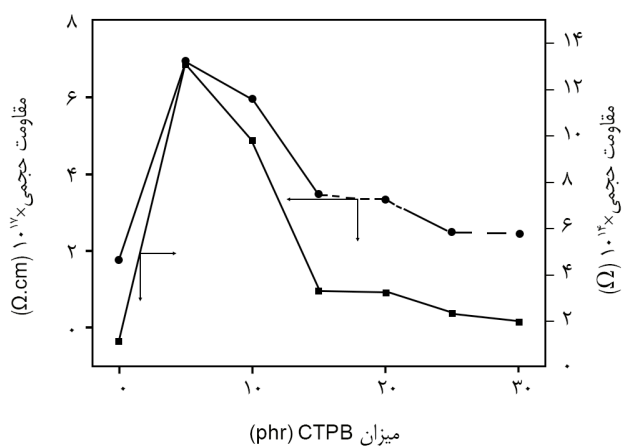


(ب)



(ب)

شکل ۹- (الف) فرایند جداسازی ترکیبات روغنی و آب با استفاده از ذرات سیلیکای پوشش‌یافته با مقادیر مختلف HTPB، (ب) نفوذپذیری و بازده جداسازی گازوئیل در برابر میزان اصلاح سیلیکا و (پ) نفوذپذیری و بازده جداسازی در برابر حلال‌های مختلف [۲۹].

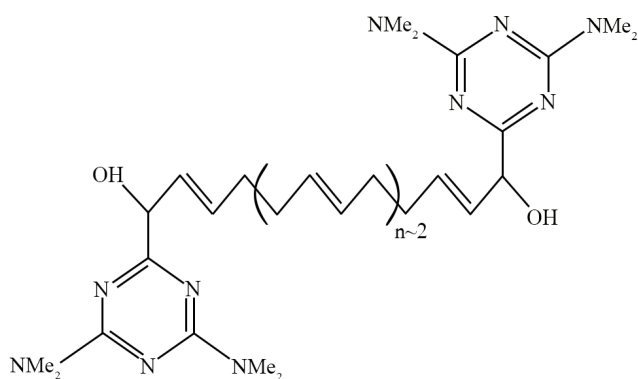


شکل ۱۰- مقاومت دی‌الکتریکی سطحی و حجمی در برابر مقدار پلی‌بوتادین پایان‌یافته با کربوکسیل [۳۲].

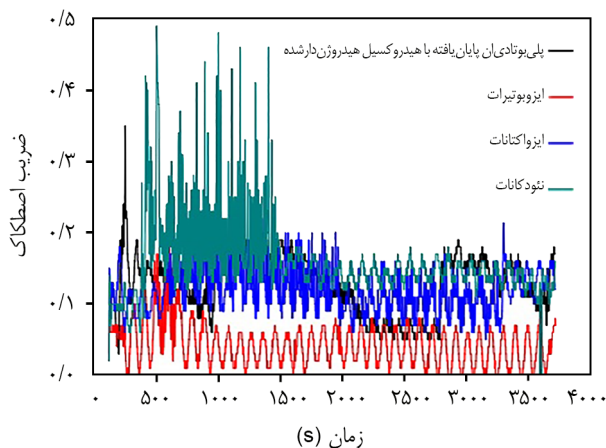
به دست می‌آید. با افزایش بیشتر آن، به علت شکل‌گیری حفره و حباب میان دو فاز، مقاومت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد (شکل ۱۰). بیشترین استحکام شکست در برابر میدان دی‌الکتریک نیز در ۲۰٪ وزنی مشاهده شد. بررسی رفتار دی‌الکتریک رزین اپوکسی دارای قطره‌های پلی‌بوتادین پایان‌یافته با هیدروکسیل، کربوکسیل و ایزوسیانات نشان داد، با ایجاد برهم‌کنش شیمیایی میان دو فاز امکان تشخیص آسودگی فاز الاستومری امکان‌پذیر نبود [۳۳].

اصلاح قیر

Liu و همکاران، اثر پلی‌یورتان بر پایه پلی‌بوتادین پایان‌یافته با هیدروکسیل را بر اصلاح خواص قیر بررسی کردند [۳۴]. نتایج نشان داد، سازگاری پلی‌یورتان بر پایه HTPB با قیر بیش از کوپلیمر



شکل ۱۲- ساختار شیمیایی پلی بوتادی ان پایان یافته با داروی ضدتومور [۳۹].



شکل ۱۱- ضریب اصطکاک برحسب زمان برای دی استرهای HTPB هیدروژن دارنده [۳۶].

نتیجه گیری

امروزه استفاده از رزین پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل تنها محدود به صنایع موشکی و دفاعی نیست. از این رزین می توان در تهیه و بهینه سازی خواص بسیاری از مواد بهره برد. مرور منابع علمی نشان داد، این رزین قابلیت زیادی به عنوان بهبوددهنده مقاومت در برابر شکست و ضربه انواع رزین های گرماسخت و کامپوزیت های تقویت شده با الیاف دارد. قرارگرفتن گروه های انتهایی همچون آمین و ایجاد پیوند کووالانسی با فاز پیوسته به ایجاد قطعه های نرم به جای تشکیل قطره های الاستومری پراکنده منجر شده و میزان بهبود خواص تشدید می شود. از این رزین می توان به عنوان پیش پلیمر در تهیه چسب های پلی یورتانی آب گریز یا افزودنی الاستومری بهبوددهنده خواص چسب های اپوکسی استفاده کرد. استفاده از این رزین در تهیه غشاهای ضد آب بسیار مورد توجه است. پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل به عنوان افزودنی بهبوددهنده مقاومت دی الکتریک انواع رزین ها، به ویژه رزین اپوکسی در صنعت خودرو قابل بهره برداری است. از این رزین می توان در صنایع قیرسازی برای ایجاد رفتار الاستومری و بهبود مقاومت در برابر نفوذ آب استفاده کرد. از دیگر کاربردهای این رزین می توان به صنعت ساخت تجهیزات پزشکی و دارویی اشاره کرد. در مجموع، با توجه به قیمت بالای این رزین و مشتقات آن نسبت به سایر رزین های تجاری، استفاده از آن ها به عنوان افزودنی در مقادیر اندک مقرون به صرفه و اقتصادی خواهد بود.

دسته ای پلی استیرن-بوتادی ان-استیرن است. این پدیده به قطبی تر بودن پلی یورتان و برهم کنش بیشتر با قیر نسبت داده شد. وجود این قطره های پلی یورتانی باعث افزایش کارایی قیر در دماهای کم و مقاومت در برابر نفوذ آب شد. Han و همکاران نیز پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل را برای بازیابی خواص قیر اصلاح شده با کاپلیمر استیرن-بوتادی ان-استیرن استفاده کردند [۳۵].

روغن روان ساز

Huo و همکاران از طریق استری کردن پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل هیدروژن دارنده به روغن های روان سازی استری کارآمد دست یافتند [۳۶، ۳۷]. فرایند استری کردن به کاهش درخور توجه گرانروی پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل هیدروژن دارنده در تمام سرعت های برش منجر شد. ضریب اصطکاک این روغن های روان ساز نیز کاهش شایان توجهی داشت (شکل ۱۱).

کاربرد در حوزه سلامت و مهندسی پزشکی

Ying و همکاران با استفاده از پلی یورتان برپایه پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل به عنوان فاز نرم، نوعی پوست الکترونیکی طراحی کردند [۳۸]. استفاده از HTPB موجب آب گریزی پوست الکترونیکی شد. Sankar و همکاران از واکنش داروی ضدتومور ۲-کلرو-۶،۴-بیس دی متیل آمینو-۵،۳-تری آزین با پلی بوتادی ان پایان یافته با هیدروکسیل برای طراحی سامانه دارورسانی پلی یورتانی استفاده کردند (شکل ۱۲) [۳۹]. این واکنش بر خواص فیزیکی و شیمیایی این دارو بی اثر بود.

مراجع

1. Quagliano Amado J.C., Ross P.G., Murakami L.M.S., and Dutra J.C.N., Properties of Hydroxyl - Terminal Polybutadiene (HTPB) and Its Use as a Liner and Binder for Composite Propellants: A Review of Recent Advances, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **47**, 1-19, 2022.
2. <https://www.factmr.com/report/hydroxyl-terminated-polybutadiene-htpb-market>,
3. Thomas R., Yumei D., Yuelong H., Le Y., Moldenaers P., Weimin Y., Czigany T. et al., Miscibility, Morphology, Thermal, and Mechanical Properties of a DGEBA Based Epoxy Resin Toughened with a Liquid Rubber, *Polymer*, **49**, 278-294, 2008.
4. Thomas R., Sinturel C., Pionteck J.R., Puliyalil H., and Thomas S., In-Situ Cure and Cure Kinetic Analysis of a Liquid Rubber Modified Epoxy Resin, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 12178-12191, 2012.
5. Ozturk A., Kaynak C., and Tincer T., Effects of Liquid Rubber Modification on the Behaviour of Epoxy Resin, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2353-2363, 2001.
6. Latha P., Adhinarayanan K., and Ramaswamy R., Epoxidized Hydroxy-Terminated Polybutadiene-Synthesis, Characterization and Toughening Studies, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **14**, 57-61, 1994.
7. Kou Y., Zhou W., Li B., Dong L., Duan Y.-E., Hou Q., Liu X. et al., Enhanced Mechanical and Dielectric Properties of an Epoxy Resin Modified with Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Compos. Part A: Appl.*, **114**, 97-106, 2018.
8. Abdollahi H., Salimi A., and Barikani M., Synthesis and Architecture Study of a Reactive Polybutadiene Polyamine as a Toughening Agent for Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 2016.
9. Abdollahi H., Salimi A., and Barikani M., Synthesis and Architecture Study of a Reactive Polybutadiene Polyamine as a Toughening Agent for Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 44061-44074, 2016.
10. Kar S. and Banthia A.K., Synthesis and Evaluation of Liquid Amine - Terminated Polybutadiene Rubber and Its Role in Epoxy Toughening, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2446-2453, 2005.
11. Tian X., Geng Y., Yin D., Zhang B., and Zhang Y., Studies on the Properties of a Thermosetting Epoxy Modified with Chain-Extended Ureas Containing Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Polym. Test*, **30**, 16-22, 2011.
12. Barcia F.L., Amaral T.P., and Soares B.G., Synthesis and Properties of Epoxy Resin Modified with Epoxy-Terminated Liquid Polybutadiene, *Polymer*, **44**, 5811-5819, 2003.
13. Januszewski R., Dutkiewicz M., Nowicki M., Szolyga M., and Kownacki I., Synthesis and Properties of Epoxy Resin Modified with Novel Reactive Liquid Rubber-Based Systems, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 2178-2186, 2021.
14. Hosseini S.R. and Alavi Nikje M.M., Synthesis and Characterization of Novel Epoxy - Urethane Coating and Its Graphene Nanocomposites, *Polymer Compos.*, **44**, 2794-2803, 2023.
15. Nirmal C., Maithi S., Padmavathi T., Vanaja A., and Rao R., Studies on Hydroxyl Terminated Polybutadiene Toughened Phenolic Resin, *High Perform. Polym.*, **18**, 57-69, 2006.
16. Megiatto Jr. J.D., Ramires E.C., and Frollini E., Phenolic Matrices and Sisal Fibers Modified with Hydroxy Terminated Polybutadiene Rubber: Impact Strength, Water Absorption, and Morphological Aspects of Thermosets and Composites, *Ind. Crops Prod.*, **31**, 178-184, 2010.
17. Jafari F., Eslami-Farsani R., and Khalili S., Optimization of Mechanical and Thermal Properties of Elastomer Modified Carbon Fibers/Phenolic Resin Composites, *Fibers Polym.*, **22**, 1986-1994, 2021.
18. Patri M., Rath S., and Suryavansi U., A Novel Polyurethane Sealant Based on Hydroxy - Terminated Polybutadiene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 884-890, 2006.
19. Barcia F.L., Soares B.G., and Sampaio E., Adhesive Properties of Epoxy Resin Modified by End-Functionalized Liquid Polybutadiene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2370-2378, 2004.
20. Sheikhy H., Shahidzadeh M., and Ramezanzadeh B., An Evaluation of the Mechanical and Adhesion Properties of a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB)-Based Adhesive Including Different Kinds of Chain Extenders, *Polym. Bull.*, **72**, 755-777, 2015.
21. Sasidharan Achary P., Joseph D., and Ramaswamy R., Study on a Vinyl Ester/Methyl Methacrylate Based Reactive Acrylic Adhesive Toughened by Hydroxyl Terminated Polybutadiene, *J. Adhes.*, **34**, 121-136, 1991.
22. Khalaf E.S., Hassanein S.M., and Hadhoud M.K., Investigation of Mechanical Behavior for a Selected Rubber-Modified Epoxy Adhesive, *International Conference on Aerospace Sciences and Aviation Technology*, Cairo, 1-10, 26-28 May, 2009.
23. Akram N., Gurney R.S., Zuber M., Ishaq M., and Keddie J.L., Influence of Polyol Molecular Weight and Type on the Tack and Peel Properties of Waterborne Polyurethane Pressure-Sensitive Adhesives, *Macromol. React. Eng.*, **7**, 493-503, 2013.
24. Akram N., Zia K.M., Saeed M., Usman M., and Saleem S., Impact of Macrodiols on the Adhesion Strength of

- Polyurethane Pressure-Sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46635-46642, 2018.
25. Akram N., Zia K.M., Saeed M., Khosa M.K., Khan W.G., and Arain M.A., Compositional Effect on the Deformation Behavior of Polyurethane Pressure-Sensitive Adhesive Thin Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48395-48402, 2020.
26. Gu J., Zhang C.F., Bai Y.X., Zhang L., Sun Y.P., and Chen H.L., Divinyl Benzene Cross-Linked Htpb-Based Polyurethaneurea Membranes for Separation of P/O Xylene Mixtures by Pervaporation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1968-1976, 2012.
27. Bai Y., Qian J., Yin J., Zhai Z., and Yang Y., HTPB-Based Polyurethaneurea Membranes for Recovery of Aroma Compounds from Aqueous Solution by Pervaporation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 552-559, 2007.
28. Malkappa K. and Jana T., Hydrophobic, Water-Dispersible Polyurethane: Role of Polybutadiene Diol Structure, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **54**, 7423-7435, 2015.
29. Liu Y., Liu J., Wang Z., Yuan Y., Hua J., and Liu K., Robust and Durable Superhydrophobic and Oil-Absorbent Silica Particles with Ultrahigh Separation Efficiency and Recyclability, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **335**, 111772-111783, 2022.
30. Nozad E., Marjani A.P., and Mahmoudian M., A Novel and Facile Semi-IPN System in Fabrication of Solvent Resistant Nano-filtration Membranes for Effective Separation of Dye Contamination in Water and Organic Solvents, *Sep. Purif. Technol.*, **282**, 120121-120135, 2022.
31. Zhou W. and Cai J., Mechanical and Dielectric Properties of Epoxy Resin Modified Using Reactive Liquid Rubber (HTPB), *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 4346-4351, 2012.
32. Dong L., Zhou W., Sui X., Wang Z., Cai H., Wu P., Zuo J. et al., A Carboxyl-Terminated Polybutadiene Liquid Rubber Modified Epoxy Resin with Enhanced Toughness and Excellent Electrical Properties, *J. Electron. Mater.*, **45**, 3776-3785, 2016.
33. Soares B., Leyva M., Moreira V., Barcia F., Khashtgir D., and Simão R., Morphology and Dielectric Properties of an Epoxy Network Modified by End-Functionalized Liquid Polybutadiene, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **42**, 4053-4062, 2004.
34. Li Z., Yang F., Yuan J., Cong L., and Yu M., Study on Preparation and Pavement Performance of Polyurethane Modified Asphalt Based on In-Situ Synthesis Method, *Constr. Build. Mater.*, **309**, 125196-125207, 2021.
35. Han X., Mao S., Xu S., Cao Z., Zeng S., and Yu J., Development of Novel Composite Rejuvenators for Efficient Recycling of Aged SBS Modified Bitumen, *Fuel*, **318**, 123715-123726, 2022.
36. Huo L., Guo J., Yang F., Pan C., Hu H., Zhang K., Zhou H. et al., Esterification of Hydrogenated Hydroxyl-Terminated Polybutadiene as a High-Performance Lubricating Oil, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 2685-2692, 2022.
37. Huo L., Guo J., Yang F., Pan C., Hu H., Zhang K., Zhou H. et al., Design of Linear Polymer-Based Liquid Lubricants by a Strategy of Complementary Advantages, *Polymer*, **265**, 125592, 2023.
38. Ying W.B., Yu Z., Kim D.H., Lee K.J., Hu H., Liu Y., Kong Z. et al., Waterproof, Highly Tough, and Fast Self-healing Polyurethane for Durable Electronic Skin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 11072-11083, 2020.
39. Murali Sankar R., Saha S., Seeni Meera K., and Jana T., Functionalization of Hydroxyl Terminated Polybutadiene with Biologically Active Fluorescent Molecule, *Bull. Mater. Sci.*, **32**, 507-514, 2009.