

## Determination of Gel Content (C-C Crosslink) in Polybutadiene Rubber by Differential Scanning Calorimetry

Saeed Taghvaei Ganjali<sup>1</sup>, Fereshteh Motiee<sup>1</sup>, and Zohreh Ghazi Tabatabaei<sup>2\*</sup>

1. Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 15875-5981, Tehran, Iran
2. Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ahar Branch, Islamic Azad University, Poata Code: 5451116714, Ahar, Iran

Received 30 September 2013, accepted 12 May 2014

### ABSTRACT

Due to the gel formation in polybutadiene and some of the problems raised in rubber industry such as groove cracking in products, quantification of the gel content and identification of the microstructure of butadiene elastomer is extremely important. In this paper, the gel content in polybutadiene rubber was identified by differential scanning calorimetry. The thermal decomposition of the polybutadiene rubber was studied by thermal analysis methods in 0-650°C. The thermal decomposition, in the same temperature range, of the polymer with different gel contents under the similar conditions showed that the oxidation and decomposition of the samples occur in three steps. The thermal analysis curves showed that the cis-trans isomerization occurs by increases in the gel content at lower temperatures of a wider thermal range with rising trans isomer and decreases in cis isomer contents, respectively. Also, with the increase in the gel content there is a tendency in lowering double bond density and there is higher energy release in oxidation and decomposition regions due to the breakage in crosslink density of polymer networks. According to the values resulting from enthalpy and heat flow rate, the thermal index was obtained for samples at two maximum temperatures related to two processes of cis-trans isomerization and the cyclization reaction. The gel content (C-C crosslink) in polybutadiene rubber is determined by the interconnection between the ratio of heat flow index and gel content from the differential scanning calorimetry curves.

#### Keywords:

polybutadiene rubber,  
C-C crosslink,  
gel content,  
DSC,  
heat flow index

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [z\\_tabatabaie@iau-tnb.ac.ir](mailto:z_tabatabaie@iau-tnb.ac.ir)

## تعیین مقدار ژل (اتصالات عرضی C-C) در لاستیک پلی بوتادیان به روش گرماسنجی پویشی تفاضلی

سعید تقوایی گنجعلی<sup>۱</sup>، فرشته مطیعی<sup>۱</sup>، زهره قاضی طباطبایی<sup>۲\*</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۵۹۸۱  
۲- اهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، کد پستی ۵۴۵۱۱۱۶۷۱۴

دریافت: ۹۲/۷/۸، پذیرش: ۹۳/۲/۲۲

### چکیده

به علت تشکیل ژل در پلی بوتادیان و برخی مشکلات مطرح شده از سوی صنایع لاستیک سازی مبنی بر وجود مشکل ترک شیار در محصولات، تعیین مقدار ژل و شناسایی ریزساختار الاستومر بوتادیان اهمیت بسیار زیادی دارد. در پژوهش حاضر، مقدار ژل در لاستیک پلی بوتادیان (PBR) با گرماسنجی پویشی تفاضلی معین شد. تجزیه گرمایی لاستیک پلی بوتادیان در محدوده دمایی  $0-650^{\circ}\text{C}$  به روش های آزمون گرمایی بررسی و مطالعه شد. تجزیه همدمای نمونه های پلیمری با درصد ژل مختلف در شرایط مشابه نشان داد، اکسایش و تجزیه نمونه ها در سه مرحله مختلف انجام می شود. منحنی های آزمون گرمایی نشان داد، هرچه مقدار ژل افزایش می یابد، تبدیل سیس به ترانس در محدوده دمایی گسترده تر و در دماهای کمتری رخ می دهد. همچنین با افزایش مقدار ژل، غلظت پیوند دوگانه کاهش یافته و مقدار انرژی آزاد شده در ناحیه اکسایش و تجزیه به دلیل باز شدن شبکه های پلیمری و شکسته شدن اتصالات عرضی بین زنجیرها افزایش می یابد. با توجه به مقادیر حاصل از آنتالپی و شدت جریان در گرماسنج پویشی تفاضلی در دو بیشینه دمایی مربوط به دو فرایند تبدیل سیس به ترانس و واکنش های شبکه ای و حلقوی شدن برای نمونه ها، شاخص گرمایی به دست آمد. با توجه به ارتباط به دست آمده بین شاخص نسبت جریان گرما و مقدار ژل موجود در نمونه ها، از این روش برای تعیین مقدار ژل (اتصالات عرضی C-C) موجود در PBR استفاده شده است.

### واژه های کلیدی

لاستیک پلی بوتادیان،  
اتصالات عرضی C-C،  
مقدار ژل،  
DSC،  
شاخص جریان گرما

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[z\\_tabatabaie@iau-tnb.ac.ir](mailto:z_tabatabaie@iau-tnb.ac.ir)

## مقدمه

پلی‌بوتادی‌ان از کاربردی‌ترین پلیمرهایی است که هم به شکل الاستومر جامد و هم رزین گرانو و مایع در صنایع گوناگون استفاده می‌شود. این پلیمر با وزن‌های مولکولی مختلف در سامانه‌های متنوع پلیمر شدن (امولسیون و محلولی) پلیمر می‌شود که حاصل این فرایندها ایجاد سه نوع ایزومر ۱،۴-سیس، ۱،۴-ترانس و ۱،۲-وینیل است. پلی‌بوتادی‌ان به علت وجود ساختار غیراشباع در واحدهای تکرارشونده آن، می‌تواند عاملی برای انجام واکنش‌های متفاوت باشد. بنابراین، سازوکار شرایط فرایند پلیمر شدن عامل اصلی و معین‌کننده برای سهم هر یک از ایزومرها درون زنجیر پلیمر است [۴-۱]. مونومر بوتادی‌ان در زمان پلیمر شدن می‌تواند به سه حالت آرایش یابد (طرح ۱). برای مطالعه و شکل‌شناسی انواع پلی‌بوتادی‌ان از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته استفاده می‌شود [۵،۶]. در برخی موارد به واسطه شرایط فرایند پلیمر شدن، نحوه نگهداری پس از تهیه و اعمال برخی واکنش‌ها روی پلی‌بوتادی‌ان به ازای هر پیوند عرضی یک پیوند دوگانه در پلی‌بوتادی‌ان کاهش می‌یابد، در نتیجه باعث کاهش مقدار اشباع‌نشده آن می‌شود [۷].

در راکتورهای صنعتی ساخت لاستیک پلی‌بوتادی‌ان حین فرایند پلیمر شدن PBR در اثر تشکیل مولکول‌های بسیار درشت و تحرک مولکولی کم، این مواد به جداره راکتور و همزن می‌چسبند و سبب ایجاد ژل می‌شوند. این ژل با عنوان محصول زرد شناخته می‌شود. به مرور زمان طی حدود شصت روز ژل در سرتاسر راکتور تجمع می‌یابد و موجب از کارافتادن آن می‌شود. بنابراین، پدیده ژل را می‌توان ترکیبی از اجزایی دانست که قابلیت تشکیل پیوند عرضی را با یکدیگر برای به دست آوردن شبکه ماکروسکوپی چندبعدی (اتصالات عرضی زیاد و انحلال‌ناپذیر) دارند. در برخی از واکنش‌های درون‌زنجیری و بین‌زنجیری نیز در اثر واکنش‌های حلقوی شدن یا تشکیل پلیمرهای ستاره‌ای این مواد نامحلول به علت دندانه‌های پلیمری و درهم‌رفتگی زنجیرها حاصل می‌شوند [۸-۱۰].

سیس پلی‌بوتادی‌ان، نرم و دارای انحلال‌پذیری زیادی است. همین

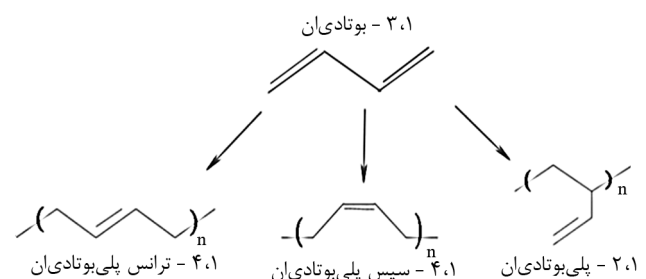
مسئله سبب بروز خواص دینامیکی عالی، پسماند گرمایی کم و مقاومت عالی آن در برابر سایش می‌شود و قابلیت استفاده از آن را برای آمیزه‌کاری در صنایع لاستیک به‌خوبی فراهم می‌کند [۱۱]. وجود ژل در الاستومر پلی‌بوتادی‌ان، آن را سخت و بلوری کرده و انحلال‌پذیری این الاستومر را کاهش می‌دهد. خواص کشسانی و نیز خواص پخت آمیزه‌های لاستیکی نیز تحت تأثیر مقدار پیوندهای دوگانه است. با افزایش مقدار ژل چگالی پیوند دوگانه در واحد سطح، کاهش یافته و باعث کاهش مقدار چسبندگی و سایر اتصالات شیمیایی PBR با افزودنی‌های موجود در آمیزه لاستیکی می‌شود. این موضوع سبب رشد خاصیت بلورینگی و در نتیجه کاهش کشسانی در لاستیک بوتادی‌ان می‌شود [۱۲]. از عوامل متعددی که باعث افزایش مقدار ژل در پلی‌بوتادی‌ان می‌شود، می‌توان به شرایط واکنش پلیمر شدن، نحوه نگهداری محصول، تخریب گرمایی، تخریب اکسایشی، تخریب ازنی، تخریب با پرتو فرابنفش و امواج فراصوت اشاره کرد [۱۷-۱۳]. در تمام این موارد حمله تخریبی به پیوندهای دوگانه و احیاناً ایجاد پیوندهای عرضی C-C (ژل) رخ می‌دهد.

در مراجع و منابع، روش‌های متفاوتی برای تعیین مقدار اشباع‌نشده پلیمرهای دی‌انی مانند روش یدسنجی [۱۸]، طیف‌سنجی زیرقرمز [۱۹] و روش NMR [۲۰] گزارش شده است. درجه اشباع‌نشده PBR با افزایش مقدار ژل کاهش می‌یابد، اما ارتباط خطی بین این دو شاخص وجود ندارد. بنابراین، پژوهشگران در پی روش‌های مستقیم شناسایی کمی و کیفی اتصالات عرضی C-C (ژل) بوده‌اند. دو روش معمول برای این کار روش وزن‌سنجی براساس استاندارد ASTM D 3616 [۲۱] و دیگری روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) است [۲۲]. روش اول، افزون بر زمان‌بر بودن به تجهیزات و مواد شیمیایی متعددی نیاز دارد. برای اندازه‌گیری مقدار ژل به روش GPC نیز به آماده‌سازی اولیه نمونه و اعمال روش‌های پرهزینه نیاز بوده و وقت‌گیر است که مسلماً از حوصله بخش‌های تولیدی و صنعتی خارج است. در پژوهش حاضر، از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی برای تعیین مقدار ژل موجود در PBR استفاده شده است. روش مزبور به‌عنوان روش شناخته شده در صنایع لاستیک است، بنابراین راحتی به‌کارگیری آن برای تعیین مقدار ژل PBR پیش از وارد شدن آن در خط تولید به‌طور مستمر امکان‌پذیر است.

## تجربی

## مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، نمونه‌های خالص BR نوع ۱۲۲۰ از محصولات



طرح ۱- حالت‌های مختلف ایزومری در فرایند پلیمر شدن مونومر ۳-۱- بوتادی‌ان.

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های پلی‌بوتادی‌ان استفاده شده.

مقدار	مشخصه
۴۹-۴۱	گرانروی مونی ML(1+4)
۹۷ Min	مقدار سیس (wt/.)
۰/۵ Max	مقدار مواد فرار (wt/.)
۰/۳ Max	مقدار خاکستر (wt/.)

جدول ۲- تعیین مقدار ژل در نمونه‌ها طبق دستور کار ASTM D 3616.

انحراف معیار	مقدار ژل (%)	نمونه
۰/۱۲۲	۲/۱	BR <sub>1</sub>
۰/۱۵۸	۲/۵	BR <sub>2</sub>
۰/۲۵۳	۳/۱	BR <sub>3</sub>
۰/۱۶۴	۳/۷	BR <sub>4</sub>
۴/۲۲	۶۷	BR زرد

پتروشیمی اراک با مشخصات جدول ۱ و نیز نمونه‌ای از ژل موجود در گرداگرد محور همزن راکتور پتروشیمی اراک (با عنوان محصول زرد) و تولوئن محصول شرکت Merck استفاده شد. آزمون‌های گرماسنجی پوششی تفاضلی با دستگاه STA مدل S-1500 ساخت شرکت Sinco کره جنوبی انجام شد. مقدار ۱۰-۱۲ mg نمونه لاستیک خام یا نمونه ژل (محصول زرد) در هر آزمون مصرف شد. از گاز نیتروژن به‌عنوان حامل گاز خنثی و اتمسفر محیط آزمون استفاده شد. دمانگاشت‌ها در گستره دمایی ۲۵-۶۰۰°C تهیه شدند. سرعت ورود گاز نیتروژن ۲۰ mL/min و سرعت گرمادهی ۲۰°C/min بود و در طول آزمون ثابت نگه داشته شد.

## روش‌ها

### اندازه‌گیری مقدار ژل

برای تعیین مقدار ژل مطابق استاندارد ASTM D 3616، حدود  $0.4 \pm 0.2$  g از نمونه‌های پلی‌بوتادی‌ان که با ابعاد ۵×۱ mm بریده شده بودند، روی صافی‌هایی با مش ۳۰۰ μ غوطه‌ور و در ظرف شیشه‌ای مخصوص حاوی ۱۰۰ mL تولوئن، قرار داده شدند. پس از ۱۶-۱۴ h صافی‌ها از درون محلول خارج، خشک و وزن شدند. مقدار ژل از معادله (۱) محاسبه شد:

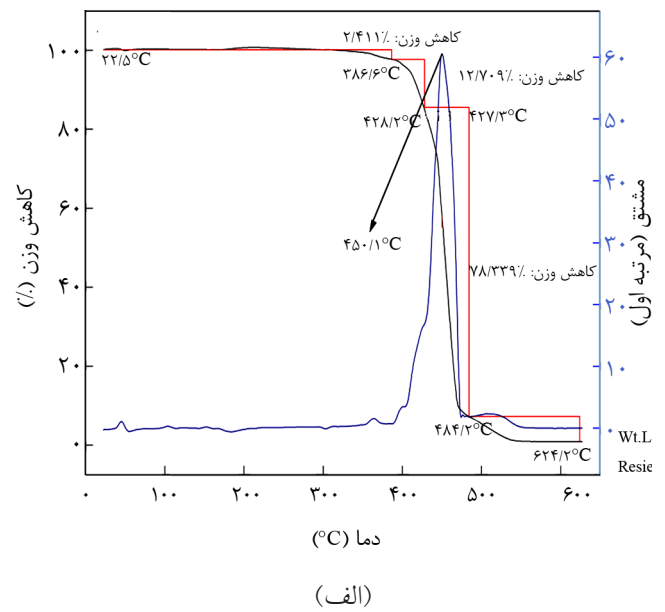
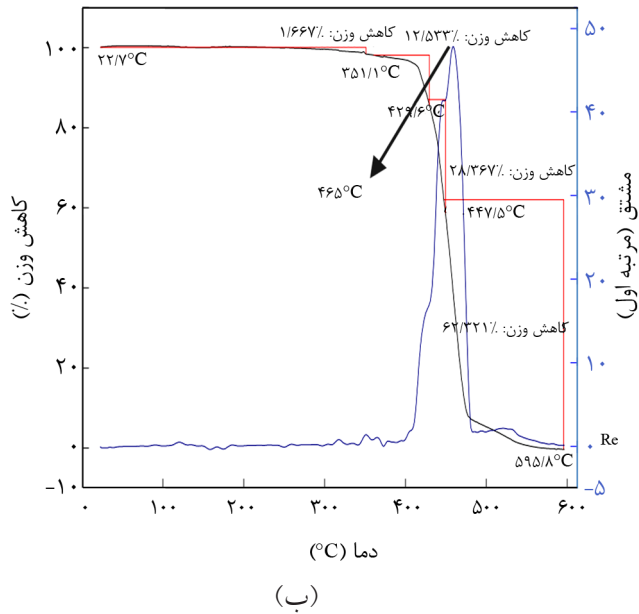
$$\%Gel = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، A و B به ترتیب وزن صافی پس و پیش از آزمون و C وزن نمونه PBR اولیه است. جدول ۲ مقدار درصد ژل نمونه‌های مختلف PBR را نشان می‌دهد که براساس روش ASTM D 3616 بررسی شدند. نتایج حاصل در این جدول میانگین پنج آزمون متوالی روی هر نمونه است.

## نتایج و بحث

با استفاده از دستگاه آزمون گرمایی، دمانگاشت‌های DSC - TG - DTG

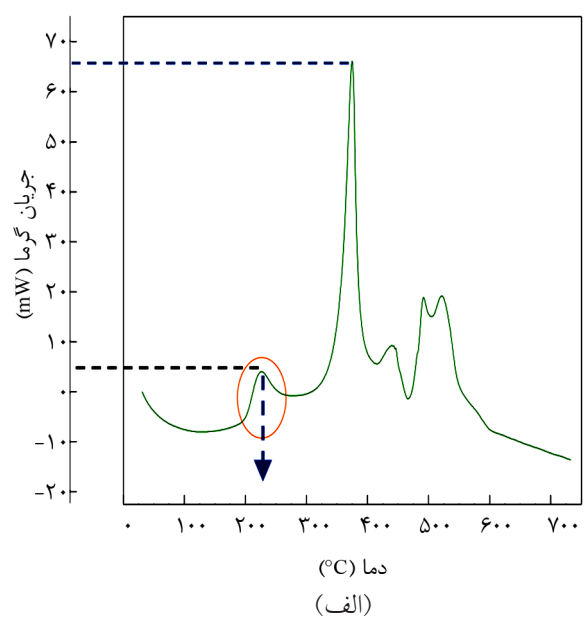
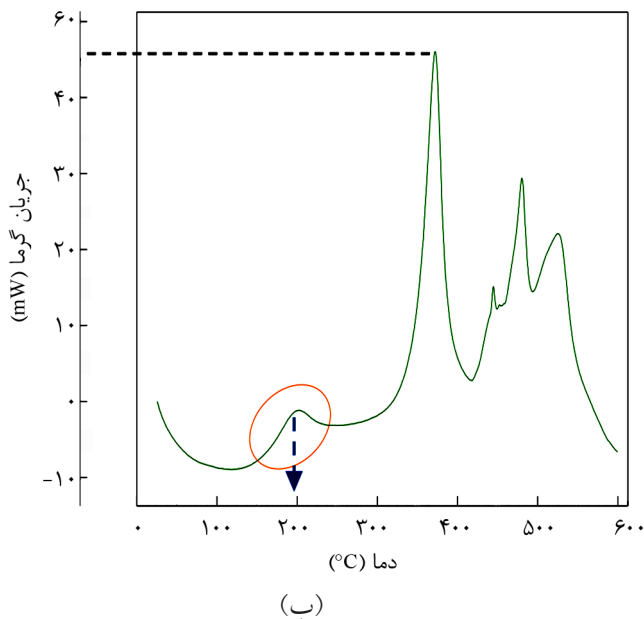
برای چهار نمونه با محتوای ژل مختلف و نمونه ژل (محصول زرد) با بیشترین مقدار ژل به‌دست آمد. رفتار تخریب گرمایی نمونه‌ها تحت جریان نیتروژن با سرعت ۲۰°C/min بررسی شد. با وجود سه ایزومر مختلف در ساختار پلی‌بوتادی‌ان، سازوکارهای متعددی در نوآرایی گرمایی پلی‌بوتادی‌ان گزارش شده است. بدین معنی که وجود ایزومر ۲،۱- وینیل، بیشترین اثر را بر ساختار پلی‌بوتادی‌ان دارد و سبب واکنش‌های عرضی بین دو زنجیر و پارگی درشت مولکول‌ها می‌شود [۲۳]. دمانگاشت‌های TG-DTG نشان داد، یک مرحله کاهش وزن از دمای ۳۵۰°C شروع می‌شود، در حدود دمای ۴۵۰°C به حداکثر مقدار و در دمای ۴۹۰°C به پایان می‌رسد (شکل ۱). با توجه به اینکه دمای انتقال شیشه‌ای اغلب الاستومرها خیلی کم است، در گستره دمایی انتخاب شده در این آزمون (۶۵۰°C-۰)، نمودار گرمایی این انتقال‌ها ظاهر نشد. تخریب گرمایی پلیمرها در جو نیتروژن شامل گسستن پیوندهای شیمیایی است که فرایندهایی گرماگیرند. اما، فرایندهای گرماده در طول تخریب گرمایی حاکی از تشکیل پیوند، شبکه‌ای شدن و حلقه‌ای شدن نمونه‌هاست [۲۴]. نکته قابل توجه در منحنی DSC این است که در نمودارهای TG برای نمونه‌های پلی‌بوتادی‌ان با درصد ژل متفاوت در دماهای بین ۲۸۰°C-۲۰۰ با گذشت زمان کاهش وزنی مشاهده نشده است، اما پیک گرماده مشاهده شده در دمای ۲۲۰°C در دمانگاشت‌های DSC، مربوط به واکنش‌های درون‌زنجیری است و در این شرایط ۴،۱- پلی‌بوتادی‌ان که در آن مقدار ایزومر ۲،۱- وینیل حداقل است، واکنش ایزومری شدن سیس - ترانس و تغییر درصد این ایزومرها گزارش شده است [۲۵]. همچنین، پیک گرماده در دمای ۳۷۰°C می‌تواند مربوط به واکنش‌های درون‌زنجیری مانند حلقوی شدن گروه‌های وینیلی یا واکنش‌های بین‌زنجیری شامل واکنش‌های عرضی و شبکه‌ای شدن پیوند دوگانه (اتصالات عرضی C-C) باشد که در نتیجه اکسایش و ایجاد رادیکال درون‌زنجیر حاصل می‌شود [۲۶] و به دلیل پارگی درشت‌مولکول‌ها با کاهش وزن در TG همراه است. در نهایت، پیک گرماده در دمای ۴۵۰°C مربوط به تجزیه اکسایشی است که تغییر وزن عمده‌ای را در محدوده این دما



شکل ۱- دمانگاشت‌های TG-DTG: (الف) نمونه PBR با ۲/۵٪ ژل و (ب) محصول زرد.

شروع و انتهای پیک تبدیل سیس به ترانس بیشتر می‌شود) و بیشینه این پیک در دماهای کمتر روی می‌دهد. همچنین با افزایش مقدار ژل، غلظت پیوندهای دوگانه کاهش یافته و در بیشینه پیک مشاهده شده در دماهای بیشتر مقدار انرژی آزاد شده در ناحیه اکسایش و تجزیه به علت باز شدن شبکه‌های پلیمری و شکسته شدن اتصالات عرضی افزایش می‌یابد. مقادیر حاصل از آنتالپی و شدت جریان در دستگاه DSC در دو بیشینه دمایی  $220^{\circ}\text{C}$  (فرایند تبدیل سیس به ترانس) و  $370^{\circ}\text{C}$  (مربوط به فرایندهای ایجاد اتصالات عرضی C-C) در جدول ۳

در TG نشان می‌دهد [۲۷]. شکل ۲ دمانگاشت‌های DSC نمونه PBR حاوی ۲/۵٪ ژل ( $\text{BR}_2$ ) و محصول زرد با بیشترین مقدار ژل را نشان می‌دهد. از آنجا که ردیابی فرایندها با نمودارهای DSC مناسب‌تر است، بنابراین DSC مبنای کار پژوهشی حاضر قرار گرفت. دمانگاشت‌های DSC نشان می‌دهد، هرچه مقدار ژل افزایش یابد، به دلیل وجود اتصالات عرضی C-C و نیز به واسطه ساختارهای متفاوت و اندازه‌های گوناگون شبکه‌های پلیمری موجود در ژل، تبدیل سیس به ترانس در محدوده دمای گسترده‌تر (تفاوت دمایی



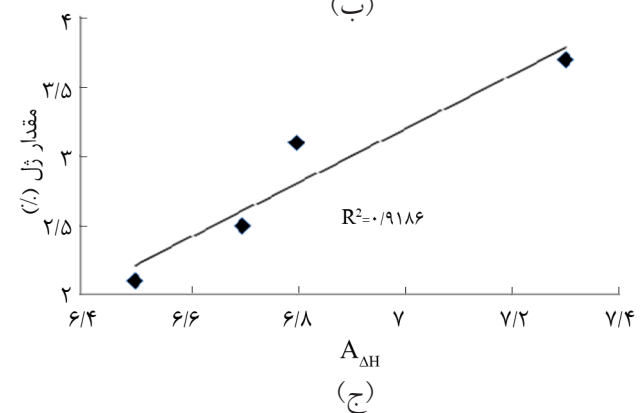
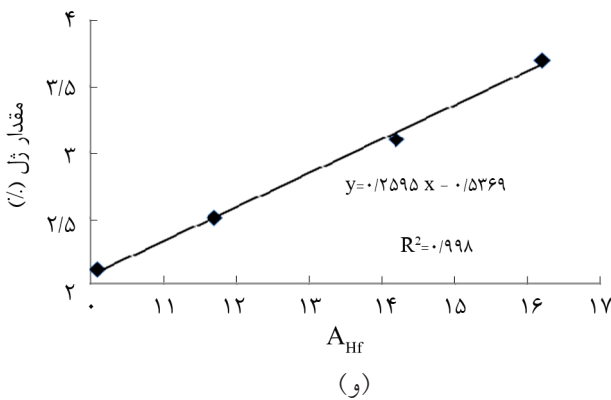
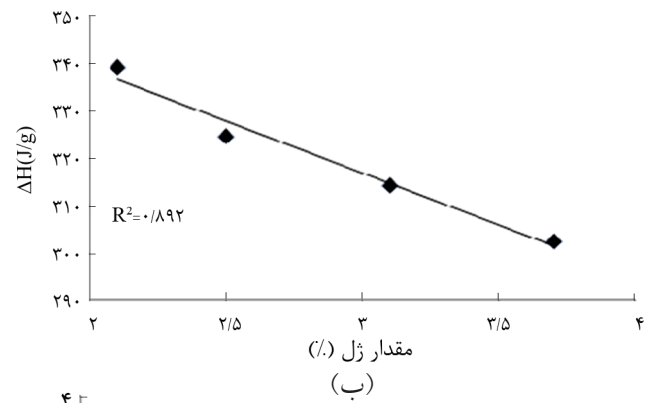
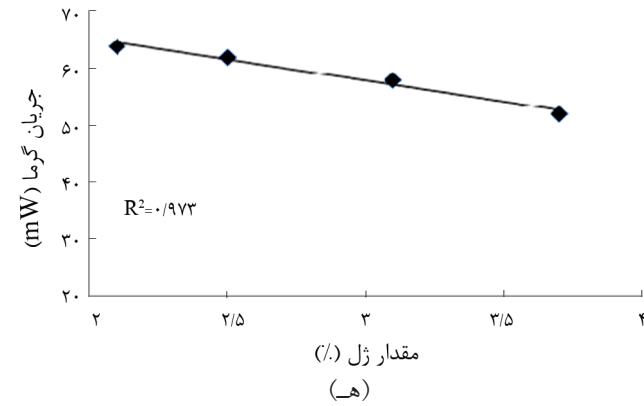
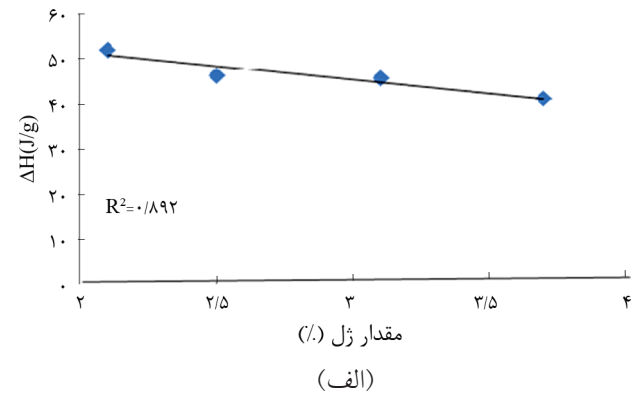
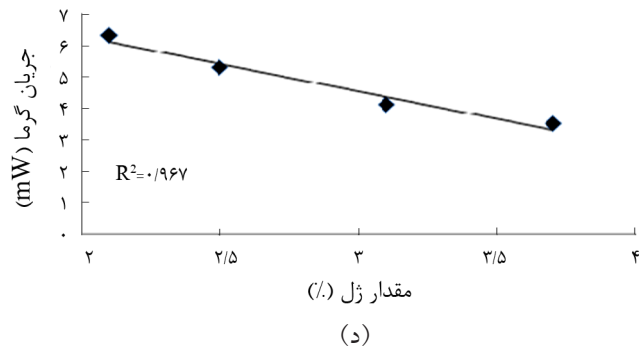
شکل ۲- دمانگاشت‌های DSC: (الف) نمونه PBR با ۲/۵٪ ژل و (ب) محصول زرد.

جدول ۴- ضریب نسبت آنتالپی ( $A_{\Delta H}$ ) و شدت جریان ( $A_{HF}$ ) حاصل از دمانگاشت DSC برای پلی‌بوتادی‌ان با مقادیر ژل متفاوت.

نمونه	مقدار ژل محاسبه شده با ASTM (%)	$A_{\Delta H}$	$A_{HF}$
BR <sub>1</sub>	۲/۱	۶/۵	۱۰/۱
BR <sub>2</sub>	۲/۵	۶/۷	۱۱/۷
BR <sub>3</sub>	۳/۱	۶/۸	۱۳/۲
BR <sub>4</sub>	۳/۷	۷/۳	۱۶/۲

جدول ۳- مقادیر حاصل از نمودارهای DSC برای PBR با مقادیر ژل متفاوت.

نمونه	مقدار ژل (%)	T = ۳۷۰ °C		T = ۲۲۰ °C	
		جریان گرما (mW)	$\Delta H$ (J/g)	جریان گرما (mW)	$\Delta H$ (J/g)
BR <sub>1</sub>	۲/۱	۶۶/۵	۳۳۹/۴	۶/۳	۵۲/۱
BR <sub>2</sub>	۲/۵	۶۵/۲	۳۲۴/۵	۵/۳	۴۸/۵
BR <sub>3</sub>	۳/۱	۵۸/۲	۳۱۴/۵	۴/۱	۴۵/۹
BR <sub>4</sub>	۳/۷	۵۲/۵	۳۰۲/۳	۳/۲	۴۱/۲



شکل ۳- ارتباط بین آنتالپی با مقدار ژل نمونه‌ها در ۲۲۰ °C (الف) و ۳۷۰ °C (ب) و ارتباط بین  $A_{\Delta H}$  با مقدار ژل نمونه‌ها و ارتباط بین شدت جریان با مقدار ژل نمونه‌ها در ۲۲۰ °C (د) و ۳۷۰ °C (ه) و ارتباط بین  $A_{HF}$  با مقدار ژل نمونه‌ها.

جدول ۶- نتایج مطالعه موردی نمونه‌های پلی بوتادیان.

مقدار ژل محاسبه شده با		$A_{Hf}$	نمونه
ASTM (%)	معادله (%)		
۱/۹۵	۱/۶۵	۹/۷	۱
۲/۲۰	۲/۱۴	۱۰/۳	۲
۳/۲۰	۳/۵۲	۱۵/۶۲	۳

همچنین برای بررسی صحت مدل به دست آمده از شکل ۳-و، مطالعات مشابهی برای مطالعه موردی در سه نمونه پلی بوتادیان با مقدار ژل نامشخص انجام شد. ابتدا، دمانگشت‌های DSC سه نمونه یاد شده تهیه شدند و از روی آنها  $A_{Hf}$  برای هر نمونه معین شد. سپس، با استفاده از مدل حاصل از شکل ۳-و (نمودار حاصل از رسم  $A_{Hf}$  بر حسب مقدار ژل) مقدار ژل این نمونه‌ها به دست آمد. جدول ۶ مقادیر ژل حاصل از روش مزبور و نیز مقدار ژل به دست آمده از روش ASTM D 3616 را نشان می‌دهد. برای بررسی‌های آماری از نرم‌افزار SPSS استفاده شد. این نرم‌افزار می‌تواند داده‌ها را تقریباً از همه انواع فایل‌ها بگیرد و از آنها در تولید گزارش‌های جدول‌بندی شده، آمارهای توصیفی و تجزیه و تحلیل آماری جریان پیچیده و رفتار مرکب داده‌ها استفاده کند [۲۹]. بررسی‌های آماری انجام شده با این نرم‌افزار روی داده‌های جدول ۵ حاکی از آن است که ضریب همبستگی (p) خطی Pearson بین مقادیر تجربی و محاسبه شده مقدار ژل برابر ۰/۹۹۷٪ به دست آمده است که فرض صفر ( $H:p=0$ ) کاربرد فرض صفر در علوم تجربی برای هم‌سنجی نمونه آزمایش شده با نمونه کنترل است) را می‌توان رد کرد که به معنای عدم همبستگی در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ است. از طرفی، سطح معنی‌داری بودن آزمون برابر ۰/۰۴۳ است (کوچک‌تر از ۰/۰۵) و دوباره نشان می‌دهد که فرض صفر را در سطح ۰/۰۵ می‌توان

جدول ۷- نتیجه آماری مقایسه مقدار ژل تجربی و محاسبه شده نمونه‌های مطالعه موردی.

مقدار ژل به روش DSC (%)		مقدار ژل به روش ASTM (%)	
تجربی	محاسبه شده	تجربی	محاسبه شده
۰/۹۹۷ (الف)	۱	۱	۰/۹۹۷*
۰/۰۴۳ (ب)	۰	۰	۰/۰۴۳
۳ (ج)	۳	۳	۳

(الف) ضریب همبستگی پیرسون که در سطح ۰/۰۵ معنی‌دار است، (ب) سطح معنی‌داری و (ج) درجه آزادی.

آمده است. همچنین، از محاسبه نسبت شدت جریان‌های گرما و مقدار آنتالپی‌ها در دو دمای ۳۷۰°C و ۲۲۰°C (دمای مربوط به تبدیل ایزومری سیس به ترانس) ضرایب  $A_{Hf}$  ( $\frac{Hf370}{Hf220}$ ) و  $A_{\Delta H}$  ( $\frac{\Delta H370}{\Delta H220}$ ) به دست آمد (جدول ۴).

با رسم نمودارهای تغییرات آنتالپی ( $\Delta H$ ) و شدت جریان گرما (Hf) در دماهای ۲۲۰°C و ۳۷۰°C و ضرایب نسبت  $A_{Hf}$  و  $A_{\Delta H}$  در مقابل مقادیر ژل به دست آمده از روش ASTM برای نمونه‌ها، شکل ۳ حاصل شد. نتایج نشان می‌دهد، رابطه خطی بین آنتالپی و شدت جریان گرما با مقادیر ژل وجود دارد، به طوری که با افزایش مقدار ژل در دماهای ۲۲۰°C و ۳۷۰°C آنتالپی و شدت جریان گرما کاهش می‌یابد. از شش منحنی رسم شده در این شکل، شکل ۳-و ( $A_{Hf}$  بر حسب مقدار ژل) دارای رابطه خطی با بهترین همگرایی خطی (بیش از ۹۹٪) است. به همین دلیل، تمام اندازه‌گیری‌ها برای تعیین مقدار ژل نمونه‌ها با استفاده از مدل حاصل از رابطه خطی  $A_{Hf}$  مقدار ژل انجام شد.

در جدول ۵ نتایج حاصل از مقایسه مقدار ژل موجود در نمونه‌های  $BR_1$ - $BR_4$  با استفاده از روش ASTM و روش حاصل از دمانگشت‌های DSC (تعیین مدل حاصل از  $A_{Hf}$  بر حسب مقدار ژل) آمده است. همچنین، ارزیابی سامانه‌هایی که در آن تحلیل فرایند یا تحلیل روش انجام می‌گیرد، با محاسبه خطای نسبی به شکل معادله (۲) است [۲۸]:

$$(2) \quad \text{خطای نسبی} = \left| \frac{\text{نتایج محاسبه شده} - \text{نتایج تجربی}}{\text{نتایج تجربی}} \right| \times 100$$

اگر خطای نسبی کمتر از ۱۰٪ باشد، سامانه اندازه‌گیری پذیرفتنی است. با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده از نمودار و مقدار خطای گزارش شده، نتایج حاصل نشان‌دهنده پاسخگویی مناسب مقدار ژل نمونه‌ها با شاخص شدت جریان ( $A_{Hf}$ ) است که با معادله خطی (۳) بیان می‌شود:

$$(3) \quad y = f(x)$$

$$(4) \quad \% \text{ Gel Content} = f \left( \frac{Hf370}{Hf220} \right)$$

جدول ۵- مقایسه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده درصد ژل.

نمونه	مقدار ژل محاسبه شده با	
	DSC (%)	ASTM (%)
$BR_1$	۲/۰۳	۲/۱
$BR_2$	۲/۴۰	۲/۵
$BR_3$	۲/۹۰	۳/۱
$BR_4$	۳/۶۲	۳/۷



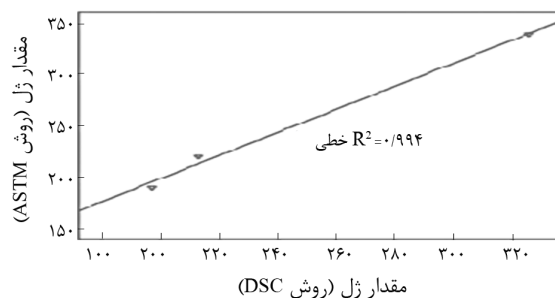
تعیین مقدار ژل در بوتادی‌ان اولیه به‌ویژه در صنایع تولید تایر اهمیت بسیاری دارد. نتایج حاصل از دمانگاشت‌های DSC نشان می‌دهد، تخریب گرمایی پلی‌بوتادی‌ان با مقادیر ژل متفاوت به کمک این روش قابل بررسی است که در تمام شاخص‌ها اعم از شدت جریان گرما (Hf) و آنتالپی ( $\Delta H$ ) در دماهای مختلف تغییرات محسوسه ایجاد می‌کند. بنابراین، همگرایی هر یک از شاخص‌های حاصل از DSC با مقدار ژل به‌دست آمده از روش‌های معمول ارزیابی شد. بهترین همگرایی زمانی حاصل شد که تغییرات نسبت شدت جریان‌های گرما در دو پیک دمایی ظاهر شده ( $220^\circ\text{C}$  و  $370^\circ\text{C}$ ) با مقدار ژل به‌دست آمد. از این‌رو، شاخص گرمایی  $A_{\text{HF}}$  به‌عنوان پارامتر مؤثر اثرپذیر از مقدار ژل معرفی شد. با بهره‌گیری از آزمون‌های آماری نیز داده‌های حاصل از اندازه‌گیری به روش ASTM (روش وزن‌سنجی) با داده‌های به‌دست آمده از شاخص گرمایی ارزیابی شد و همگرایی بین دو روش به‌دست آمد.

### قدردانی

از همکاری‌های علمی استاد محترم جناب آقای دکتر امیرعبدالله مهرداد شریف قدردانی می‌شود.

### مراجع

1. Mark J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford, New York, 318, 1999.
2. Hofmann A., Alegria A., and Colmenero J., Secondary and Segmental Relaxation in Polybutadienes of Varying Microstructure: Dielectric Relaxation Results, *Macromolecules*, **29**, 129-134, 1996.
3. Sasaki T., Sunago H., and Hoshikawa T., Multiple Melting Behavior of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 629-638, 2003.
4. Conesa J.A. and Marcilla A., Kinetic Study of the Thermogravimetric Behavior of Different Rubbers, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **37**, 95-110, 1996.
5. Hung N.Q., Sanglar C., Grenier-Loustalot M.F., Huong P.V., and Cuong H.N., New Structures from the Thermal Rearrangement of Polybutadiene Revealed by 2D HSQC NMR, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1255-1260, 2011.
6. Chae Y.K., Kang W.Y., Jang J.H., and Choi S.S., A Simple NMR Method to Measure Crosslink Density of Natural Rubber Composite, *Polym. Test.*, **29**, 953-957, 2010.
7. Khoee S. and Sorkhi M., Microstructure Analysis of Brominated Styrene-Butadiene Rubber, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 87-94, 2007.
8. Day G., *General Purpose Elastomers and Blends*, Rubber Technology, Compounding and Testing for Performance, Dick J. (Ed.), Hanser, Chapt. 7, 145, 2001.
9. Doskocilová 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  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy, *Polymer*, **34**, 437-449, 1993.
10. Mitra S., Chattopadhyay S., Bharadwaj Y.K., Sabharwal S., and Bhowmick A.K., Effect of Electron Beam-Cross-linked Gels on the Rheological Properties of Raw Natural Rubber, *J. Radiation Phys. Chem.*, **77**, 630-642, 2008.
11. Paul K.T., Pabi S.K., Chakraborty K.K., and Nando G.B., Nano-structured Fly Ash-Styrene Butadiene Rubber Hybrid



شکل ۴- نتیجه آماری مقایسه محاسبه مقدار ژل حاصل از روش‌های DSC و ASTM

رد کرد. پس همگرایی مناسبی بین شاخص  $A_{\text{HF}}$  (حاصل از دمانگاشت‌ها DSC) و مقدار ژل موجود در آنها وجود دارد (جدول ۷ و شکل ۴).

### نتیجه‌گیری

وجود ژل در بوتادی‌ان کیفیت آمیزه‌های لاستیکی را کاهش می‌دهد و بر خواص فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی آمیزه‌های لاستیکی و در نهایت بر خواص عملکردی تاثیر اثر می‌گذارد. بنابراین، تشخیص و



- Nanocomposite, *Polym. Compos.*, **30**, 1647-1656, 2009.
12. Dick J.S., *Vulcanizate Physical Properties, Performance Characteristics and Testing, In: Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, Hanser Garden, 1st ed., **3**, 60-64, 2001.
  13. 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.
  14. 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. Stabil.*, **92**, 1334-1342, 2007.
  15. 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. Stabil.*, **95**, 852-858, 2010.
  16. Luengoa C., Allen N.S., Edge M., Wilkinson A., Parelladab M., and Dolores M., Photo-Oxidative Degradation Mechanisms in Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene (SEBS) Triblock Copolymer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 947-956, 2006.
  17. Sathiskumar P.S. and Madras G., Ultrasonic Degradation of Butadiene, Styrene and their Copolymers, *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 503-508, 2012.
  18. 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.
  19. Standard Test Method for Rubber-Determination of Residual Unsaturation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR) by Infrared Spectrophotometry, Annual Book of ASTM Standard, **09**, 5670-95, 2009.
  20. Ziaee F., Determination of Polybutadiene Unsaturation Content in Thermal and Thermo-Oxidative Degradation Processes by NMR, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 403-412, 2012.
  21. Standard Test Method for Rubber, Raw Determination of Gel, Swelling Index and Dilute Solution Viscosity, Annual Book of ASTM Standard, D 3616, 1995.
  22. Krügera S., Krahlb F., and Arndtb K.F., Random Cross-linked Poly(styrene-co-maleic anhydride): Characterization of Cross-linking Intermediates by Size Exclusion Chromatography, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1040-1048, 2010.
  23. Golub M.A., Thermal Rearrangements of Polybutadiene with Different Vinyl Contents, *J. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1073-1083, 1981.
  24. Golub M.A., *Developments in Polymer Degradation, 4: Thermal Rearrangements of Unsaturated Hydrocarbon Polymers*, Grassie N. (Ed.), Applied Science, London, 1982.
  25. 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, 2010.
  26. Chiantore O., Cortemiglia M.P.L., and Guaita M., Thermal Degradation of Polybutadiene, Reactions at Temperatures Lower than 25°C, *Macromol. Chem.*, **190**, 3143-3152, 1989.
  27. Cai J., Yu Q., Han Y., Zhang X., and Jiang L., Thermal Stability, Crystallization, Structure and Morphology of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene/Organoclay Nanocomposite, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2866-2881, 2007.
  28. Taghvaei Ganjali S. and Motiee F., Correlation between Physico-mechanical Properties of NR-BR Blends in Tire Tread Formulation with their Thermal Behaviors, *Rubber Chem. Technol.*, **81**, 297-316, 2008.
  29. Leech L., Barrett C., and Morgan A., *SPSS for Intermediate Statistics*, Lawrence Erlbaum Associates, 2nd ed., 142-165, 2009.