

# بررسی سیستم پخت دی اکسید منگنز، بر خواص آمیزه های پلیمر پلی سولفاید مایع

ایرج رضائیان

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

امیرحسین محمدی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

جواد ایوانی

مربی گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۲/۴/۱۶، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۳/۱۰/۱۴، تاریخ تصویب ۸۳/۱۰/۲۶)

## چکیده

یکی از انواع پلیمرهایی که در صنعت ساخت درزگیرها مورد استفاده می باشد، پلی سولفاید مایع است. سیستم پخت و درجه پخت از مهمترین عوامل تعیین کننده خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی درزگیرهای پلی سولفایدی هستند. این پلیمر مایع دارای سیستم های پخت متنوعی می باشد که بنابر سیستم پخت و اجزاء آمیزه متناسب با آن، نوع مصرف نهائی آنها تعیین می گردد. عمده ترین عوامل پخت این پلیمرهای مایع عبارتند از دی اکسید منگنز، پراکسید سرب و دی کرومات سدیم. دی اکسید منگنز یکی از عوامل پخت این درزگیرها است که استفاده از آنها را در مخازن سوخت لاستیکی هواپیما میسر می سازد. اجزاء فرمولاسیون در جهت دستیابی به خواص مطلوب، یکی از اساسی ترین مسائل در رابطه با ساخت این درزگیرهای دوجزئی است. بررسی میزان تأثیر این اجزاء روی خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه ها نشان می دهد که هر کدام از این اجزاء بنابر سیستم پخت مورد استفاده تأثیرات متفاوتی بر این خواص دارند. در این تحقیق، آزمایشات توسط روش تاگوچی طراحی شده اند و آزمون های خواص فیزیکی و مکانیکی بر روی همه آمیزه ها انجام گردیده و نتایج حاصل مورد مقایسه و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. در انتها سیستم پختی که توسط آن بهینه ای از خواص فیزیکی و مکانیکی حاصل گردید، ارائه شده است.

**واژه های کلیدی:** پلی سولفاید، درزگیر، سیستم پخت، طراحی آزمایشات، اکسیداسیون

## مقدمه

پیوندهای گوگرد-گوگرد و یا واکنش آنها با گروه های مرکاپتان باقی مانده رخ می دهد و همین خاصیت نیز موجب می شود که این درزبندها به درزبندهای از قبل پخت شده چسبندگی خوبی داشته باشند و لذا در هنگام تعمیرات هزینه و آسیب کمتری متوجه تجهیزات از قبل درزبندی شده باشد. کاربردهای آن در صنایع هوافضا در آب بندی مخازن سوخت و کابین های تحت فشار، درزبندی اتصالات موجود در بال، بدنه و اطراف پنجره ها و نیز محافظت از لوازم الکتریکی می باشد [۲]. نوع سیستم پخت و درجه پخت از مهمترین عوامل تعیین کننده خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی محصول نهائی می باشند. ساختار منحصربه فرد زنجیره اصلی پلیمرهای پلی سولفاید سهم بسزائی در خواص مطلوب محصولات ساخته شده از این ماده دارد. خواص درزبندهای ساخته

منظور از پلیمر های پلی سولفاید پلیمرهای آلیفاتیک دارای پیوندهای گوگردی در زنجیره اصلی پلیمر می باشند که این اتصالات می توانند دو، سه و یا چندگوگردی باشند. پلیمرهای پلی سولفایدی شامل الاستومرهای جامد باوزن مولکولی بالا، پلیمرهای مایع با وزن مولکولی پائین و محلول های آبی این الاستومرها و یا پلیمرهای مایع هستند. بیشترین کاربرد را در این میان پلیمرهای پلی سولفاید مایع دارا هستند و در تولید درزبندها<sup>۱</sup> بکار می روند [۱]، از جمله خواص منحصر به فرد این درزبندها که در هیچ درزبند دیگری دیده نشده و باعث گردیده تمایل زیادی به استفاده از آنها در صنایع حساسی مانند هوا فضا (که عمده ترین مصرف این درزبندها را دارا است) بوجود آید، خاصیت خود ترمیمی<sup>۲</sup> آنها می باشد که بواسطه جابجائی های بین مولکولی

تشکیل پیوندهای دی سولفاید می باشد (شکل ۱) اساس پخت برای اکثر درزبندها و پوششهای تجاری بر مبنای پلیمرهای پلی سولفاید مایع می باشد [۴].

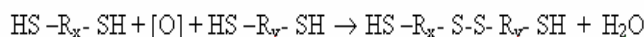
### دی اکسید منگنز بعنوان یک عامل پخت

از رایجترین عوامل پخت در تکنولوژی پلی سولفایدها دی اکسید منگنز می باشد (اکسید منگنز (IV) ) که در درزبندها در بخش شیشه های عایق و هواپیما کاربرد دارند [۵]. برای پی بردن به ساختار دی اکسید منگنز و مکانیزم پخت آن روش رزونانس پارامغناطیسی الکترون (EPR) بکار گرفته می شود. با بررسی تغییرات سیگنالهای حاصل از پخت پلی سولفاید توسط دی اکسید منگنز هر دو مکانیزم رادیکال آزاد<sup>۵</sup> و تراکمی<sup>۶</sup> در کنار هم برای این پخت پیشنهاد شده اند [۶]. در آزمایشات وقتی درصد اکسیژن موجود کاهش می یابد می توان توسط تکنیکهای اسپینی درصد و انواع رادیکالهای آزادی را که در واکنش دی اکسید منگنز فعال با پلی سولفاید با گروه انتهایی مرکاپتان و یا با گروههای مرکپتاید وجود دارند مشخص کرد. رادیکال تیل (RS<sup>•</sup>) تشکیل شده از SH- بوجود آمده است و نه از تجزیه SS- و پخت در اثر اتصال تعداد زیادی از رادیکال ها بوجود می آید. در آزمایشاتی که اکسیژن زیادی در آنها وجود دارد عمر رادیکالهای آزاد کاهش می یابد، اکسیژن مصرف می شود و سرعت پخت تشدید می گردد. آنالیز توسط NMR نشان می دهد که محصول با آنچه که در آزمایش تھی از اکسیژن بدست می آید تفاوتی ندارد. در آزمایشات اسپینی دیگری که انجام شد رادیکالهای OH<sub>2</sub><sup>•</sup> و H<sup>•</sup> و HO<sup>•</sup> و نیز آنیون رادیکال RSSR<sup>-</sup> مشخص گشتند. شکل (۲) مکانیسم پخت پلی سولفایدها توسط دی اکسید منگنز را نشان می دهد [۷].

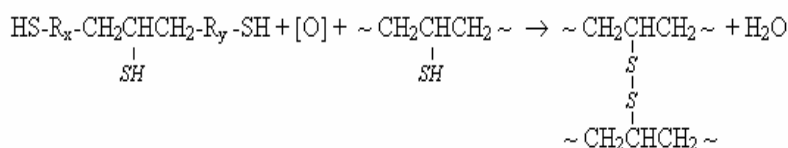
شده از این پلیمر عبارتند از : مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر حلال ها و سوخت ها، انعطاف پذیری خوب و چسبندگی به بسیاری از سطوح مانند استیل، آلومینیوم، شیشه، لاستیکها، بتون، چوب و... . از نارسائی های این درزبندها می توان به پائین بودن مقاومت حرارتی و مقاومت در برابر خزش و بوی بد اشاره کرد که با فرمولاسیون مناسب می توان این مسائل را تا حد زیادی برطرف نمود [۳]. مقاومت در برابر فرسودگی<sup>۳</sup> و سیالات، و انعطاف پذیری در دمای پائین متناسب با در صد پلیمر مورد مصرف در فرمولاسیون محصول می باشد. با توجه به حساسیت کاربرد در درزبندهای هواپیما و سایر وسائل مورد مصرف در صنایع هوافضا (که از عمده ترین کاربردهای این پلیمر می باشد) در صد وزنی پلیمر در آمیزه بالای ۶۰٪ می باشد [۲]. بهمین دلیل درجه پخت و سیستم پخت بکار گرفته شده که استحکام دهنده پلیمر پایه می باشند اساسی ترین نقش را روی خواص فیزیکی و مکانیکی محصول نهائی خواهند داشت. عبارتی که عموماً برای انتشار زنجیرو اتصالات عرضی پلیمر های مایع در چسبها و درزبندها استفاده می شوند "پخت"<sup>۴</sup> می باشد که در واقع همان فرآیند 'vulcanisation' است که فرآیندی برگشت ناپذیر از اتصالات بین مولکولی زنجیرهای پلیمری و ایجاد یک شبکه سه بعدی می باشد، باید توجه داشت که پخت از این دست به معنای تبخیر حلال نمی باشد.

### پخت در اثر اکسیداسیون

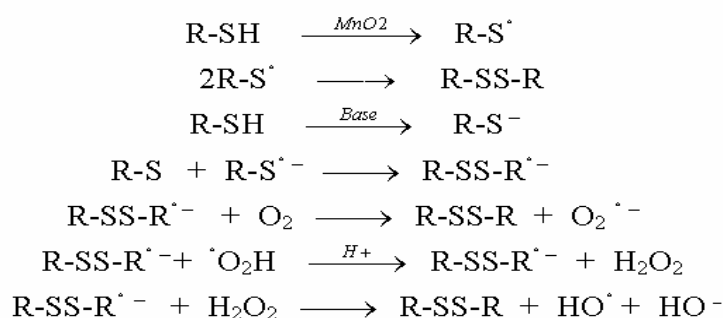
لاستیک پلی سولفاید با گروههای هیدروکسیل توسط اکسید روی پخت می شود، در صورتیکه لاستیکی که ساختاری نظیر پلیمرهای مایع تجاری دارد با استفاده از پراکسید روی پخت میگردد. که این فرآیند اخیرالذکر که اکسیداسیون گروههای انتهائی و شاخه ای مرکاپتان و



OR:



شکل ۱ : مکانیسم پخت پلیمرهای پلی سولفاید.



شکل ۲: واکنشهای پخت پلی سولفایدها توسط MnO<sub>2</sub>.

استاندارد طراحی آزمایشات برابر آرایه های متعامد L32 وجود دارد .

با توجه به ترکیبات تعیین شده از سطوح توسط جدول آرایه های استاندارد M32، تعداد ۳۲ آمیزه بدست آمد که در جدول (۲) (در انتهای مقاله) در صد ترکیب اجزاء در مقابل شماره آمیزه مربوطه آمده است.

جدول ۱: متغیرهای مورد بررسی و سطح تغییرات هر یک.

اجزاء متغیر آمیزه	سطوح در نظر گرفته شده			
	1	2	3	4
Phenolic resin	4	8	-	-
"SRF" black	15	45	30	0
MnO <sub>2</sub>	7	3	5	1
TMTD	0	0.6	0.3	1
Water	0.2	0	0.4	0.6
DPG	1	0.3	0.6	0
Stearic Acid	3	1.5	0.5	0
Cabosil	0	10	20	-
CaCO <sub>3</sub>	30	20	10	-
Cholorinated paraffin	5	12	20	-

در تمام آمیزه ها اجزاء مشخص شده با صد قسمت رزین پلی سولفاید ترکیب شدند و ترتیب اختلاط بدین صورت بود که ابتدا اجزاء شتابدهنده و عامل پخت به همراه قسمتی از روغن ترکیب شده و آمیزه پخت را تشکیل دادند. رزین پلی سولفاید نیز با دوده<sup>۷</sup>، کربنات کلسیم، سیلیکا<sup>۸</sup>، اسید استئاریک و درصدی از روغن پارافین کلره مخلوط گردید و آمیزه پایه را تشکیل داد. سپس دو جزء را با یکدیگر مخلوط کردیم و آمیزه نهائی در درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی گراد پخت شد.

## معرفی مواد و تجهیزات مورد استفاده

رزین پلی سولفاید مورد مصرف از نوع NVB II ساخت شرکت Kazan روسیه، دوده SRF ساخت کربن پارس، کربنات کلسیم کوت شده وینداور ایرانی، سیلیکا Cabosil ساخت cobat امریکا، روغن پارافین کلره ساخت شرکت C.P.Hall امریکا، دی اکسیدمنگنز ساخت Kychem چین، شتابدهنده های TMTD و DPG بترتیب vulkacit و thioram و ساخت شرکت Bayer AG آلمان، استئاریک اسید ساخت Natoleo مالزی، رزین فنولیک ساخت BASF آلمان و آب مقطر.

رئومتر MDR2000 ساخت شرکت Monsanto جهت تعیین زمان پخت (t<sub>90</sub> در ۶۰ درجه سانتیگراد)، زمان برشتگی و ماکزیمم و مینیمم گشتاور برشی . دستگاه کشش Instron 1114 جهت اندازه گیری استحکام کششی، درصد افزایش طولی، استحکام برشی و مقاومت پوستگی . دستگاه سختی سنج Zwick 3100 از نوع Shore A جهت تعیین سختی .

تمام آزمون های فوق طبق استاندارد AMS3269 (تدوین شده در سال ۱۹۹۳) انجام شد.

## طراحی آزمایشات و کارهای تجربی

اجزاء آمیزه برای بررسی میزان تأثیر بر روی خواص مطابق با جدول (۱) انتخاب گردیدند. این جدول شامل اجزاء متغیر در هر فرمولاسیون به همراه سطح تغییرات هر یک می باشد. مقادیر داده شده برحسب phw (قسمت نسبت به صد قسمت وزنی رزین پلی سولفاید) می باشند. با توجه به روش تاگوچی در طراحی آزمایشات، برای این تعداد متغیر با سطوح تعیین شده جدول

جدول ۲: نتایج آزمونهای خواص بر روی آمیزه های طرح در سیستم MnO<sub>2</sub>.

Compound Factor	Phenolic resin	"SRF" black	MnO <sub>2</sub>	TMTD	Water	DPG	Stearic Acid	Cabosil	CaCO <sub>3</sub>	Cholorinated paraffin	Properties	Tensile (KPa)	Elongation %	Shear* (KPa) / Failing	Peel* (N/M)	Shore A	Viscosity (Pa.s)	Cure Time (hour) t90@60"	%Swell in Jet Fuel
1	4	15	7	0	0.2	1	3	0	30	5		3250	300	1423/C	3024/C	37	256	2.8	20
2	4	15	3	0.6	0	0.3	1.5	10	20	12		2418	283	1112/C	3171/C	35	238	4.4	11
3	4	15	5	0.3	0.4	0.6	0.5	20	10	20		2855	468	1746/C	3161/C	24	205	2.2	-4**
4	4	15	1	1	0.6	0	0	0	30	5		1950	117	457/A	2027/A	35	251	4.0	20
5	4	45	7	0	0	0.3	0.5	20	30	5		5814	233	2864/C	3822/A	69	618	2.1	23
6	4	45	3	0.6	0.2	1	0	0	10	20		2891	363	1242/C	1533/C	42	208	2.4	3
7	4	45	5	0.3	0.6	0	3	0	20	12		3947	301	1620/C	2814/A	54	320	4.0	7
8	4	45	1	1	0.4	0.6	1.5	10	30	5		4061	55	1532/C	3213/A	66	523	4.2	21
9	4	30	7	0.6	0.4	0	3	10	10	5		3905	325	2733/C	5712/A	50	313	2.9	14
10	4	30	3	0	0.6	0.6	1.5	0	30	20		2683	336	923/C	74/C	32	233	4.0	11
11	4	30	5	1	0.2	0.3	0.5	0	30	12		3531	291	1566/C	1134/A	45	295	2.0	10
12	4	30	1	0.3	0	1	0	20	20	5		3474	108	2036/A	4463/A	55	468	4.1	17
13	4	0	7	0.6	0.6	0.6	0.5	0	20	5		2168	356	953/C	3140/C	25	101	0.8	16
14	4	0	3	0	0.4	0	0	20	30	12		2423	280	713/C	2436/C	22	293	4.2	15
15	4	0	5	1	0	1	3	10	30	20		2236	434	520/C	1365/C	17	150	2.9	2
16	4	0	1	0.3	0.2	0.3	1.5	0	10	5		525	205	33/C	4442/C	17	46	5.8	12
17	8	15	7	1	0.2	0	1.5	20	20	20		3536	468	1990/C	3969/C	28	292	1.5	11
18	8	15	3	0.3	0	0.6	3	0	30	5		2569	153	759/C	4295/C	37	282	5.1	14
19	8	15	5	0.6	0.4	0.3	0	0	30	5		3089	214	1108/C	3297/C	41	277	1.9	8
20	8	15	1	0	0.6	1	0.5	10	10	12		1695	237	881/C	4862/C	30	194	4.0	12
21	8	45	7	1	0	0.6	0	0	10	12		4066	359	2166/C	4211/C	53	292	0.2	13
22	8	45	3	0.3	0.2	0	0.5	10	30	5		4618	94	1784/C	4263/A	69	550	3.9	16
23	8	45	5	0.6	0.6	1	1.5	20	30	5		5725	149	2607/C	5124/A	71	635	1.4	9
24	8	45	1	0	0.4	0.3	3	0	20	20		2720	253	701/C	2825/C	42	289	6.2	13
25	8	30	7	0.3	0.4	1	1.5	0	30	12		3895	333	1872/C	2667/C	43	317	1.0	21
26	8	30	3	1	0.6	0.3	3	20	10	5		3786	174	2528/C	7560/C	51	425	3.8	6
27	8	30	5	0	0.2	0.6	0	10	20	5		4061	213	2246/C	4988/C	59	400	2.3	5
28	8	30	1	0.6	0	0	0.5	0	30	20		2267	244	612/C	1208/C	32	264	5.0	16
29	8	0	7	0.3	0.6	0.3	0	10	30	20		2527	478	768/C	1701/C	15	167	0.8	15
30	8	0	3	1	0.4	1	0.5	0	20	5		1534	208	331/C	4326/C	27	127	2.1	8
31	8	0	5	0	0	0	1.5	0	10	5		1638	302	667/C	5775/C	23	72	4.3	0
32	8	0	1	0.6	0.2	0.6	3	20	30	12		2070	192	453/C	4620/C	21	319	5.6	19

\* توجه: علامت C و A بیانگر نوع شکست می باشند و بترتیب معادل Cohesive و Adhesive می باشند.

\*\* عدد منفی بدلیل استخراج توسط سوخت حاصل شده است.

## بحث و نتیجه گیری

با استفاده از روشهای آماری (روش تاگوچی) نتایج حاصل از هر یک از آزمایشات انجام شده (جدول ۲ انتهای مقاله) مورد آنالیز و بررسی قرار گرفت و سهم هر یک در هر آزمون تعیین گردید و بر این اساس آمیزه بهینه ای که تأمین کننده خواص مورد نظر می باشد طراحی گردید. در شکل (۳) نحوه تغییرات درصد تورم، سختی و استحکام پوستگی بصورت شماتیک (در سه ردیف برای بررسی مقایسه بهتر) آمده است.

همانطور که مشاهده می شود، چگونگی تغییر این سه خاصیت در هر آمیزه تقریباً نزدیک به هم است و برخی تفاوتها موجود بدلیل نوع اثر بعضی از مواد بواسطه واکنشهای شیمیائی استوکومتریکی و یا فعالیت سطحی هر یک از اجزاء (که تعیین کننده میزان اختلاط و یا ضریب انباشتگی در نمونه است) می باشد. بعنوان مثال اثر کربنات کلسیم در سختی، تورم و استحکام پوستگی در شکل (۴) آمده است.

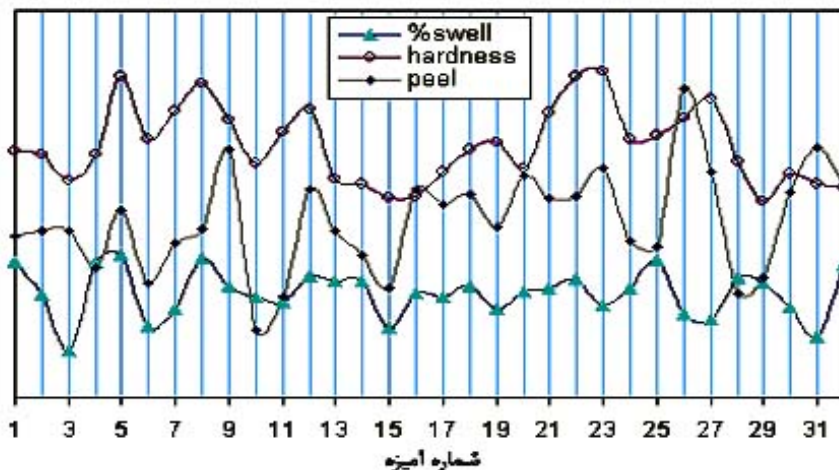
با بررسی نوع شکست استحکام پوستگی مشخص گردید

تنها عامل افزایش دهنده چسبندگی (رزین فنولیک) تعیین کننده نیست، هر چند که با افزایش این عامل نوع شکست چسبی<sup>۹</sup> بمراتب کاهش می یابد. افزایش  $MnO_2$  تا ۵ قسمت موجب افزایش خواص و کاهش نسبی سرعت پخت می شود و بعد از این مقدار شاهد کاهش در استحکام نمونه و همچنین افزایش درصد تورم می گردیم این امر بیانگر مقدار بحرانی در استفاده از این عامل پخت می باشد.

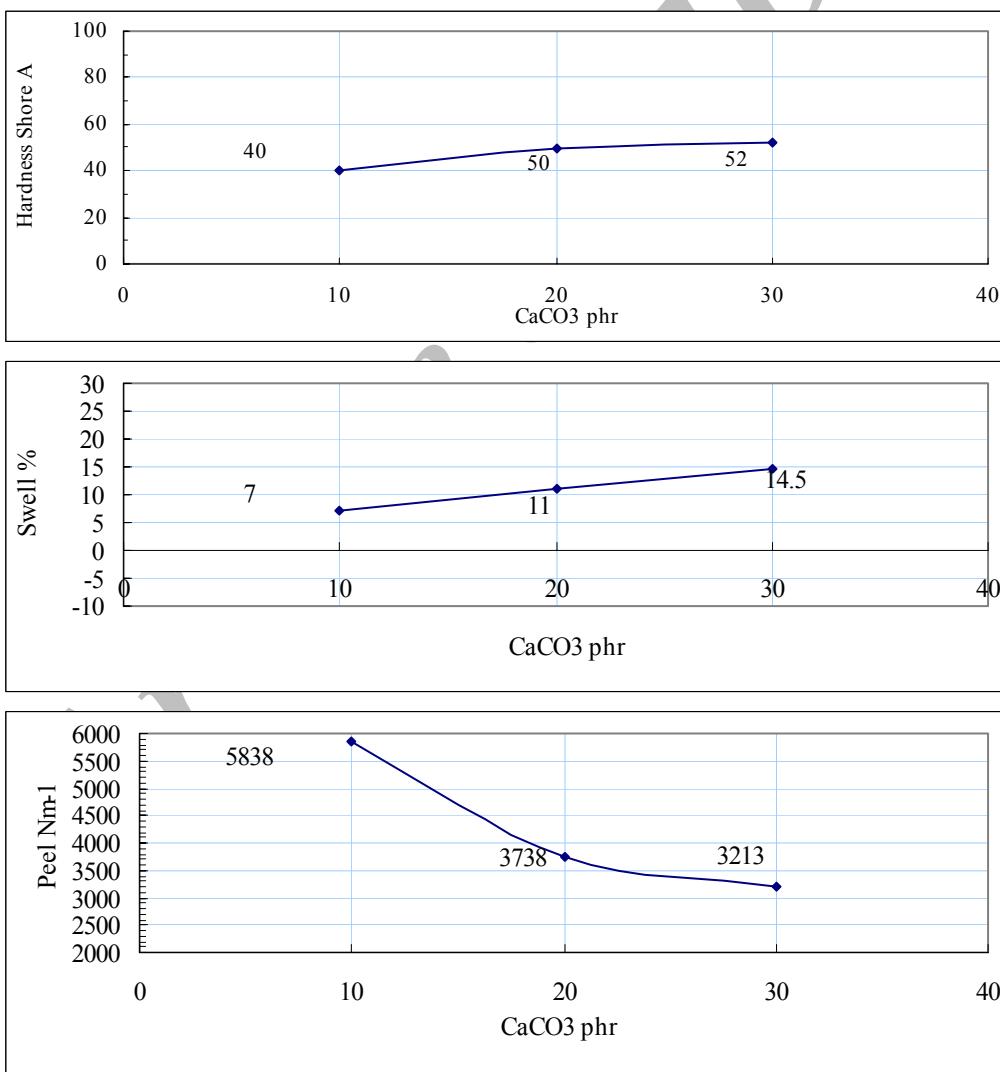
با بررسی سایر عوامل مشخص گردید، عواملی که در پخت اثر تأخیر دهندگی دارند بترتیب عبارتند از: اسید استئاریک، رزین فنولیک و سیلیکا که این مورد بواسطه ماهیت اسیدی این مواد است و باعث می شود در درجات حرارت بالا و فشار زیاد واکنش های هیدرولیز و تخریب پلیمر افزایش یابند. بلعکس آب، DPG و TMTD بترتیب اثر تسریع کنندگی روی پخت دارند. با بررسی های انجام گرفته فرمولاسیونی که در بر گیرنده بهینه ای از خواص باشد، طراحی گردید (جدول ۳).

جدول ۳: فرمولاسیون نهائی طراحی شده برای سیستم پخت  $MnO_2$ .

اجزاء	phr	
polysulfide	100	
Phenolic resin	8	
"SRF" black	30	
$MnO_2$	5	
TMTD	1	
Water	0.4	
DPG	1	
Stearic Acid	1.5	
Cabosil	10	
$CaCO_3$	10	
Cholorinated paraffin	12	
Properties	Quantity	
	Desinged	AMS 3269
Tensile (KPa)	3845	>2413
Elongation %	340	>200
Lap Shear (KPa)	2534	>1724
Peel (N/m)	4022	>5254
Hardness (Shore A)	48	>30
Viscosity (Pa.s)	449	100 -400 400
Cure time (min.)	108	-
Swell in jet fuel (%)	6	5 - 15



شکل ۳: مقایسه نحوه تغییرات خواص مختلف در هر آمیزه.



شکل ۴: نحوه تأثیرات کربنات کلسیم بر خواص آمیزه در سیستم MnO2.

مراجع

1 - Odian ,G. (1991). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- 2 - Eniss, C., Hanhela, P. J., Hung, R. H. E., Long, G. J. and Bernton Paul, D. (1990). "General procedures to determine the composition of commercial, two part polysulfide aircraft sealants." *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 41, PP. 2837-2856.
- 3 - *Aliphatic polysulfides, a monograph* by Heinz Lucke-Huthing and Wepf. Verlag. Heidelberg. 1994
- 4 - Lowe, G. B. (1997). "The cure chemistry of polysulfides." *Int. J. Adhesion and Adhesives*, Vol. 19, PP. 345-348.
- 5 - Panek, J. R. (1990). "Polysulfide sealants and adhesives." *Handbook of adhesives*, I. Skeits, Ed., chap Vol. 16, PP. 307-315.
- 6 - Minkin, V. S., Sukhanov, P. P., Averko-Antonovich, L. A. and Dzhanbekova, L. R. (1994). "Relationship between the structure of manganese dioxides and their activity in oxidation reactions of polysulphide oligomers." *Int. Polymer Science and Technology*, PP.t/1-t/3.
- 7 - Sukhanov, P. P. and Minkin, V. S. (1991). "Mechanism of the vulcanisation of polysulphide oligomers with metal dioxides." *Int. Polymer Science and Technology*, PP.t/15-t/19.

### واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- |                  |                      |               |             |
|------------------|----------------------|---------------|-------------|
| 1 - Sealants     | 2 - Self-Repair      | 3 - Ageing    | 4 - Cure    |
| 5 - Free Radical | 6 - Polycondensation | 7 - SRF black | 8 - Cabosil |
| 9 - Adhesive     |                      |               |             |

Archive of SID