

فرمولاسیون پلیمرهای پلی سولفاید مایع جهت ساخت درزگیرهای مورد مصرف در مخازن سوخت هواپیما

امیرحسین محمدی^{۱*} و ایرج رضائیان^۲ و فاطمه اعتماد نیا^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد پلیمر دانشکده فنی دانشگاه تهران

۲-۳- دانشیارمهندسی شیمی و کارشناس آزمایشگاه پلیمر دانشکده فنی دانشگاه تهران

*طرف مکاتبه: میدان نوبنیاد، سه راه اراج، مجتمع صنعتی شهید شاه آبادی E.mail: ahmohamadi@hotmail.com

چکیده

نوع سیستم پخت و درجه پخت از مهمترین عوامل تعیین کننده خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی درزگیرهای پلی سولفایدی می باشد. این پلیمر مایع دارای سیستم های پخت متنوعی می باشد که بنابر نوع سیستم پخت و اجزاء کامپاند متناسب با آن سیستم نوع مصرف نهائی آنها تعیین می گردد. یکی از عوامل پخت این درزگیرها که استفاده از آنها را در مخازن سوخت لاستیکی میسر می سازد دی اکسید منگنز می باشد. اجزاء فرمولاسیون در جهت دستیابی به خواص مناسب، یکی از اساسی ترین مسائل در رابطه با ساخت درزگیرهای دوجزئی می باشند. بررسی درصد تأثیرات این اجزاء روی خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه ها نشان می دهد هر کدام از این اجزاء بنا به نوع سیستم پخت تأثیرات متفاوتی بر این خواص دارند. در این تحقیق توسط روش تاگوجی آزمایشات طراحی شده اند و آزمون های خواص یاد شده برای هر آزمایش انجام شده و نتایج مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند.

واژه های کلیدی: پلیمر پلی سولفاید؛ درزگیر؛ سیستم پخت؛ طراحی آزمایشات؛ اکسیداسیون

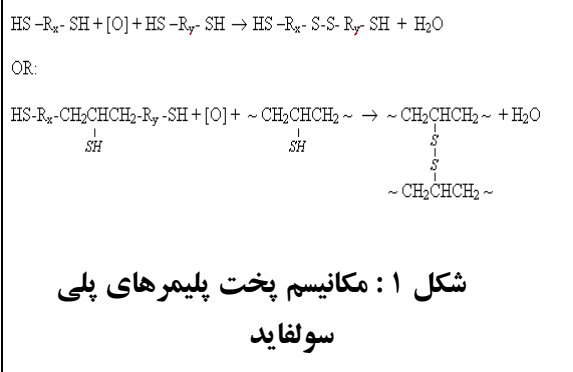
مقدمه

نشده و باعث شده است 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 (self-repair) آنها می باشد که بواسطه جابجائی های بین مولکولی باندهای گوگرد-گوگرد و یا واکنش آنها با گروه های مرکابتان 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 هوا فضا در آب بندی مخازن

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... گوگردی باشند. پلیمرهای پلی سولفایدی شامل الاستومرهای جامد با وزن 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 (Sealants) بکار می روند [۱]، از جمله خواص منحصر به فرد این درزبندها که در هیچ درزبند دیگری دیده

پخت در اثر اکسیداسیون

لاستیک پلی سولفاید دارای گروههای هیدروکسیل توسط اکسید روی پخت می شود ، در صورتیکه لاستیکی که ساختاری نظیر پلیمرهای مایع تجاری دارد با استفاده از پراکسید روی پخت می شود . که فرآیند اخیرالذکر که اکسیداسیون گروههای انتهائی و شاخه ای مرکاپتان و تشکیل باندهای 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 مکانیسم پخت آن روش رزونانس پارامغناطیسی الکترون (EPR) بکار گرفته می شود. بابررسی تغییرات سیگنالهای حاصل از پخت پلی سولفاید توسط دی اکسید منگنز هر دو مکانیسم رادیکال آزاد (Free radical) و تراکمی (Polycondensation) در کنار هم برای این پخت پیشنهاد شده است [۶]. در آزمایشات وقتی در صد 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 انتهائی مرکاپتان و یا با گروههای مرکپتاید وجود دارند مشخص کرد. رادیکال تیل (RS°) تشکیل شده از -SH بوجود آمده است و نه از تجزیه -SS- و پخت در اثر اتصال

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 شیمیائی محصول نهائی می باشند . ساختار منحصربه فرد زنجیره اصلی پلیمرهای پلی سولفاید سهم بسزائی در خواص مطلوب محصولات ساخته شده با این ماده دارا می باشد. خواص درزبندهای ساخته شده از این پلیمر عبارتند از: مقاومت شیمیائی و مقاومت در برابر حلال ها و سوخت ها، انعطاف پذیری خوب و چسبندگی به بسیاری از سطوح از قبیل 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 (ageing) و سیالات، و انعطاف پذیری در دمای پائین متناسب با درصد 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 کامپاند 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 زنجیر و اتصالات عرضی پلیمر های مایع در چسبها و درزبندها استفاده می شود "پخت" (cure) 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 .

درصد افزایش طولی ، استحکام برشی و مقاومت پوستگی .
دستگاه سختی سنچ ۳۱۰۰ Zwick از نوع Shore A جهت تعیین سختی .

تمام آزمون های یاد شده طبق استاندارد AMS۳۲۶۹ (تدوین شده در سال ۱۹۹۳) انجام شد .

طراحی آزمایشات و کارهای تجربی

اجزاء کامپاند 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 استاندارد طراحی آزمایشات برابر آرایه های متعامد L۳۲ وجود دارد .

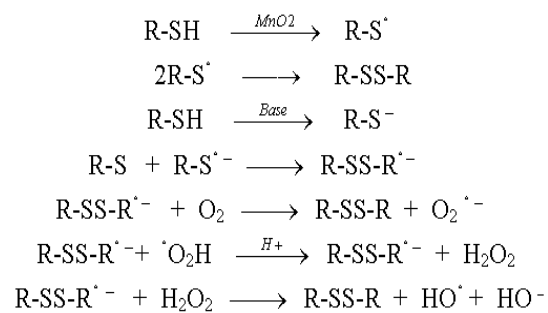
جدول ۱: متغیرهای مورد بررسی و سطح

تغییرات هر یک

اجزاء متغیر کامپاند	سطوح در نظر گرفته شده			
	1	2	3	4
Phenolic resin	4	8	-	-
“SRF” black	15	45	30	0
MnO2	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	-
CaCO3	30	20	10	-
Cholorinated paraffin	5	12	20	-

با توجه به ترکیبات تعیین شده از سطوح توسط جدول آرایه های استاندارد M۳۲ ، تعداد ۳۲ کامپاند بدست آمد که در جدول ۲ (در انتهای مقاله) در صد ترکیب اجزاء در مقابل شماره کامپاند مربوطه آمده است . در تمام کامپاندها اجزاء مشخص شده با صد قسمت رزین پلی سولفاید ترکیب شدند و ترتیب اختلاط بدین صورت بود که ابتدا اجزاء شتابدهنده

تعداد زیادی از رادیکال هابوجودمی 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 شود. 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_۲[°] و H[°] و HO[°] و نیز آنیون رادیکال RSSR^{°-} مشخص گشتند. شکل ۲ مکانیسم پخت پلی سولفایدها توسط دی اکسید منگنز را نشان می دهد [۷].



شکل ۲: واکنشهای پخت پلی سولفایدها توسط

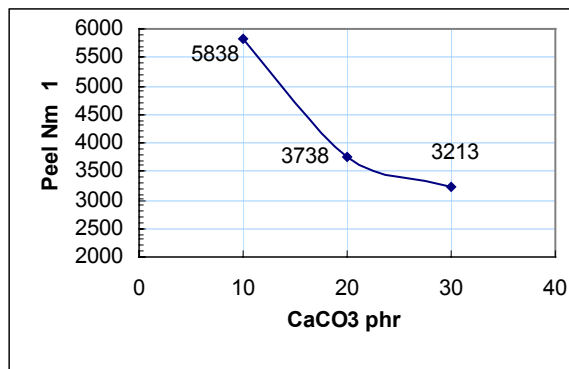
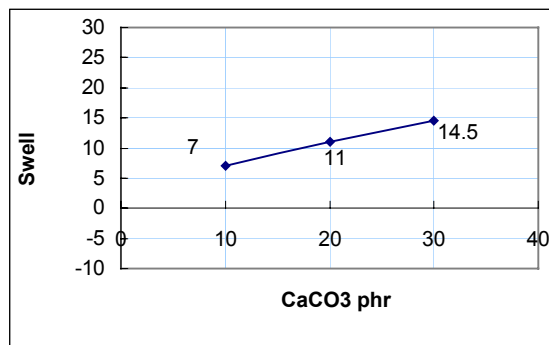
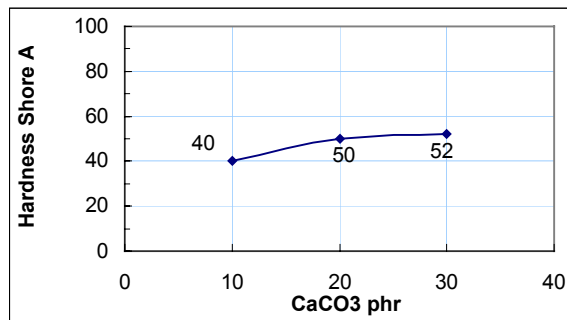


معرفی مواد و تجهیزات مورد استفاده

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 اکسید منگنز ساخت Kychem چین ، شتابدهنده های TMTD و DPG بترتیب vulkacit thioram و vulkacit D ساخت شرکت Bayer AG آلمان ، استتاریک اسید ساخت Natoleo مالزی ، رزین فنولیک ساخت BASF آلمان و آب مقطر.

رئومتر MDR۲۰۰۰ ساخت شرکت Monsanto جهت تعیین زمان پخت (t_{۹۰} در ۶۰ درجه سانتیگراد)، زمان برشتهگی و ماکزیمم و مینیمم گشتاور برشی . دستگاه کشش Instron ۱۱۱۴ جهت اندازه گیری استحکام کششی ،

کلسیم در سختی، تورم و استحکام پوستگی در شکل ۴ آمده است.



شکل ۴: نحوه تأثیرات کربنات کلسیم بر خواص آمیزه در سیستم MnO_2

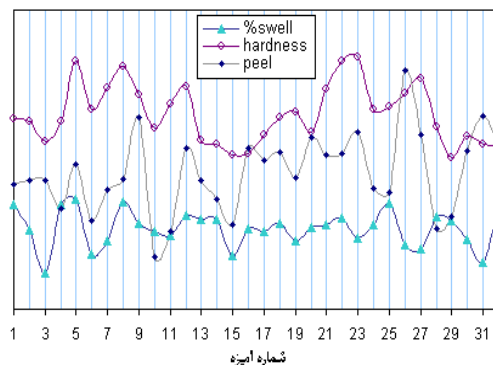
با بررسی نوع شکست استحکام پوستگی مشخص شد تنها عامل افزایش دهنده چسبندگی (رزین فنولیک) تعیین کننده نیست، هر چند که با افزایش این عامل نوع شکست چسبی (Adhesive) بمراتب کاهش می یابد.

افزایش MnO_2 تا ۵ پارت موجب افزایش خواص و کاهش نسبی سرعت پخت می شود و بعد از این مقدار شاهد کاهش در استحکام نونه و همچنین افزایش در صد تورم می

و عامل پخت به همراه قسمتی از روغن ترکیب شده و کامپاند پخت را تشکیل دادند. رزین پلی سولفاید نیز با دوده (SRF black)، کربنات کلسیم، سیلیکا (Cabosil)، اسید استتاریک و درصدی از روغن پارافین کلره مخلوط شد و کامپاند پایه را تشکیل داد. سپس دو جزء را با یکدیگر مخلوط کردیم و آمیزه نهائی در درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی گراد پخت شد.

نتیجه گیری و بحث

توسط روشهای آماری (روش تاگوچی) نتایج حاصل از هر یک از آزمایشات انجام شده (جدول ۲ در انتهای مقاله) مورد آنالیز و بررسی قرار گرفت و سهم هر یک در هر آزمون تعیین گشت و بر این اساس کامپاند 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.



شکل ۳: مقایسه نحوه تغییرات خواص مختلف در هر آمیزه

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 استوکیومتریکی 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

مراجع

- [1] George Odian ,”Principles of polymerization “ John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991
- [2] .C.Eniss,P.J.Hanhela,R.H.E.Hung,G.J.Long and D.Bernton paul ,”General procedures to determine the composition of comercial, two part polysulfide aircraft sealants”,J. of Applide polymer science ,vol. 41,pp. 2837-2856 ,1990
- [3] Aliphatic polysulfides, a monograph by Heinz Lucke-Huthing and Wepf. Verlag. Heidelberg. 1994
- [4] G.B.Lowe, “The cure chemistry of polysulfides” ,Int. J. Adhesion and Adhesives ,19,pp. 345-348 ,1997
- [5] J.R.Panek ,”Polysulfide Sealants and Adhesives”,Handbook of adhesives , I.Skeits, Ed.,chap 16,pp. 307-315 ,1990
- [6] V.S.Minkin, P.P.Sukhanov, L.A.Averko-Antonovich and L.R.Dzhanbekova ,”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 ,1994
- [7] P.P.Sukhanov and V.S.Minkin ,”Mechanism of the vulcanisation of polysulphide oligomers with metal dioxides”, Int. Polymer Science and Technology ,pp.t/15-t/19,1991

باشیم که بیانگر مقدار بحرانی در استفاده از این عامل پخت می باشد.

با بررسی سایر عوامل مشخص می شود، عواملی که در پخت اثر تأخیر دهندگی دارند بترتیب عبارتند از : اسید استتاریک ، 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 شده فرمولاسیونی که در بر گیرنده بهینه ای از خواص می 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	
	Desinge	AMS
Tensile (KPa)	3845	>2413
Elongation %	340	>200
Lap Shear (KPa)	2534	>1724
Peel (N/m)	4022	>5254
Hardness (Shore	48	>30
Viscosity (Pa.s)	449	100 -400
Cure time (min.)	108	-
Swell in jet fuel	6	5 - 15

جدول ۲: نتایج آزمونهای خواص بر روی آمیزه های طرح در سیستم MnO₂

Compound	Factor	Phenolic resin	"SRF" black	MnO ₂	TMTD	Water	DPG	Stearic Acid	Cabosil	CaCO ₃	Cholorinated paraffin	Properties	Tensile (KPa)	Elongation %	Shear* (KPa) / Failing	Peel* (N/M)	Hardness Shore A	Viscosity (Pa.s)	Cure Time (hour) 190@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