



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Use of glutaraldehyde crosslinking agent in the synthesis of liquid polysulfide

Jaber Mirzaei^{1,*}, Masoud Khoshnood²

¹ Shahid Sattari Aeronautical University of science and technology, Tehran, Iran

² Advanced Polymer Materials and Processing Lab, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

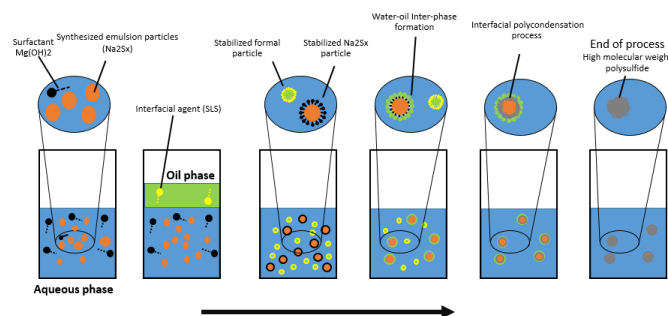
ARTICLE INFO

Received 2025-07-07
Accepted 2025-08-03
Available online 2025-11-08
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Glutaraldehyde cross-linker
Liquid polysulfide
Safe cross-linking agent
Tensile properties
T-peel strength

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: This study employs a novel approach to the synthesis of liquid polysulfide. One of the drawbacks of synthesizing liquid polysulfide is the use of 1,2,3-trichloropropane (TCP) as a crosslinking agent, which poses significant toxicity and carcinogenic hazards. Glutaraldehyde (GLH) was utilized as a crosslinking agent in this study, as it is safer than TCP.

Research approach: Bis(2-chloroethyl) formal and sodium tetrasulfide (Na_2S_4) monomers were used in a surface suspension reaction to create liquid polysulfide, with glutaraldehyde (GLH) serving as a crosslinking agent. The organic monomer, bis(2-chloroethyl) formal, was also produced by reacting ethylene chlorohydrin with paraformaldehyde. The organic monomer's synthesis and purity were assessed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The produced liquid polysulfide was then subjected to FTIR, viscometry, T-peel, tensile, and hardness tests for analysis. This study examined the effect of GLH concentration on the flowability, mechanical, and adhesion properties of liquid polysulfide by varying its proportion in the polymer.

Main results: The viscosity of liquid polysulfide with 1.5 to 2 wt. % GLH (LP-3 and LP-4) was 6800 and 11000 mPa.s, respectively, surpassing that of samples with 0.5 to 1 wt. % GLH (LP-1 and LP-2), with viscosities of 3900 and 4100 mPa.s, respectively. Samples LP-3 and LP-4 exhibited superior tensile strength compared to samples LP-1 and LP-2. The adhesion to metal in samples LP-1 and LP-2 exceeded that of samples LP-3 and LP-4. The optimal GLH composition, based on tensile properties and hardness, lies between 1.5 and 2 wt.%. However, due to the elevated viscosity of liquid polysulfide containing 2 wt.% GLH (LP-4) and its inadequate fluidity at ambient temperature as a sealant, along with the lower adhesion of sample LP-4, samples LP-2 and LP-3 were identified as the most suitable compositions in terms of viscosity, hardness, tensile strength, and peel strength for formulating a reliable liquid polysulfide sealant.

* Corresponding author: mirzaei.jaber@yahoo.com

Copyright© 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

استفاده از عامل شبکه‌کننده گلو تار آلدئید در سنتز پلی‌سولفید مایع

جابر میرزایی^{۱*}، مسعود خوشنود^۲

^۱ استادیار دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، ایران

^۲ دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: این تحقیق از رویکرد جدیدی برای سنتز پلی‌سولفید مایع استفاده می‌کند. استفاده از ۱ و ۳ و ۳ تری‌کلروپروپان (TCP) به‌عنوان عامل شبکه‌کننده پلی‌سولفید مایع، به‌دلیل سمیت زیاد و خطر سرطان‌زایی یکی از محدودیت‌های سنتز پلی‌سولفید مایع است. در این پژوهش از گلو تار آلدئید (GLH) به‌دلیل ایمن‌تر بودن نسبت به TCP به‌عنوان عامل شبکه‌کننده استفاده شده است.

روش تحقیق: پلی‌سولفید مایع از طریق واکنش تعلیقی سطحی بیس (۲-کلرواتیل) فرمال با تترا سولفید سدیم (Na_2S_4) در حضور گلو تار آلدئید (GLH) به‌عنوان عامل شبکه‌کننده تهیه شد. همچنین مونومر آلی، بیس (۲-کلرواتیل) فرمال از طریق واکنش اتیلن کلروهیدرین با پارافرمالدهید تهیه شده است. سنتز و خلوص مونومر آلی با آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) مشخصه‌یابی شده است. در ادامه پلی‌سولفید مایع سنتز شده با استفاده از آزمون‌های FTIR، گرانروی‌سنجی، آزمون لایه‌برداری (T-peel)، آزمون کشش و سختی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این مطالعه از GLH در ترکیب درصد‌های متفاوت در پلی‌سولفید مایع استفاده شده و تأثیر ترکیب درصد GLH بر خواص جریان‌پذیری، مکانیکی و چسبندگی پلی‌سولفید مایع بررسی شده است.

نتایج اصلی: گرانروی پلی‌سولفید مایع حاوی ۱/۵ تا ۲ درصد وزنی GLH (LP-3 و LP-4)، به‌ترتیب مقادیر ۶۸۰۰ و ۱۱۰۰۰ میلی‌پاسکال ثانیه بوده است که نسبت به نمونه‌های حاوی ۰/۵ تا ۱ درصد وزنی GLH (LP-1 و LP-2) با گرانروی‌های به‌ترتیب برابر با ۳۹۰۰ و ۴۱۰۰ میلی‌پاسکال ثانیه، مقادیر بیشتری داشته‌است. همچنین نمونه‌های LP-3 و LP-4 استحکام کششی بیشتری نسبت به نمونه‌های LP-1 و LP-2 داشته‌اند. همچنین چسبندگی به فلز در نمونه‌های LP-1 و LP-2 بیشتر از نمونه‌های LP-3 و LP-4 بوده است. ترکیب درصد بهینه استفاده از GLH با توجه به نتایج خواص کششی و سختی، ۱/۵ تا ۲ درصد وزنی است؛ اما با توجه به گرانروی بالای پلی‌سولفید مایع حاوی ۲ درصد وزنی GLH (LP-4) و سیالیت ناکافی این نمونه در دمای اتاق در زمان استفاده به‌عنوان درزگیر و همچنین چسبندگی ضعیف نمونه LP-4، در نهایت نمونه‌های LP-2 و LP-3 مناسب‌ترین ترکیب درصد از نظر مقادیر گرانروی، سختی، استحکام کششی و استحکام لایه‌برداری، برای تهیه پلی‌سولفید مایع ایمن برای کاربرد درزگیر هستند.

کلیدواژه‌ها

عامل شبکه‌کننده گلو تار آلدئید

پلی‌سولفید مایع

عامل شبکه‌کننده ایمن

خواص کششی

استحکام لایه برداری

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۶

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۱۲

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۸/۱۷

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: mirzaei.jaber@yahoo.com

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، باز نشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیر تجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

پلیمرهای پلی‌سولفید دسته‌ای از پلیمرها هستند که به‌طور کلی دارای زنجیره‌هایی با واحدهایی از اتم‌های گوگرد بین واحدهای تکرار شونده خود هستند. از سال ۱۹۲۹ با معرفی تجاری پلیمرهای پلی‌سولفیدی، این پلیمرها در کاربردهای مختلف به عنوان درزگیر [۱]، چسب [۲] و دمپر [۳] مورد استفاده قرار گرفتند. پلیمرهای پلی‌سولفیدی با وزن مولکولی کم با پایانه تیول به‌طور گسترده در تولید چسب‌ها و درزگیرها استفاده می‌شوند [۴]. از مهم‌ترین مزایای این پلیمرها می‌توان به چسبندگی عالی به سطوح مختلف، عدم ایجاد نقص در درزگیر تحت تنش و فشار به دلیل افت تنش ناشی از واکنش‌های تبدیلی پیوندهای S-S [۵] و [۶]، مقاومت در برابر سوخت‌ها و حلال‌ها به دلیل اتصالات S-S [۷] و [۸] و مقاومت بالا در برابر اوزون و پرتو فرابنفش اشاره کرد [۹ و ۱۰]. بنابراین، چسب‌ها و درزگیرهای بر پایه پلیمر پلی‌سولفید به‌طور گسترده در صنایع هوافضا، کشتی‌سازی، پوشش‌های مقاوم در برابر سایش و خوردگی، پوشش‌های صنعتی و پوشش‌های ساختمانی استفاده می‌شوند [۱۱ و ۱۲].

درزگیرهای پلی‌سولفید باید پایداری ابعادی دقیقی داشته باشند و تمایل کافی برای تثبیت و مقاومت در برابر تغییر شکل داشته باشند تا کارایی آب‌بندی خود را حفظ کنند. مشکل جریان سرد (cold flow) یکی از مشکلات اصلی پلی‌سولفید است. به عبارت دیگر، درزگیر پلی‌سولفید پس از قرار گرفتن در معرض نیروهای فشاری و/یا کششی باید مانند فنر عمل کند تا شکل اولیه خود را به دست آورد [۱۳].

توانایی محدود پلیمرهای پلی‌سولفید خطی برای بازیابی شکل خود ناشی از جریان سرد، یکی از معایب آن‌هاست. راه حل این مشکل ایجاد اتصال عرضی پلی‌سولفید است که پس از پخت، ساختاری سه‌بعدی به پلیمر دهد تا سختی آن را افزایش داده و رفتار برگشت‌پذیر آن را بهبود می‌بخشد [۱۴ و ۱۵].

در سنتز تجاری پلی‌سولفید، از ۳ و ۲ اتری کلروپروپان (TCP) به عنوان عامل شبکه‌کننده اصلی استفاده می‌شود [۱۶ و ۱۷]. متأسفانه این ماده قابلیت سرطان‌زایی دارد و این ویژگی همراه با فراریت نسبتاً بالا و واکنش‌پذیری کم آن در طول فرایند، کار با آن را در یک سامانه بسته و پرهزینه که بخارات ۱، ۲، ۳ اتری کلروپروپان را جذب می‌کند، ضروری می‌سازد.

اولین بار ژوزف و همکارانش [۱۸] از واکنش دی‌کلرواتان و دی‌سدیم‌پلی‌سولفید به همراه سدیم‌هیدروسولفید و دی‌سدیم‌سولفیت، پلی‌سولفید مایع را سنتز کردند. آن‌ها پلی‌سولفیدهای مایع پخت‌شده بی‌بو تولید کردند که دمای کارکرد آن‌ها از ۷۰- تا ۳۰۰ درجه فارنهایت بوده است. این پلیمرها در برابر روغن‌ها، سوخت‌های آلیفاتیک، آروماتیک و اکثر حلال‌ها مقاوم بودند. آن‌ها خواص الکتریکی خوبی داشته و در برابر اوزون و اکسایش مقاومت عالی داشته‌اند. همچنین میرجانا [۱۹] و همکارانش نخستین بار از هیدرازین برای سنتز خطی پلی‌سولفید مایع استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که ساختار خطی پلی‌سولفید سنتز شده با هیدرازین مشابه ساختار پلی‌سولفید سنتز شده به‌وسیله سدیم‌هیدروکسید است. ماتسویی و همکارانش [۲۰] پلی‌سولفید مایع با گروه‌های انتهایی سیلیل (silyl group) سنتز کردند. در این پژوهش گروه‌های انتهایی تیول (-SH) به‌وسیله گروه‌های سیلیل مسدود

شدند. در این حالت پلی‌سولفید مایع با رطوبت هوا واکنش داده و پیوندهای عرضی تشکیل می‌شود. این نوع پلی‌سولفید مایع خواص مکانیکی مشابه گریدهای تجاری پلی‌سولفید مایع را نشان دادند با این حال سرعت پخت این نوع پلی‌سولفید مایع سریع‌تر از گریدهای تجاری بوده است.

امروزه دانشمندان در سنتز تجاری پلی‌سولفیدها از ترکیبات مختلفی استفاده می‌کنند که به‌عنوان عامل شبکه‌کننده، دارای معایب کمتر یا بدون هیچ یک از مضرات مذکور TCP هستند. یک دسته از این مواد شیمیایی، شامل دی‌آلدیدها به همراه استال‌ها و همی‌استال‌های آن‌ها هستند [۲۱]. لی و همکارانش [۲۲] از گلوئارآلدئید (Glutaraldehyde-GLH) در سنتز و ایجاد شبکه اتصالات عرضی در کیتوسان استفاده کردند. آنان مشاهده کردند که رشد باکتری *Burkholderia cepacia complex* (Bcc) در حضور کیتوسان جامد متوقف نشده، در حالی که با کیتوسان شبکه‌ای شده توسط گلوئارآلدئید با درجه اتصالات عرضی ۸۰/۰ درصد، بدون توجه به نوع باکتری، رشد باکتری کاملاً مهار شده است.

از GLH به‌عنوان عامل شبکه‌کننده در صنعت لاستیک نیز استفاده شده است. برای اولین بار توسط جان و همکارانش [۲۳] از GLH به‌عنوان عامل شبکه‌کننده برای لاتکس لاستیک طبیعی استفاده شد. در این پژوهش مستقیماً از GLH بدون استفاده از فعال‌کننده و شتاب‌دهنده در پخت لاتکس لاستیک طبیعی استفاده شد. همچنین سوراپرانی و همکارانش [۲۴] خواص لاتکس لاستیک طبیعی پخت‌شده با GLH را با خواص لاستیک طبیعی پخت‌شده با گوگرد مقایسه کردند. آنان دریافتند که رعایت نسبت مولی ۱:۱ آمونیاک به GLH و پخت لاتکس لاستیک طبیعی در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، منجر به بهترین خواص کششی آمیزه پخت شده می‌شود. علاوه بر این، لاستیک طبیعی پخت‌شده با GLH، مدول ۱۰۰٪ بیشتر، سختی و پایداری حرارتی بالاتری را نسبت به پخت گوگردی نشان داده است.

اگرچه GLH برای مدت طولانی پرمصرف‌ترین عامل شبکه‌کننده در صنعت زیست‌مواد بوده است [۲۲]، کاربرد آن تا به حال به‌عنوان عامل شبکه‌کننده در سنتز پلی‌سولفید کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱]. در شرایط معمولی و pH خنثی، گروه‌های مرکاپتان به‌سرعت و بسیار مؤثر با نوعی پیونددهنده به نام دی‌آلدئید واکنش نشان می‌دهند، بدون اینکه بر سازوکار سنتز پلی‌سولفیدها اثر منفی بگذارند. در پژوهش حاضر پلی‌سولفید مایع با استفاده از عامل شبکه‌کننده GLH سنتز و تأثیر ترکیب درصد GLH بر خواص مکانیکی و چسبندگی پلی‌سولفید مایع بررسی شد. علاوه بر این در این پژوهش مونومرهای بیس (۲- کلرو اتیل) فرمال به‌عنوان مونومر آلی و مونومر تترا سولفید سدیم (Na₂S₄) به‌عنوان مونومر غیرآلی سنتز و مشخصه‌یابی شدند.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

پارافرمالدهید (CHO)_n، هیدروکسید سدیم (NaOH)، اسیدکلریدریک (۳۷ درصد وزنی HCl)، اسید استیک (CH₃COOH)، ۱، ۲، ۳ اتری کلروپروپان (TCP)، تولوئن (C₆H₅CH₃) و سولفیت سدیم (Na₂SO₃) همگی از Merck خریداری شد و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفت. اتیلن‌کلروهیدرین

۲-۴ سنتز پلی سولفید مایع - LP

برای تهیه پلی سولفید مایع ابتدا پلی سولفید با وزن مولکولی بالا (پلی سولفید لاستیکی) سنتز شده و سپس پلی سولفید با وزن مولکولی بالا به پلی سولفید با وزن مولکولی کم (مایع) تبدیل شد. برای سنتز پلی سولفید با وزن مولکولی بالا از فرایند تراکمی تعلیقی بین سطحی استفاده شد. فاز آبی شامل Na_2S_4 سنتز شده، عامل پراکنش هیدروکسید منیزیم ($\text{Mg}(\text{Cl})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$) و عامل خیس کننده (SLS) بود. فاز آلی شامل بیس (۲- کلرواتیل) فرمال به همراه ترکیب درصد مولی مختلفی از GLH به عنوان عامل شبکه کننده، به صورت قطره‌ای به مدت یک ساعت به فاز آبی افزوده شد. دمای ترکیب در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد ثابت شده بود. جدول ۲ مقادیر استفاده شده از مونومر آلی و غیرآلی و همچنین ترکیب درصدهای مولی GLH برای تهیه پلی سولفیدهای با جرم مولکولی بالا و تبدیل آن‌ها به پلی سولفید با جرم مولکولی پایین (پلی سولفید مایع) را نشان داده است.

جدول ۲ مقادیر مونومرهای آلی (Bis(2-chloroethyl) formal)، آبی (sodium

tetrasulfide) و گلو تارالئید برای سنتز پلی سولفید مایع

Table 2 amounts of organic (Bis(2-chloroethyl) formal), aqueous (Na_2S_x), and GLH monomers to synthesize liquid polysulfide

Liquid polysulfide synthesizes $\text{Na}_2\text{S}_4/\text{formal}$: 1.2 molar ratio Crosslinking agent/formal: 0.5 to 2 wt. % $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S}_4$: 1 molar ratio (desulfurization agent*) $\text{NaSH}/\text{formal}$: 0.03 molar ratio (splitting agent**) $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{formal}$: 0.3 molar ratio (stabilization agent***)				
Sample code	Na_2S_4	Bis(2-chloroethyl) formal	GLH	
	Mole	mole	mole	Wt. %
LP-1	0.7	0.58	0.011	0.5
LP-2	0.7	0.58	0.022	1.0
LP-3	0.7	0.58	0.033	1.5
LP-4	0.7	0.58	0.044	2.0

*عامل گوگردزا

**عامل برش دهنده زنجیره

***عامل پایدار کننده

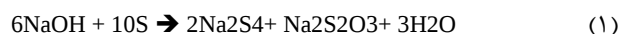
به دلیل وجود گروه‌های آزاد و حلقوی گوگرد ($-\text{S}_x-$) که پیوند ضعیف داشته و تأثیر منفی بر خواص مکانیکی پلی سولفید می‌گذارد، روش گوگردزایی از پلی سولفید با وزن مولکولی بالا برای حذف این گروه‌های گوگرد اضافی و به دست آوردن گروه‌های گوگرد پایدار ($-\text{S}-\text{S}-$) انجام شد. این واکنش با افزودن محلول آبی ۵۰ درصد وزنی هیدروکسید سدیم به لاتکس پلی سولفید و دو مرتبه شستشو در حین هم‌زدن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پس از گوگردزایی، واکنش شکست زنجیره پلی سولفید (Splitting Reaction) با استفاده از NaSH انجام شد. برای جلوگیری از واکنش‌های برگشت‌پذیر و تثبیت گوگرد رادیکالی، Na_2SO_3 خشک برای کنترل واکنش شکست زنجیره پلی سولفید اضافه شد.

پس از کاهش وزن مولکولی پلی سولفید، پلی سولفید مایع حاصل شسته شده تا نمک‌های محلول در آن حذف شوند و با اسیداستیک منعقد شد. پس از انعقاد، پلیمر ته‌نشین و تخلیه شد. در نهایت پلی سولفید مایع در گرم‌خانه خلأ قرار داده شد تا آب آن خارج شود.

(ECH)، هیدروسولفید سدیم (NaSH)، گلو تارالئید (GLH) و ۱، ۲، ۳ تری کلروپروپان از سیگما آلدریج خریداری و به همان شکل مورد استفاده قرار گرفت. گوگرد (S)، کلرید منیزیم MgCl_2 بلوری و سدیم لوریل سولفات (SLS) در گرید صنعتی استفاده شد. همچنین افزودنی‌های سیستم پخت پلی سولفید مایع شامل دوده، کلسیم کربنات (CaCO_3)، دی اکتیل فتالات، اکسید روی، پارافین کلردار و اسید استئاریک همگی بصورت گرید صنعتی خریداری شدند.

۲-۲ سنتز تترا سولفید سدیم (Na_2S_4)

برای سنتز تترا سولفید سدیم (Na_2S_4)، ابتدا ۶ مول هیدروکسید سدیم در آب مقطر حل (۴۰ درصد وزنی) و به مدت تقریبی ۱ ساعت تا دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. سپس پودر گوگرد به تدریج به مقدار ۱۰ مول طبق معادله ۱ به محلول آبی هیدروکسید سدیم اضافه شد تا رنگ محلول از زرد کم‌رنگ به قهوه‌ای تیره تغییر رنگ دهد.



۲-۳ سنتز بیس (۲- کلرواتیل) فرمال

برای سنتز مونومر آلی بیس (۲- کلرواتیل) فرمال، مقدار مشخصی تولون و پارافرمالدهید با اتیلن کلروهیدرین (ECH) در شرایط اسیدی ترکیب شدند. مخلوط حرارت داده شد و تا حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت تا فرمالدئید کاملاً حل شود. جدول ۱ مقادیر ECH و پارافرمالدهید مورد استفاده در سنتز بیس (۲- کلرواتیل) فرمال را نشان می‌دهد. سپس مخلوط واکنش دو مرحله تقطیر آزنوتروپیک را در فشارهای کاهش یافته (۱۲۰ میلی‌بار- دمای ۵۴ درجه سانتی‌گراد و ۲۰ میلی‌بار و ۹۴ درجه سانتی‌گراد) گذراند تا ECH اضافی و آب حاصل از واکنش حذف شوند. محصول نهایی در این مرحله بیس (۲- کلرواتیل) فرمال، مونومر آلی است.

جدول ۱ مقادیر مصرف شده اتیلن کلروهیدرین و پارافرمالدهید برای تهیه بیس (۲-

کلرواتیل) فرمال

Table 1 amount of ECH and paraformaldehyde to synthesize Bis(2-chloroethyl) formal

Organic Phase, Bis(2-chloroethyl) formal (ECH/ CH_2O : 2.5 molar ratio) Acid catalyst: H_2SO_4 , 5 wt. % based on ECH+ CH_2O							
Reactant				Product			
Paraformaldehyde (CH_2O)		Ethylene chlorohydrin (ECH)		Bis(2-chloroethyl) formal			
mole	gram	mole	gram	Theoretical		Experimental	
				Mole	Gram	Mole	gram
4	120.1	10	805.2	4.8	825.6	3.03	523
Yield of reaction: 63.3 %							

۲-۵ فرایند پخت پلی‌سولفید مایع

پلی‌سولفید مایع ابتدا در آسیاب سه رول با افزودنی‌هایی نظیر دوده، کربنات کلسیم و دی‌اکتیل فتالات مخلوط شده و سپس محصول خمیری بر روی غلتک دو رول ورز (kneading) داده شدند [۲۵ و ۲۶]. سپس طبق جدول ۳، با اختلاط دستی این خمیر با شتاب‌دهنده و عامل پخت (اکسید فلزی)، آمیزه نهایی (مانند ژل) برای پخت تهیه شد. آمیزه مایع را در یک قالب فلزی که بین دو ورقه ۲ میلی‌متری بسته شده قرار داده و پخت انجام شد. پس از ۲۴ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد نمونه‌های دمبل از ورقه مسطح پخت‌شده با قالب نوع C تهیه شدند.

جدول ۳ فرمول‌بندی پلی‌سولفید مایع پخت‌شده

Table 3 cured Liquid Polysulfide formulation

Ingredient	Source	Function(s)	Wt. %
Synthesized LP	Base	Sealant	58.5
Carbon black	Base	UV stabilizers, reinforce	15
Calcium carbonate	Base	Filler, reinforce	15
Diocetyl phthalate	Base	non-reactive diluent	1.5
Zinc oxide	Accelerator	Curing agent	5.5
Chlorinated paraffin	Accelerator	Viscosity adjuster	2.5
Stearic acid	Accelerator	Modulus adjuster	2

۲-۶ مشخصه‌یابی

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR Bruker Equinox55) برای نشان دادن تشکیل بیس (۲-کلرواتیل) فرمال و سنتز پلی‌سولفید مایع مورد استفاده قرار گرفت. طیف FTIR با ۲۰ اسکن در وضوح ۲ از بازه ۶۵۰ تا ۴۰۰۰ (cm⁻¹) با استفاده از آزمون ATR به‌دست آمد.

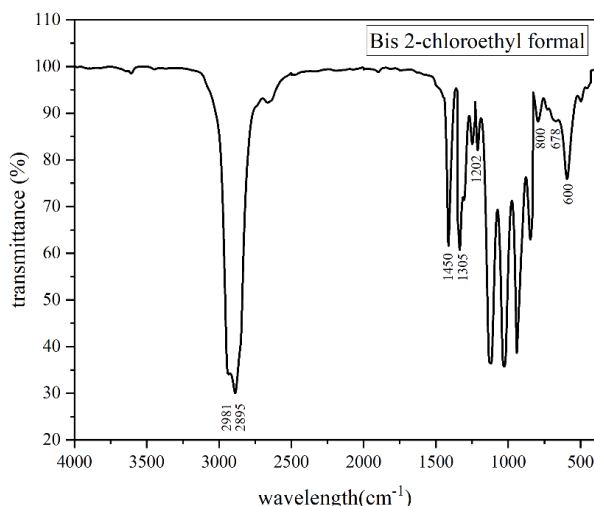
همچنین آزمون GC-MS برای اندازه‌گیری خلوص بیس (۲-کلرواتیل) فرمال مورد استفاده قرار گرفت. برنامه دمایی در دمای نزدیک به محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) شروع شد تا امکان شناسایی گونه‌های فرار با جرم مولکولی کمتر را فراهم کند.

گرانروی نمونه‌ها توسط گرانروسنج بروکفیلد (AMETEK LV2T) در دماهای مختلف با اسپیندل شماره ۱۷ اندازه‌گیری شد. به‌وسیله آزمون کشش (Universal Tensile Machine) خواص کششی پلی‌سولفید مایع پخت‌شده تعیین شد. نمونه‌های دمبل (نوع-C) در فک‌های دستگاه کشش ثابت شدند و با سرعت ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه کشیده شدند. پلی‌سولفید مایع پخت‌نشده روی قالب فلزی ریخته شد. صفحه دیگری بر روی پلی‌سولفید قرار گرفت و بر روی صفحه اول فشرده شد و فیلم پلی‌سولفید مایع پخت‌نشده به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق کاملاً پخت شد. استحکام چسبندگی لایه‌برداری نهایی ۱۸۰ درجه (T-peel) نیز توسط دستگاه کشش با سرعت لایه‌برداری ۱۰۰ میلی‌متر بر دقیقه اندازه‌گیری شد. سختی پلی‌سولفید مایع پخت‌شده توسط سختی‌سنج بر اساس نفوذ نوک سوزن به سطح نمونه انجام شد.

۳ بحث و نتایج

۳-۱ سنتز بیس (۲-کلرواتیل) فرمال

بیس (۲-کلرواتیل) فرمال ماده اولیه اصلی سنتز درزگیرهای پلی‌سولفیدی است، زیرا بیش از ۹۵ درصد پلی‌سولفیدها توسط بیس (۲-کلرواتیل) فرمال و تترا سولفید سدیم (Na₂S₄) تولید می‌شوند. با توجه به پژوهش Bai و همکارانش [۲۷]، آن‌ها مقدار بهینه اجزای واکنش را به‌صورت: نسبت مولی پارافرمالدئید و اتیلن کلروهیدرین ۱/۲ به ۲، دوز کاتالیزور اسیدی ۵ درصد وزنی اتیلن کلروهیدرین و تولوئن نیز به‌عنوان بستر اصلی به‌دست آوردند.



شکل ۱ طیف FTIR از بیس (۲-کلرواتیل) فرمال

Figure 1 FTIR spectrum of bis(2-chloroethyl) formal

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، طیف FTIR از بیس (۲-کلرواتیل) فرمال سنتز شده انتقال کششی در طول موج‌های ۲۸۹۵ و ۲۹۸۱ (cm⁻¹) را نشان می‌دهد که مربوط به گروه‌های آلیفاتیک (CH₃) در ساختار است. قله‌های بین ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰ (cm⁻¹) مربوط به انتقال خمشی گروه‌های اتری (C-O-C) است. قله‌های ۱۴۵۰، ۱۳۰۵ و ۱۲۰۲ (cm⁻¹) همگی مربوط به انتقال خمشی گروه‌های متیلن هستند. همچنین، در ناحیه اثر انگشت، قله‌های ۶۷۸ و ۶۰۰ (cm⁻¹) به‌ترتیب مربوط به انتقال کششی سیس و ترانس گروه‌های کلر متصل به کربن (Cl-CH₂) است.

شکل ۲ و جدول ۴ سوانگاشت را برای آزمون و تعیین خلوص مخلوط بیس (۲-کلرواتیل) فرمال سنتز شده با استفاده از آزمون GC-MS نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲ هر قله از سوانگاشت کل یون‌ها برای بررسی نسبت m/z آن‌ها با طیف‌سنجی جرمی بررسی شد.

جدول ۴ نسبت‌های m/z و مقادیر آن‌ها را به‌طور خلاصه آورده است. مطابق شکل ۲ و جدول ۴، خلوص محصول حدود ۹۵ درصد است، بنابراین ساختار و خلوص بیس (۲-کلرواتیل) فرمال یک بار دیگر تأیید شد.

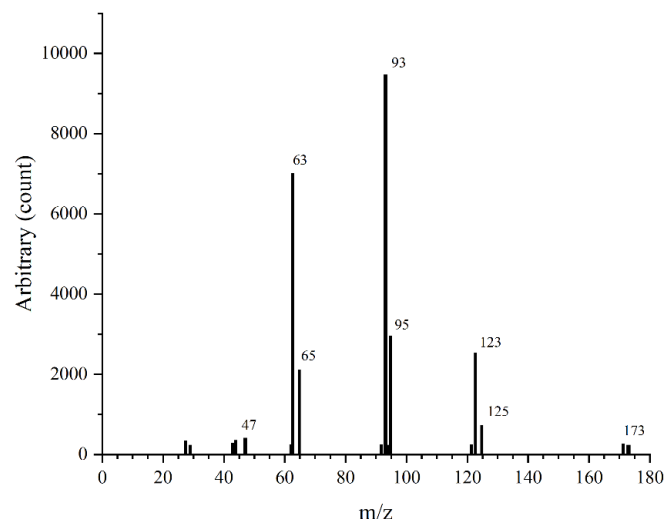
۳-۲ سنتز پلی‌سولفید با جرم مولکولی بالا

پلی‌سولفید با وزن مولکولی بالا توسط پلیمری‌شدن تراکمی بین‌سطحی (شکل‌های ۳ و ۴) با استفاده از Sodium tetra sulfide تترا سولفید سدیم (Na₂S₄) و بیس (۲-کلرواتیل) فرمال به‌ترتیب به‌عنوان مونومرهای غیرآلی و آلی سنتز شده است.



شکل ۴ پلی سولفید سنتز شده با جرم مولکولی بالا

Figure 4 synthesized high molecular weight polysulfide



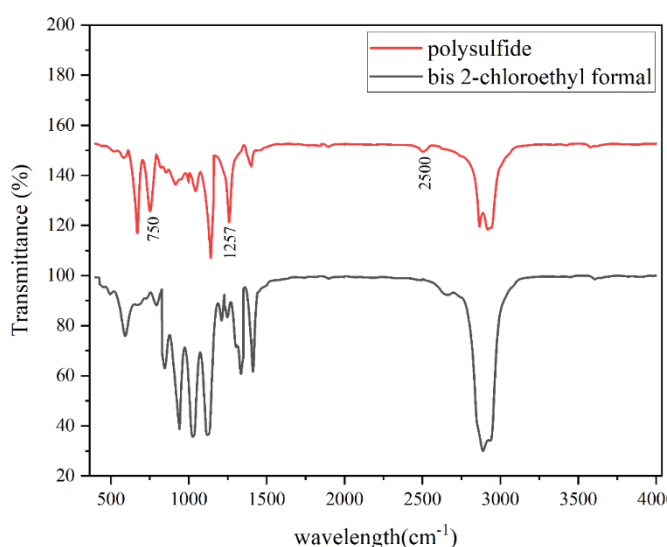
شکل ۲ سوانگشت آزمون GC-MS از بیس (۲-کلرواتیل) فرمال سنتز شده

Figure 2 GC-MS chromatogram for synthesized Bis(2-chloroethyl) formal

جدول ۴ نتایج آزمون GC-MS برای بیس (۲-کلرواتیل) فرمال سنتز شده

Table 4 GC-MS results for synthesized Bis(2-dichloroethyl) formal

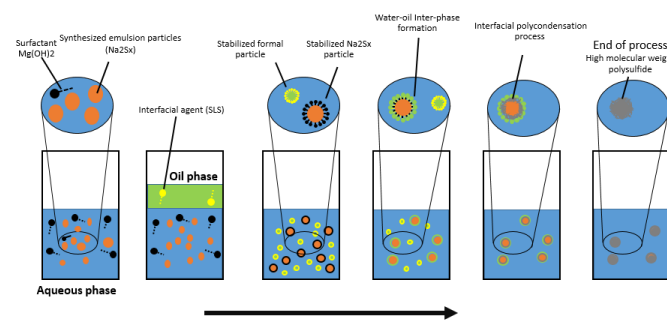
Arbitrary	m/z	Chemical Ion
400	47	ClCH_2
7000	63	ClCH_2CH_2
10000	93	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
2500	123	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2$
300	173	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$



شکل ۵ سنتز پلی سولفید با جرم مولکولی بالا (نمودار قرمز رنگ) در مقایسه با مونومر آلی بیس (۲-کلرواتیل) فرمال (نمودار مشکی) - ظاهر شدن قله مربوط به گروه تیول (S-H) اثبات کننده سنتز پلی سولفید با جرم مولکولی بالا است

Figure 5 Synthesis of high molecular weight polysulfide (red graph) compared to the organic monomer Bis(2-chloroethyl) formal (black graph) - the appearance of a peak related to the thiol group (S-H) proves the synthesis of high molecular weight polysulfide

افزایش غلظت گروه‌های انتهایی تیول به حدی افزایش یافته که با FTIR همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است قابل شناسایی هستند. این یافته در پژوهش ماتسویی و همکاران [۲۸] نیز مشاهده شده است. در نهایت پلی سولفید مایع از پلی سولفید با جرم مولکولی بالا مطابق شکل ۶ تهیه شد. برای پلی سولفید، تنها قله متمایز نسبت به مونومر آلی، بیس (۲-کلرواتیل) فرمال مربوط به گروه‌های تیول کششی در طول موج 2500 cm^{-1} است. این قله ثابت می‌کند که گروه‌های واکنش‌پذیر S-H در ساختار پلیمری سنتز شده وجود دارند. همچنین نوارهای کششی در 750 و 1257 cm^{-1} به ترتیب با گروه‌های S-C و S-CH₂ مرتبط هستند. اثرات متقابل GLH بر قله‌های انتقال FTIR مشاهده نمی‌شود.



شکل ۳ طرح‌واره مراحل فرایند بسپارش بین سطحی برای سنتز پلی سولفید با جرم مولکولی بالا

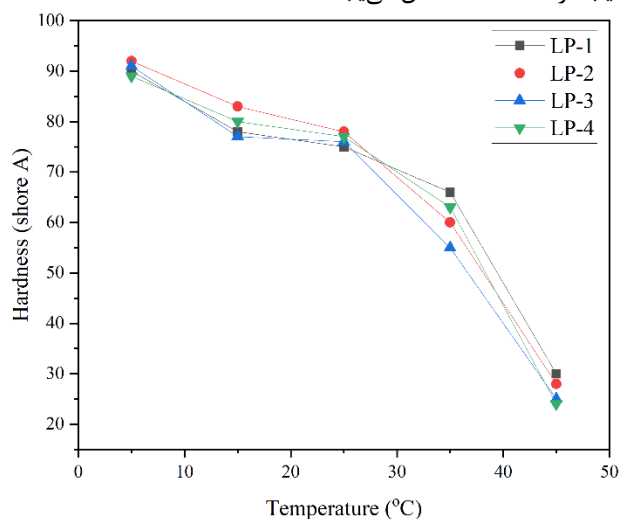
Figure 3 Schematic of the steps of the interfacial polymerization process for synthesizing high molecular weight polysulfide

سنتز پلی سولفید با وزن مولکولی بالا توسط فرایند پلیمری شدن تراکمی بین‌سطحی می‌تواند منجر به تشکیل گروه اصلی گوگرد (S-S) و گروه‌های انتهایی تیول (S-H) جزئی شود. با این حال، غلظت گروه انتهایی بسیار کم بوده و FTIR تشخیص نمی‌دهد. با توجه به معادلات ۲ و ۳، عامل شکافتن زنجیره (NaSH) و عامل گوگردزدایی (Na₂SO₃) می‌توانند وزن مولکولی پلی سولفید را کاهش دهند، بنابراین غلظت گروه انتهایی S-H افزایش یافته و گروه‌های اصلی S-S با افزودن NaSH و Na₂SO₃ کاهش می‌یابند.

۳-۳ پخت و مشخصه‌یابی پلی‌سولفید مایع

مطابق جدول ۳، مقادیر معینی از افزودنی‌های پخت با پلی‌سولفید مایع مخلوط شدند. در این پژوهش از اکسیدروی (ZnO) به‌عنوان عامل پخت استفاده شده است. در ادامه خواص مکانیکی شامل سختی، کشش و آزمون لایه‌برداری T-peel انجام شده است تا اثر افزایش ترکیب درصد GLH به‌عنوان عامل شبکه‌کننده بر خواص مکانیکی پلی‌سولفید مایع پخت‌شده بررسی شوند.

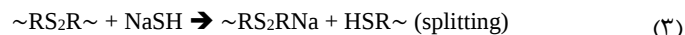
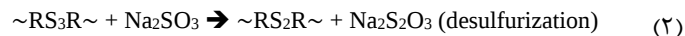
سختی ویژگی مهم درزگیر پلی‌سولفید است که در مخزن هواپیماها بیشتر اهمیت پیدا می‌کند. بنابراین تغییر سختی در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با افزایش ترکیب درصد GLH سختی در دماهای پایین افزایش پیدا می‌کند، اما در دماهای بالا روند تغییرات سختی با افزایش ترکیب درصد GLH متفاوت است. در دماهای ۵، ۱۵ و ۲۵ درجه با افزایش ترکیب درصد GLH ساختار اتصالات عرضی در پلی‌سولفید افزایش و به دنبال آن سختی نیز افزایش می‌یابد. اما با افزایش دما (۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد) به دلیل تحرک پیوندهای خطی که به‌وسیله گلو تارالدهید ایجاد شده‌اند، مشاهده می‌شود که سختی با افزایش ترکیب درصد GLH، کاهش می‌یابد.



شکل ۸ تغییرات سختی نسبت به دما برای پلی‌سولفیدهای سنتز شده با مقادیر متفاوت GLH

Figure 8 Hardness changes with temperature for polysulfides synthesized with different GLH values

خواص کششی پلی‌سولفید مایع پخت شده در جدول ۵ آورده شده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش ترکیب درصد GLH، استحکام و مدول کششی روند افزایشی و ازدیاد طول در شکست، روند کاهشی را نشان می‌دهند. با افزایش ترکیب درصد GLH و توسعه شبکه پیوند عرضی، با توجه به محدود شدن تحرک زنجیره‌های پلی‌سولفیدی مدول و استحکام کششی افزایش و ازدیاد طول در شکست کاهش یافته‌اند. ازدیاد طول در شکست پایین، نقطه ضعفی برای پلی‌سولفید در کاربرد آب‌بند است، با این حال نمونه‌های LP-1 و LP-2 مقادیر ازدیاد طول قابل‌قبولی نشان داده‌اند. افزون بر این، نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که پلی‌سولفیدهای سنتز شده در این پژوهش در تمامی ترکیب درصدها خواص کششی مشابه مطالعات مشابه داشته‌اند [۲۹ و ۳۰].



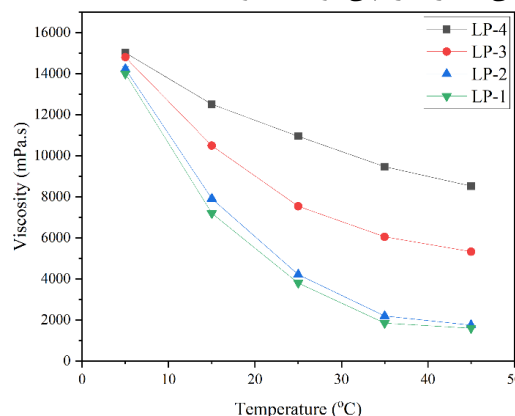
گرانروی اندازه‌گیری‌شده پلی‌سولفیدهای مایع در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکافته‌شدن زنجیره‌های پلی‌سولفید با جرم مولکولی بالا و کاهش جرم مولکولی آن، امکان اندازه‌گیری گرانروی پلی‌سولفید در این مرحله وجود دارد. نتایج گرانروسنجی نشان می‌دهد که گرانروی دو نمونه‌ای که حاوی ۵/۰ و ۱۰/۰ درصد وزنی GLH هستند، در محدوده ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰ میلی‌پاسکال ثانیه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار دارند. گرانروی در این محدوده و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مناسب استفاده از پلی‌سولفید مایع به‌عنوان درزگیر است. در این محدوده گرانروی، پلی‌سولفید مایع شکل‌پذیر است و به راحتی جریان می‌یابد. از طرفی از قوام و استحکام کافی نیز برخوردار است تا افزودنی‌های اضافه‌شده به بستر پلی‌سولفید مایع، توزیع و پخش مناسب داشته باشند.



شکل ۶ پلی‌سولفید با جرم مولکولی پایین (قهوه‌ای) بدست آمده از به پلی‌سولفید با جرم مولکولی بالا (زرد)

Figure 6 obtained liquid polysulfide (brown) from high molecular weight polysulfide (yellow)

با توجه به شکل ۷، افزایش ترکیب درصد GLH از ۱۰/۰ درصد وزنی به ۱۵/۰ درصد وزنی، باعث جهش افزایش گرانروی در همه دماها شده است. این افزایش گرانروی به علت افزایش چگالی اتصالات عرضی و همچنین افزایش گره‌خوردگی‌های زنجیره پلی‌سولفیدی بوده است.



شکل ۷ نمودار افت گرانروی نسبت به دما برای پلی‌سولفیدهای حاوی GLH در ترکیب درصدهای متفاوت

Figure 7 Viscosity reduction versus temperature graph for polysulfides containing GLH in different percentage compositions

داشت، اما کاهش چسبندگی به فلز و گرانی بال (۶۸۰۰ میلی‌پاسکال ثانیه) آن را برای برخی کاربردهای صنعتی محدود می‌سازد. در مقابل، نمونه-LP-2 با ۱/۰٪ GLH، با گرانی مناسب (۴۱۰۰ میلی‌پاسکال ثانیه) خواص مکانیکی متعادل‌تر، گزینه‌ای صنعتی‌تر و قابل استفاده‌تر برای تولید درزگیرهای کاربردی در صنایع هوافضا و ساختمانی است. داده‌ها نشان می‌دهد که کنترل ترکیب درصد GLH می‌تواند مستقیماً بر سهولت فرایندپذیری، کیفیت چسبندگی و عمر مفید محصول نهایی در شرایط دمایی و مکانیکی مختلف تأثیر بگذارد. این یافته‌ها از نظر صنعتی اهمیت زیادی دارد چرا که با حذف TCP، نه تنها ریسک ایمنی و زیست‌محیطی کاهش می‌یابد بلکه محصول نهایی با استانداردهای جهانی ایمنی سازگارتر می‌شود.

مراجع

- Fettes E., Jorczak J., Polysulfide polymers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1950. 42(11): p. 2217-2223.
- Patrick J.C., Plastics and process of producing the same. 1937, *ATK Launch Systems LLC*: United States.
- TSURUGI J., NAKABAYASHI T., Organic Polysulfides. II. 1 Polymorphism in Dibenzhydryl Tetrasulfide. *Journal of Organic Chemistry*, 1960. 25(10): p. 1744-1747.
- Sheydaei, M., Sodium sulfide-based polysulfide polymers: synthesis, cure, thermal and mechanical properties. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2022. 43(6): p. 643-654.
- Spurgeon J., Plastics for Leakproof Fuel Tanks: Details of a Method of Sealing Integral Tanks. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 1958. 30(4): p. 112-113.
- Lee T.C., Polysulfide Systems for Environmental Protection. 1995: *ASTM International*.
- Sheng J., et al., Crosslinked nanofiber-reinforced solid-state electrolytes with polysulfide fixation effect towards high safety flexible lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 2022. 32(40): p. 2203272.
- Veliky J., Wegman R.F., Swick E.R., Bodnar M.J., Adhesive bonding of metals for advanced ordnance applications. 1960, Picatinny Arsenal. *Feltman Research Labs.*, Dover, NJ.
- Zwicker B., Latices of Flexible Synthetic Polymers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952. 44(4): p. 774-786.
- Mann M., et al., Chemically Activated S-S Metathesis for Adhesive-Free Bonding of Polysulfide Surfaces. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2022. 223(13): p. 2100333.
- Rahimi M., Dehkordi A.M., Roberts E.P., Magnetic nanofluidic electrolyte for enhancing the performance of polysulfide/iodide redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 2021. 369: p. 137687.
- Dogadkin B., Tarasova Z., Vulcanization structures and their influence on the heat resistance and fatigue of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 1954. 27(4): p. 883-898.
- Bateman L., Glazebrook R., Moore C., The Reaction of Sulfur and Sulfur Compounds with Olefinic Substances. Part IX. The Reaction of Sulfur with 2, 6-Dimethylocta-2, 6-Diene. *Rubber Chemistry and Technology*, 1958. 31(5): p. 1065-1077.
- Bateman, L., et al., Structural Characteristics of the Sulfur Linkage in Natural Rubber Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 1957. 30(2): p. 397-405.
- Beniska, J., Dogadkin B., The influence of activators on the vulcanization process. II. The influence of zinc oxide on the structure of vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 1959. 32(3): p. 780-784.
- Bertozzi, E., Davis F., Fettes E., Disulfide interchange in polysulfide polymers. *Journal of Polymer Science*, 1956. 19(91): p. 17-27.
- Lim J., et al., High Sulfur Content Polymer Nanoparticles

خواص استحکام لایه‌برداری درزگیر پلی‌سولفیدهای حاوی عامل شبکه‌کننده GLH در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد گروه زنجیره انتهایی آزاد و تحرک زنجیره در پلی‌سولفید حاوی GLH باعث شده است استحکام لایه برداری T-peel با افزایش ترکیب درصد GLH کمتر شود. حضور GLH باعث درگیر شدن زنجیره‌های پلی‌سولفیدی و کاهش گروه‌های انتهایی آزاد می‌شود که این اتفاق قدرت هم‌چسبی (cohesion) را در پلی‌سولفید مایع پخت شده افزایش می‌دهد. در مقابل کاهش تحرک زنجیره‌های پلی‌سولفیدی با افزایش ترکیب درصد GLH باعث کاهش قدرت چسبندگی (adhesion) می‌شود.

جدول ۵ خواص کششی نمونه‌های پلی‌سولفید حاوی GLH در ترکیب درصد‌های متفاوت

Table 5 Tensile properties of polysulfide samples containing GLH in different percentages

Sample	Tensile strength (MPa)	300% Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
LP-1	2.33 ± 0.10	1.55 ± 0.04	770
LP-2	2.82 ± 0.21	2.00 ± 0.10	690
LP-3	3.95 ± 0.53	2.44 ± 0.05	513
LP-4	4.11 ± 0.11	2.98 ± 0.09	501

جدول ۶ نتایج آزمون استحکام لایه‌برداری T-peel برای نمونه‌های پلی‌سولفید

Table 6 T-peel strength results of polysulfide samples

Sample	T-peel test at 25°C	
	T-peel strength (N/25mm)	adhesion/cohesion ratio
LP-1	100.7	60/40
LP-2	95.1	53/47
LP-3	74.2	37/63
LP-4	70.3	30/70

نسبت چسبندگی (adhesion) به هم‌چسبی (cohesion) معیار خوبی برای برهم‌کنش درزگیر با بسترهای فلزی است. مقدار نسبت چسبندگی/هم‌چسبی بر اساس اندازه‌گیری سطح درزگیر جدا شده از بستر در مقایسه با سطح درزگیر متصل به بستر اندازه‌گیری می‌شود. طبق جدول ۶، پلی‌سولفید حاوی مقادیر کمتر GLH تمایل به تعامل بیشتر (چسبندگی بیشتر) با بستر دارد، در حالی که پلی‌سولفید حاوی GLH بیشتر تمایل دارد به خود منسجم باشد (هم‌چسبی بالاتر). در کاربرد درزگیر، مناسب است که نسبت چسبندگی به هم‌چسبی درزگیر بیشتر از واحد باشد.

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق، گلو تار آلئید (GLH) به عنوان جایگزینی ایمن برای TCP در سنتز پلی‌سولفید مایع معرفی شد؛ GLH در مقادیر ۱ تا ۱/۵ درصد وزنی (نمونه‌های LP-2 و LP-3) بهترین عملکرد را از نظر تعادل بین گرانی، سختی، خواص کششی و چسبندگی ارائه کرد. نمونه LP-3 با ۱/۵٪ GLH، بیشترین استحکام کششی (۳/۹۵ مگاپاسکال) و مدول (۲/۴۴ مگاپاسکال) را

- Obtained from Interfacial Polymerization of Sodium Polysulfide and 1, 2, 3-Trichloropropane in Water. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015. 36(11): p. 1103-1107.
18. Jorczak J.S., Fettes E.M., Polysulfide Liquid Polymers. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1951, 43, 2, 324-328.
 19. Tenc-Popovic M.E., Bogunovic L.J., Krivokuca M.R., New synthesis of liquid polysulfide polymers in the presence of hydrazine. II. The synthesis of linear polymers from 1,1*-[Methylenebis(oxy)]-bis-[2-chloroethane] and Na_2S_3 or $\text{Na}_2\text{S}_{2.5}$. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*, 1997. 35(8): p. 1369-1373.
 20. Matsui T., Nakajima M., Nonaka T., Dokoshi, N., New liquid polysulfide polymer terminated with silyl group. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. 93: 2642- 2649.
 21. Menzel M., Burkhardt V., Process for the preparation of a mercapto-terminated liquid polymer, in *US patents*. 2017, Nouryon Chemicals International BV: United States.
 22. Bigi A., Cojazzi G., Panzavolta S., Rubini K., Roveri N., Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials*, 2001. 22(8): p. 763-768.
 23. Johns J., Nakason C., Thitithammawong A., Klinpituksa P., Method to vulcanize natural rubber from medium ammonia latex by using glutaraldehyde, *Rubber Chemistry and Technology*, 85 (2012) 565-575.
 24. Kalkornsurapranee E., Yung-Aoon W., Songtipya L., Johns J., Effect of processing parameters on the vulcanization of natural rubber using glutaraldehyde, *Plastics, Rubber and Composites*, 46 (2017) 258-265.
 25. Taghipoor H., Fereidoon A., Ghasemi-Ghalebahman A., Mirzaei J., Experimental assessment of mechanical behavior of basalt/graphene/PP-g-MA-reinforced polymer nanocomposites by response surface methodology. *Polymer Bulletin*, 2023. 80(7): p. 7663-7685.
 26. Niyaraki, M.N., Mirzaei J., Taghipoor H., Evaluation of the effect of nanomaterials and fibers on the mechanical behavior of polymer-based nanocomposites using Box-Behnken response surface methodology. *Polymer Bulletin*, 2023. 80(9): p. 9507-9529.
 27. Bai Y., Tang X., Zhou K., Zhang C.S., A New Technological Study on Synthesis of Bis (2-chloroethoxy) methane. *Advanced Materials Research*, 2014. 1033: p. 7-11.
 28. Matsui T., Yuuko M., Detection of a new crosslinking and properties of liquid polysulfide polymer, *Journal of applied polymer science*, 1999. 71 (3): p. 59-66.
 29. Pradhan S., Guchhait P.K., Kumar K.D., Bhowmick A.K., Influence of Nanoclay on the adhesive and physio-mechanical properties of liquid polysulfide elastomer, *Journal of Adhesive Science and Technology*, 2012. 23 (16): p. 2013-2029.
 30. Han X., et al., Strengthening the mechanical properties of polysulfide adhesives by introducing polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(12), e55123.