

سنتز و شناسایی مشتقات دی‌آمینودی‌سولفیدی و به کارگیری آنها به عنوان شتاب‌دهنده در فرایند پخت آمیزه‌های لاستیکی

Synthesis and Characterization of Diaminodisulfide Derivatives and their use as Accelerator in Curing Process of Rubber Compounds

سعید تقوایی گنجعلی^{۱*}، ارسلان بیگ زاده^۲، کاظم سبحان منش^۳، فرسا فتوحی^۲، نصراله مجیدیان^۱

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۹۵۸۵/۹۳۶

۲- تهران، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۸۵۹۱

۳- بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۴۱۴

دریافت: ۸۵/۴/۲۸، پذیرش: ۸۵/۹/۱۴

چکیده

در برخی آمیزه‌های لاستیکی ویژه پایه الاستومری با درصد سیرنشده‌گی زیاد، به جای استفاده از گوگرد به عنوان عامل اصلی پخت، از ترکیبات گوگرد دهنده استفاده می‌شود که قابلیت ایجاد تدریجی گوگرد را حین فرایند ولکانش دارند. در این شرایط، ترکیب گوگرد دهنده به کار گرفته شده به طور مستقیم گوگرد فعال ایجاد می‌کند و نیازی به استفاده مضاعف از شتاب‌دهنده نیست. ترکیبات گوگرد دهنده پایداری دمایی کمی دارند و در دمای ولکانش گوگرد ایجاد می‌کنند. این ترکیبات در مقادیر کم، اثر زیادی در آمیزه‌های لاستیکی به عنوان عامل پخت دارند. همچنین، به علت ایجاد کنترل شده گوگرد، عوارضی چون فرایند را در آمیزه‌های لاستیکی، به ویژه آمیزه‌های با خطر فرایند، به همراه ندارند. در این پژوهش، بعضی از مشتقات دی‌آمینو دی‌سولفیدی تهیه شده‌اند که به عنوان شتاب‌دهنده در ولکانش آمیزه‌های لاستیکی کاربرد ویژه‌ای دارند. واکنش کلیدی، واکنش سولفور مونوکلرید با آمینها، در پترولیوم اتر به عنوان حلال و در دمای کم است. خواص ساختاری همه محصولات دی‌آمینو دی‌سولفیدی تهیه شده به وسیله $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ بررسی و تأیید شده است. آثار شتاب‌دهندگی و گوگرد دهنده‌گی همه عوامل تهیه شده در آمیزه‌های لاستیکی مطالعه شد. خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و رئولوژیکی آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده با استفاده از شتاب‌دهنده‌های سنتز شده به عنوان شتاب‌دهنده اولیه، ثانویه و تک شتاب‌دهنده بررسی شد. همچنین با خواص آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده به وسیله شتاب‌دهنده N-سیکو هگزیل - ۲ - بنزوتیازول سولفونامید و تترا متیل تیورام دی‌سولفید مقایسه شدند.

واژه‌های کلیدی

پخت لاستیک، دی‌آمینو دی‌سولفید، شتاب‌دهنده، سولفور مونوکلرید، آمیزه لاستیکی

مقدمه

عرضی است [۱]. تا وقتی که مولکولها به یکدیگر متصل نشده‌اند، تقریباً به طور آزاد حرکت می‌کنند، به ویژه در دماهای زیاد که در این حالت ماده در واقع به شکل پلاستیک است. با تشکیل اتصالات عرضی، الاستومر از حالت گرم نرم به گرماسخت تبدیل می‌شود [۲]. هر چه اتصالات

برای تشکیل اتصالات عرضی، استفاده از عوامل ولکانش ضروری است. این عوامل اغلب گوگرد، پروکسید و در برخی موارد، عوامل ویژه ولکانش یا تابشهای پرانرژی هستند. ولکانش عبارت از تبدیل مولکولهای بلند الاستومر به شبکه‌ای الاستومری به وسیله تشکیل اتصالات

* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: taghvaei@rierco.net

Key Words

rubber curing, diaminodisulfide, accelerator, sulfur monochloride, rubber compound

اثر مهم ترکیبات گوگرد دهنده، در سامانه‌های ولکانش نیمه کارا و کاراست. اگر لازم باشد مقدار گوگرد عنصری در سامانه کاهش داده شود، برای ثابت ماندن چگالی اتصالهای عرضی، مدول و سایر خواص مکانیکی محصول الاستومری، باید مقدار شتاب‌دهنده به شدت افزایش یابد.

در این پژوهش، تهیه و به‌کارگیری مشتقات دی‌آمینو دی‌سولفیدی در فرایند پخت آمیزه‌های لاستیکی خاص که حساسیت ویژه‌ای دارند، یا قطعاتی که با پخت گوگردی مشکلات فرایخت و بازگشت دارند، بررسی شده است. [۵-۸]. در روش سنتزی ارائه شده در این پژوهش، با محدودیت قراردادی استفاده از سولفور مونوکلرید ایجاد شرایط مناسب سنتز ترکیبات دی‌آمینو دی‌سولفیدی مطالعه شده است.

این مشتقات از واکنش آمینهای مختلف با S_2Cl_2 بر اساس واکنش عمومی (۱) تهیه می‌شوند.

ترکیبات دی‌آمینو دی‌سولفیدی سنتز شده، به عنوان سامانه تک شتاب‌دهنده، شتاب‌دهنده اولیه و شتاب‌دهنده ثانویه در پخت آمیزه‌های لاستیکی استفاده و مقایسه شده‌اند. در هر مورد آمیزه مرجع با شرایط مشخص به منظور مقایسه خواص در نظر گرفته شده است [۹].

تجربی

مواد

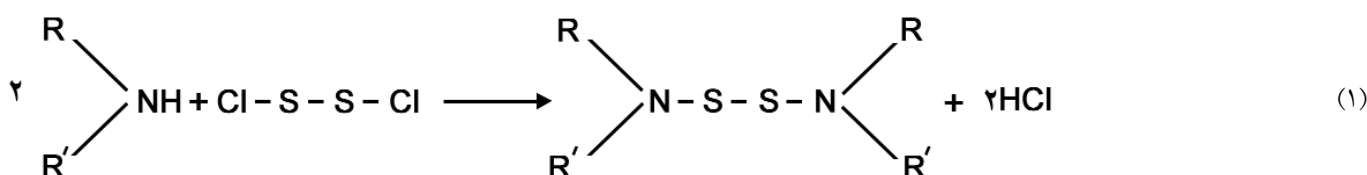
در این پژوهش، از سولفورمونوکلرید نوع آزمایشگاهی محصول شرکت Riedel آلمان و نوع صنعتی محصول پتروشیمی اراک، مورفولین نوع آزمایشگاهی محصول شرکت Merck آلمان و نوع صنعتی محصول صنایع دفاع پارچین ورامین، پی‌پیریدین، دی‌بوتیل آمین، دی‌ایزوپروپیل آمین، کاربازول، دی‌فنیل آمین، N-متیل بنزیل آمین، دی‌بنزیل آمین، دی‌ترسیوبوتیل آمین، سیکلوهگزیل آمین و ترسیوبوتیل آمین محصولات شرکت Merck آلمان و پترولیوم اتر محصول شرکت پارس شیمی ایران استفاده شده است.

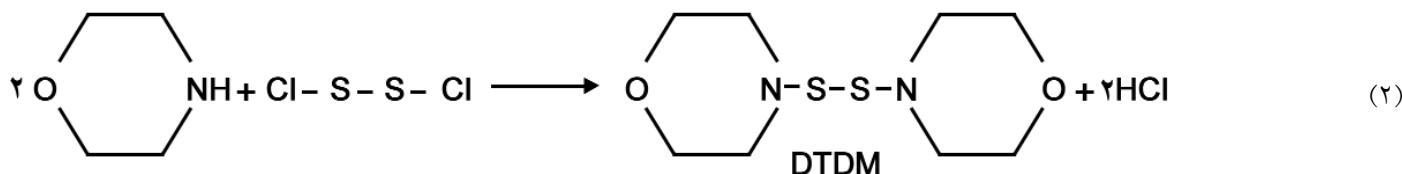
عرضی بیشتری در الاستومر ایجاد شود، آمیزه‌های لاستیکی ولکانیده شده، محکمتر شده و مقدار نیروهای تنشی لازم برای ایجاد تغییر شکل مشخص در آن افزایش می‌یابد [۳].

در پخت گوگردی که متداول‌ترین نوع پخت نیز هست، بسته به مقدار و واکنش‌پذیری سایر افزودنیها به ویژه شتاب‌دهنده‌ها، انواع مختلفی از اتصالهای عرضی تشکیل می‌شود. این اتصالهای عرضی معمولاً از نوع مونو، دی یا پلی‌سولفیدی هستند. خواص الاستومر ولکانیده شده تا حدود زیادی به نوع و تعداد اتصالهای عرضی آن بستگی دارد. بجز گوگرد عنصری، ترکیبات دارای گوگرد با اتصال ناپایدار در برابر گرما، نیز برای ولکانش به‌کار گرفته می‌شوند. این ترکیبات در دمای ولکانش، گوگرد آزاد می‌کنند [۴].

ترکیبات دی‌سولفیدی کاربردهای متعددی در زیست فناوری [۵] و کشاورزی [۶] دارند. اما، مهمترین کاربرد این ترکیبات در صنایع پلیمری به ویژه صنعت لاستیک است. مواد گوگرد دهنده به دو گروه دسته‌بندی می‌شوند. گروهی از این ترکیبات که اثر شتاب‌دهندگی نیز نشان می‌دهند و می‌توان به طور مستقیم آنها را جایگزین گوگرد کرد، بدون آن که تغییر شدیدی در ویژگیهای اختصاصی ولکانش ایجاد شود. گروه دیگر ترکیباتی هستند که به طور هم زمان به عنوان شتاب‌دهنده‌های ولکانش نیز عمل می‌کنند. به عنوان نمونه از ترکیبات گروه اول تهیه شده در این پژوهش می‌توان دی‌تیو دی‌مورفولین (DTDM)، دی‌تیو دی‌پی‌پیریدیل (DTDP)، دی‌تیو بیس دی‌بوتیل آمین (DTBDB) و دی‌تیو بیس دی‌ایزوپروپیل آمین (DTBDI) را نام برد. در ترکیبات گوگرد دهنده‌ای که هم‌زمان به عنوان شتاب‌دهنده ولکانش نیز عمل می‌کنند، لازم است سامانه ولکانش به نحوه مناسبی اصلاح شود. به عنوان مثال در مورد ترکیباتی نظیر دی‌پنتامتیلن تیورام تتراسولفید و تترامتیل تیورام دی‌سولفید (TMTD)، که کارایی اصلی آنها به عنوان شتاب‌دهنده‌های ولکانش است، اصلاح سامانه ولکانش ضروری است.

DTDM، DTBDB، DTDP، DTBDI و TMTD تنها دو اتم گوگرد دارند که می‌توانند برای تشکیل اتصالهای عرضی فعال شوند. بنابراین، منجر به تشکیل اتصالهای عرضی مونو یا دی‌سولفید می‌شوند.





اضافه می‌شود. دمای واکنش زیر 5°C کنترل می‌شود و محتویات درون بالن به شدت به وسیله همزن مکانیکی همزده می‌شود. بعد از افزایش کامل محلول (S_2Cl_2) در پترولیوم اتر به درون بالن، محتویات درون بالن، حدود 30 تا 40 min در دمای محیط همزده می‌شود. رسوب تشکیل شده صاف و با آب شسته می‌شود تا نمک مورفولینیوم واکنش نداده جدا شود. سپس، محصول درون خشکانه خلأ در دمای محیط خشک می‌شود. جامد سفید مایل به زرد خیلی کم‌رنگ DTDM با دمای ذوب 125°C و بازده 95 درصد به دست می‌آید (واکنش ۲).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (δ , ppm): $2/67$ (ΔH , $\text{CH}_2\text{-N}$, t),

$3/78$ (ΔH , $\text{CH}_2\text{-O}$, t)

IR (ν , cm^{-1}): $3440, 2964, 1452, 1110, 927$

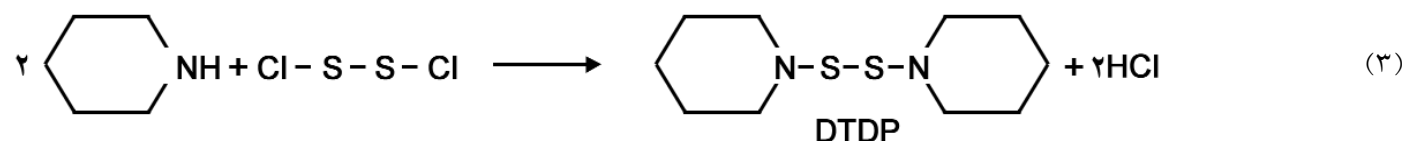
سنتز دی‌تیودی‌پی پیریدیل (DTDP)

20 mL پی پیریدین را در 150 mL پترولیوم اتر حل کرده و به آن محلول $3/7$ mL سولفورمونوکلرید (S_2Cl_2) در 16 mL پترولیوم اتر، قطره قطره اضافه می‌شود. دمای واکنش زیر 5°C کنترل می‌شود و محتویات درون بالن به شدت به وسیله همزن مکانیکی همزده می‌شود. بعد از افزایش کامل محلول (S_2Cl_2) در پترولیوم اتر به درون بالن، محتویات درون بالن حدود 1 h در دمای محیط همزده می‌شود. به محتویات درون بالن آب اضافه کرده و حدود 30 min در دمای محیط همزده تا نمک پی پیریدینیوم در آب حل شود. رسوب باقیمانده صاف و درون خشکانه خلأ در دمای محیط خشک می‌شود. جامد زرد کم‌رنگ به دست آمده با دمای ذوب 60°C و بازده 90 درصد مربوط به DTDP است (واکنش ۳).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (δ , ppm): $2/82$ (ΔH , $\text{CH}_2\text{-N}$, t),

$1/67$ (ΔH , CH_2 , m), $1/42$ (ΔH , CH_2 , m)

IR (ν , cm^{-1}): $3444, 2935, 1494, 1450, 1033$



از کائوچوهای SBR ۱۵۰۲ و SBR ۱۷۱۲ شرکت پتروشیمی بندر امام و BR محصول شرکت پتروشیمی اراک، دوده N۳۳۰ محصول شرکت کربن اهواز به عنوان پرکننده تقویتی سیاه، روی اکسید محصول شرکت پارس اکسید ایران به عنوان فعال کننده، استئاریک اسید محصول شرکت Minco مالزی به عنوان فعال کننده، روغن آروماتیک محصول شرکت نفت بهران ایران به عنوان نرم کننده، TMQ (۲، ۲، ۴-تری متیل، ۱، ۲-دی‌هیدروکینولین) محصول شرکت Lanxes آلمان به عنوان ضد اکسنده، موم به عنوان نرم کننده و ضد اکسنده، گوگرد معمولی محصول شرکت تابان پودر اصفهان به عنوان عامل پخت، شتاب‌دهنده CBS (N-سیکلوهاگزیل ۲-بنزوتیازول سولفونامید) محصول شرکت Lanxes آلمان، شتاب‌دهنده TMTD (تترامتیل تیورام‌دی‌سولفید) محصول شرکت Lanxes آلمان استفاده شده است.

دستگاهها

در این پژوهش، دستگاه سختی‌سنج (shore A) ساخت شرکت Zwick آلمان، دستگاه آزمون جهندگی ساخت شرکت Zwick آلمان، دستگاه اندازه‌گیری کشش ۴۳۰۲ ساخت شرکت Instron انگلستان، رئومتر ODR ۲۰۰۰ ساخت شرکت Feexsys انگلستان، غلتک آزمایشگاهی AC ۳۸۰V ساخت شرکت Well shyang تایوان، بنبوری آزمایشگاهی ۲ لیتری H ۲۰۵ ساخت شرکت Liming تایوان به کار گرفته شده است.

روشها

سنتز دی‌تیودی‌مورفولین (DTDM)

28 mL مورفولین را در 160 mL پترولیوم اتر حل کرده و به آن محلول $5/8$ mL سولفورمونوکلرید (S_2Cl_2) در 20 mL پترولیوم اتر، قطره قطره



حدود ۳۰ تا ۴۰ min در دمای محیط همزده می‌شود. پس از صاف کردن مخلوط واکنش فاز محلول را چند مرتبه با آب شسته تا نمک باقیمانده جدا شود. از تبخیر فاز آلی، روغن زرد رنگی باقی می‌ماند که بعد از خالص‌سازی به روش کروماتوگرافی ستونی، دی‌تیو بیس دی‌ایزوپروپیل آمین به شکل روغن زرد رنگ با بازده ۶۵ درصد حاصل می‌شود (واکنش ۵).

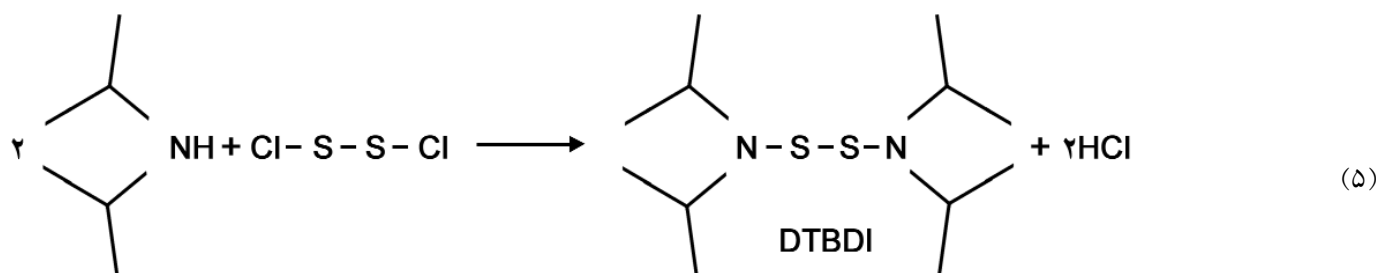
$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ (δ , ppm): ۳/۴۸ (۴H, CH- N, m),

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ (δ , ppm): ۱/۲۴ (۲۴H, CH_۳, d)

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$ (δ , ppm): ۲۲/۹, ۵۶/۷

آمیزه‌سازی

به‌کارگیری شتاب‌دهنده‌های تهیه شده در فرایند پخت آمیزه‌های لاستیکی از شتاب‌دهنده‌های سنتز شده DTDM، DTDP و DTBDI در ساخت آمیزه‌های لاستیکی به عنوان شتاب‌دهنده اولیه یا اصلی، ثانویه و همچنین سامانه تک شتاب‌دهنده استفاده شده است. در تمام موارد شتاب‌دهنده CBS و TMTD برای مقایسه به کار گرفته شده‌اند. روند تشکیل اتصالات عرضی، مشخصات رئولوژیکی و آزمونهای مکانیکی آمیزه‌ها و همچنین خواص شتاب‌دهندگی و گوگرد دهندگی ترکیبات سنتز شده مقایسه شده‌اند [۱۰].



سنتز دی‌تیو بیس دی‌بوتیل آمین (DTBDB)

۶/۹ mL دی‌بوتیل آمین را در ۳۰ mL پترولیوم اتر حل کرده و به آن محلول ۰/۷ mL سولفورمونوکلرید (S_۲Cl_۲) در ۳ mL پترولیوم اتر، قطره قطره اضافه می‌شود. دمای واکنش زیر ۵°C کنترل می‌شود و محتویات درون بالن به شدت به وسیله همزن، همزده می‌شود. بعد از افزایش کامل محلول (S_۲Cl_۲) در پترولیوم اتر به درون بالن، محتویات درون بالن حدود ۳۰ تا ۴۰ min در دمای محیط همزده می‌شود. رسوب تشکیل شده نمک دی‌بوتیل آمونیوم است. فاز آلی را چند مرتبه با آب شستشو داده تا باقیمانده نمک جدا شود. با تبخیر فاز آلی، روغن زرد رنگی باقی می‌ماند که بعد از خالص‌سازی به روش کروماتوگرافی ستونی، دی‌تیو بیس دی‌بوتیل آمین به شکل روغن زرد رنگ با بازده ۷۵ درصد به دست می‌آید (واکنش ۴).

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ (δ , ppm): ۲/۹۷ (۸H, CH_۲- N, t),

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ (δ , ppm): ۱/۶۶ (۸H, CH_۲, m), ۱/۳۶ (۸H, CH_۲, m), ۰/۹۵ (۱۲H, CH_۳, t)

سنتز دی‌تیو بیس دی‌ایزوپروپیل آمین (DTBDI)

۵/۷ mL دی‌ایزوپروپیل آمین را در ۳۰ mL پترولیوم اتر حل کرده و به آن محلول ۰/۷ mL سولفورمونوکلرید در ۳ mL پترولیوم اتر، قطره قطره اضافه می‌شود. دمای واکنش زیر ۵°C کنترل می‌شود و محتویات درون بالن به شدت به وسیله همزن مکانیکی همزده می‌شود. بعد از افزایش کامل محلول (S_۲Cl_۲) در پترولیوم اتر به درون بالن، محتویات درون بالن

اطلاعات زیادی به دست نمی‌آید، چرا که اساساً روشهای تجزیه‌ای تطابق ساختاری آنها را نشان می‌دهند و انتظاری جز یکسان بودن خواص شتاب‌دهندگی آنها وجود ندارد. در مقاله دیگری نگارنده مقاله حاضر به این مقایسه پرداخته است [۱۱].

در خصوص شتاب‌دهنده‌های بنزوتیازولی، ساز و کار اثر نشان می‌دهد که گروه متصل به سولفور اثر مستقیم بر شتاب‌دهندگی ندارد. بنابراین، مقایسه با معمول‌ترین و عمومی‌ترین شتاب‌دهنده این گروه از ترکیبات یعنی CBS (سیکلوهگزیل بنزوتیازول) انجام شد.

بر اساس جدول ۱، در فرمولبندی ۱ از DTDM، در فرمولبندی ۴ از DTDP و در فرمولبندی ۷ از DTBDI به عنوان شتاب‌دهنده ثانویه استفاده شده است. در این سه مجموعه آمیزه لاستیکی، CBS به عنوان شتاب‌دهنده اولیه به کار گرفته شده است. برای مقایسه ویژگی شتاب‌دهندگی ثانویه در فرمولبندی ۸ از TMTD محصول شرکت Bayer به عنوان شتاب‌دهنده ثانویه و CBS به عنوان شتاب‌دهنده اولیه استفاده شده است.

در جدول ۲ خواص فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی آمیزه‌های ۱، ۴، ۷ و ۸ مقایسه شده‌اند. براساس این جدول، سرعت پخت آمیزه‌های مورد آزمایش در مقایسه با آمیزه مرجع [۸] کمتر است که این موضوع در واقع پخت کنترل شده را در این آمیزه‌ها نشان می‌دهد. در تمام موارد t_{50} یا زمان برشتگی آمیزه‌های مورد نظر بیشتر از آمیزه مرجع است که نشان دهنده ایمنی بیشتر پخت به وسیله شتاب‌دهنده‌های سنتزی است. سختی همه آمیزه‌ها در محدوده قابل قبول بوده و تغییر فاحشی نسبت به آمیزه مرجع ندارند. این امر در خصوص نتایج ازدیاد طول تا پارگی و درصد جهندگی نیز صادق است. نکته قابل ذکر، زیاد بودن استحکام و مدول ۳۰۰ درصد آمیزه ۷ (شتاب‌دهنده DTBDI) نسبت به آمیزه مرجع است و بیانگر این

جدول ۱ فرمولبندی آمیزه‌هایی که در آنها از ترکیبات سنتزی به عنوان شتاب‌دهنده ثانویه استفاده شده.

ردیف	فرمولبندی	۱	۴	۷	۸
۱	SBR ۱۵۰۲	۳۵	۳۵	۳۵	۳۵
۲	SBR ۱۷۱۲	۳۵	۳۵	۳۵	۳۵
۳	BR	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
۴	دوده N۳۳۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
۵	روغن آروماتیک	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
۶	روی اکسید	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
۷	استتاریک اسید	۲	۲	۲	۲
۸	TMQ	۱	۱	۱	۱
۹	موم	۱	۱	۱	۱
۱۰	گوگرد	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵
۱۱	CBS	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹
۱۲	TMTD	-	-	-	۰/۱
۱۳	DTDM	۰/۱	-	-	-
۱۴	DTDP	-	۰/۱	-	-
۱۵	DTBDI	-	-	۰/۱	-

نتایج و بحث

دو شتاب‌دهنده دارای گروه مورفولین مورد استفاده در صنایع پلیمری DTDM و MBS (مورفولینوبنزوتیازول) هستند. از مقایسه اثر شتاب‌دهندگی DTDM تهیه شده در این پژوهش با نوع تجاری آن

جدول ۲ نتایج خواص رئولوژیکی و آزمونهای فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌هایی که در آنها از ترکیبات سنتزی به عنوان شتاب‌دهنده ثانویه استفاده شده.

ردیف	آمیزه	t_{90}	t_{50}	t_{30}	سختی (shore A)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	جهندگی (%)	کشش (psi)	مدول ۳۰۰ (psi)
۱	۱	۲۰:۱۵	۱۱:۲۶	۶:۳۷	۵۹	۴۴۸	۵۴	۲۶۹۲	۱۴۲۷
۲	۴	۱۷:۳۳	۱۰:۵۲	۶:۳۷	۶۰	۴۲۲	۵۶	۲۵۰۶	۱۴۴۶
۳	۷	۲۱:۲۰	۱۴:۲۰	۷:۳۶	۶۳	۴۴۹	۵۱	۳۳۷۷	۱۹۰۵
۴	۸	۱۴:۴۰	۹:۳۱	۶:۲۲	۵۸	۴۵۶	۵۴	۲۸۸۳	۱۵۵۶

مشخصات رئولوژیکی (شرایط رئومتری) در دمای ۱۵۰°C است.

جدول ۳ فرمولبندی آمیزه‌هایی که در آنها از ترکیبات سنتزی به عنوان تک شتاب‌دهنده استفاده شده.

ردیف	فرمولبندی	۲	۵	۹	۱۰
۱	SBR ۱۵۰۲	۳۵	۳۵	۳۵	۳۵
۲	SBR ۱۷۱۲	۳۵	۳۵	۳۵	۳۵
۳	BR	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
۴	دوده N ۳۳۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
۵	روغن آروماتیک	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
۶	روی اکسید	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
۷	استتاریک اسید	۲	۲	۲	۲
۸	TMQ	۱	۱	۱	۱
۹	موم	۱	۱	۱	۱
۱۰	گوگرد	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵
۱۱	CBS	-	-	-	۱
۱۲	TMTD	-	-	۱	-
۱۳	DTDM	۱	-	-	-
۱۴	DTDP	-	۱	-	-

جدول ۵ فرمولبندی آمیزه‌هایی که در آنها از ترکیبات سنتزی به عنوان شتاب‌دهنده اولیه استفاده شده.

ردیف	فرمولبندی	۳	۶	۱۱
۱	SBR ۱۵۰۲	۳۵	۳۵	۳۵
۲	SBR ۱۷۱۲	۳۵	۳۵	۳۵
۳	BR	۳۰	۳۰	۳۰
۴	دوده N ۳۳۰	۵۰	۵۰	۵۰
۵	روغن آروماتیک	۱۰	۱۰	۱۰
۶	روی اکسید	۲/۵	۲/۵	۲/۵
۷	استتاریک اسید	۲	۲	۲
۸	TMQ	۱	۱	۱
۹	موم	۱	۱	۱
۱۰	گوگرد	۱/۵	۱/۵	۱/۵
۱۱	CBS	۰/۱	۰/۱	۰/۱
۱۲	TMTD	-	-	۰/۹
۱۳	DTDM	۰/۹	-	-
۱۴	DTDP	-	۰/۹	-

موضوع است که DTBDI به همراه CBS درصد اتصالات مونوسولفیدی بیشتری را نسبت به سایر شتاب‌دهنده‌ها ایجاد می‌کند.

جدول ۳ فرمولبندی آمیزه‌هایی را نشان می‌دهد که در آن از CBS (فرمولبندی ۱۰)، TMTD (فرمولبندی ۹)، DTDM (فرمولبندی ۲) و DTDP (فرمولبندی ۵)، به عنوان تک شتاب‌دهنده استفاده شده است. جدول ۴ نتایج آزمونهای فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی این آمیزه‌ها را

نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود سرعت پخت در تمام این آمیزه‌ها نسبت به سامانه‌های دارای دو شتاب‌دهنده (جدول ۲) بسیار کندتر است. شتاب‌دهنده‌های سنتزی (DTDM و DTDP) زمان پخت طولانی دارند و در شرایط معمول استفاده از این ترکیبات به عنوان تک شتاب‌دهنده منطقی به نظر نمی‌رسد، این امر با توجه به مناسب نبودن زمان برشتگی (حدود ۴ min) تأیید نهایی می‌شود. به غیر از سختی و

جدول ۴ نتایج رئولوژیکی و آزمونهای فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌هایی که در آنها از ترکیبات سنتزی به عنوان تک شتاب‌دهنده استفاده شده.

ردیف	آمیزه	t _{۹۰}	t _{۵۰}	ts _۲	سختی (shore A)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	جهندگی (%)	کشش (psi)	مدول ۳۰۰ (psi)	مدول ۱۰۰ (psi)
۱	۲	۳۲:۳۳	۱۵:۳۸	۴:۳۶	۶۱	۴۵۱	۵۲	۲۹۶۰	۱۶۵۷	-
۲	۵	۳۰:۲۰	۱۳:۱۸	۴:۴۴	۶۲	۳۹۱	۵۳	۲۸۲۲	۱۹۴۰	-
۳	۹	۲۵:۴۶	۴:۳۱	۲:۱۸	۶۷	۲۴۴	۵۶	۱۸۲۹	-*	۴۹۲
۴	۱۰	۲۰:۴۱	۱۱:۴۵	۵:۳۸	۶۲	۴۷۳	۵۱	۲۹۰۶	۱۴۹۳	-

مشخصات رئولوژیکی (شرایط رئومتري) در دمای ۱۵۰°C است.

* در آمیزه TMTD (آمیزه ۹) مدول ۳۰۰ درصد جواب نداد.

جدول ۶ نتایج رئولوژیکی و آزمونهای فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌هایی که در آنها از ترکیبات سنتزی به عنوان شتاب‌دهنده اولیه استفاده شده.

ردیف	آمیزه	t_9	t_5	t_{50}	سختی (shore A)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	جهندگی (%)	کشش (psi)	مدول ۳۰۰ (psi)	مدول ۱۰۰ (psi)
۱	۳	۳۱:۰۸	۱۹:۳۸	۷:۴۲	۶۳	۴۵۳	۵۱	۳۲۳۷	۱۷۹۷	۴۰۱
۲	۶	۲۵:۰۰	۱۵:۱۵	۶:۱۷	۶۴	۴۲۰	۵۲	۳۳۶۱	۲۱۲۴	۴۴۲
۳	۱۱	۱۱:۱۳	۵:۰۳	۲:۳۳	۶۹	۲۴۸	۵۵	۲۳۳۵	-*	۶۳۸

مشخصات رئولوژیکی (شرایط رئومتری) در دمای ۱۵۰°C است.
* در آمیزه TMTD (آمیزه ۱۱) مدول ۳۰۰ درصد جواب نداد.

DTBDI آثار شتاب‌دهندگی ثانویه مناسبی در مقایسه با TMTD نشان می‌دهند. اما، هیچ یک از شتاب‌دهنده‌های سنتزی کارایی مناسبی به عنوان تک شتاب‌دهنده در فرایند پخت آمیزه‌های لاستیکی ندارند. ولی، DTDM و به ویژه DTDP کارایی بسیار مؤثری را در مقایسه با TMTD به عنوان شتاب‌دهنده اولیه در کنار CBS دارند.

بر اساس نقش مؤثر و بهینه DTDP و DTDM به عنوان شتاب‌دهنده اولیه و ثانویه و با توجه به روش سنتز مناسب و ساده آن و از همه مهمتر امکان استفاده از مواد اولیه داخلی، هم اکنون تهیه در مقیاس زیاد این دو ترکیب در دست مطالعه است.

شایان ذکر است، به طور قطعی استفاده از ترکیبات گوگرد دهنده قیمت آمیزه را افزایش می‌دهد، اما به همراه آن ایمنی پخت را نیز افزایش می‌دهد (افزایش زمان برشتگی). بنابراین، توجیه استفاده از آنها در آمیزه‌های ویژه با کارایی زیاد است.

بر اساس نتایج تجربی می‌توان گفت که ترکیبات سنتزی در مقایسه با TMTD اثر شتاب‌دهندگی ثانویه دارند. این ترکیبات را می‌توان در آمیزه‌های ویژه با خطر فرایخت به کار گرفت. به عبارتی آمیزه‌هایی که رعایت ایمنی پخت در آنها اهمیت فراوانی دارد.

قدردانی

نویسندگان مقاله، از مرکز تحقیقات صنایع لاستیک به دلیل حمایت‌های مالی و معنوی این پژوهش و همچنین از دانشکده شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دانشگاه بیرجند و شرکت تولیدی لاستیک البرز، تشکر و قدردانی می‌کنند.

درصد جهندگی نتایج سایر آزمونها در دامنه بسیار وسیعی قرار دارند و تأیید کننده عدم کارایی DTDP و DTDM به عنوان ترکیب تک شتاب‌دهنده در آمیزه‌هاست.

جدول ۵ فرمولبندی آمیزه‌هایی را نشان می‌دهد که در آنها DTDM (فرمولبندی ۳)، DTDP (فرمولبندی ۶) و TMTD (فرمولبندی ۱۱) به عنوان شتاب‌دهنده اصلی (اولیه) و CBS به عنوان شتاب‌دهنده ثانویه به کار گرفته شده‌اند. جدول ۶ نتایج آزمونهای فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی این آمیزه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج جداول ۲، ۴ و ۶ می‌توان دریافت در شرایطی که از شتاب‌دهنده‌های سنتزی به عنوان شتاب‌دهنده اولیه استفاده می‌شود، زمان پخت کمتر از حالتی است که از آنها به عنوان تک شتاب‌دهنده و بیشتر از حالتی است که به عنوان شتاب‌دهنده ثانویه استفاده می‌شود.

جدول ۶ همچنین نشان می‌دهد که آمیزه ۱۱ (TMTD) به عنوان شتاب‌دهنده اولیه) مناسبترین زمان پخت را دارد، اما به علت زمان برشتگی بسیار کم، ایمنی پخت آن مناسب نیست. از طرفی استحکام بسیار کم و مدول ۱۰۰ درصد زیاد و ازدیاد طول تا پارگی کم بیانگر خواص نامناسب این آمیزه است. در حالی که آمیزه ۶ (DTDP) به عنوان شتاب‌دهنده اولیه) خواص فیزیکی و رئولوژیکی، زمان پخت و ایمنی پخت مناسبی دارد.

نتیجه‌گیری

بررسی نتایج خواص فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی آمیزه‌های ساخته شده از شتاب‌دهنده‌های سنتزی نشان می‌دهد که DTDP و به ویژه

مراجع

1. Kirkham M.C., Current Status of Elastomer Vulcanization, *Rubber Technol.*, **41**, 61-95, 1978.
2. Kuan Th., Vulcanizate Structure and Properties-An Overview, *123rd Meeting Rubber Division ACS*, Canada, Toronto, 1983.
3. Kearnan J.E., Rheograph Studies of High Stability in Soluble Sulfur, *ACS Rubber Div.*, 85-93, 1985.
4. Saville R.W., The Reactions of Amines and Sulfur with Olefins, *J. Chem. Soc.*, **32**, 2880-2888, 1958.
5. Beerheide W., Sim M., Tan Y.-J., Bernard U. and Ting A., Inactivation of the Human Papillomavirus – 16E6 Oncoprotein by Organic Disulfides, *Bioorganic and Medical Chemistry*, **8**, 2549-2560, 2000.
6. Bergendorff O. and Hansson C., Spontaneous Formation of Thiuram Disulfides in Solutions of Iron (III) Dithiocarbamates, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 1092-1095, 2002.
7. Katrizky A.R., Zhao X. and Hitchings G.J., The Synthesis of Bis (N,N-disubstituted amino) Trisulfides, *Synlett.*, **8**, 473-476, 1990.
8. Bhowmick A.K. and De S.E., Dithiodimorpholine-based Accelerator System in Tire Tread Compounds for High Temperature Vulcanization, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 985-994, 1979.
9. Ascroft K., Robinson K.J. and Stuckey J.E., A Comparison Study of Vulcanization of Natural Rubber with Various Sulphur Donor Systems, *J. Appl. Chem. USSR*, **42**, 401-406, 1969.
10. Hofman W., *Rubber Technology Handbook*, RIER-CO., 369-377, 2001.
11. Taghavi S. and Shabani S., Synthesis and Application of Diaminodisulfide Derivatives as Effective Sulfur Donors in Curing Process of Specially Rubber Compounds, *Iranian Industry Rubber Magazine*, **9**, 47-53, 2005.