

تهیه و بررسی ویژگی‌های شتاب‌دهنده جدید از خانواده بنزوتیازول، در ساخت آمیزه‌های لاستیکی

حسن کبیری فرد^{۱*}، نزهت باقری^۲ و مرسته ملک زاده^۳

- ۱- استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۳- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۱، بازنگری: مرداد ۱۳۹۱، پذیرش: شهریور ۱۳۹۱

چکیده: امروزه ۲-مرکاپتوبنزوتیازول به‌عنوان شتاب‌دهنده معمول در فرایند ولکانش برای تهیه مصنوعات متفاوت لاستیکی استفاده می‌شود. از عیب‌های این شتاب‌دهنده می‌توان عدم پخش مناسب آن، در بستر پلیمری را نام برد. در این پژوهش، به منظور افزایش ویژگی چربی‌دوست ساختار این شتاب‌دهنده و بهبود پخش آن در بستر پلیمری و افزایش کارایی آن، مشتق جدیدی از خانواده بنزوتیازول با ایجاد شاخه‌های چربی‌دوست به‌دست آمده از واکنش ۲-مرکاپتوبنزوتیازول با بنزوئیل کلرید تهیه شد. ویژگی‌های جریان‌شناسی و فیزیکی- مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده با این شتاب‌دهنده‌ها، بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که استفاده از S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات موجب افزایش زمان برستگی با حفظ ویژگی‌های دیگر آمیزه می‌شود. این امر در تهیه مصنوعات لاستیکی که نیاز به ایمنی بیشتر برای فرایندپذیری، پیش از آغاز ولکانش دارند، بسیار مهم است.

واژه‌های کلیدی: شتاب‌دهنده، ولکانش، مشتقات ۲-مرکاپتوبنزوتیازول

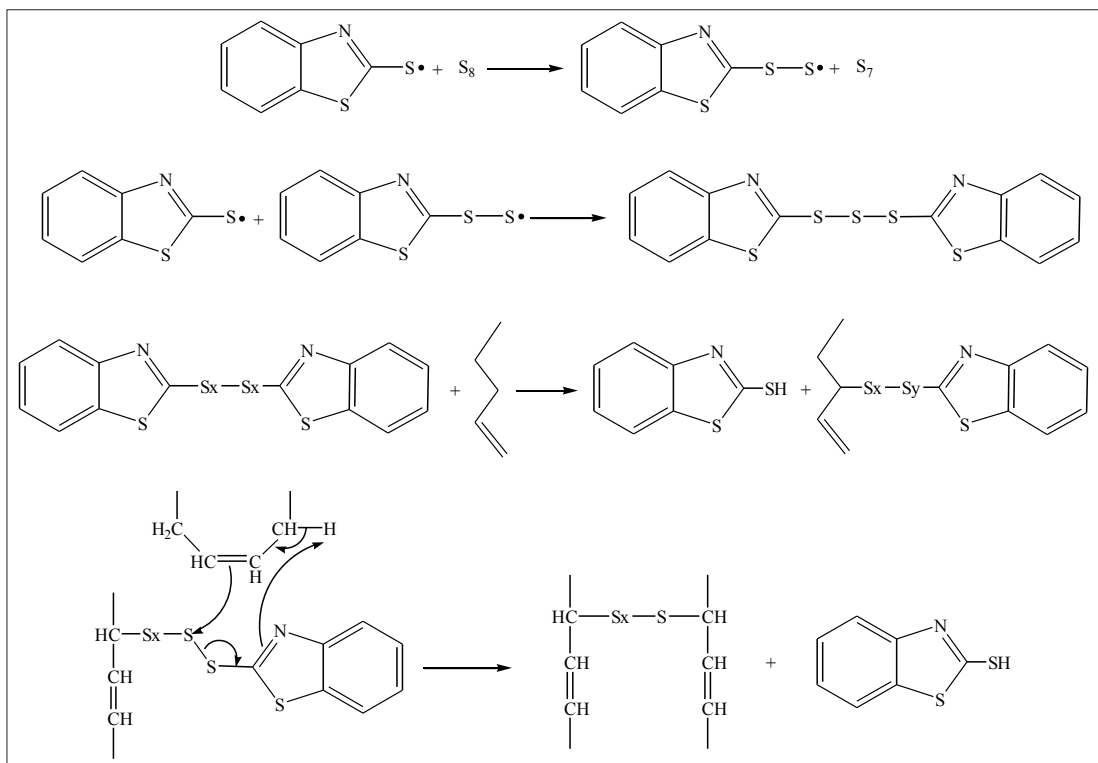
مقدمه

در نهایت، از برهم کنش این پلی‌سولفیدهای پلیمری، پیوندهای عرضی ایجاد می‌شود. شکل ۱ شمای کلی فرایند ولکانش در حضور شتاب‌دهنده MBT را نشان می‌دهد [۴]. استفاده از شتاب‌دهنده‌ها و بهبود کاربرد آن‌ها از سالیان گذشته مورد توجه پژوهش‌گران بوده است. دوگادکین در سال ۱۹۵۸ فعالیت شتاب‌دهنده‌ها را مورد بررسی قرار داد [۵]. او و همکارانش در پژوهش دیگری در سال ۱۹۶۲، مشکلات استفاده از گوگرد را در حضور شتاب‌دهنده، در پخت گوگردی مطالعه کردند [۶]. موریسون و همکارانش در سال ۱۹۸۴، شتاب‌دهنده MBT را

استفاده از شتاب‌دهنده‌ها در صنعت لاستیک از زمان‌های گذشته به منظور افزایش سرعت فرایند ولکانش مورد توجه بوده است. مکانیسم کلی واکنش ولکانش گوگردی تحت اثر شتاب‌دهنده به این صورت است که شتاب‌دهنده با گوگرد وارد واکنش شده و یک منومر پلی‌سولفیدی با ساختار AC-Sx-AC تشکیل می‌دهد [۳-۱] که در آن AC نمایانگر بنیان آلی به‌دست آمده از شتاب‌دهنده است. این پلی‌سولفید با الاستومر غیراشباع وارد واکنش شده و پلی‌سولفیدهای پلیمری را تشکیل می‌دهد.

مدل، در بررسی تشکیل پیوند عرضی در پخت گوگردی TMTD مورد توجه قرار دادند [۱۲]. در سال ۲۰۰۰، مورگان و همکارانش پخت گوگردی MBTS در حضور گوگرد اکسید را با به کارگیری ۲ و ۳ دی‌متیل-۲-بوتن به‌عنوان یک مدل برای پلی‌ایزوپرن مورد مطالعه قرار دادند [۱۳]. او و همکارانش در همان سال در پژوهشی دیگر، پخت گوگردی شتاب‌دهنده بنزوتیازول را مورد بررسی قرار دادند [۱۴]. در سال ۲۰۰۱ گرادول و همکارانش پخت گوگردی شتاب‌دهنده‌های دی‌متیل‌آمونیم‌دی‌متیل‌دی‌تیوکاربامات را مطالعه کردند [۱۵]. تقوایی و همکارانش در سال ۲۰۰۲ تهیه شتاب‌دهنده‌های بنزوتیازولی را در مقیاس نیمه صنعتی انجام دادند [۱۶]. همین گروه، در سال بعد نیز از MBTS اصلاح شده با استتاریک اسید در پخت آمیزه‌های لاستیکی استفاده کردند [۱۷]. بور، شتاب‌دهنده‌های جدید را برای پلی‌ایزوپرن سنتزی در سال ۲۰۰۴ بکار برد و بهبود ویژگی‌های کششی را مشاهده کرد [۱۸]. در سال ۲۰۰۵ ساسیسه‌هاران و همکارانش شتاب‌دهنده جدیدی

برای پخت گوگردی یک ترکیب پلی‌ایزوپرن به‌کار بردند [۷]. لویت در سال ۱۹۹۲، آمیزه‌هایی از مرکاپتوبنزوتیازول دی‌سولفید (MBTS)، گوگرد، استتاریک اسید و روی اکسید را در حضور پلی‌ایزوپرن با روش کالریمتری روبشی افتراقی (DSC) مورد بررسی قرار داد و نتیجه گرفت که در حضور روی اکسید مقادیر بیشتری از شتاب‌دهنده در آمیزه باقی می‌ماند [۸]. در سال ۱۹۹۵، گیسر و همکارانش سرعت تشکیل پلی‌سولفیدهای تترامتیل‌تیورام دی‌سولفید (TMTD) و نقش مهمی که در ولکانش ایفا می‌کند را مورد مطالعه قرار دادند [۹]. در همین سال، گرادول و همکارانش سرعت تشکیل مشتقات ۲-بیس-بنزوتیازول و نقش مواد واسطه تولید شده در فرایند ولکانش را بررسی کردند [۱۰]. این گروه در سال ۱۹۹۶، پخت گوگردی پلی‌ایزوپرن به وسیله شتاب‌دهنده MBTS را مورد مطالعه قرار دادند و مکانیسمی برای پخت گوگردی شتاب‌دهنده MBTS پیشنهاد دادند [۱۱]. در همین سال گیسر و همکارش، ۲ و ۳ دی‌متیل-۲-بوتن را به‌عنوان یک



شکل ۱ مکانیسم فرایند ولکانش گوگردی در مجاور شتاب‌دهنده MBT [۴]

n- هگزان و اتیل استات از شرکت Merck آلمان تهیه شد. کائوچو SMR 20 (Standard Malaysian Rubber) با $M_L(1+4)@100^\circ C = 52.5$ از شرکت Sunshine Consortium مالزی و کائوچو SBR (Styrene-Butadiene Rubber) با ۲۳٪ استیرن و $M_L(1+4)@100^\circ C = 52$ از شرکت پتروشیمی بندر امام، خریداری شد. دوده N330 از شرکت ایران کربن، روغن آروماتیک شماره ۲۹۰ از شرکت نفت بهران و گوگرد ۹۹٫۷٪ از شرکت تسداک، ایران تهیه شد. 6PPD با ۹۷٪ ماده فعال از شرکت Duslo، TMQ از شرکت Flexys، آنتی لوکس ۶۵۴ از شرکت Rienchimie و استتاریک اسید ۹۵٪ از شرکت Palmaleo تهیه شد. روی اکسید ۹۶٪ از شرکت پارس اکسید پرتو ایران خریداری شد.

دستگاه‌ها

ساختار نمونه‌های شتاب‌دهنده تهیه شده، با دستگاه 500 H NMR¹ و دستگاه FTIR، هر دو ساخت شرکت بروکر آلمان مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های رئومتر آمیزه‌ها با دستگاه رئومتر Rheometer 900 MDR شرکت هیوا مطابق با استاندارد ASTM D5289 تعیین شد. آزمون سختی آمیزه‌ها با دستگاه سختی‌سنج Hardnessmeter 49038 Shore A شرکت Bareis مطابق با استاندارد ASTM D2240 انجام شد. سایش آمیزه‌ها با دستگاه Abrasionmeter 2243 شرکت Bareiss مطابق با استاندارد ASTM D5963 اندازه‌گیری شد. آزمون جهندگی به وسیله دستگاه اندازه‌گیری جهندگی HIWA 300 و مطابق با استاندارد DIN 53512 و آزمون خستگی به وسیله دستگاه اندازه‌گیری مقاومت خستگی HIWA 600 شرکت هیوا مطابق با استاندارد ISO6943 انجام شد. ویژگی‌های کششی آمیزه‌ها با دستگاه تعیین ویژگی‌های کششی M-350-5019 شرکت Testometric مطابق با استاندارد ASTM D412 بررسی شد. غلتک 6"×18" Wellshayang برای تهیه آمیزه‌ها به کار رفت. پرس آزمایشگاهی PTP 600 شرکت PGH در دمای ۱۶۰ °C و فشار ۲۲۰ KN برای پخت آمیزه‌ها استفاده شد.

برای ولکانش کائوچوی طبیعی (NR) در دمای محیط معرفی کردند [۱۹]. در سال ۲۰۰۶ پالاتی و همکارانش، شتاب‌دهنده جدیدی برای پخت آمیزه حاوی کائوچوی نیتریل-بوتادین (NBR) پر شده با سیلیکا در دمای پایین تهیه کردند [۲۰]. تقوایی و همکارانش مشتقات دی آمینو دی سولفید را به‌عنوان شتاب‌دهنده در ولکانش، در سال ۲۰۰۷ مطالعه کردند [۲۱]. ماریانو و همکارانش در سال ۲۰۰۸ رفتار مشتقات دی‌تیوکاربامات را به‌عنوان شتاب‌دهنده در آمیزه NR بررسی کرده و نشان دادند که مقاومت در برابر پارگی و مدولوس آمیزه، افزایش می‌یابد [۲۲]. در سال ۲۰۰۹ کامون و همکارانش اثر یک سامانه شتاب‌دهنده دوتایی جدید را در ولکانش NR بررسی کردند و مشخص شد که این سامانه سرعت پخت را افزایش می‌دهد [۲۳]. کانها و همکارانش در سال ۲۰۱۰ سنتز، ساختار کریستالی و ویژگی‌های طیفی کمپلکس بیس دی تیوکاربامات نیکل را به‌عنوان یک شتاب‌دهنده جدید ولکانش مورد مطالعه قرار دادند [۲۴]. رشمی و همکارانش، اثر بنزوتیازولوبیل تیازول را در سال ۲۰۱۱ به‌عنوان شتاب‌دهنده ثانویه در ولکانش NR بررسی کردند [۲۵]. ایندمار و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۲ شتاب‌دهنده‌های سولفنامید را برای افزایش پایداری شبکه کائوچوها، تهیه کردند [۲۶].

پخش مناسب شتاب‌دهنده در بستر پلیمری، عاملی مهم در افزایش کارایی فرایند ولکانش است. این مقوله، امروزه در صنعت لاستیک مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است. در پژوهش حاضر، به منظور افزایش توزیع شتاب‌دهنده در آمیزه لاستیکی، مشتقات جدیدی از ۲-مرکاپتوبنزوتیازول با ایجاد شاخه‌ی چربی‌دوست به‌دست آمده از واکنش این شتاب‌دهنده با بنزوئیل کلرید، تهیه شده و کارایی آن‌ها در فرایند ولکانش بررسی شده است.

بخش تجربی

م/د

۲-مرکاپتوبنزوتیازول تجاری ۹۸٪ از شرکت Lanxess، بنزوئیل کلرید ۹۹٪، سدیم هیدرید ۶۰٪، تتراهیدروفوران ۹۹٪،

۱- سنتز S- بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات (شتاب‌دهنده سنتزی) در این سنتز، نخست ۱ میلی‌مول ۲-مرکاپتوبنزوتیازول در ۵ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران داخل یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری حل شد، سپس ۲ میلی‌مول سدیم هیدرید به‌عنوان باز به محلول افزوده شد، محلول زرد رنگ به‌دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. ۲ میلی‌مول بنزوئیل کلرید در ۵ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران حل و به محلول قبلی افزوده شد. با افزودن بنزوئیل کلرید، رنگ محلول سفید شد. پیشرفت واکنش به کمک کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از حلال‌های π -هگزان و اتیل استات به نسبت ۷:۳ کنترل شد. پس از مدت ۲ ساعت به هم خوردن در دمای اتاق، واکنش کامل و محتوای بالن، در ظرف تبلور ریخته شد تا حلال تبخیر شود. رسوب به‌دست آمده با آب و اتانول به نسبت ۷:۳ متبلور شد. فراورده‌ی مورد نظر زرد رنگ و دارای جرم مولکولی ۲۷۱٫۳۵۲ و نقطه ذوب ۱۲۲-۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و هم‌چنین بازده ۸۳ درصد بود.

روش تهیه آمیزه‌های لاستیکی

آمیزه‌ها براساس فرمولاسیون جدول ۱ تهیه شدند. نخست به

جدول ۱ فرمولاسیون آمیزه‌ها برای بررسی اثر شتاب‌دهنده (مقادیر برحسب Phr است)

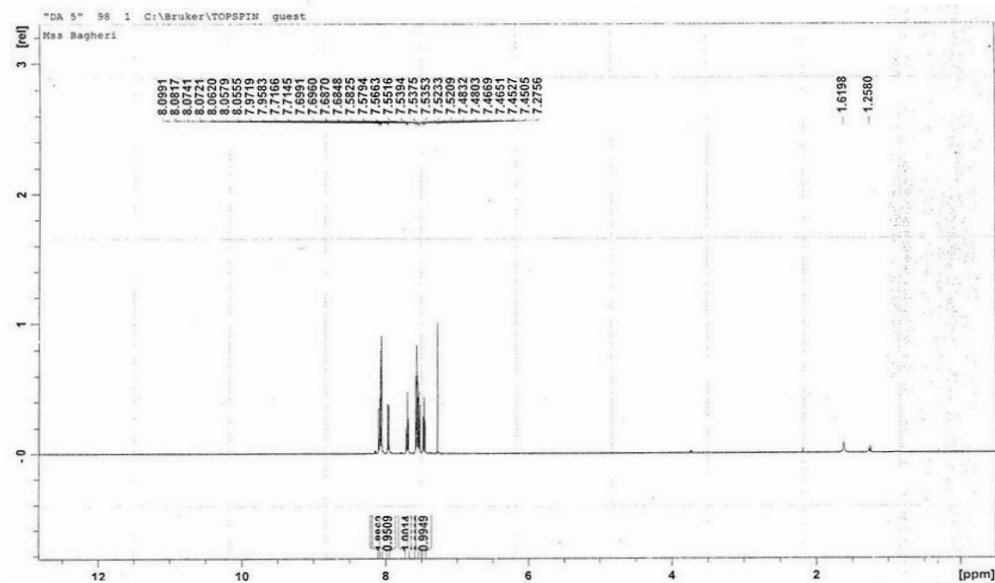
نام		اجزای آمیزه		
A ₃	A ₂	A ₁		
۷۵	۷۵	۷۵	SMR	
۲۵	۲۵	۲۵	SBR	
۵۰	۵۰	۵۰	دوده	
۱۰	۱۰	۱۰	روغن آروماتیک	
۱٫۵	۱٫۵	۱٫۵	گوگرد	
۰	۰	۰٫۷۵	MBT	
۰	۰٫۷۵	۰	شتاب‌دهنده‌ی سنتزی	
۱٫۵	۱٫۵	۱٫۵	6PPD	
۱	۱	۱	TMQ	
۲	۲	۲	آنتی‌لوکس ۶۵۴	
۲	۲	۲	استتاریک اسید	
۵	۵	۵	روی اکسید	

مدت ۴-۳ دقیقه الاستومرها شامل (SBR و NR) بر روی غلتک مخلوط شدند. پس از آن استتاریک اسید و روی اکسید در طی ۲ تا ۳ دقیقه به آمیزه افزوده شده و به طور کامل با بستر پلیمر مخلوط شد. سپس دوده را کم کم به آمیزه افزوده و پس از مخلوط کردن نصف دوده، روغن کم کم اضافه شد. مخلوط کردن دوده و روغن با آمیزه در طی ۱۰ تا ۱۵ دقیقه انجام شد و سپس 6PPD و TMQ و آنتی‌لوکس ۶۵۴ به آمیزه افزوده شد. پس از ۳ تا ۴ دقیقه غلتک کاری، در انتها گوگرد و شتاب‌دهنده به طور کامل با آمیزه مخلوط شد.

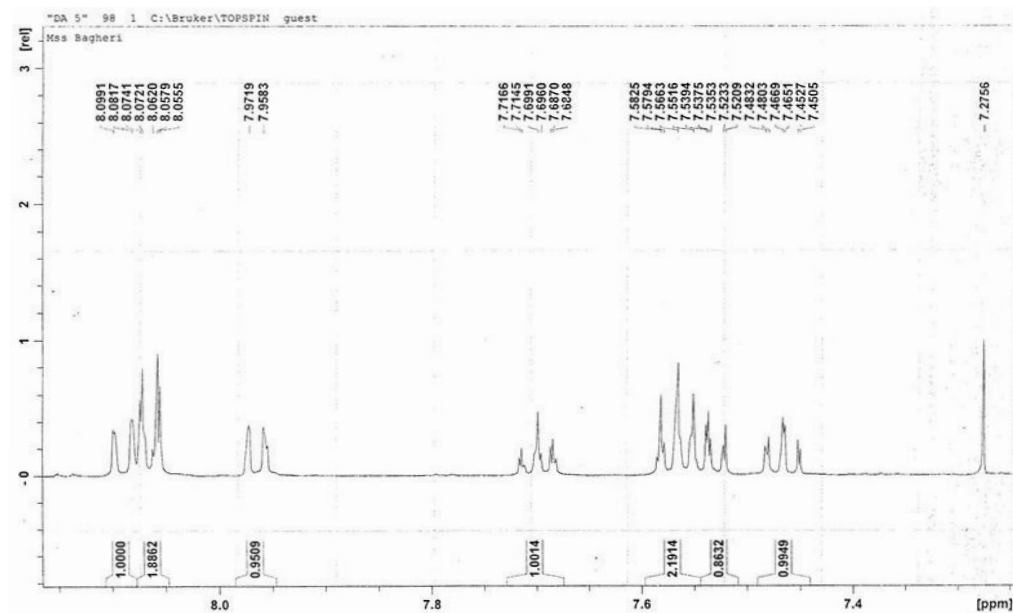
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات

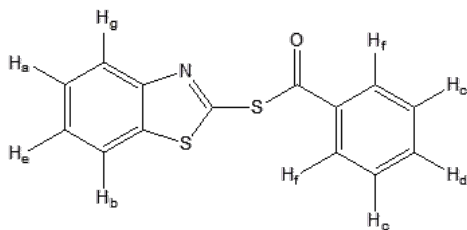
استفاده از طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و IR به خوبی تشکیل ساختار S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات را اثبات می‌کند. در طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل‌های ۲ و ۳) H_a به صورت یک پیک سه تایی با سطح زیر پیک یک و جابجایی شیمیایی ۷٫۴۷ ppm به‌وسیله‌ی H_e و H_g به یک سه شاخه با ثابت کوپلاژ $J=۷٫۵۴\text{ Hz}$ شکافته شده است. H_b به صورت یک پیک دو تایی با سطح زیر پیک یک و جابجایی شیمیایی ۷٫۵۲ ppm به‌وسیله‌ی H_e به یک دو شاخه با ثابت کوپلاژ $J=۷٫۵۴\text{ Hz}$ به صورت یک پیک سه تایی با سطح زیر پیک دو و جابجایی شیمیایی ۷٫۵۵ ppm به‌وسیله‌ی H_d و H_f به یک سه شاخه با ثابت کوپلاژ $J=۷٫۴۰\text{ Hz}$ به صورت یک پیک سه تایی با سطح زیر پیک یک و جابجایی شیمیایی ۷٫۷۰ ppm به وسیله دو H_c به یک سه شاخه با ثابت کوپلاژ $J=۷٫۴۱\text{ Hz}$ به صورت یک پیک دو تایی با سطح زیر پیک یک و جابجایی شیمیایی ۸٫۰۰ ppm به‌وسیله‌ی H_a و H_b به یک سه شاخه با ثابت کوپلاژ $J=۷٫۴۱\text{ Hz}$ به صورت یک پیک دو تایی با سطح زیر پیک یک و جابجایی شیمیایی ۸٫۰۶ ppm به‌وسیله‌ی H_c به یک دو شاخه با ثابت کوپلاژ $J=۷٫۴۱\text{ Hz}$ و H_g به صورت یک پیک دو تایی با سطح زیر پیک یک و جابجایی شیمیایی ۸٫۰۷ ppm به‌وسیله‌ی H_a به یک دو شاخه با ثابت کوپلاژ $J=۷٫۵۴\text{ Hz}$ شکافته شده‌اند. در طیف IR این ترکیب



شکل ۲ طیف ^1H NMR شتاب‌دهنده S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات



شکل ۳ طیف ^1H NMR شتاب‌دهنده S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات



شکل ۴ ساختار S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات

جذب در 3045 cm^{-1} مربوط به CH آروماتیک است. جذب‌های مشاهده شده در نواحی 1657 cm^{-1} و 1625 cm^{-1} تأیید کننده حضور دو گروه $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}=\text{N}$ است. موارد ذکر شده مؤید ساختار شکل ۴ است.

بررسی ویژگی‌های آمیزه‌های لاستیکی

ویژگی‌های دو آمیزه تهیه شده با دو شتاب‌دهنده مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت. تنها نوع شتاب‌دهنده در این دو آمیزه متغیر است. در آمیزه A₁ شتاب‌دهنده MBT و در آمیزه A₂ شتاب‌دهنده S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات است. در جدول ۲، نیز ویژگی‌های مهم مربوط به پخت آمیزه‌ها خلاصه شده‌اند.

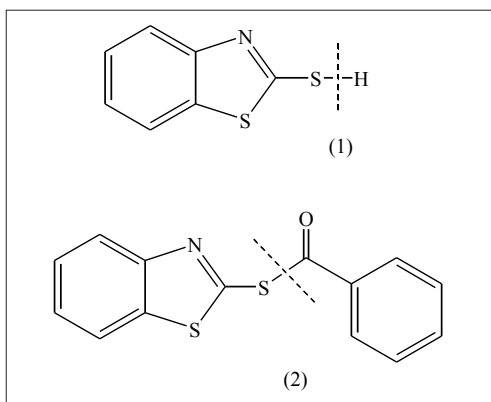
جدول ۲ ویژگی‌های مربوط به پخت آمیزه‌ها

نام آمیزه	A ₁	A ₂
(dN.m) M _L	۱,۳۷۹	۱,۲۴۲
(dN.m) M _H	۶,۸۹۷	۵,۱۰۴
(s) Ts ₂	۹۱	۳۰۲
(s) Tc ₉₀	۴۵۵	۶۲۳
CRI	۱۷,۳۴۷	۱۵,۹۷۹

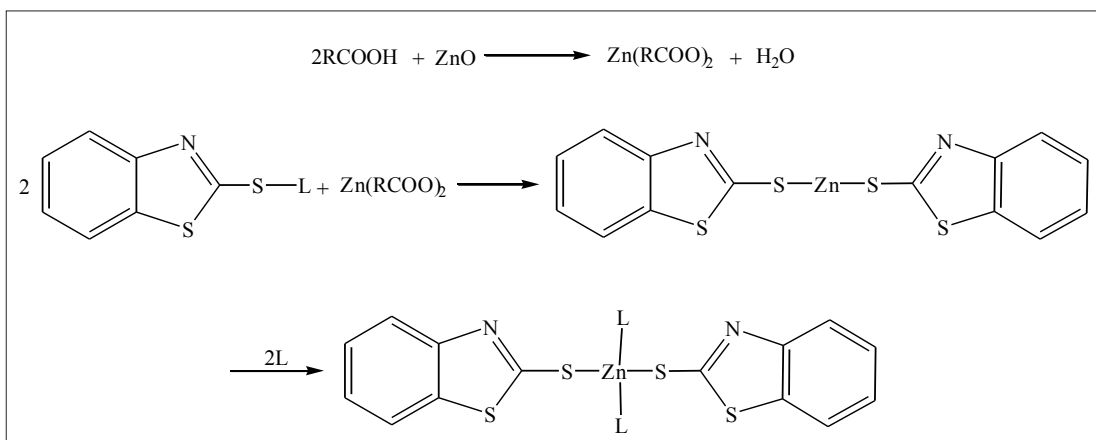
همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، M_Lها برای دو آمیزه در یک گستره‌اند، که بیانگر گشتاور یکسان در ابتدای پخت است. M_H که معرف گشتاور حداکثر پس از پخت است، با استفاده از شتاب‌دهنده‌های سنتزی کم شده و نشان دهنده کاهش تعداد پیوندهای عرضی و حالت پخت (Cure state) است. در استفاده از شتاب‌دهنده S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات مقدار

کاهش این عامل در گستره قابل قبول قرار دارد. فرضیه‌های متفاوتی برای مکانیسم فرایند ولکانش وجود دارد. در یکی از این فرضیه‌ها، مهم‌ترین مرحله در فرایند، تشکیل کمپلکس ناشی از واکنش بین شتاب‌دهنده و روی استئارات در نظر گرفته می‌شود. روی استئارات از واکنش بین روی اکسید و استئاریک اسید به وجود آمده است. واکنش‌های زیر، این مکانیسم ابتدایی فرضی را برای فرایند ولکانش نشان می‌دهند (شکل ۵) [۲۷].

با توجه به اینکه شکست پیوند S-L عامل مؤثر در تشکیل کمپلکس فعال با روی است، هر چه این پیوند سریع‌تر شکسته شود فرایند ولکانش سریع‌تر انجام می‌شود. شکل ۶ نحوه شکسته شدن پیوند را براساس این نظریه برای سه شتاب‌دهنده نشان می‌دهد.



شکل ۶ محل شکسته شدن پیوند در شتاب‌دهنده‌ها



شکل ۵ مکانیسم ابتدایی فرضی برای فرایند ولکانش

بنزوتیازول به طور عمده تعداد پیوندهای عرضی زیادی تشکیل نمی‌دهند، این شتاب‌دهنده جدید را نیز باید با شتاب‌دهنده‌های ثانویه مورد استفاده قرار داد.

نتیجه گیری

شناسایی شتاب‌دهنده‌ها با استفاده از طیف‌سنجی IR و ¹HNMR انجام شد و ساختارهای S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات با توجه به پیک‌های به دست آمده مورد تایید قرار گرفت. ویژگی‌های جریان‌سناسی و فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های ساخته شده با دو شتاب‌دهنده MBT و S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات با استفاده از آزمون‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. در آمیزه تهیه شده با شتاب‌دهنده S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات، Ts₂ افزایش یافت که برای آمیزه‌هایی که احتیاج به زمان فرایند، قبل از عمل ولکانش دارند، بسیار مفید است. این امر ناشی از تأخیر در شکست پیوند گوگردی در شتاب‌دهنده با گروه جانشین شونده است. بنابراین، نظریه شکستن پیوند گوگردی در شتاب‌دهنده بنزوتیازول به این ترتیب در عمل اثبات می‌شود. تغییرهای سایر ویژگی‌های آمیزه نسبت به آمیزه تهیه شده با MBT در حد قابل قبول بود.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از راهنمایی‌های ارزنده سرکار خانم مهندس فرسا فتوحی و سرکار خانم مهندس مونا فراهانی در انجام این کار پژوهشی قدردانی کرده، هم‌چنین از مسئولین مرکز تحقیقات صنایع لاستیک ایران برای حمایت مالی از این پروژه تشکر می‌کنند.

مراجع

- [1] Morrison, N.J.; Porter, M.; Rubber Chem. Technol. 57, 63-86, 1984.
- [2] Kok, C.M.; Eur. Polym. J. 21, 579-582, 1985.
- [3] Ghosh, P.; Katare, S.; Patkar, P.; Caruthers, J.M.; Venkatasubramanian, V.; dan, K.A.; Rubber Chem. Technol. 76, 592-694, 2003.
- [4] Mark, J.E.; Burak, E.; Eirich, F.R.; Science and

همان‌گونه که در ساختارها مشخص است، پیوند در محل ۱ راحت‌تر از محل ۲ شکسته می‌شود. این امر موید افزایش زمان مقاومت برستگی (Ts₂) افزایش زمان پخت (Tc₉₀) و کاهش سرعت پخت (CRI) در آمیزه، با به کارگیری شتاب‌دهنده سنتزی ۱ است. ساختار شتاب‌دهنده سنتزی ۲ به سبب عدم حضور عامل الکترون کشنده به سختی شکسته شده و به همین علت به نحو مؤثری در فرایند ولکانش شرکت نمی‌کند. روند مشاهده شده به خوبی تأیید کننده نظریه ولکانش ارایه شده در بالاست. تشکیل مقدارهای کمتری از کمپلکس‌های فعال در فرایند ولکانش، منجر به کاهش تعداد پیوندهای عرضی شده است.

ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌ها در جدول ۳ خلاصه شده است. همان‌گونه که از نتیجه‌ها، مشاهده می‌شود، چگالی تغییرات چندانی نداشته است. سایش در نمونه سنتزی افزایش یافته که نمایان گر کاهش تعداد پیوندهای عرضی است. مقاومت خستگی، نتیجه‌های قابل قبولی را برای آمیزه دارای S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات نشان داده است. ازدیاد طول در نقطه پارگی نیز افزایش یافته که نشان‌دهنده کاهش تعداد پیوندهای عرضی است. به طور کلی آمیزه تهیه شده با شتاب‌دهنده S-بنزوتیازول-۲-ایل تیوبنزوات، ویژگی‌های آمیزه ابتدایی را تا حد مطلوبی حفظ کرده است. مزیتی که این شتاب‌دهنده دارد افزایش زمان مقاومت برستگی یا ایمنی پخت آمیزه است. از آن‌جا که شتاب‌دهنده‌های

جدول ۳ ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌ها

نام آمیزه	A ₁	A ₂
چگالی (Kg/m ³)	۱۱۰۰	۱۰۹۰
سختی (Shore A)	۵۲	۵۰
جهندگی (%)	۴۲,۶۴۶	۴۳,۵۳۸
سایش (mm ³)	۱۶۵,۲۸	۲۷۵,۲۲
مقاومت خستگی (KC) (تا پاره شدن)	۲۱۶۵۹۱	۲۱۷۶۹۲
قدرت کششی (MPa)	۱۲,۰۹۲	۱۰,۹۱۳
مدولوس ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۷۶۶۸	۱,۵۰۶۸
مدولوس ۳۰۰٪ (MPa)	۸,۷۹۱۸	۷,۲۵۳۳
ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	۱۰۹,۰۱	۱۲۰,۹۲

- Technology of Rubber, Elsevier Inc; 2005.
- [5] Dogadkin, B.A.; J. Polym. Sci. 30, 351-361, 1958.
- [6] Dogadkin, B.A.; Shorshnev, V.A.; Rubber Chem. Technol. 35, 1-11, 1962.
- [7] Morrison, N.J.; Rubber Chem. Technol. 57, 86-97, 1984.
- [8] Luyt, A.S.; J. Appl. Polym. Sci., 44, 1485-1489, 1992.
- [9] Geysler, M.; McGill, W.J.; J. Appl. Polym. Sci. 55, 215-224, 1995.
- [10] Gradwell, M.H.S.; Morgan, B.; McGill, W.J.; J. Appl. Polym. Sci. 56, 1581-1588, 1995.
- [11] Gradwell, M.H.S.; McGill, W.J.; J. Appl. Polym. Sci., 61, 1131-1136, 1996.
- [12] Geysler, M.; McGill, W.J.; J. Appl. Polym. Sci. 60, 439-447, 1996.
- [13] Morgan, B.; McGill, W.J.; J. Appl. Polym. Sci., 76, 1377-1385, 2000.
- [14] Morgan, B.; McGill, W.J.; J. Appl. Polym. Sci., 76, 1405-1412, 2000.
- [15] Gradwell, M.H.S.; McGill, W.J.; Shumane, M.; J. Appl. Polym. Sci., 82, 3074-3083, 2001.
- [۱۶] تقوایی گنجعلی، س.؛ بهرام نژاد، ب.؛ نشریه صنعت لاستیک ایران، ۷، ۸۰-۷۶، ۱۳۸۱.
- [۱۷] تقوایی گنجعلی، س.؛ نشریه صنعت لاستیک ایران، ۸، ۸۸-۸۵، ۱۳۸۲.
- [18] Burr, C.W.; Novel Accelerator Systems for Synthetic Polyisoprene; R.T. Vanderbilt Company Inc, 2004.
- [19] Sasidharan, K.K.; Gopalakrishnan, K.S.; George, K.E.; J. Appl. Polym. Sci., 94, 1164-1174, 2005.
- [20] Palaty, S.; Joseph, R.; J. Appl. Polym. Sci., 102, 5680-5683, 2006.
- [۲۱] تقوایی گنجعلی، س.؛ بیک زاده، ا.؛ سبحان منش، ک.؛ فتوحی، ف.؛ مجیدیان، ن.؛ نشریه علوم و تکنولوژی پلیمر ایران، ۲۰، ۱۸۶-۱۷۹، ۱۳۸۶.
- [22] Mariano, R.M.; DaCosta, H.M.; Oliveira, M.R.L.; Rubinger, M.M.M.; Visconte, L.L.Y.; J. Appl. Polym. Sci. 110, 1938-1944, 2008.
- [23] Kamoun, M.; Nassour, A.; Michael, N.; Adv. Mater. Sci. Eng. 2009, 1-7, 2009.
- [24] Cunha, L.M.G.; Rubinger, M.M.M.; Sabino, J.R.; Visconte, L.L.Y.; Oliveira, M.R.L.; Polyhedron. 29, 2278-2282, 2010.
- [25] Reshmy, R.; Nirmal, R.; Prasanthkumar, S.; Thomas, K.K.; Thomas, M.; Nair, T.; Sulekha, A.; Rubber Chem. Technol. 84, 88-100, 2011.
- [26] Indamar, C.S.; Nandi, C., Gangal, N.D., United State Patent, US 8,110,634 B2, 2012.
- [۲۷] تقوایی گنجعلی، س.؛ کرمی، ح.؛ نشریه صنعت لاستیک ایران، چهارمین همایش، ۱۰۵-۹۸، ۱۳۷۹.

Preparation and Properties Investigation of New Accelerators of Benzothiazoles Family as an Effective Accelerator for Rubber Compounds

H. Kabirifard^{1,*}, N. Bagheri² and M. Malekzadeh³

1. Assistant Prof. Organic Chemistry, Department of chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. MSc in Applied Chemistry, Department of chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. Applied Chemistry, Department of chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: May 2012, Revised: August 2012, Accepted: September 2012

Abstract: Nowadays 2-mercaptobenzothiazole is widely used in vulcanization process for preparation of rubber products. An important disadvantages of this accelerator is its poor dispersion in polymer matrix. In this study in order to increase the lipophilic property of the accelerator and to improve the dispersion of it in polymer matrix and increase its efficiency, some of the new derivatives of benzothiazole family were prepared by adding lipophilic chains obtained from the reaction of 2-mercaptobenzothiazole with alkylhalides, such as benzoyl chloride and 4-nitro benzyl bromide. Rheological and physico-mechanical properties of rubber compounds prepared by new accelerators were investigated. Results showed that s-benzothiazole-2-yl tiobenzoat increases the scorch time of the compound, while the other properties were preserved. This is very important for the rubber products that need more time for processing before the vulcanization would start. The second compound that was prepared by 2-(4-nitrobenzil) tiobenzothiazole did not good results due to passive participation in vulcanization process.

Keywords: Accelerator, Vulcanization, Derivatives of 2-mercaptobenzothiazole