

Я. О. Ключников, О. Р. Ключников, С. И. Вольфсон

МОНО-НИТРОЗОАРЕНЫ В КАЧЕСТВЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ХИНОЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭХ-1

Ключевые слова: вулканизация, непредельные каучуки, хиноловый эфир ЭХ-1, моно-нитрозоарены.

Проведено исследование ряда моно-нитрозоаренов на способность ускорения вулканизации непредельных каучуков СКИ, СКН и СКЭПТ хиноловым эфиром.

Key words: vulcanization, unsaturated rubber, quinol ether ЭХ-1, mono-nitrosoarenes.

The investigation of a series of mono-nitrosoarenes ability to accelerate the vulcanization of unsaturated isoprene synthetic (IR), butadiene-nitrile (NBR) synthetic and EPDM synthetic rubbers with quinol ЭХ-1 ether had been conducted.

Введение

Хиноловые эфиры производных *n*-хинондиоксима (ЭХ-1, ЭХ-2, ЭХ-10) нашли применение в качестве эффективных низкотемпературных (до 100 °С) вулканизирующих агентов композиционных составов на основе непредельных каучуков [1] благодаря способности растворяться в композиции и генерировать структурирующий мономерный *n*-динитрозоарен (рис. 1).

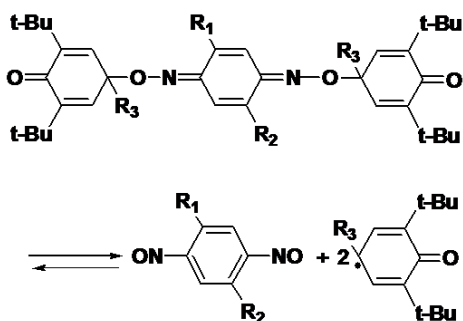


Рис. 1 – Схема обратимой генерации динитрозоаренов при термораспаде хиноловых эфиров

В связи с существующей проблемой снижения энергоемкости, температуры или времени вулканизации композиций, долгое время актуальным был поиск эффективных хиноловых эфиров варьированием заместителей R_1 , R_2 или R_3 в исходном пространственно-затрудненном феноле или *n*-хинондиоксима [2]. Ранее, был синтезирован и опробован ряд хиноловых эфиров с разной реакционной способностью к вулканизации [3].

Обычно принято сравнивать реакционную способность вулканизирующих агентов по величинам констант скоростей при определенной температуре, на наш взгляд, информативным выглядит также сравнение условных температур T_{pc} определяемых из экспериментально найденных аррениусовских параметров вулканизации ($E^\ddagger$, $Dж$ и lgA), при которой константа скорости $k = 1 \cdot 10^{-6}, c^{-1}$.

$$T_{pc} = \frac{E^\ddagger}{19,142 \cdot (6 + lgA)} - 273,15^\circ C$$

Значения T_{pc} имеет и технологический смысл – предельную, критическую температуру хранения сырых, не вулканизованных резин.

В работе [3] было проведено сравнение реакционной способности хиноловых эфиров в процессе вулканизации непредельных каучуков по значениям условной температурой T_{pc} и согласно данным этой публикации, при вулканизации каучука СКИ-3, $T_{pc}^{ЭХ-1} = 18,4^\circ C$, $T_{pc}^{ЭХ-2} = 11,8^\circ C$, $T_{pc}^{ЭХ-10} = 53,3^\circ C$, у ряда др. эфиров $T_{pc} = 34 \div 42^\circ C$. Таким образом, большей реакционной способностью в сравнении с эфиром ЭХ-1 обладает эфир ЭХ-2.

Следует отметить, вследствие отсутствия сырьевой базы синтеза сравнительно эффективного эфира ЭХ-2, промышленно-производимым и доступным до настоящего времени остается только эфир ЭХ-1. В связи с этим, поиск ускорителей вулканизации композиций на основе непредельных каучуков, при использовании хинолового эфира ЭХ-1, является актуальной задачей.

Априори, повысить вулканизирующую активность хиноловых эфиров можно сдвинув равновесие рис. 1 вправо, например нейтрализацией образующихся фенокисильных радикалов согласно схеме рис. 2. Для этой цели нами были опробованы моно-нитрозоарены (МНА), известные как спиновые ловушки [4].

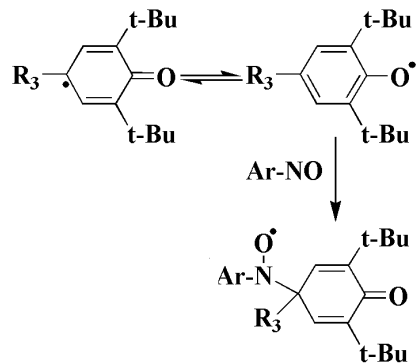


Рис. 2 – Схема нейтрализации образующихся при распаде хиноловых эфиров фенокисильных радикалов

Экспериментальная часть

Исследование кинетики вулканизации непредельных каучуков хиноловым эфиром ЭХ-1 в присутствии моно-нитрозоаренов проводили на реометре Monsanto 100S в интервале 100-130 °С. Модельные резиновые смеси готовили смешением на холодных лабораторных вальцах последовательным введением непредельного каучука 100 м.ч., наполнителя- каолина 100 м.ч., пластификатора 20 м.ч. индустриального масла И-20 (для СКИ-3 и СКЭПТ 40 ЭНБ) или дибутилфталата (для СКН-40), хинолового эфира 5 м.ч. и нитрозоарена в одно- или двумолярном соотношении к ЭХ-1. Из нитрозоаренов испытывались соединения с разными по электронодонорным свойствами заместителями: нитрозобензол; 4-нитрозо-N,N'-диэтиланилин (НДЭА); 2,4,6-трихлорнитрозобензол (ТХНБ).

Для физико-механических испытаний модельные смеси вулканизовались в прессе 20 минут при 100 °С, далее из пластин вырезались лопатки, которые испытывались на разрывной машине РМИ-250. В табл. 1 представлены аррениусовские параметры вулканизации, величины T_{pc} , условная прочность (σ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ).

Обсуждение результатов

Следует отметить, что добавка нитрозобензола уже на стадии вальцевания привела к заметной подвулканизации модельной смеси СКИ-3, что не позволило корректно оценить аррениусовские характеристики и величину T_{pc} . Способность моно-нитрозоаренов к холодной вулканизации непредельных каучуков впервые была отмечена в работах [5, 6].

Таблица 1 - Аррениусовские параметры вулканизации и некоторые физико-механические характеристики вулканизатов

Каучук	Молярн. соотнош. МНА: ЭХ-1	$E^{\#}$, кДж/моль	lg A	$T_{pc} \pm 0,8^{\circ}C$	σ , МПа	ϵ , %
СКИ-3	без модиф.	78,7	8,75	5,4	12,3	270
	НДЭА 1:1	72,2	8,10	-5,7	10,7	340
	НДЭА 2:1	66,9	7,30	-10,2	10,1	245
	ТХНБ 1:1	82,4	9,35	7,4	7,2	350
СКН-40	без модиф.	101,9	11,35	33,6	4,4	490
	НДЭА 1:1	91,8	10,15	23,9	3,7	790
	НДЭА 2:1	73,0	7,80	3,2	3,9	920
	ТХНБ 1:1	91,2	10,10	22,8	4,7	420
СКЭПТ-ЭНБ 40	без модиф.	96,2	10,50	31,5	4,0	160
	НДЭА 1:1	77,8	8,00	17,2	3,8	165
	НДЭА 2:1	74,3	7,50	14,2	3,5	190
	ТХНБ 1:1	72,4	7,35	10,1	4,0	160

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы: Во всех случаях увеличение концентрации НДЭА приводит к определенному ускорению вулканизации и снижению значений T_{pc} ; Добавка нитрозоаренов в композицию СКИ-3 и выдержка при 100-130 °С, очевидно, приводила к деструкции макромолекул и

снижению условной прочности; На бутадиеннитрильном каучуке СКН-40 введение ТХНБ приводит как к снижению T_{pc} на 13 °С, так и увеличению на 7% условной прочности, что заслуживает проведения дополнительных исследований; Наиболее эффективно НДЭА и ТХНБ проявили себя в качестве ускорителей низкотемпературной вулканизации хиноловым эфиром ЭХ-1 модельных композиций СКЭПТ-ЭНБ, где наилучший результат показал ТХНБ; Представляется интересным провести эксперименты на анализ ускоряющей и вулканизирующей активности моно-нитрозоаренов в растворных системах при более низком интервале температур +30 +80 °С.

Таблица 2 - Прогноз ускоряющей способности процесса вулканизации ряда моно-нитрозосоединений от расчетных значений величин заряда на кислороде нитрозогруппы

№	1	2	3	4
B-vo				
qO	-0,2518	-0,2570	-0,2610	-0,2667
№	5	6	7	8
B-vo				
qO	-0,2670	-0,2740	-0,2820	-0,2849
№	9	10	11	12
B-vo				
qO	-0,2827(a) -0,2991(b)	-0,2919	-0,3031	-0,3170
№	13	14	15	16
B-vo				
qO	-0,3190	-0,3246	-0,3277	-0,3370

Сравнивая НДЭА и ТХНБ не трудно заметить влияние замещающих групп на реакционную способность нитрозоаренов, данная зависимость ранее была связана с константами Гаммета [7] и с величиной заряда на кислороде нитрозогруппы $lgk=11,3+49,7qO$ [8]. В связи с этим, нами выдвигается предположение о высокой активности моно-нитрозоаренов с сильными электроноакцепторными замещающими группами, как индивидуальных вулканизирующих агентов, так и ускорителей вулканизации композиций на основе

непредельных каучуков (СКИ, СКН, СКЭПТ и др.) и хиноловых эфиров (ЭХ-1, ЭХ-2, ЭХ-10).

Одним из эффективных подходов в оценке механизма и прогнозе реакции нитрозовулканизации оказался расчетный гибридный квантово-химический метод теории функционала плотности (DFT) [9, 10]. В табл. 2 представлены результаты расчетов методом DFT B3LYP/6-31G(d) ряда нитрозоаренов расположенных в порядке убывания прогнозируемой ускоряющей способности процесса вулканизации от расчетных значений величин заряда на кислороде нитрогруппы.

В исследуемый ряд моно-нитрозоаренов было интересно включить другое моно-нитрозосоединение- 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол [11], которое, как и в ранее показанных экспериментах [5, 6], проявил вулканизирующие свойства и представляет определенный интерес для сравнения в ряду моно-нитрозоаренов.

По данным табл. 2 первый ряд нитрозоаренов прогнозируется нами как более эффективные ускорители вулканизации хиноловым эфиром. Однако, следует отметить тот факт, что на процесс ускорения должны оказывать и следует учитывать другие факторы, такие как стерический эффект, нитрозо-оксимная таутомерия в случае *орто*- *пара*- нитрозофенолов или N-H аминов, разная растворимость соединений в полярной (СКН) и неполярной (СКИ, СКЭПТ) средах.

Можно предположить определенную перспективу синтеза и испытаний на вулканизирующую и ускоряющую активность 4-нитрозо-2,6-динитротолуола, имеющего широкую сырьевую базу на основе конверсии отработанного тринитротолуола, по общей классической схеме синтеза нитрозоаренов [4] селективным восстановлением нитроарена, например системой $Zn + NH_4Cl + H_2O$, до арилгидроксиламина с последующим его мягким окислением $FeCl_3$ по схеме рис. 3.

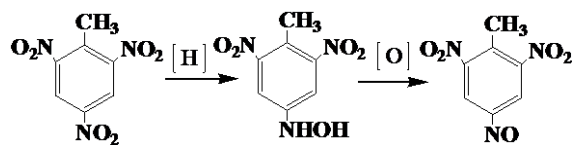


Рис. 3 – Схема синтеза 4-нитрозо-2,6-динитротолуола

Литература

1. Зорик В.Ф., Комаров В.Ф., Зорик С.Ф., Королев Г. В. Каучук и резина, **6**, 15-19 (1978).
2. Добронравова З. А., Мещеряков В. И., Прищенко Ю. Е., Гаврилов Л. Д., Верещагин Л. И. Журн. орг. Химии, **16**, 5, 1034-1039 (1980).
3. Ключников О.Р., Макаров Т.В., Вольфсон С.И., Дебердеев Р.Я. // Изв. ВУЗов Химия и химическая технология, **47**, 2, 23-25 (2004).
4. Химия нитро- и нитрозогрупп. Т.1. / под. ред. Г. Фойера. –М.: Мир, 1972. -536 с.
5. Ключников О.Р. Структура и динамика молекулярных систем, Сб. статей, Изд-во КГУ, **11**, 1, 457-460 (2004).
6. Ключников О.Р., Дебердеев Р. Я., Берлин А.А., Доклады Академии наук. **398**, 1, 68-71 (2004).
7. Коган Л. М., Петропавловская Е. Н., Шеин В. Д., Кроль В. А., Журнал общей химии, **57**, 11, 2571-2574 (1987).
8. Ключников О. Р. Материалы Всеросс. конф. Энергетические конденсированные системы, (Черноголовка, Россия, 28-31 окт. 2002 г.).Изд. Янус-К, 2002, 94-95.
9. Ключников Я.О., Ключников О. Р., Макаров Т. В., Вольфсон С. И., Вестник Казан. технол. ун-та., **15**, 107-110 (2011).
10. Ключников Я.О., Ключников О. Р., Вольфсон С. И., Вестник Казан. технол. ун-та., **15**, 111-114 (2011).
11. Гончаров Е. В., дисс. канд. техн. наук. Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, 2009, 118 с.