

С-НИТРОЗНЫЕ СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ И НОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ключевые слова: С-нитрозовулканизация, непредельные каучуки, механизм реакции, квантово-химический расчет, переходное состояние, модификация полимеров.

В обзоре представлены С-нитрозные системы вулканизации, механизмы реакций, квантово-химические расчеты, переходные состояния, модификация полимеров.

Key words: C-Nitrosovulcanization, unsaturated rubber, mechanism of reaction, quantum-chemical calculation, transition state, modification of polymers.

Review contains information about C-nitroso vulcanization systems, reaction mechanisms, quantum-chemical calculations, transition states and polymer modification.

Введение

С-нитрозные системы вулканизации, такие как хиноловые эфиры, 1,3,5-тринитрозобензол, полимерный *n*-динитрозобензол (ДНБ), являются основой в создании линейки новых, перспективных композиционных составов, в основе которых лежат отечественные фундаментальные научные достижения в области синтеза, квантово-химических и реометрических исследований кинетики и механизмов реакций присоединения С-нитрозоаренов.

Установлены новые теоретические представления о механизме реакции присоединения, или вулканизации непредельных каучуков при помощи ароматических С-нитрозосоединений, включая представления о структуре переходных состояний, исходных комплексов и конечных продуктов реакции, представляемых в виде своеобразных молекулярных ансамблей, включающих ~ 30 - 80 атомов. Данное теоретическое исследование позволило найти научно-обоснованные подходы к созданию линейки новых эластомерных композиционных материалов для нужд народного хозяйства на базе отечественных непредельных каучуков - СКИ, СКН (БНКС), БК, СКЭПТ, способных вулканизоваться в полевых, ремонтных условиях, с высоким уровнем термостабильности, гидро- тепло- электроизоляционными свойствами, эффектом энергосбережения.

Понимание механизмов и кинетики этих процессов, основаны на установленных зависимостях типа "структура – вулканизирующая активность" в рядах производных содержащих реакционно-способные С-N-O сочетания.

С-нитрозные системы вулканизации, на основе *n*-бензохинондиоксима и окислителей, ДНБ, хиноловых эфиров *n*-бензохинондиоксима в настоящее время являются основой низкотемпературной, или "холодной" вулканизации композиционных систем на основе непредельных каучуков и адгезионных композиций типа резина-субстрат, широко используемых в промышленности, данные классы соединений могут рассматриваться как перспективные энергосберегающие системы вулканизации композитов на основе непредельных каучуков [1-3].

Следует также отметить, что до последнего времени, сдерживающим фактором массового вне-

дрения в отечественную промышленность систем холодной вулканизации была труднодоступность и дороговизна используемых соединений. Таким образом, наличие отечественной базы промышленного производства С-нитрозных вулканизирующих агентов, а также их сравнительно низкая токсичность (у эфира ЭХ-1 четвертый, у ДНБ- третий класс опасности) в настоящее время являются предпосылками создания конкурентоспособных отечественных производств как известных, так и новых эластомерных композиционных материалов.

Эластомерное термостойкое защитное энергосберегающее покрытие

В работе [4] было рассмотрено эластомерное защитное покрытие на основе атмосферостойкого каучука СКЭПТ с холодной, энергосберегающей системой вулканизации для локального ремонта гидро- и электроизоляции. Показаны высокий уровень термостабильности, физико-механические характеристики, электрическая прочность и гидроизолирующие свойства модельного образца.

Разработка атмосферо- и термостойких материалов отверждаемых в полевых условиях при низких температурах, для проведения локальных гидро- и электроизоляционных ремонтных работ, является актуальной задачей. Наиболее перспективными в этом плане выступают композиционные материалы на основе синтетического этиленпропиленового каучука СКЭПТ.

В настоящее время материалы на основе СКЭПТ используются в энергетике для нужд теплоизоляции технологических трубопроводов [5], в системах кондиционирования и вентиляции, в качестве уплотнений в пластинчатых теплообменниках, наружных защитных оболочек электрокабелей, а также в качестве гидроизоляционных покрытий бетонных и каменных конструкций.

В большинстве случаев, материалы на основе СКЭПТ получают под давлением в прессе используя высокотемпературные серные системы вулканизации, при нагреве до 150-170 °С. В связи с этим, возникает актуальность разработки энергосберегающих систем, являющихся основой низкотемпературной вулканизации композиций, получаемых

без нагрева и использования пресса, эффективных для ремонтных работ в полевых условиях.

Нами развивается одно из перспективных направлений в данной области - использование динитрозогенерирующих систем (ДНС) на основе *n*-бензохинондиоксима и окислителя, *n*-динитрозобензола (ДНБ), хиноловых эфиров *n*-бензохинондиоксима (ЭХ-1, ЭХ-2, ЭХ-10 и др.) являющихся основой холодной вулканизации непереломного каучука СКЭПТ. Ранее, в литературе проводилось сравнение составов на основе СКЭПТ отвержденных серными, перекисными, алкилфенол-формальдегидными системами вулканизации с ДНС системами, которые показали более высокий уровень физико-механических характеристик (ФМХ) и термостабильности ДНС вулканизатов [6]. В связи с этим, при рассмотрении перспективного использования материалов на основе СКЭПТ, в работе [7], нами проведены дополнительные исследования по определению допустимых параметров эксплуатации данных композиций, среди которых важнейшими являются - уровень термостабильности, ФМХ, гидро- и электроизоляционные свойства. Первоначально были проведены исследования модельных образцов СКЭПТ с третьим сополимером - этилиденнорборненом (ЭНБ) методом термомеханического анализа (ТМА) на установке Тейтельбаума. Модельный образец состоял из непереломного каучука, мела, пластификатора - индустриального масла и ДНС-ЭХ-1. Далее, состав вулканизовался при 90 °С 30 мин. При ТМА исследовании, вулканизованный модельный образец нагревался от комнатной температуры до 400 °С в атмосфере воздуха, в алюминиевой ячейке при скорости нагрева 5 °С/мин.

На рис. 1 представлена кривая ТМА отвержденного модельного образца СКЭПТ-ЭНБ, который три раза подвергался нагреву с последующим охлаждением от 400 °С до комнатной температуры. При этом кривая ТМА имела практически один и тот же вид (рис. 1). Как видно, из рис. 1, существенные изменения в значении деформации наблюдаются при температуре более 350 °С.

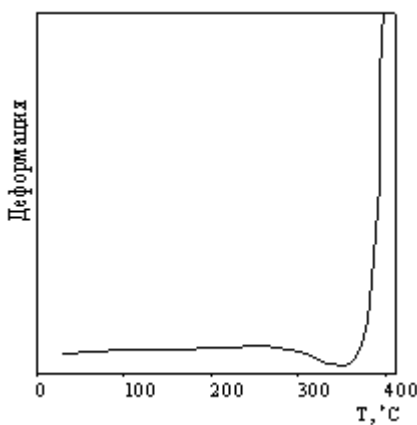


Рис. 1 - ТМА кривая отвержденных модельных образцов СКЭПТ-ЭНБ

После охлаждения образцов упруго-деформационные свойства модельного образца восстанавливались. Результаты ТМА показали восста-

новление исходных физико-механических свойств, что говорит о потенциально высоком уровне термостабильности составов на основе СКЭПТ-ЭНБ.

Исследование одним методом ТМА является недостаточным для подтверждения факта высокого уровня термостабильности образцов СКЭПТ-ЭНБ, и следующим шагом в определении термостабильности составов были эксперименты методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q1500D. Образцы вулканизатов СКЭПТ-ЭНБ, отвержденных эфиром ЭХ-1 при 75 °С, нагревались в атмосферных условиях от комнатной температуры до 450 °С. Анализ проводился по потере массы и тепловым эффектам. Относительный уровень термостабильности составов оценивался по 10 % потере массы ($T_{ст}^{10\%}$).

На рис. 2 представлены ДТА кривые: *a* – кривая потери массы (термогравиметрическая кривая); *б* – кривая тепловых эффектов (кривая дифференциального термического анализа); *в* – кривая изменения температуры.

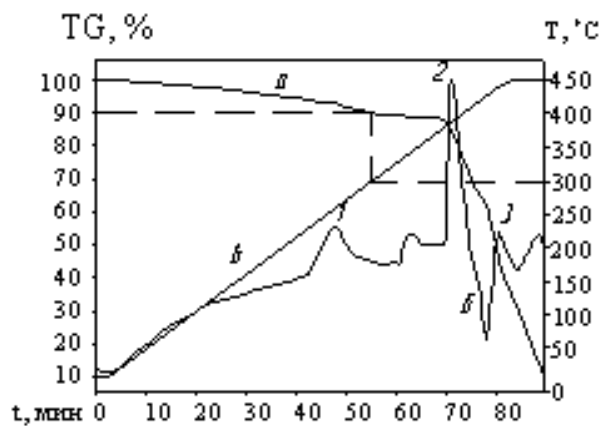


Рис. 2 - ДТА модельного образца каучука СКЭПТ-ЭНБ

Наличие пиков на кривой тепловых эффектов объясняется протеканием экзотермических и эндотермических реакций процессов окисления и деструкции компонентов исследуемого образца.

Анализируя полученные данные можно отметить, что величина $T_{ст}^{10\%}$ образца СКЭПТ-ЭНБ составляет около 300 °С, что позволяет констатировать термостабильности.

Кривая ДТА характеризуется наличием экзотермических пиков (1-й и 2-й пики) очевидно, связанных с процессом окисления каучука и пластификатора в образцах, а 3-й пик отвечает за последующие деструктивно-окислительные процессы с интенсивной убылью массы. Как видно из рис. 2, потеря 10 % массы модельного образца наблюдается при 300 °С.

Наиболее важными физико-механическими характеристиками, определяющими эксплуатационные свойства композиционных материалов, являются предел прочности при растяжении, относительное удлинение, а также сохранение данных показателей после ускоренного термостарения. Для этой цели модельный образец помещался в воздушный термостат при 150 °С и выдерживался в течение 10

дней, далее, на разрывной машине РМИ-250, при скорости растяжения 500 мм/мин по методике ГОСТ 270-75, проводилось исследование ФМХ образцов. В таблице представлены результаты ФМХ модельных вулканизатов СКЭПТ-ЭНБ до и после термостарения.

Таблица 1 - Физико-механические характеристики

Показатель	Ед. изм.	СКЭПТ-ЭНБ до термостарения	СКЭПТ-ЭНБ после термостарения
Предел прочности при растяжении, σ	(МПа)	0,97	1,76
Относительное удлинение, ϵ	%	24	16

Как видно из таблицы, у модельного образца СКЭПТ-ЭНБ, в результате термостарения увеличился предел прочности при растяжении, при небольшом снижении относительного удлинения при разрыве. Данный факт связывается нами с продолжением процессов структурирования образца, очевидно, приводящих к общему повышению уровня термостабильности состава.

Электрическая прочность модельного образца определялась с использованием установки для испытания диэлектриков АИД-70, которая относится к классу полупроводниковых преобразователей электроэнергии. Измерение осуществлялось посредством подачи на испытуемый объект высокого напряжения синусоидальной формы частотой 50 Гц с контролем тока, потребляемого нагрузкой.

Проведенные тестовые измерения, направленные на определение величины пробивного напряжения стеклоткани, с покрытием на основе СКЭПТ-ЭНБ холодной вулканизации, толщиной 1,6 мм, показали величину $U_{пр} = 19,5$ кВ/мм, что позволяет говорить о перспективах применения данных композиций в качестве экспресс-ремонтных изоляционных составов.

Для определения гидроизолирующих свойств модельного образца проводилось исследование водопоглощения по методике ГОСТ Р ЕН 12087-2008. Модельный состав показал незначительное водопоглощение, менее 1%, что удовлетворяет промышленным требованиям.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

Показаны перспективы разработки защитных покрытий на основе атмосферостойкого каучука СКЭПТ-ЭНБ с холодной, энергосберегающей системой вулканизации, где в качестве вулканизующего агента выбран хиноловый эфир ЭХ-1. Также полученные высокий уровень термостабильности, удовлетворительные показатели физико-механических характеристик, величины электрической прочности и водопоглощаемости дают воз-

можность применения данных защитных покрытий для локальных ремонтных работ гидро- и электроизоляции.

Таким образом, в работе [7] рассмотрено новое энергосберегающее термостойкое резиновое покрытие теплоизоляции на основе каучука СКЭПТ. Приведены результаты экспериментального исследования изменения плотности теплового потока через теплоизоляционное покрытие. Сделан вывод об увеличении эффективности теплоизоляции с дополнительным тонкопленочным резиновым покрытием.

Неудовлетворительное состояние ряда существующих систем теплоснабжения связано с нарушением тепловой изоляции, что приводит к потерям тепловой энергии при ее транспортировке до 60% [8, 9]. На сегодняшний день, в качестве тепловой изоляции трубопроводов тепловых сетей продолжают эксплуатироваться изделия на основе минерального волокна с защитным покрытием из стеклоткани. В связи с этим разработка новых и модернизация существующих систем теплоизоляции является актуальной задачей.

Интересен опыт улучшения эффективности изоляции при использовании тонкопленочных теплоизоляционных покрытий, отличающихся простотой нанесения на теплоизолирующую поверхность [9]. В развитии данной концепции нами была рассмотрена идея применения тонкопленочного термостойкого резинового покрытия на стеклоткани и проведено исследование его влияния на изменение плотности теплового потока через теплоизоляцию трубопровода.

В качестве термостойкого резинового покрытия использовался самовулканизирующийся термостойкий материал на основе тоннажно производимого, отечественного каучука СКЭПТ. Отличительной чертой данного покрытия является простота нанесения на теплоизолируемую поверхность распылителем или кистью в полевых ремонтных условиях.

Для определения величины плотности тепловых потоков (q), проходящих через однослойные и многослойные конструкции, использовался прибор ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК».

Эксперимент проводился на установке моделирующей участок изолированного трубопровода рис. 3, состоящий из: 1 - цилиндрической стальной трубы $\phi 57 \times 3$; 2 - стальной заглушки с прокладкой; 3 - минераловатной изоляции марки М-100 толщиной 60 мм; 4 - стеклоткани марки РСТ-140, на которую наносится слой резиновой пленки СКЭПТ толщиной 0,2-0,5 мм; 5 - нагревательного элемента; 6 - трех датчиков теплового потока; 7 - двух датчиков температуры.

Способ установки трех датчиков теплового потока и двух датчиков температуры показаны на рис. 3. Измерения проводились в условиях естественного охлаждения в диапазоне температур 85-65°C.

На рис. 4 приведены данные изменения величин плотности теплового потока через теплоизоляцию модельного участка трубопровода с непо-

крытым и покрытым резиновой пленкой наружным слоем стеклоткани.

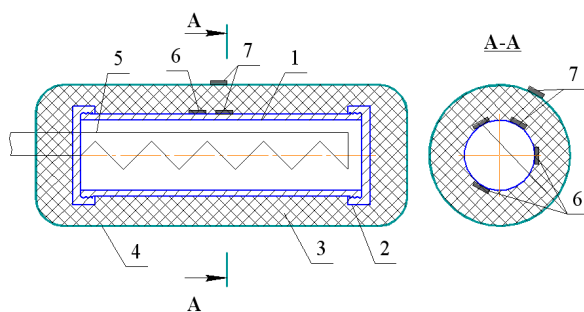


Рис. 3 - Схема экспериментальной установки для определения плотности тепловых потоков через теплоизоляцию

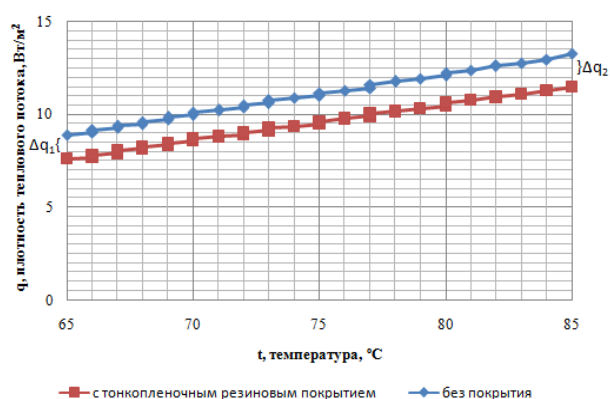


Рис. 4 - График влияния тонкослойного резинового покрытия СКЭПТ на величину плотности теплового потока через теплоизоляцию трубопровода

Как видно из рис. 4, использование тонкой резиновой пленки на поверхности стеклоткани, приводит к снижению плотности тепловых потоков в среднем на 15%, в сравнении с обычной изоляцией.

Полученные результаты также показывают тенденцию к увеличению разностей плотности тепловых потоков Δq в области более высоких температур теплоносителя, что ведет к дополнительному увеличению энерго-эффективности применения тонкопленочного резинового покрытия.

Пара-динитробензол, строение и вулканизирующая активность

Для создания данных энергосберегающих резиновых покрытий необходим непредельный каучук и ключевое соединение – обеспечивающие саму возможность такой реакции - пара-динитробензол (ДНБ), который существует в полимерном состоянии из-за реакции димеризации нитрогрупп между собой.

Сложность экспериментального установления структуры поли-ДНБ обусловлена его высокой дисперсностью и нерастворимостью при обычных условиях во всех растворителях. В связи с этим для изучения геометрического строения и энергетических эффектов реакций поли-ДНБ использовали

квантово-химические исследования с применением сравнительно надежного расчетного метода теории функционала плотности (DFT) B3LYP, при использовании базиса 6-31G(d). Выполняли расчеты силовых констант, частот колебаний, термодинамических величин, изменений относительной энергии при растяжении азо- N,N' -диоксидной связи модельных структур. Для уменьшения числа базисных функций до приемлемого числа в качестве структур моделирующих фрагмент непредельного каучука использовали бутен-2 и пентен-2.

На рис. 5. показана оптимизированное геометрическое строение тетрамера ДНБ, которое моделирует поли-ДНБ и представляет собой линейную, закрученную в спираль транс-азо- N,N' -диокси-1,4-фениленовую структуру с углом поворота фениленовых фрагментов относительно друг друга на 45° .

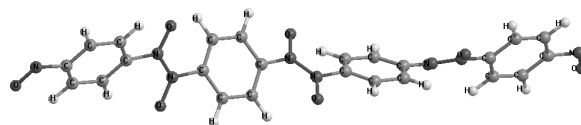


Рис. 5 - Строение тетрамера ДНБ полученная методом B3LYP/6-31G(d)

Попытки оптимизации димера ДНБ в виде сэндвича не удавались, очевидно, вследствие напряженности связей C-N-N-C.

Расчеты изменения относительной энергии димера нитрозобензола, как при растяжении до $5 \text{ \AA}$, так и сжатии с $5 \text{ \AA}$ по азо- N,N' -диоксидной связи с шагом $0.05 \text{ \AA}$, показали на поверхности потенциальной энергии максимумы соответствующие переходному состоянию (ПС) с одинаковыми значениями геометрии ПС и энтальпии активации $\Delta H^\ddagger = 66.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Данное исследование также показало, что существование димеризованного нитрозобензола энергетически выгоднее мономерного.

Найденное значение энтальпии активации диссоциации димера нитрозобензола удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными энергии активации для данного процесса, полученными в растворе дихлорметана, $E^\ddagger = 86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [1, 2].

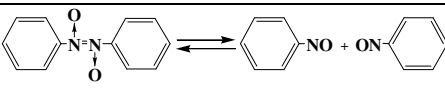
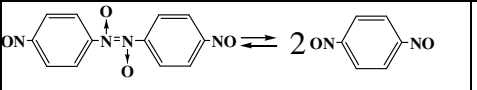
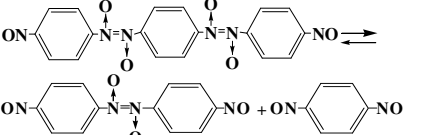
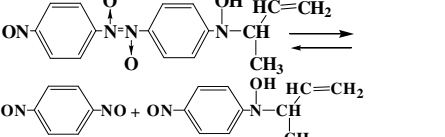
Проведенный расчет потенциальной поверхности энергии при растяжении азо- N,N' -диоксидной связи до нитрозогрупп показал аналогичную зависимость при диссоциации димера, тримера и продукта присоединения димера ДНБ к бутену-2. (см. табл. 2). Данные реакции диссоциации также являются эндотермическими.

Полученные расчетные значения энтальпии активации диссоциации тримера ДНБ несколько меньше величины энтальпии активации димера ДНБ. Реакция присоединения димера ДНБ к алкену снижает активационный барьер его дальнейшей диссоциации по азо- N,N' -диоксидной связи на $3.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Объяснить снижение активационных параметров диссоциации азо- N,N' -диоксидной связи от димера к тримеру ДНБ можно уменьшением элек-

троноакцепторных свойств азо-*N,N'*-диоксидной группы по сравнению с нитрогруппой. В случае присоединения димера ДНБ к бутену-2, производное гидроксиламина можно рассматривать как *para*-заместитель первого рода, уменьшающий энергию активации диссоциации азо-*N,N'*-диоксидной связи. Известно, что с увеличением электронодонорных свойств *para*-заместителей энергия диссоциации димеров нитрозоаренов до мономеров снижается, а нитрозоанилины по этой причине существуют в виде мономеров [10].

Таблица 2 - Оценка энтальпии активации реакции диссоциации азо-*N,N'*-диоксидной группировки до мономерных нитрогрупп

Модельные реакции	$\Delta H^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹
	66.1
	67.4
	66.9
	64.3

Исследование реакции присоединения димера ДНБ к пентену-2, опубликованное в работе [11], показало образование в качестве продукта реакции вторичного гидроксиламина. В данном случае, как и в модельной реакции присоединения мономера ДНБ к пентену-2, также образуется шестичленное переходное состояние [12,13], образование которого доказано расчетными процедурами спуска из переходного состояния (forward, reverse) по координате реакции к исходным соединениям с одной стороны и продуктам реакции с другой.

Расчетные величины тепловых эффектов реакции димера ДНБ и пентена-2 составили: энтальпия активации $\Delta H^\ddagger = 97$ кДж·моль⁻¹; энтальпия реакции $\Delta H = -48$ кДж·моль⁻¹; энергия Гиббса $\Delta G = -24,7$ кДж·моль⁻¹. Таким образом, данная реакция является экзотермичной, способной к самопроизвольному протеканию, что подтверждается фактом холодной вулканизации непредельных каучуков при использовании *поли*-ДНБ.

Расчетное значение колебания мнимой частоты найденного переходного состояния ($\nu = -1201$ см⁻¹), соответствует сдвигу метиленового протона пентена-2 к кислороду нитрогруппы.

На рис. 6 показана структура переходного состояния и его основные геометрические характеристики.

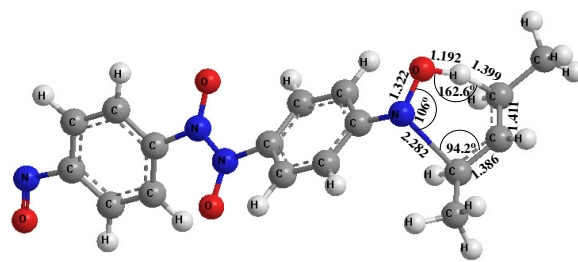


Рис. 6 - Структура переходного состояния реакции присоединения димера ДНБ к пентену-2

Проведенные исследования позволяют представить следующий механизм деполимеризации *поли*-ДНБ в процессе реакции вулканизации композиций на основе непредельных каучуков. На первой стадии происходит взаимодействие линейной спиралевидной молекулы *поли*-ДНБ с алкеновым фрагментом непредельного каучука с образованием вторичного гидроксиламина, далее энергетически выгодней является обратимая диссоциация наиболее слабой первой азо-*N,N'*-диоксидной связи находящейся в *para*-положении от гидроксиламинного фрагмента присоединения макромолекулы *поли*-ДНБ и непредельного каучука.

Свободные нитрогруппы далее вступают в реакцию присоединения с другими макромолекулами каучука, давая поперечную сшивку и дальнейшую фрагментарную деполимеризацию *поли*-ДНБ. Таким образом, чем выше степень полимеризации *поли*-ДНБ, тем больше элементарных актов диссоциации азо-*N,N'*-диоксидных связей и многостадийной реакция вулканизации в целом.

Полученные данные согласуются с выводами экспериментальных исследований о снижении вулканизирующей активности *поли*-ДНБ связанной с увеличением его степени полимеризации и снижением концентрации концевых нитрогрупп при длительном хранении.

Хиноловые эфиры *p*-бензохинондиоксида

Важной вехой в разработке систем холодной вулканизации явилось открытие нового класса – хиноловых эфиров *p*-бензохинондиоксида (ЭХ). Вулканизирующая способность хинолового эфира впервые была обнаружена Валентиной Васильевной Зорик в НПО «Алтай» г. Бийск [14]. Синтез данных соединений осуществляется конденсацией производных *p*-бензохинондиоксида с пространственно затрудненными фенолами в присутствии окислителя. Растворимость хиноловых эфиров в каучуках и пластификаторах позволила в дальнейшем разработать серию успешных композиционных материалов с уникальными физико-механическими характеристиками.

Промышленный способ получения хинолового эфира ЭХ-1 был далее разработан в группе Зинаиды Анатольевны Добронравовой, в том же НПО «Алтай» [15].

Использование хиноловых эфиров *p*-бензохинондиоксида в качестве низкотемпературных вулканизирующих агентов литьевых композиционных материалов, герметиков и клеевых

составов на основе непредельных каучуков, обусловлено способностью генерировать динитрозоарены. Последующие реакции образующихся *n*-динитрозоаренов с композиционными системами на основе непредельных каучуков приводят к образованию сетчатых структур [14].

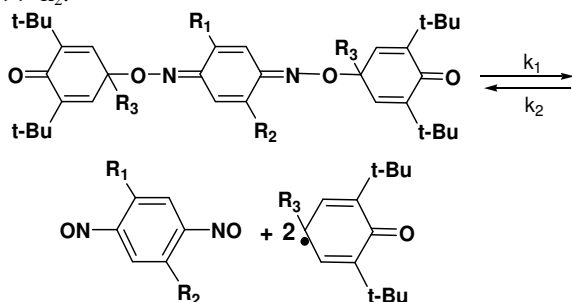
Исследования кинетики вулканизации каучуков СКИ-3 и СКЭПТ-40 (ЭНБ) проводилось в работе [16] на реометре "Monsanto-100S", при использовании в качестве вулканизирующих агентов ряда хиноловых эфиров (табл. 3.), при концентрации 2,5 масс. %.

Таблица 3 - Активационные характеристики реакции вулканизации хиноловыми эфирами

№, шифр	Эфир хиноловый, R ₁ , R ₂ , R ₃	Каучук	E [#] ± 2, кДж/моль	lgA ± 0,2	T _{pc} ± 4, °C
ЭХ-1	H, H, t-Bu	СКИ-3	90,0	10,1	18,4
		СКЭПТ-ЭНБ	89,7	9,7	25,4
ЭХ-2	H, H, O-Me	СКИ-3	83,7	9,4	11,8
ЭХ-10	Me, i-Pr, t-Bu	СКИ-3	135,6	15,7	53,3
4	Me, i-Pr, Me	СКИ-3	119,6	13,9	40,1
5	O-Et, H, t-Bu	СКИ-3	114,6	13,5	34,3
6	O-Oct, H, t-Bu	СКИ-3	109,6	12,6	34,3
7	Me, H, t-Bu	СКИ-3	116,7	13,3	42,5

Смешение эфиров с каучуками проводили вальцеванием на холодных вальцах в течение 3-4 мин. Полученные кинетические кривые роста вязкости вулканизатов во времени удовлетворительно описывались уравнением первого порядка и не имели индукционного периода.

Данный факт связывался с отсутствием влияния растворителя на кинетику процесса и смещением равновесия при диссоциации эфира в сторону образования и расходования *n*-динитрозоаренов, k₁ >> k₂.



Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывали по уравнению :

$$k = \frac{1}{\tau_{M90\%}} \cdot \ln \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M_{90\%}}, \text{ c}^{-1}$$

где: $\tau_{M90\%}$ – время достижения оптимума (90%) вулканизации, с; $M_{\max}$, $M_{\min}$, $M_{90\%}$ – максимальное и минимальное значение крутящего момента, а также текущее значение крутящего момента в оптимуме вулканизации (90% от максимального), дН·м.

В качестве величины характеризующей реакционную способность хиноловых эфиров выбрана

температура T_{pc}, определяемая из найденных аррениусовских параметров (E, D_ж и lgA) при которой константа скорости вулканизации k=1·10⁻⁶, с⁻¹.

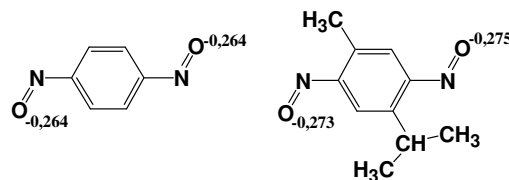
$$T_{pc} = \frac{E}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15, \text{ } ^\circ\text{C}$$

Найденные активационные характеристики и величины T_{pc} представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, введение алкильных и алкоксильных заместителей в хинондиоксимное кольцо приводит к снижению реакционной способности (T_{pc}) хиноловых эфиров, и наименьшей величиной T_{pc} в полученном ряду.

Различия в активационных параметрах вулканизации эфирами ЭХ-1, ЭХ-2 и др. по сравнению с ЭХ-10 следует искать в различной реакционной способности генерируемых динитрозоаренов из соответствующих эфиров.

Проведенные расчеты зарядов на кислороде нитрогруппы при полной оптимизации геометрических параметров, показывают более низкие величины зарядов на кислороде нитрогрупп мономерного *n*-динитрозобензола и, как следствие, его более



высокую вулканизирующую активность в сравнении с 2-метил-5-изопропил-*n*-динитрозобензолом (ТДНБ), где электронодонорные алкильные группы оказывают дезактивирующее влияние на нитрогруппы ТДНБ.

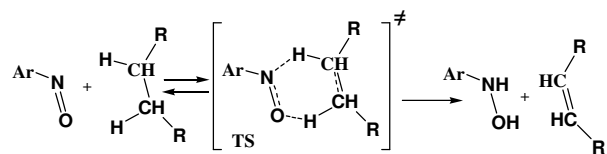
Разность величин зарядов на кислородах ТДНБ позволяет прогнозировать первый акт его присоединения к олефину нитрогруппой расположенной у метильного заместителя с зарядом qO=-0,273. Вторая нитрогруппа ТДНБ менее активна вследствие несколько более высокого заряда на кислороде и стерических затруднений от *изо*-пропильного радикала. Данные обстоятельства в целом приводят к снижению реакционной способности эфира ЭХ-10 в сравнении с другими хиноловыми эфирами.

1,3,5-Тринитробензол

В работе [17] проведено теоретическое исследование реакции ДНБ и 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) с полиэтиленом и полипропиленом, где впервые было рассмотрено превращение предельных углеводородов в непредельные взаимодействием с нитрозоаренами, показан возможный механизм и условий протекания такой реакции. Так, исследование механизма реакции проводили квантово-химическим методом DFT B3LYP, в базе 6-31G(d). Доказательства истинности переходных состояний (TS) подтверждали классически, спусками по координате реакции к исходным и конечным продуктам.

Активированные комплексы имели шестичленное строение, сама реакция приводит к де-

гидрированию алкана с образованием алкена и производного арилгидроксилamina по схеме:



Найдено, что энтальпии активации реакций ДНБ и ТНБ с бутаном и изобутаном находятся в пределах $\Delta H^\ddagger = 32,2 \dots 33,2$ ккал/моль, энергии Гиббса реакции в целом $\Delta G = 1,5 \dots 2,7$ ккал/моль, что указывает на незначительную эндотермичность процесса.

Сделано предположение, что в присутствии эквимольного количества окислителя может протекать экзотермическая реакция окисления арилгидроксилamina до исходного нитрозоарена, смещающая равновесие вправо с олефинизацией предельного соединения, последующей реакцией псевдо-дильс-альдеровского присоединения нитрозоарена к полученному олефину и образованием сетчатой структуры, напр. полиэтилена, полипропилена.

В проведенной серии исследований было показано, что ТНБ проявляет более высокую вулканизующую активность в сравнении с *n*-динитробензолом и представляет интерес как высокоскоростной отвердитель композиционных систем на основе неперелых каучуков [18-20].

Для сравнения проверяли физико-механические характеристики вулканизатов полученных при использовании ТНБ и его аналога по строению и применению – ДНБ в условиях «холодной» (25 °C) вулканизации. Смешение составов проводили на холодных вальцах, использовали 100 м. ч. бутилкаучука (БК), 50 м. ч. наполнителя – канальной сажи ДГ-100, 2 м. ч. пластификатора – стеариновой кислоты и 1 м. ч. вулканизующего агента, ДНБ или ТНБ.

Вулканизацию резиновых смесей проводили в виде пластин толщиной 1 – 1,2 мм при комнатной температуре в течение суток, после чего проводили исследование физико-механических характеристик (ФМХ) вулканизатов на разрывной машине РМИ-250. Результаты ФМХ представлены в табл. 5.

Таблица 5 - Физико-механические характеристики вулканизатов

Вулкани- зующий агент	Сопротивление разрыву, МПа	Удлинение при разрыве, %
ДНБ	7.5	320
ТНБ	9.3	380

Как видно из табл. 2.8., холодная вулканизация модельного состава с ТНБ обеспечивает сравнительно более высокие ФМХ.

Применение ТНБ в качестве компонента адгезионной композиции резина-субстрат демонстрируется следующим примером. Приготавливают пропитывающий состав перемешиванием до равномерной консистенции 100 м. ч. о-ксилола, 10 м. ч. бута-

диен-нитрильного каучука СКН-40, 5 м. ч. хлорированного наирита и 5 м. ч. ДНБ или ТНБ. Полученным составом обрабатывают кордные капроновые нити марки 25КНТС и анидные нити марки 13АТЛ-ВУ методом кратковременного погружения в емкость с пропитывающим составом. После сушки, пропитанные кордные нити помещают в пресс-форму для вулканизации со стандартной резиной смесью на основе изопренового каучука СКИ-3, с последующим определением прочности связи резина-корд по стандартному Н-методу. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

Таблица 6 - Результаты испытаний Н-методом

Кордная нить, марка	Состав с ДНБ, Н	Состав с ТНБ, Н
25КНТС	175	195
13АТЛ-ВУ	103	128

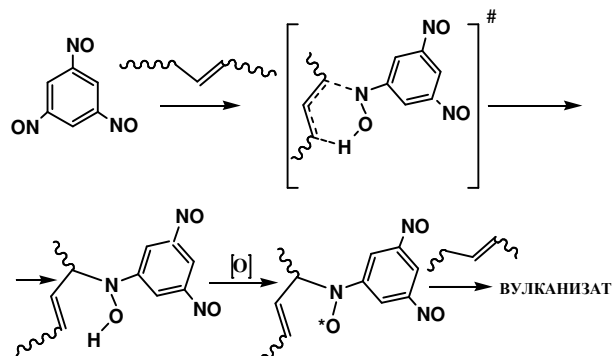
Как видно из табл. 6, применение ТНБ в качестве компонента адгезионной композиции резина-субстрат позволяет получать более высокие адгезионные характеристики в сравнении с составом на основе ДНБ.

Исследование механизма вулканизации ТНБ позволило обнаружить на начальных стадиях реакции толуольного раствора дивинильного каучука СКДК и ТНБ методом ЭПР, на спектрометре "Radiopan SE/X 2544", сигналы нитроксильных радикалов с $a_N=1,06$ мТл, $a_H=0,28$ мТл и величиной $g=2,0057$ (рис. 7).



Рис. 7 - ЭПР спектр нитроксильного радикала начальной стадии реакции ТНБ и СКДК

Механизм вулканизации неперелого каучука при использовании ТНБ можно представить через его деполимеризацию до мономерного ТНБ и последующие реакции, аналогичные взаимодействию ДНБ с олефинами, включающие псевдо-дильс-альдеровское присоединение к алкеновому звену, образование и окисление производного гидроксилamina до нитроксила и последующие реакции, приводящие к образованию трехмерной сетки:



Наличие трех реакционноспособных нитрогрупп

обеспечивает ТНБ сравнительные преимущества перед динитрозоаренами.

СКЭПТ-ЭНБ в качестве основы термостойких эластомерных материалов

Разработка новых термостабильных композиционных материалов низкотемпературной вулканизации на основе непредельных каучуков для нужд промышленности является актуальной задачей. В этой связи, в качестве перспективного объекта исследований, в работе [21] был выбран каучук СКЭПТ с третьим сополимером этилиденборборнею (ЭНБ), однако, при ближайшем рассмотрении было обнаружено, что в литературе отсутствуют какие либо данные о механизме реакции вулканизации данного каучука. Нами были предположены три пути такой реакции, рис. 8.

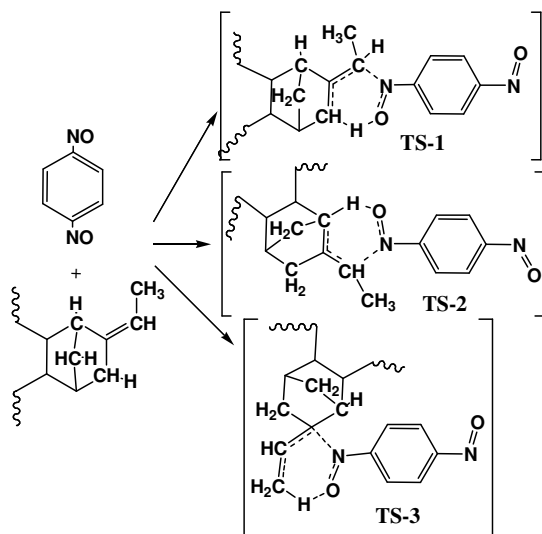


Рис. 8 - Схема трех вероятных путей реакции вулканизации СКЭПТ-ЭНБ

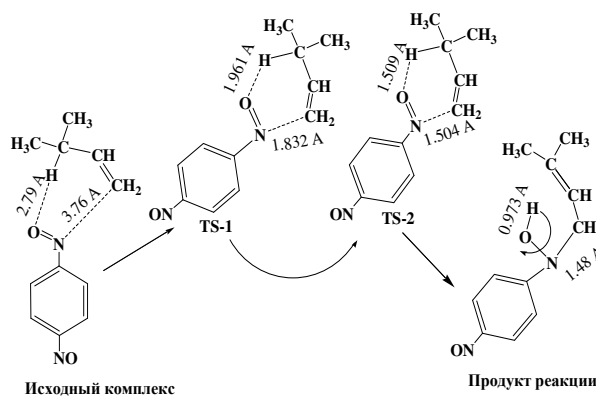
На данный момент оставался неизученным вопрос как кинетики, так и механизма вулканизации динитрозогенерирующими системами композиций на основе СКЭПТ-ЭНБ, и в работе [21] были впервые полученные расчетные данные, позволяющие представить начальные акты взаимодействия реакционных центров ЭНБ и ДНБ через образование новой C-N связи из переходного состояния TS-1 с активационными параметрами $\Delta H^\ddagger = 16$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 22,4$ ккал/моль, с последующим образованием новой C-N связи и второго переходного состояния TS-2 с $\Delta H^\ddagger = 14$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль, в результате которого вследствие сигматропного сдвига протона от α -метиленового атома водорода ЭНБ к кислороду нитрогруппы образуется конечный продукт присоединения - производный вторичный гидросиламин с экзотермическим эффектом реакции $\Delta H_{\text{реакц}} = -8,2$ ккал/моль, $\Delta G_{\text{реакц}} = -2,9$ ккал/моль, что указывает на возможность самопроизвольного хода реакции, в данном случае на возможность разработки композиций холодной вулканизации на основе каучука СКЭПТ-ЭНБ и динитрозогенерирующих систем.

Кинетика процесса вулканизации модельного состава на основе ненаполненного СКЭПТ-ЭНБ исследовалась на реометре Monsanto-100S, в качестве ДНС- системы был выбран хиноловый эфир ЭХ-1. Кинетические кривые реакции вулканизации удовлетворительно описывались уравнением первого порядка, температурная зависимость эффективной константы скорости вулканизации модельного состава описывается уравнением $k = 10^{12,5 \pm 1} \exp(-29 \pm 2 \text{ ккал/RT})$, с^{-1} . Таким образом, экспериментальные активационные параметры сравнительно равны расчетным.

Разработка нового каучука СКЭПТ

Следующим, достаточно интересным выводом теоретических, квантово-химических исследований стал прогноз перспективы разработки нового каучука СКЭПТ с третьим сополимером на основе 1,2-бутадиена. Ранее [2], при исследовании механизма и энергетических эффектов реакции присоединения *n*-динитрозобензола (ДНБ) к пентену-2, как к модельному звену поли-1,4-бутадиена, были рассчитаны активационные параметры и теплота реакции: $\Delta H^\ddagger = 91,7$ кДж/моль, $\Delta G^\ddagger = 121,9$ кДж/моль, $\Delta H = -47,3$ кДж/моль, $\Delta G = -16,7$ кДж/моль.

В работе [22] были проведены аналогичные исследования механизма и энергетических эффектов реакции вулканизации поли-1,2-бутадиена, методом DFT B3LYP 6-31G(d) на основе модельных исследований присоединения ДНБ к 3-метилбутену-1. Было найдено, что координата реакции характеризуется двумя переходными состояниями TS-1 и TS-2, лимитирующей стадией является образование TS-1 с присоединением азота нитрогруппы к C_1 3-метилбутена-1 с $\Delta H^\ddagger = 60,2$ кДж/моль, $\Delta G^\ddagger = 86,9$ кДж/моль.

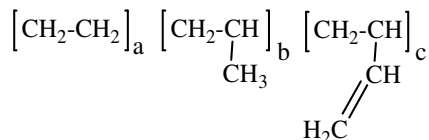


Второй, меньший барьер TS-2 связан с миграцией α -метиленового атома H от C_3 3-метилбутена-1 к кислороду нитрогруппы.

Итоговые расчетные значения теплового эффекта реакции присоединения составили $\Delta H = -74,1$ кДж/моль, $\Delta G = -50,4$ кДж/моль. Вращение N-OH группы увеличивает экзотермический эффект данной реакции до $\Delta G = -57,3$ кДж/моль.

Таким образом, существенное снижение барьера активации на 35 кДж/моль и увеличение теплоты реакции на 40,6 кДж/моль в реакции присоединения ДНБ к 1,2-бутадиеновому фрагменту в

сравнении с 1,4-бутадиеновым позволяет предположить перспективу синтеза непредельных каучуков с поли-1,2-бутадиеновыми звеньями. Например, перспективным может оказаться тройной этилен-пропилен-1,2-бутадиеновый сополимер типа СКЭПТ, с высокой термо- атмосферостойкостью и высокой скоростью холодной вулканизации:



Отсутствие двойной связи в основной углеродной цепи в сочетании с повышенной реакционной способностью и пространственной доступностью поли-1,2-бутадиеновых звеньев может стать основой разработки ряда эластомерных композитов с новым сочетанием свойств, повышенной термо- химстойкостью и способностью к холодной, энергосберегающей С-нитрозной вулканизации.

Литература

1. Ключников О.Р., Муфлиханов И.И., Вольфсон С.И., Макаров Т.В., Ключников Я.О. Динитрозогенерирующие системы вулканизации ненасыщенных эластомеров. Монография. Казань: ФЭН, 2010. 239 с.
2. Ключников О.Р. Дисс. докт. хим. наук. Казань: КГТУ, 2005. –236 с.
3. Ключников О.Р., Дебердеев Р.Я., Заиков Г.Е. // Каучук и резина, **5**, 2-5 (2005).
4. Ключников О.Р., Закирова И.А. //Энергетика Татарстана, **4**, С. 21-24 (2010).
5. ООО «Рибerra» // Энергетика Татарстана, **1**, 90-91(2010).
6. Макаров Т.В., Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н., Ключников. О.Р., Дебердеев Р.Я. // Каучук и резина. **1**, 15-17 (2004).
7. Ключников О.Р., Закирова И.А. // Энергетика Татарстана, **3**, 65-66 (2011).
8. Михайлов С.А., Семенов В.Г. Новости теплоснабжения, **8**, (2002).
9. Рыженков В.А., Прищепов А.Ф., Логинова Н.А., Кондратьев А.П. // Энергосбережение и водоподготовка, **5**, 58-59 (2010).
10. Кумбе Р. Д. Свойства нитрозосоединений / под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса; Т. 3. – М. Химия, 1982. – 736 с.
11. Заиков Г. Е., Ключников О. Р., Макаров Т. В., Дебердеев Р. Я. // Журн. прикл. хим., **77**, **10**, 1722-1724 (2004).
12. Ключников Я.О., Ключников О. Р., Вольфсон С. И. //Вестник Казан. технол. ун-та., **15**, 111-114 (2011).
13. Ключников О. Р., Чачков Д. В., Дебердеев Р. Я., Заиков Г. Е. // Журн. прикл. хим., **78**, **2**, 320-323 (2005).
14. Зорик В.Ф., Комаров В.Ф., Зорик С.Ф., Королев Г. В. // Каучук и резина, **6**, 15-19 (1978).
15. Добронравова З. А., Мещеряков В. И., Прищенко Ю. Е., Гаврилов Л. Д., Верещагин Л. И. // Журн. орг. Химии, **16**, 5, 1034-1039 (1980).
16. Ключников О. Р., Макаров Т. В., Вольфсон С. И., Дебердеев Р. Я. // Известия Вузов. Хим. и хим. технол., **2**, 25–27. (2004).
17. Ключников О. Р. Ключников Я. О. // Сб. материалов Всерос. совещания зав. каф. материаловедения и технологии конструкц. материалов. -Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 146-147 (2011).
18. Ключников О. Р., Хайрутдинов Ф. Г. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. **5**. 1087-1088 (2004).
19. Ключников О. Р., Хайрутдинов Ф. Г., Ключников Я. О. // Журн. прикл. хим. **77**, **8**, 1395-1397 (2004).
20. Пат. 2243962 Российская Федерация. МПК7 C07C 207/00. Новое химическое соединение 1,3,5-тринитрозобензол / Ключников О. Р., Хайрутдинов Ф.Г., Ключников Я. О. -Заявл. 26.11.2003; Оpubл. 10.01.2005. Бюл. № 1.
21. Ключников О. Р., Закирова И. А., Ключников Я. О. // Вестник Казан. технол. ун-та., **19**, 134-136 (2013).
22. Ключников О. Р., Ключников Я. О. // Структура и динамика молекулярных систем Сб. статей XIX Всеросс. конф. -Москва: ИФХЭ РАН.. Том 2. -С. 12-13 (2012).