

Введение С-нитрозные системы вулканизации, такие как хиноловые эфиры, 1,3,5-тринитрозобензол, полимерный п-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 механизма реакций присоединения С-нитрозоаренов. Установлены новые теоретические представления о механизме реакции присоединения, или вулканизации неперелых 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 неперелых каучуков - СКИ, СКН (БНКС), БК, СКЭПТ, способных вулканизоваться в полевых, ремонтных условиях, с высоким уровнем термостабильности, гидро- теплоэлектроизоляционными 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 п-бензохинондиоксима и окислителей, ДНБ, хиноловых эфиров п-бензохинондиоксима в настоящее время являются основой низкотемпературной, или "холодной" вулканизации композиционных систем на основе неперелых каучуков и адгезионных композиций типа резина-субстрат, широко используемых в промышленности, данные классы соединений могут рассматриваться как перспективные энергосберегающие системы вулканизации композитов на основе неперелых каучуков [1-3]. Следует также отметить, что до последнего времени, сдерживающим фактором массового внедрения 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 оС. 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 п-бензохинондиоксима и окислителя, п-динитрозобензола (ДНБ), хиноловых эфиров п-бензохинондиоксима (ЭХ-1, ЭХ-2, ЭХ-10 и др.) являющихся основой холодной вулканизации непредельного каучука СКЭПТ. Ранее, в литературе проводилось сравнение составов на основе СКЭПТ отвержденных серными, перекисными, алкилфенолформальдегидными системами вулканизации с ДНС системами, которые показали более высокий уровень физико-механических характеристик (ФМХ) и термостабильности ДНС вулканизаторов [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 непредельного каучука, мела, пластификатора индустриального масла и ДНС- ЭХ-1. Далее, состав вулканизовался при 90 оС 30 мин. При ТМА исследовании, вулканизованный модельный образец нагревался от комнатной температуры до 400 оС в атмосфере воздуха, в алюминиевой ячейке при скорости нагрева 5 оС/мин. На рис. 1 представлена кривая ТМА отвержденного модельного образца СКЭПТ-ЭНБ, который три раза подвергался нагреву с последующим охлаждением от 400 оС 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 °C. Рис. 1 - ТМА кривая отвержденных модельных образцов СКЭПТ-ЭНБ. После охлаждения образцов упруго-деформационные свойства модельного образца восстанавливались. Результаты ТМА показали восстановление 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 °C, нагревались в атмосферных условиях от комнатной температуры до 450 °C. Анализ проводился по потере массы и тепловым эффектам. Относительный уровень термостабильности составов оценивался по 10 % потере массы ($T_{ст10\%}$). На рис. 2 представлены ДТА кривые: а - 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 $T_{ст10\%}$ образца СКЭПТ-ЭНБ составляет около 300 °C, 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 °C. 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 °C 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

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 вулканизирующего агента выбран хиноловый эфир ЭХ-1. Также полученные высокий уровень термостабильности, удовлетворительные показатели физико-механических характеристик, величины электрической прочности и водопоглощаемости дают возможность 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 непокрытым 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-динитрозобензол, строение и вулканизирующая активность Для создания данных энергосберегающих резиновых покрытий необходим неопределенный каучук и ключевое соединение - обеспечивающие саму возможность такой реакции - пара-динитрозобензол (ДНБ), который существует в полимерном состоянии из-за реакции димеризации нитрозогрупп 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 непределельного 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 Å, так и сжатии с 5 Å по азо-N,N'-диоксидной связи с шагом 0.05 Å, показали на поверхности потенциальной энергии максимумы соответствующие переходному состоянию (ПС) с одинаковыми значениями геометрии ПС и энтальпии активации $DN\# = 66.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. 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, $E\# = 86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [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 электроноакцепторных свойств азо-N,N'-диоксидной группы по сравнению с нитрозогруппой. В случае присоединения димера ДНБ к бутену-2, производное гидроксиламина можно рассматривать как пара-заместитель первого рода, уменьшающий энергию активации диссоциации азо-N,N'-диоксидной связи. Известно, что с увеличением электронодонорных свойств пара-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 нитрозогрупп

Модельные реакции $DN\#$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	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 нитрозогруппы. 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 пара-положении от гидроксиламинного фрагмента присоединения макромолекулы поли-ДНБ и непредельного каучука. Свободные нитрозогруппы 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 многостадийней 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 нитрозогрупп при длительном хранении. Хиноловые эфиры п-бензохинондиоксима Важной вехой в разработке систем холодной вулканизации явилось открытие нового класса - хиноловых эфиров п-бензохинондиоксима (ЭХ). Вулканизирующая способность хинолового эфира впервые была обнаружена Валентиной Васильевной Зорик в НПО «Алтай» г. Бийск [14]. Синтез данных соединений осуществляется конденсацией производных п-бензохинондиоксима 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 п-бензохинондиоксима в качестве низко-температурных вулканизующих агентов литьевых композиционных материалов, герметиков и клеевых составов на основе неперекрещенных каучуков, обусловлено способностью генерировать динитрозоарены. Последующие реакции образующихся п-динитрозоаренов с композиционными системами на основе неперекрещенных 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 вулканизующих агентов ряда хиноловых эфиров (табл. 3.), при концентрации 2,5 масс. %. Таблица 3 - Активационные характеристики реакции вулканизации хиноловыми эфирами №, шифр Эфир хиноловый, R1, R2, R3 Каучук Е#± 2, кДж/ моль lgA± 0,2 Трс ± 4, оС

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 п-динитрозоаренов, $k_1 \gg k_2$. Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывали по уравнению : , с-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 Трс, определяемая из найденных аррениусовских параметров (Е, Дж и lgA) при которой константа скорости вулканизации $k=1 \times 10^{-6}$, с-1. , оС Найденные активационные характеристики и величины Трс представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, введение алкильных и алкоксильных заместителей в хинондиоксимное кольцо приводит к снижению реакционной способности (Трс) хиноловых эфиров, и наименьшей величиной Трс 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 нитрозогруппы при полной оптимизации геометрических параметров, показывают более низкие величины зарядов на кислороде нитрозогрупп	

мономерного п-динитрозобензола и, как следствие, его более высокую вулканизующую активность в сравнении с 2-метил-5-изопропил-п-динитрозобензолом (ТДНБ), где электронодонорные алкильные группы оказывают дезактивирующее влияние на нитрозогруппы ТДНБ. Разность величин зарядов на кислородах ТДНБ позволяет прогнозировать первый акт его присоединения к олефину нитрозогруппой расположенной у метильного заместителя с зарядом $q_O = -0,273$. Вторая нитрозогруппа 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-Тринитрозобензол В работе [17] проведено теоретическое исследование реакции ДНБ и 1,3,5-тринитрозобензола (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 базисе 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 дегидрированию алкана с образованием алкена и производного арилгидроксиламина 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 арилгидроксиламина 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 п-динитрозобензолом и представляет интерес как высокоскоростной отвердитель композиционных систем на основе непредельных 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 оС) вулканизации. Смешение составов проводили на холодных вальцах, использовали 100 м. ч. бутылкаучука (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. бутадиен-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 непредельного 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 гидроксиламина до нитроксила и последующие реакции, приводящие к образованию трехмерной сетки: Наличие трех реакционноспособных нитрозогрупп 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 этилиденнорборненом (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 нитрозогруппы образуется конечный продукт присоединения - производный вторичный гидроксилламин 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 $k = 1012,5 \pm 1 \exp(-29 \pm 2 \text{ ккал/RT})$, с-1. Таким образом, экспериментально полученные 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 п-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 нитрозогруппы к C1 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 C3 3-метилбутена-1 к кислороду нитрозогруппы. 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 термоатмосферостойкостью 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 атмосферо- термо- химстойкостью и способностью к холодной, энергосберегающей C-нитрозной вулканизации.