

**О. Р. Ключников**

# **С-НИТРОЗО-Н-ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

Монография



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

О. Р. Ключников

# С-НИТРОЗО-Н-ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Монография

Казань  
Издательство КНИТУ  
2018

УДК 678.074  
ББК 35.728.06-2  
К52

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:*  
*д-р хим. наук, проф. С. В. Сысолятин*  
*д-р хим. наук, проф. Н. И. Кольцов*

**Ключников О. Р.**  
**К52** С-Нитрозо-N-оксидные системы вулканизации : монография /  
О. Р. Ключников; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол.  
ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 216 с.

ISBN 978-5-7882-2564-7

В работе собраны и систематизированы материалы, посвященные вопросам строения, реакциям присоединения и вулканизации, термостабильности, синтеза и некоторым аспектам применения С-нитрозо-N-оксидных систем вулканизации.

Предназначена специалистам, научным работникам, магистрантам и аспирантам, занимающимся как теоретическим исследованием механизмов реакций вулканизации, так и прикладными аспектами химии и технологии переработки эластомеров, синтезом низкотемпературных вулканизирующих систем.

Подготовлена на кафедре технологии пластических масс.

**УДК 678.074**  
**ББК 35.728.06-2**

ISBN 978-5-7882-2564-7    © Ключников О. Р., 2018  
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2018

## Обозначения и сокращения

- ДНБ – мономерный *para*-динитрозобензол  
ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия  
ДТА – дифференциально-термический анализ  
ЗГА – золь-гель анализ  
ИК – инфракрасный (спектр)  
НДМА – *para*-нитрозо-N,N-диметиланилин  
НК – натуральный каучук  
НПО – научно-производственное объединение  
ПДНБ – полимерный *para*-динитрозобензол  
ПХДО – *para*-хинондиоксим  
РТИ – резинотехнические изделия  
СКД – синтетический каучук дивинильный  
СКИ – синтетический каучук изопреновый  
СКН (БНКС) – синтетический бутадиеннитрильный каучук  
СКЭПТ – синтетический каучук этилен пропиленовый тройной  
СКЭПТ-ДЦПД – синтетический каучук этилен пропиленовый с дициклопентадиеном.  
СКЭПТ-ЭНБ – синтетический каучук этилен пропиленовый с этилиденнорборненом.  
Ткр – критическая температура, условный уровень термостабильности, при которой начальная скорость реакции  $k = 1 \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$ .  
ТМА – термомеханический анализ  
Тнир – температура начала интенсивного разложения в ДСК  
ТНБ – 1,3,5-тринитрозобензол  
ТОН-2 – 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензол  
ТОЦ – триоксим циклогексан-1,3,5-триона  
ТСХ – тонкослойная хроматография  
ФМХ – физико-механические характеристики  
ШЗХР – Шосткинский завод химреактивов, г. Шостка  
ЭКС – энергетические конденсированные системы  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
ЭХ – эфиры хиноловые *n*-бензохинондиоксима  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

Высокая реакционная способность С-нитрозогруппы делает ее перспективным объектом поиска новых реакций и технологических решений. Интересно С-N-O сочетание, способное к окислительно-восстановительным реакциям, образованию нитроксильных радикалов, реакциям присоединения, которое во многом не изучено, богато синтетическими возможностями. Данное направление представляет практический интерес с появлением публикации Рехнера и Флори [1] еще в 1946 г. по холодной вулканизации бутилкаучука системами ПХДО + окислитель, ПДНБ и другими динитрозоаренами. И в настоящее время С-нитрозосоединения и производные N-оксиды используются как эффективные вулканизирующие агенты и модификаторы каучуков [2–12]. Открываются новые аспекты химии нитрозоаренов, реакция димеризации С-нитрозосоединений выступает в качестве удобной модели изучения механизма твердотельных реакций [13,14], в частности формирования самоорганизующихся бислоев на поверхности материалов.

Составы на основе ПХДО и окислителей, ПДНБ, эфиров *n*-бензохинондиоксида являются основой холодной вулканизации эластомеров, энергетических конденсированных систем [15–18] и адгезионных композиций типа резина-субстрат [19–22]. Впервые такие адгезивы были запатентованы Колеманом с сотр. [19], где использовались динитрозоарены, что стало основой последующих разработок линейки адгезивов типа Chemosil в Lord Corporation, Henkel и у других производителей.

Данные классы соединений могут рассматриваться в качестве перспективных энергосберегающих технологий переработки эластомеров, снижающих на 50÷100 °С температуру вулканизации.

В связи с этим, с одной стороны актуальной научной проблемой остается поиск зависимостей типа «структура – вулканизирующая активность» в рядах С–N–О сочетаний, с другой – целенаправленный синтез новых вулканизирующих агентов и создание новых эффективных композиционных материалов на их основе.

Вопрос исследования начальных актов реакции вулканизации с использованием С-нитрозо-N-оксидных систем является ключевым в понимании проблем, связанных с переработкой композитов на основе непереломных каучуков как на стадии приготовления, хранения композитов или «сырых» резин, особенностей вулканизационных процессов, так и последующего поведения отвержденных изделий.

Процесс вулканизации во многих случаях лежит в области температур, приводящих к реакциям термораспада ряда классов производных N-оксидов и C-нитрозоаренов. В связи с этим интересна оценка и реакции термораспада данных соединений. Изучение химизма данных процессов, исследование влияния агрегатного состояния вещества на механизм реакции термораспада во многом оставались спорными или не изученными. Новый экспериментальный материал, представленный в монографии, делает актуальным критический анализ имеющихся взглядов о механизмах начальных стадий реакций вулканизации и термораспада производных нитрозоаренов и N-оксидов.

Появившиеся достаточно надежные квантовохимические методы, в частности теории функционала плотности DFT, увеличение производительности вычислительной техники, позволяет успешно решать задачи по расчетам энергетических эффектов и механизмов начальных стадий мономолекулярных, бимолекулярных реакций, реализованных на примере нитросоединений [23, 24], что открывает перспективы подобных теоретических исследований для нитрозоаренов и производных N-оксидов.

Следует отметить и противоречивые литературные данные о наличии [25] или отсутствии [26] вулканизирующей способности у бензофуруксанов, что ставит вопросы определения вулканизирующей способности данного класса N-оксидов, исследования механизма реакции вулканизации и поиска безопасных методов их получения.

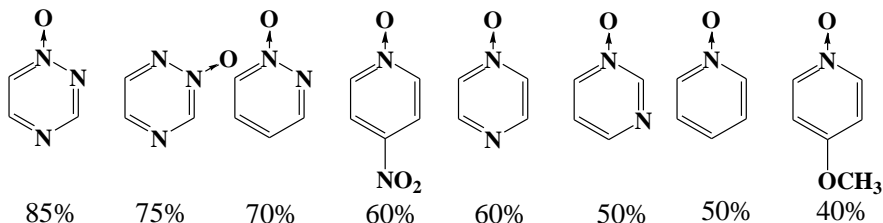
До настоящего времени сдерживающим фактором массового внедрения в отечественную промышленность является труднодоступность и дороговизна C-нитрозо-N-оксидных систем вулканизации и исходного сырья для их синтеза. Решать сложившуюся проблему необходимо разработкой новых, экологических и безопасных способов получения на основе отечественного исходного сырья.

Основу данной монографии составили диссертационные исследования автора на соискание ученой степени кандидата и доктора химических наук, а также материалы научно-технических конференций, статей и патентов, опубликованных в соавторстве с З. А. Добронравовой, Р. Я. Дебердеевым, С. И. Вольфсоном, Ф. Г. Хайрутдиновым, И. Ш. Сайфуллиным, Т. В. Макаровым, Я. О. Ключниковым и другими указанными в списке литературы.

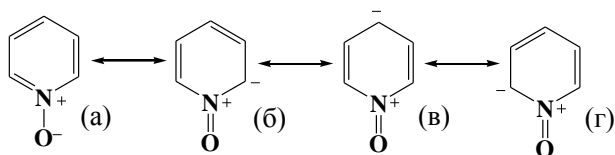
# 1. С-НИТРОЗНЫЕ СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ

## 1.1. Особенности строения ароматических N-оксидов и нитрозоаренов

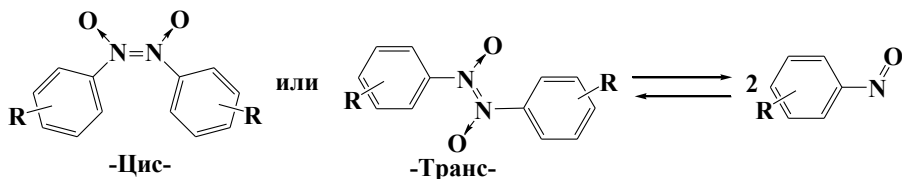
Ароматические гетероциклические N-оксиды характеризуются наличием в молекуле N-оксидной группы  $N \rightarrow O$  встроенной в ароматический цикл. Изучению строения соединений указанного класса посвящено ряд статей и обзоров [26, 27]. Так, в работе [26] по величинам химических сдвигов на ядрах азота установлен факт делокализации электронного заряда атома кислорода в гетероциклических N-оксидах по ароматическому кольцу. Сравнение электронных структур различных гетероциклических N-оксидов было осуществлено для того, чтобы оценить степень делокализации электронной плотности на N-оксидном кислороде и выразить степень (%) двоевзаимности N-оксидной связи (скрытой нитрозогруппы):



Остановимся лишь на двух интересных результатах этих работ. Из примера видно, что локализация электронного заряда на кислороде падает с ростом электроноакцепторности окружения, или связь  $N \rightarrow O$  в присутствии электроноакцепторов приобретает черты нитрозогрупп. Другая особенность состоит в том, что влияние заместителей и атомов в *мета*-положении на степень делокализации заряда оказывается незначительным. Эти два факта могут быть интерпретированы с точки зрения представлений о преимущественном  $\pi$  характере делокализации заряда. Это позволяет представить строение N-оксидного фрагмента в гетероциклических N-оксидах в виде канонических формул, а–г [27] приводящих при  $-R$  характере химического строения к структуре нитрозогруппы:

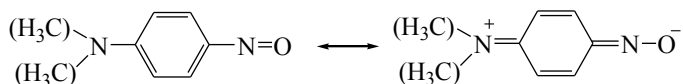


Ароматические азо- $N,N'$ -диоксиды представляют собой димеры нитрозоаренов с *цис*- или *транс*-пространственной конфигурацией [28, 29]. При плавлении или растворении большинство ароматических азо- $N,N'$ -диоксидов легко диссоциируют до соответствующих мономеров:



Влияние на этот процесс оказывает положение и природа заместителей. Так, *орто*-заместители стабилизируют димеры [28]. Говенлок и Лютке объясняют это электронным сопряжением азо- $N,N'$ -диоксидной группы с ароматическим циклом [30]. При наличии сопряжения прочность связи  $N-N$  в димерах падает. Авторы работы [30] предположили, что *орто*- заместители как  $+R$  так и  $-R$  типа, выводят ароматические ядра из сопряжения с азодиоксидной группой, прочность связи  $N=N$  растет и, следовательно, увеличивается стабильность димеров. В *пара*-положении электронодонорные заместители сильно ослабляют азо-связь за счет эффективного полярного сопряжения.

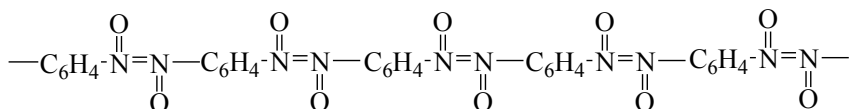
Например, *n*-нитрозоанилины существуют только в виде сине-зеленых мономеров. Рентгеноструктурное и спектрофотометрическое исследование *n*-нитрозо- $N,N'$ -диметиланилина указывают на его частично хиноидный характер [31], что позволяет представить это соединение в виде резонансных нитрозо-хиноидно- $N$ -оксидных структур:



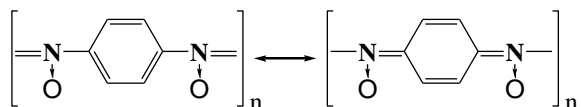
Электроноакцепторные  $-R$  заместители в *пара*-положении увеличивают прочность азо-связи димеров нитрозоаренов. Для конденси-



рованного *n*-динитрозобензола ДНБ прочность азо связей делает его практически не растворимым в органических растворителях [32]. По вопросу о структуре конденсированного ДНБ в литературе однозначное мнение отсутствует. Ругли и Бартуш полимерному ДНБ приписали структуру *транс*-азо-*N,N'*-диоксида [33]:



В патенте Бойера ДНБ уже представлен в виде полимерной *цис*-азо-*N,N'*-диоксидной формы [34].

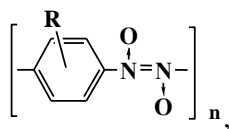


Как правило, в большинстве публикаций структура ДНБ представляется упрощенно, в мономолекулярном виде [2, 20] без рассмотрения конформационных особенностей. Все это говорит о необходимости проведения специальных исследований по выявлению строения и межмолекулярных взаимодействий азо-*N,N'*-диоксидной группы в кристалле ПДНБ, что находит отклик в последних публикациях [6, 14, 35–37], при этом следует отметить, что структура ПДНБ в виде линейной молекулы, закрученной в спираль, была ранее указана в отечественных публикациях еще в 2003–2005 гг. [6, 35, 36] и позже воспроизведены хорватскими исследователями [14, 37] без ссылки на первоисточник.

Известно, что нитрозоарены могут иметь *цис*- или *транс*-азо-*N,N'*-диоксидную структуру [28, 29], для *транс*-димеров характерно интенсивное поглощение при 1253–1299 см<sup>–1</sup>, отнесенное к валентным колебаниям N→O. У *цис*-димеров эта полоса смещена в область больших частот в виде дублета 1389 и 1409 см<sup>–1</sup>.

Анализ ИК спектров ДНБ и тимо-динитрозобензола (ТДНБ), полученных при использовании в качестве окислителя водного раствора хлорной извести [38, 41, 42] и другими известным методами [32–34, 37, 39], показал наличие интенсивной полосы поглощения во всех образцах в области 1260 см<sup>–1</sup> и 1265 см<sup>–1</sup>, а также отсутствие дублета в области

1389 и 1409 см<sup>-1</sup>, что позволяет обозначить структуру основного звена полимера как *транс*-азо-N,N'-диоксифениленовую:



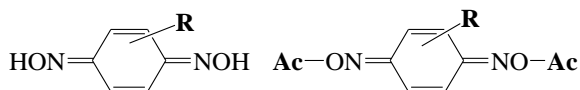
где R = H, Alc, представленная ранее в статье [41] и в диссертационной работе [42].

Развитие представлений о конденсированной структуре ПДНБ далее дано в разд. 1.6.

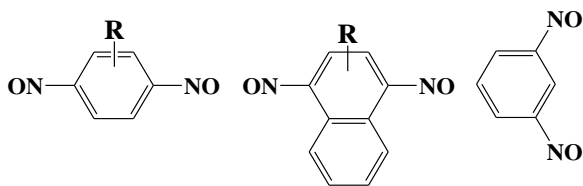
## 1.2. Классификация C-нитрозных систем вулканизации

Холодную вулканизацию композиций на основе неперелыхных каучуков осуществляют с помощью динитрозогенерирующих систем [6–9], но с появлением сведений о вулканизующих свойствах бензофу-роксанов (*орто*-динитрозоаренов), 1,3,5-тринитрозобензола и *моно*-нитрозоаренов более корректно ввести понятие *C-нитрозные системы*, к которым можно отнести:

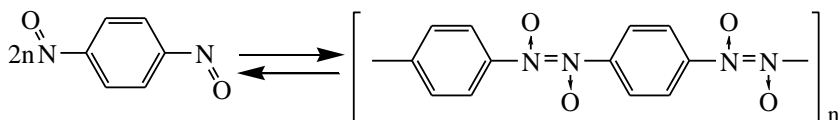
1. Производные 1,4-бензо(нафто)хинондиоксима, где R – Ar, Alc, –OAlc, NaI, в сочетании с окислителем MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, хлорами-ном, гипохлоритом металла, генерирующие динитрозоарен:



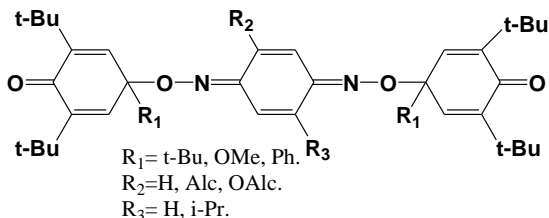
2. Производные 1,4-динитрозоаренов, 1,4-динитрозоафталина, 1,3-динитрозобензол, которые в мономерном виде могут быть записаны следующим образом:



однако, за исключением нитрозофенолов и нитрозоанилинов, реакции димеризации позволяют представить динитрозоарены в виде полимерных азо- $N,N'$ -диоксидных структур, на примере ПДНБ это можно представить так:

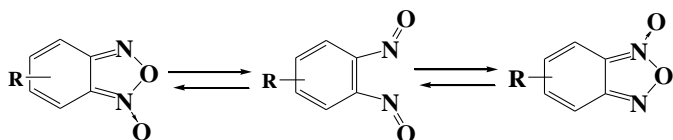


3. Хиоловые эфиры – продукты конденсации пространственно-затрудненных фенолов и производных *n*-бензохинондиоксида:

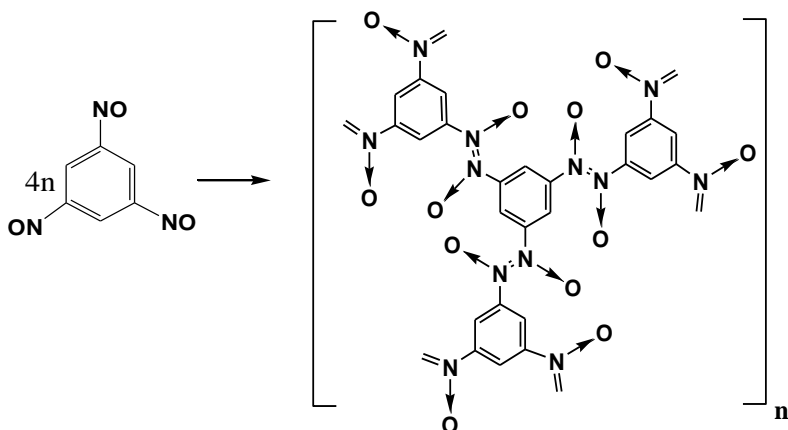


Из наиболее изученных в настоящее время хиоловых эфиров можно выделить три: ЭХ-1, где  $R_1 = \text{t-Bu}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ; ЭХ-2, где  $R_1 = -\text{OMe}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ; ЭХ-10, где  $R_1 = \text{t-Bu}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ,  $R_3 = \text{i-Pr}$ .

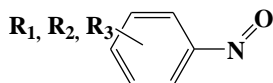
4. Бензофуруксаны, которые изомеризируются через *орто*-динитрозоарены [43]. В работах [44, 45] был установлен механизм реакции и показано, что действующим началом вулканизации бензофуруксанами являются промежуточные *орто*-динитрозоарены, в связи с этим бензофуруксаны можно отнести к С-нитрозным системам вулканизации.



5. 1,3,5-тринитрозобензол – первый представитель трифункциональных С-нитрозных вулканизирующих агентов неперелых каучуков и адгезивов [46–50], существующий в виде полимера с *транс*-азодиоксидными группами:



6. Моно-нитрозоарены с электроноакцепторными заместителями проявляют вулканизирующие свойства при низких температурах [51–53], ускоряют низкотемпературную вулканизацию с хиноловыми эфирами [54], см. разд. 1.4 и 1.7.1.

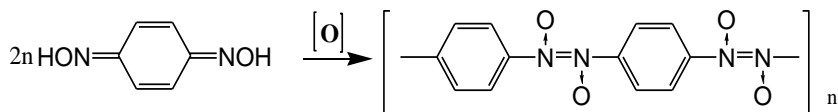


более активными вулканизирующими агентами, чем сера. Однако нитрозобензол в условиях горячей вулканизации, по Остромысленскому, не проявлял вулканизирующих свойств.

Рехнер и Флори [1] одними из первых сопоставили ряд классов соединений с их вулканизирующей способностью по отношению к непредельным каучукам. Так, были сопоставлены моно- и бифункциональные соединения, такие как нитрозобензол, *мета*- и *пара*-динитрозобензол, *пара*-динитрозотимол, динитрозорезорцин, бензофуруксан, *пара*-хинондиоксим и триоксим флороглюцина. Данными авторами были отмечены как очень активными вулканизирующими агентами *мета*- и *пара*-динитрозобензолы, *пара*-динитрозотимол, *пара*-хинондиоксим в сочетании с окислителем, причем нитрозобензол, бензофуруксан и триоксим флороглюцина обозначились как неактивные соединения в реакции вулканизации композиции на основе бутил каучука 100 ч., оксида цинка 5 ч., стеариновой кислоты 3 ч., канальной сажи 60 ч., вулканизирующего агента 2 ч.

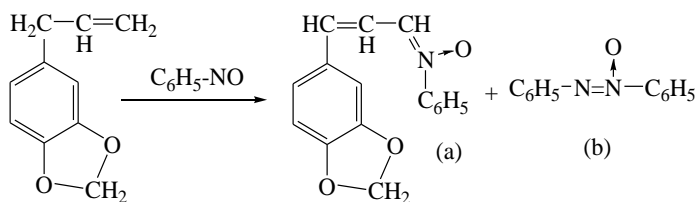
Возможно, данная публикация в последующем сыграла свою роль, и *моно*-нитрозоарены с бензофуруксанами долгое время не рассматривались исследователями как объекты в поиске новых систем вулканизации композитов на основе непредельных каучуков.

Анализ патентных данных РФ, ЕС и США показывает, что наибольшее число авторских свидетельств и патентов по композиционным системам холодной вулканизации связано с *п*-хинондиоксимом. Собственно, ПХДО не является вулканизирующим агентом и для его перевода в активную форму – ПДНБ – используют окислитель:



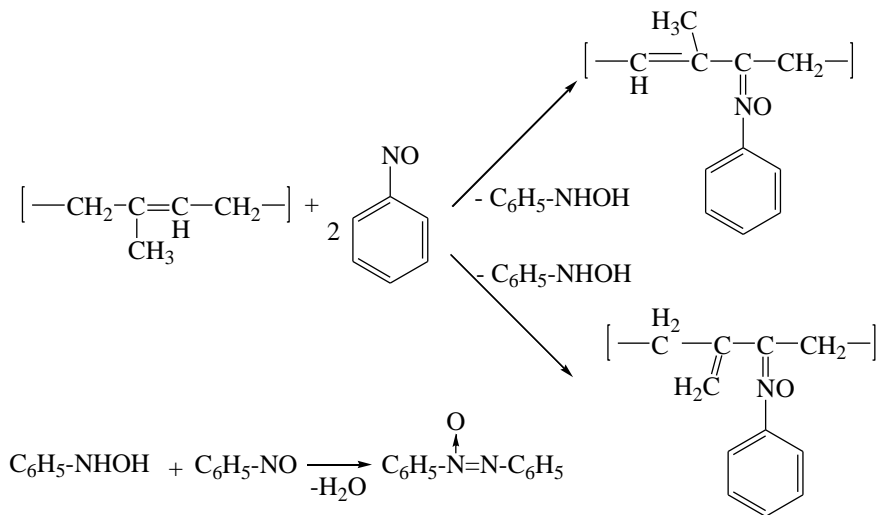
Использование двуокиси свинца PbO<sub>2</sub> или марганца MnO<sub>2</sub> позволяет проводить окисление ПХДО в ПДНБ и осуществлять холодную вулканизацию, механизм которой впервые предложили Рехнер и Флори [1].

Предпосылками в установлении механизма реакции вулканизации С-нитрозными системами легли литературные данные ряда авторов, изложенных в обзорах [58, 59], в частности, по реакции нитрозобензола с сафролом и другими молекулами, содержащими пропенильные группы:

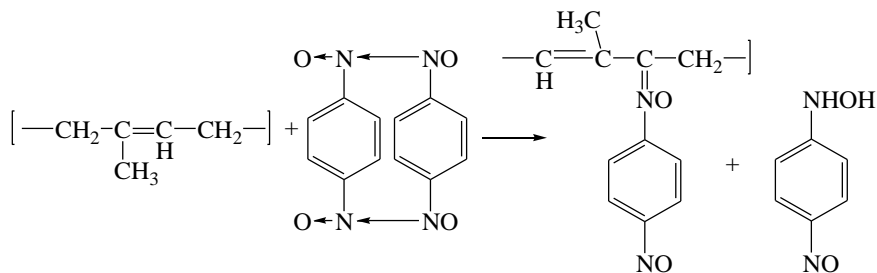


Основными продуктами были идентифицированы нитрон (а) и азоксибензол (b).

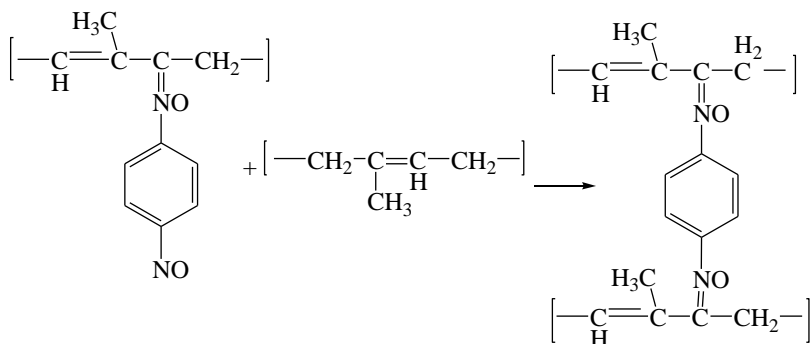
Исследования Алессандри, Бруни и Гейгера, Пуммера и Гюнделя по взаимодействию натурального каучука с нитрозобензолом позволили представить следующую схему образования нитронов с изомерными структурами и азоксибензола:



По аналогии с данной схемой, Рехнер и Флори [1] предложили следующую иллюстрацию реакции бутылкаучука с ДНБ в форме предполагаемого димера:

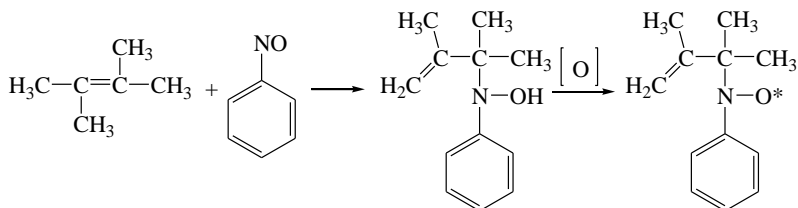


Последующая реакция свободной нитрозогруппы с другой макромолекулой приводит к сшивке с образованием ароматического бис-нитрона:

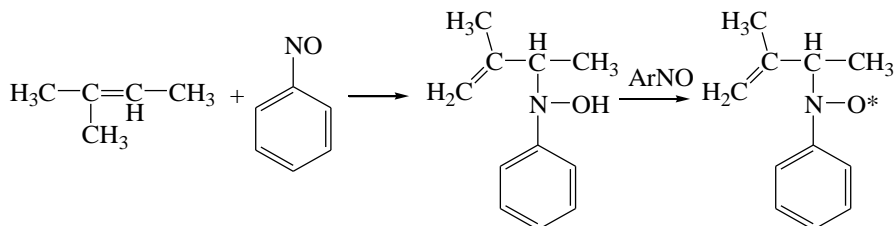


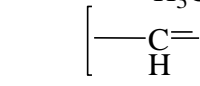
Начиная с середины 60-х годов в ряде публикаций стали появляться данные об образовании нитроксильных радикалов при взаимодействии нитрозосоединений с олефинами или непредельными каучуками [58–65].

Так, Сулливан [60] зафиксировал образование стабильного нитроксильного радикала при реакции нитрозобензола с 2,3-диметил-2-пентеном и показал наличие промежуточного гидроксиланопродукта:



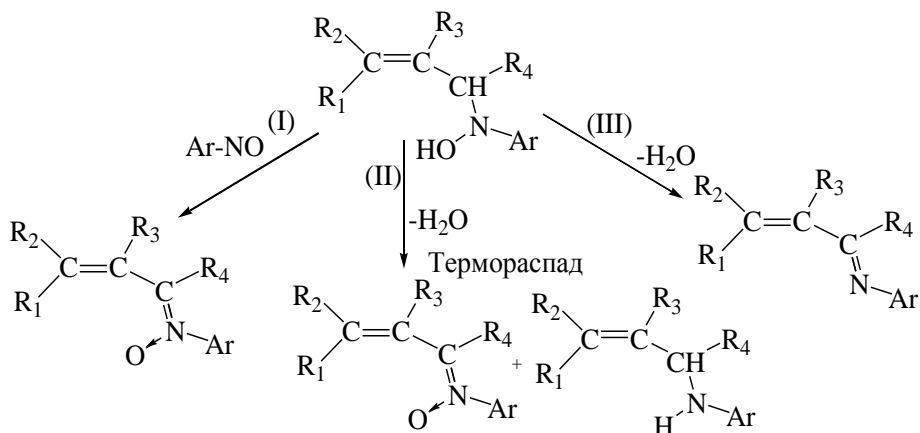
Аналогичные результаты были получены при изучении реакции 2-метил-2-пентена с нитрозобензолом:


$$\left[ \text{---} \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}} \text{---} \underset{\text{N-O}^*}{\text{C}} \text{---} \underset{\text{H}_2}{\text{C}} \text{---} \right]_n$$



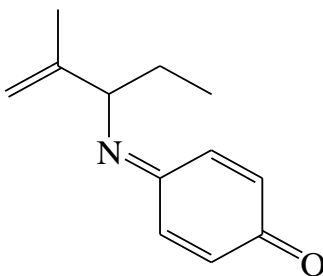
Исследования дальнейших превращений продуктов присоединения нитрозоаренов к олефинам, по обобщенным данным Кнайта и Пеппера [62], позволили выделить три основных направления последующих реакций производного гидроксилamina:



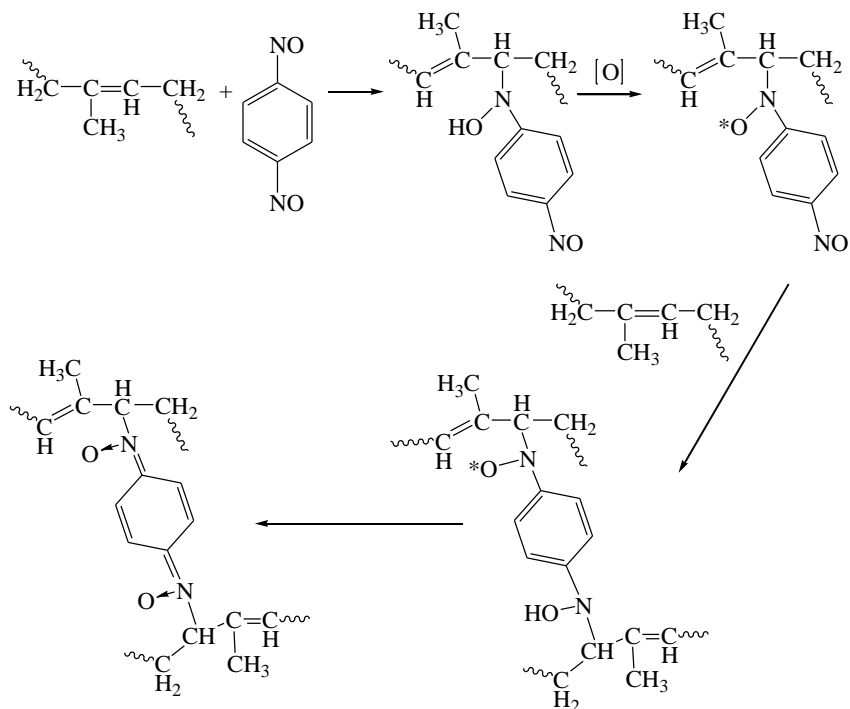


Данное обобщение позволило установить, что направление (I) является основным в случае использования нитрозоаренов с нейтральными или электроноакцепторными заместителями, при этом образуется конечный продукт со структурой нитрона. В случае электронодонорных заместителей реализуется конкурирующее направление (II). Направление (III) идет по пути внутримолекулярной дегидратации.

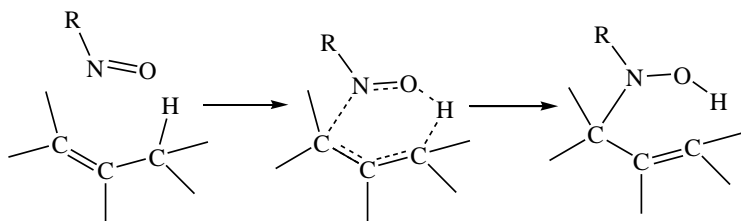
Нитрозофенол дает продукт присоединения с образованием N-алкенилхинонамин-N-оксида:



Обобщение сведений по механизму вулканизации ДНБ или системой ПХДО + окислитель было дано в обзоре Кабиной с сотр. [58] и представлено общей схемой с конечным образованием хиноидного бис-нитрона:

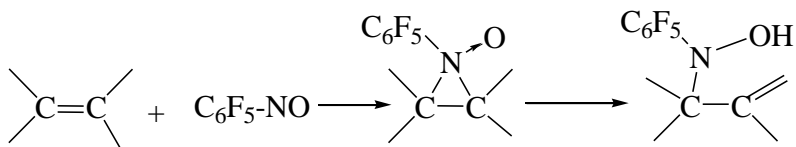


В работе Абрамовича с сотр. [66] показано образование шестичленного переходного состояния, а само образование производного гидроксилamina отнесено к известному типу реакций синхронного перехода:

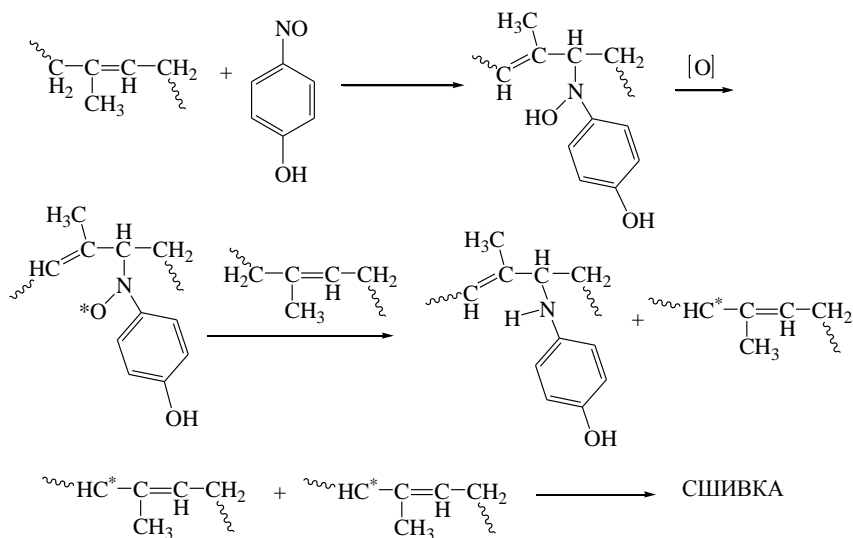


Ряд публикаций по исследованию еновых реакций с различными енофилами, например, с кислородом, триазилидоном, соединений, содержащих S=N связи, позволили выдвинуть гипотезу о трехчленном,

азиридин-N-оксидном переходном состоянии. Так, в работе Сеймора и Грина [67], при исследовании реакции гексафторнитрозобензола с тетраметилэтиленом, азиридин-N-оксид рисуется авторами как предшественник производному гидросиламину:



Интересной работой в данном ряду является публикация Сахаровой, Потапова и Турского [68], в которой показано структурирующее действие нитрозофенола на натуральный и дивинильный каучуки в прессе при 143 °С. В приведенной работе отмечается, что при 100 °С *m*-нитрозофенол не структурирует полиизопрен, и делается вывод о том, что структурирование идет за счет рекомбинации радикалов и образовании С-С связей:



В данном случае нитроксильные радикалы рассматриваются как окислители полиизопреновых макромолекул, т. е. рассматриваются как промежуточные участники структурирования.

В обзоре Когана по анализу литературных данных реакций С-нитрозосоединений с алкенами [69] указывается на необходимость серьезных уточнений механизма взаимодействия нитрозосоединений с низкомолекулярными олефинами с учетом «критически богатого накопленного экспериментального материала».

Обращает на себя внимание еще один интересный эффект медленного роста вязкости (крутящего момента) смеси на основе непределельных каучуков, вулканизуемой ПДНБ или ЭХ-1 после визуального выхода на плато кривой вулканизации, см. рис. 4.10, что стало основой для рассмотрения вторичных процессов сшивки,

Очевидно, что ранее опубликованные кинетические параметры вулканизации [6-9] отвечают только за начальные стадии образования трехмерной сетки. В литературе практически не описаны вторичные, медленно протекающие процессы в С-нитрозных вулканизатах, рассмотренных в разд. 4.10. Возможно, вторичные процессы со временем способны существенно менять физико-механические характеристики, например, при длительном хранении изделий.

Данные факты показывают о необходимости изучения и развития представлений о механизме вулканизации нитрозоаренами и хиноловыми эфирами, включая вторичные реакции, что позволяет добавить стадии 4 и 5 к классической схеме С-нитрозной вулканизации:

1. Образование шестичленного активированного комплекса нитрозоарена и каучука.

2. Распад активированного комплекса и образование производного арилгидроксилamina, или продукта присоединения, первичной сшивки.

3. Окисление производного арилгидроксилamina до соответствующего нитроксильного радикала.

4. Окисление ближнего к нитроксилу метиленового атома водорода с образованием производного арил-нитрона (см. разд. 4.10).

5. [2+3] циклоприсоединение производного арил-нитрона к двойной связи другой макромолекулы каучука, вторичная сшивка.

Таким образом, гипотетически, 1,3,5-тринитрозобензол способен связать в одном узле до шести макромолекул каучука, а ДНБ до четырех.

### 1.3. Реакционная способность нитрозоаренов в реакции вулканизации непредельных каучуков

Проведенные в работе Когана с сотр. [69] исследования реакционной способности ряда N-замещенных-*n*-нитрозоанилинов и *n*-нитрозофенолов при взаимодействии с 2-метил-2-бутеном позволили установить, что активность указанных соединений в основном зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей в бензольном кольце нитрозосоединений, электронодонорные заместители понижают, а электроноакцепторные повышают скорость реакции, для большинства изученных соединений принцип линейной зависимости  $\lg k - \sigma$  Гаммета выдерживается удовлетворительно. Опубликованные выводы в работе [71] о удовлетворительной корреляции (в оригинальной статье, значение корреляции, к сожалению, не указано)  $\lg k - \sigma$  Гаммета дали основание предположить наличие зависимости скорости реакции присоединения от расчетных параметров нитрозогруппы, таких как заряд на атомах кислорода или азота NO группы,  $qO$  и  $qN$  или длин связей фрагмента C–N=O,  $L$  C–N и  $L$  N=O.

В табл. 1.1 представлены экспериментальные значения  $\lg k$  при 80 °C полученные для восьми нитрозоаренов (№ 1–8) согласно работе [69], отмеченные знаком \*. Расчетные значения зарядов  $qO$  и  $qN$ , а также  $L$  C–N и  $L$  N=O нитрозогрупп, выполненные в диссертации [6] методом DFT B3LYP 6-31G(d), также представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

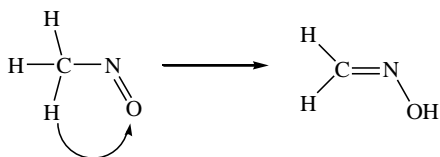
#### Экспериментальные и расчетные значения нитрозоаренов

№	Соединение	$\lg k$	$-qO$	$-qN$	$L$ N=O Å	$L$ C–N Å	CNO, град
1	5-Нитрозосалици-ловая к-та	-2,86*	0,289	0,064	1,226	1,430	114,9
2	Нитрозобензол	-3,06*	0,285	0,053	1,223	1,444	114,9
3	<i>n</i> -Нитрозофенол	-4,10*	0,304	0,067	1,227	1,429	115,1
4	<i>n</i> -Нитрозо- <i>m</i> -крезол	-4,23*	0,312	0,074	1,229	1,424	115,5
5	<i>n</i> -Нитрозо- <i>o</i> -крезол	-4,25*	0,307	0,071	1,228	1,428	115,2
6	N-этил-5-нитрозо-антраниловая к-та	-4,37*	0,320	0,080	1,231	1,420	115,1

7	<i>n</i> -Нитрозо- <i>N,N'</i> -диметиланилин	-4,87*	0,325	0,085	1,232	1,418	115,3
8	<i>n</i> -Нитрозо- <i>N,N'</i> -диэтиланилин	-5,10*	0,328	0,088	1,233	1,417	115,3
9	<i>n</i> -Динитрозобензол	-1,82	0,264	0,042	1,219	1,450	114,5
10	2-Ме-5- <i>i</i> Pr- <i>n</i> -динитрозобензол	-2,26 -2,36	0,273 0,275	0,049 0,050	1,221 1,221	1,447 1,447	115,0 115,0
11	1,3,5-Тринитрозобензол	-1,32	0,254	0,035	1,217	1,453	114,2
12	Нитрозометан	-1,32	0,254	0,059	1,211	1,488	113,2
13	Нитрозохлорметан	0,57	0,216	0,087	1,201	1,494	116,2

Сопоставление расчетных и экспериментальных параметров позволило найти зависимость констант скоростей взаимодействия нитрозоаренов № 1 – 8 с 2-метил-2-бутеном от расчетных величин нитрозогруппы. Так, ранее найденные экспериментальные [69] величины  $\lg k$  имеют тенденцию к корреляции с расчетными величинами  $qO$ ,  $qN$  и  $L N=O$ , [46] с коэффициентами корреляции соответственно 0,844, 0,839, 0,839. Корреляция  $\lg k$  с длиной связи  $L C-N$ ,  $r = 0,71$  меньше, а с величиной угла  $CNO$  практически отсутствует.

Полученные корреляции значений  $\lg k$  от  $qO$ ,  $qN$  и  $L N=O$  позволили сделать прогноз реакционной способности для нитрозоаренов. Используя найденную зависимость  $\lg k = 1,3 + 49,7 \cdot qO$ , были рассчитаны и представлены в табл. 1.3 величины  $\lg k$  для ряда нитрозоаренов № 9–13. Так, согласно прогнозу, высокой реакционной способностью в ряду исследованных соединений обладает нитрозохлорметан, нитрозометан и 1,3,5-тринитрозобензол. Очевидно, высокая реакционная способность первичной нитрозогруппы способствует ее внутримолекулярной реакции изомеризации в оксимную:



В связи с этим наибольшей реакционной способностью в реакции присоединения к олефинам и в реакции вулканизации непредельных каучуков в частности будет обладать 1,3,5-тринитрозобензол, синтез

которого и исследование вулканизирующей способности были осуществлены в работах [46–50].

#### **1.4. Вулканизация непредельных каучуков моно-нитрозоаренами**

Известные системы холодной вулканизации композитов на основе непредельных каучуков, такие как динитрозоарены, *n*-хинондиоксим + окислитель, хиноловые эфиры (ЭХ-1, ЭХ-10 и др.) бифункциональны, что позволяет проводить сшивку двух макромолекул и вулканизацию композиции в целом. Известно применение нитрозоанилинов в качестве модифицирующих добавок к неполярным непредельным каучукам [4, 5, 69], в этой связи неожиданным явился факт обнаружения высокой реакционной способности к «холодной» вулканизации составов на основе непредельных каучуков и моно-нитрозоаренов [6, 51–54], таких как: нитрозобензол; *o*-, *m*-, *p*-нитрозотолуолов; *o*-, *m*-, *p*-галоид-нитрозобензолов; 2,6-дихлор- и 1,3,5-трихлорнитрозобензола. Нитрозоарены с сильными электронодонорными заместителями, например, *n*-нитрозодифениламин, *n*-нитрозо-*N,N'*-диметиланилин и *n*-нитрозофенол аналогичную вулканизирующую активность не проявляют.

Для оценки аррениусовских параметров, в работе [53] проводилось исследование кинетики вулканизации дивинильного каучука СКД нитрозобензолом в интервале 100–130 °С на реометре «Monsanto-100S». Нитрозобензол вводился в ненаполненный и не пластифицированный СКД на холодных вальцах, перемешивание составляло 3–4 минуты. Кинетические кривые вулканизации описываются уравнением первого порядка, температурная зависимость эффективной константы скорости реакции вулканизации выражается уравнением:  $k = 10^{13,3 \pm 0,4} \exp(-119 \pm 15 \text{ кДж/RT})$ , с<sup>-1</sup>.

Исследование вулканизации нитрозоаренами толуольного раствора дивинильного каучука СКД методом ЭПР показало на начальных стадиях появление интенсивных сигналов арилнитроксидов с характерной сверхтонкой структурой (рис. 1.1), параметры которых представлены в табл. 1.2.

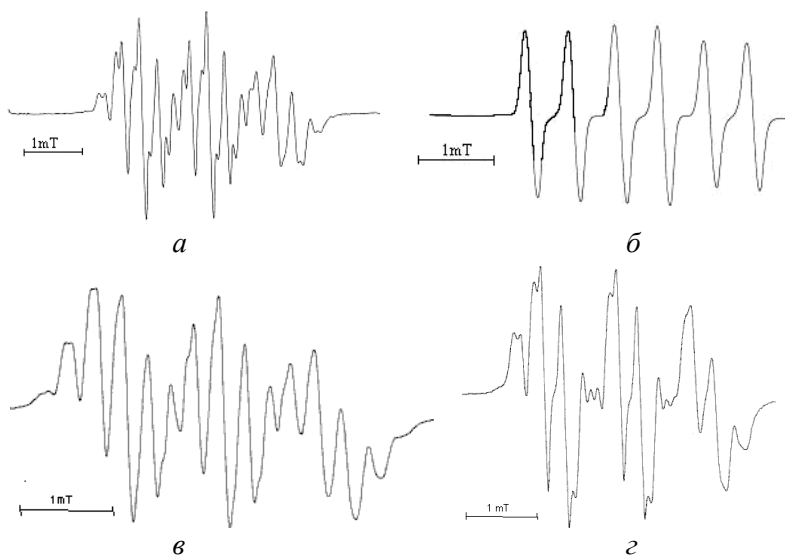


Рис. 1.1. Сверхтонкая структура спектра ЭПР при реакции р-ра СКД с нитрозобензолом (а), 2,6-дихлорнитрозобензолом (б), 4-нитрозотолуолом (в) и 4-бромнитрозобензолом (г)

Таблица 1.2

**Параметры нитроксильных радикалов при реакции толуольного раствора СКД с нитрозоареном**

Нитрозоарен	aN, мТл	aH, мТл	g фактор
Нитрозобензол	1,062	0,274 0,089	2,0061
4-Нитрозотолуол	1,090	0,280 0,070	2,0056
4-Бромнитрозобензол	1,040	0,272 0,098	2,0065
2,6-дихлорнитрозобензол	1,256	0,609	2,0064

Образование нитроксильных радикалов можно представить в рамках известного механизма взаимодействия С-нитрозосоединений с олефинами через псевдо-дильс-альдеровское присоединение,





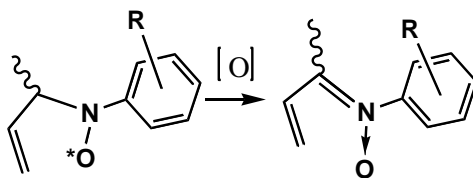
Расчетное значение единственной мнимой частоты найденного TS  $-\nu = 1260 \text{ см}^{-1}$ , соответствует сигматропному сдвигу протона от C<sub>4</sub> пентена-2 к кислороду нитрозогруппы.

Расчетные величины основных геометрических параметров переходного состояния и энергетических эффектов начальных стадий реакции ряда нитрозоаренов и пентена-2 представлены в табл. 2.2.

Как видно из табл. 1.2, электронодонорные заместители нитрозоарена повышают энергетический барьер и снижают тепловой эффект первой стадии реакции присоединения, а в случае использования нитрозоанилинов и нитрозофенола, в соответствии с экспериментом, становится термодинамически невыгодным самопроизвольное протекание реакции холодной вулканизации непредельного каучука.

Второй стадией реакции холодной вулканизации моно-нитрозоаренами является окисление вторичного гидроксиламинопроизводного до нитроксильного радикала, что подтверждается данными ЭПР спектроскопии.









Образование поперечной сшивки между двумя модифицированными макромолекулами рассматривается в работе [53] через последующие взаимодействия с участием нитроксильных или циклогексадиеноновых радикалов. Последующий анализ данной реакции указывает на более вероятный путь реакции вулканизации моно-нитрозоаренами через стадию образования ароматических нитронов в результате окисления арилнитроксильных радикалов, что в целом согласуется с литературными данными [1, 6, 58, 62–65]:



Далее, нитрон способен вступить в реакцию [3+2] циклоприсоединения с алкенами, давая изоксазолидины и вулканизационную сетку по новой схеме вторичных реакций C-нитрозной вулканизации, см. разд. 4.10.

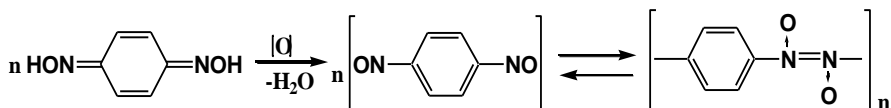
Таблица 1.3

Расчетные величины энергетических эффектов начальных стадий реакции ряда нитрозоаренов и пентена-2 при 298 К и основные геометрические параметры переходного состояния

Арил	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/ моль	$\Delta H_{\text{реакц.}}$ , кДж/ моль	$\Delta G_p$ , кДж/ моль	Длины связей, Å					
				C <sup>2</sup> –C <sup>3</sup>	C <sup>3</sup> –C <sup>4</sup>	C <sup>2</sup> –N	N–O	O–H	C <sup>4</sup> –H
	110,3	–28,3	–2,9	1,391	1,409	2,169	1,318	1,213	1,386
	113,6	–23,4	–0,9	1,391	1,409	2,173	1,320	1,207	1,393
	119,0	–12,4	11,2	1,390	1,408	2,190	1,322	1,193	1,410
	125,0	–3,8	20,3	1,390	1,408	2,202	1,325	1,182	1,425
	126,9	–0,6	22,5	1,389	1,408	2,209	1,327	1,176	1,432
	91,6	–47,3	–16,7	1,385	1,411	2,295	1,320	1,194	1,393
	100,7	–41,7	–18,7	1,391	1,412	2,177	1,316	1,222	1,376
	92,7	–51,5	–29,5	1,389	1,410	2,214	1,317	1,218	1,373

### 1.5. Вулканизация непредельных каучуков п-динитробензолом

*пара*-Динитробензол применяется как низкотемпературный вулканизующий агент каучуков и адгезивов резина-металл [6–9, 19–21, 58, 64, 65, 70, 77], в промышленности получается окислением ПХДО и представляет собой мелкодисперсное вещество соломенно-желтого цвета [32, 33, 38–41] с *поли*-транс-азо-N,N'-диокси-1,4-фениленовой структурой, впервые показанной в работах [41, 42].



ПДНБ практически не растворим в органических растворителях при обычных условиях [32, 33], что затрудняет исследование его структуры. В мономерном виде ДНБ получается быстрым нагреванием в кислоте [33] или сублимацией в вакууме на поверхность, охлаждаемую жидким азотом, далее темно-зеленый мономерный ДНБ при комнатной температуре быстро переходит в соломенно-желтый ПДНБ [72].

В связи с этим было сделано предположение о росте молекулярной массы и изменении вулканизирующей активности ПДНБ в процессе его хранения с момента синтеза. В подтверждение данной гипотезы было обнаружено, что в условиях холодной вулканизации (20–60 °С) существенное влияние на вулканизирующую активность оказывает время выдержки (хранения) ПДНБ.

Для сравнения вулканизирующей активности испытывался ПДНБ ШЗХР 1986 г. выпуска, хранившейся в темной стеклянной таре в условиях холодного склада (ПДНБшзхр) и свежеприготовленный образец (ПДНБсп), синтезированный по методике [42]. Время от синтеза ПДНБсп до его испытаний не превышало 5 ч. Данные элементного анализа образцов были идентичны и отвечали брутто формуле  $C_6H_4N_2O_2$ . Данные спектрального анализа образцов, записанных на ИК-Фурье спектрометре Bruker «Vector-22» в таблетках KBr, показали в целом идентичные полосы поглощения, в частности характерную широкую интенсивную полосу *транс*-азо- $N,N'$ -диоксидной группы в области  $1264\text{ см}^{-1}$ . Отличие наблюдалось в интенсивности поглощения в области  $1533\text{ см}^{-1}$ , близкой к области валентного колебания мономерной нитрозогруппы [28, с. 385]. В спектре ПДНБсп поглощение в данной области примерно в 2 раза интенсивнее, чем в спектре ПДНБшзхр, что позволяет предположить более высокую концентрацию мономерных нитрозогрупп, сравнительно меньшую степень полимеризации ПДНБсп и, соответственно, его более высокую вулканизирующую активность или константу скорости вулканизации.

Кинетические исследования реакции вулканизации проводились при использовании 10 % толуольного раствора натурального каучука, предварительно развальцованного в течение 3–4 мин. В раствор вводился 1 % ПДНБ в пересчете на массу каучука. Рост вязкости растворов во времени измерялся на ротационном вискозиметре Reothron Brabender, при вращении цилиндра 5 об/мин. Кинетические кривые удовлетворительно описывались уравнением первого порядка, полулогарифмические анаморфозы были линейны. Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывались по формуле

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\eta_{\max} - \eta_o}{\eta_{\max} - \eta_{\tau}}, \text{ с}^{-1}, \quad (1.1)$$

где  $\tau$  – время, с;  $\eta_{\max}$ ,  $\eta_o$ ,  $\eta_{\tau}$  – максимальное, начальное и текущее значение вязкости реакционной смеси, Па·с.

Начальные участки кинетических кривых и константы скоростей реакции вулканизации НК при использовании ПДНБсп и ПДНБ-ш представлены на рис. 1.3 и в табл. 1.4.

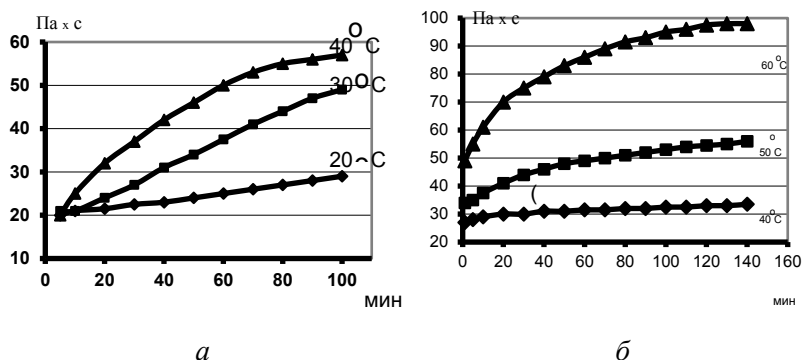


Рис. 1.3. Кинетика вулканизации раствора НК при помощи ПДНБсп (а) и ПДНБшзхр (б)

Таблица 1.4  
Константы скоростей вулканизации раствора НК, с<sup>-1</sup>

ПДНБ	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
ПДНБсп	5,7·10 <sup>-5</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>	3,9·10 <sup>-4</sup>	—	—
ПДНБшзхр	—	—	1,4·10 <sup>-5</sup>	5,4·10 <sup>-5</sup>	2,1·10 <sup>-4</sup>

Температурная зависимость эффективной константы скорости вулканизации имеет вид

$$k_{\text{ПДНБсп}} = 10^{8,7} \exp(-72,8 \text{ кДж/RT}) \text{ с}^{-1};$$

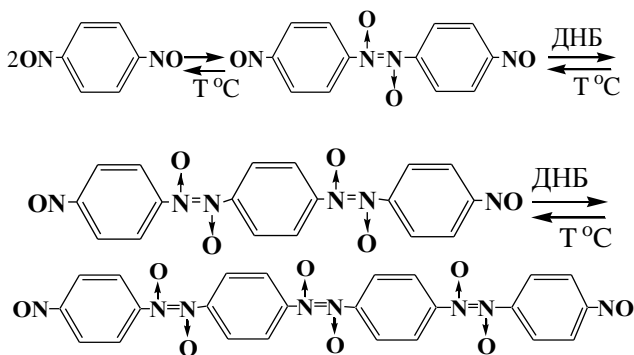
$$k_{\text{ПДНБшзхр}} = 10^{14,3} \exp(-114,6 \text{ кДж/RT}) \text{ с}^{-1}$$

В качестве величины характеризующей реакционную способность образцов ПДНБ выбрано значение критической температуры  $T_{кр}$ , определяемое по формуле (1.2) из аррениусовских параметров, при которой эффективная константа скорости реакции  $k=1 \cdot 10^{-6}$ ,  $c^{-1}$ . Величиной  $T_{кр}$  можно характеризовать уровень термостабильности систем [42, 74], в данном случае пороговое значение температуры хранения композиции, при которой происходит заметная подвулканизация или прирост вязкости около 2 % за 6 ч.

$$T_{кр} = \frac{E^{\#}}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15, \text{ }^{\circ}\text{C}. \quad (1.2)$$

Так,  $T_{кр \text{ ПДНБсп}} = -15,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{кр \text{ ПДНБшзхр}} = 22,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Аналогичный эффект повышенной реакционной способности ПДНБ-сп в сравнении с ПДНБшзхр наблюдался при использовании толуольных растворов других непредельных каучуков – СКДК, СКИ-3 и СКЭПТ-ЭНБ.

Отличия величин  $T_{кр}$  объяснялись в работах [75-80] степенью полимеризации образцов ПДНБ, которая в процессе хранения возрастает, при этом симбатно падает относительная концентрация мономерных концевых нитрогрупп в ПДНБ и, соответственно, эффективная константа скорости реакции вулканизации:



Исследование ПДНБсп и ПДНБшзхр на вулканизирующую активность в интервале  $100\text{--}130 \text{ }^{\circ}\text{C}$  проводилось на реометре «Monsanto-100S». Образцы вводились в полиизопреновый каучук СКИ-3 на холодных вальцах. Время смешения на вальцах составляло 3–4 мин.

Сложность данного эксперимента заключалась в выборе оптимального времени вальцевания для качественного перемешивания вулканизирующего агента в каучуке без достижения заметной подвулканизации реакционной смеси.

Кинетические кривые удовлетворительно описывались уравнением первого порядка, полулогарифмические анаморфозы были линейны.

Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывались по формуле

$$k = \frac{1}{\tau_{M90\%}} \cdot \ln \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M_{90\%}}, \text{ с}^{-1}, \quad (1.3)$$

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.

Проведенное исследование показало, что в области сравнительно высоких температур (100–130 °С) эффективные константы скорости вулканизации СКИ-3, при использовании ПДНБсп и ПДНБшзхр, практически не отличаются, так в обоих случаях  $k_{130\text{ °С}} = 6,4 \cdot 10^{-3}, \text{ с}^{-1}$ .

Зависимость от температуры константы скорости вулканизации и величина  $T_{\text{кр}}$  при использовании ПДНБсп и ПДНБшзхр характеризуются следующими значениями:

$$k = 10^{5,8 \pm 1} \exp(-62 \pm 8 \text{ кДж/RT}) \text{ с}^{-1}, T_{\text{кр}} = 0 \pm 10 \text{ °С}.$$

Схожесть реакционной способности ПДНБсп, а также образца ПДНБшзхр выдержанного в течение 30 лет, ранее также была показана на примере вулканизации бутил-каучуковых резиновых смесей в прессе при 100 °С. Получаемые вулканизаты имели сравнительно близкие значения условной прочности в момент разрыва,  $\sigma = 14 \pm 0,8 \text{ МПа}$  [80].

Очевидно, в условиях «горячей» вулканизации происходит быстрая деполимеризация ПДНБ и в качестве лимитирующей стадии выступает процесс взаимодействия мономерного ДНБ с макромолекулами непердеального каучука.

## 1.6. Механизм деполимеризации полимерного *p*-динитрозобензола в реакции вулканизации непредельных каучуков

Факт изменения вулканизирующей активности ДНБ в процессе его хранения, требует своего теоретического обоснования, кроме того, существующая информация о структуре ПДНБ противоречива, отсутствует представление о механизме его деполимеризации в реакции присоединения к непредельным соединениям, в частности при вулканизации непредельных каучуков.

В публикациях о кинетике и механизме присоединения ДНБ к непредельным соединениям как правило, рисовали мономерный ДНБ, также выдвигали предположения о структуре ДНБ в виде димера-сэндвича [1], рис. 1.4, однако данная структура не выдерживает критики, так как известно, что ИК спектр ПДНБ содержит интенсивную полосу в области  $1260\text{--}1264\text{ см}^{-1}$  характерную для *транс*-димеров нитрозоаренов [28, с. 385] имеющих угол  $\text{C--N--N}$ , близкий к  $120^\circ$ , а в структуре ДНБ-сэндвиче угол  $\text{C--N--N}$  близок к  $90^\circ$ , что делает ее напряженной и термодинамически неустойчивой. Попытки расчетной оптимизации строения димера ДНБ в виде сэндвича не удавались, очевидно, вследствие напряженности связей  $\text{C--N--N--C}$ .

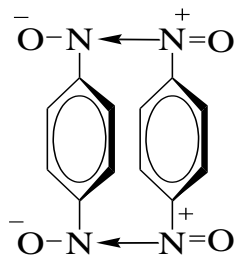


Рис. 1.4. Структура ДНБ в виде димера-сэндвича

Сложность экспериментального установления структуры ПДНБ обусловлена его высокой дисперсностью и нерастворимостью при обычных условиях во всех растворителях. В связи с этим для изучения строения и энергетических эффектов реакций ПДНБ использовались квантово-химические исследования с применением сравнительно надежного расчетного метода теории функционала плотности (DFT) B3LYP, при использовании базиса 6-31G(d), пакета Gaussian-98 [81]. Выполнялись 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, использовались бутен-2 и пентен-2.



На рис. 1.5 показано оптимизированное геометрическое строение тетрамера ДНБ, впервые опубликованное в статьях [35, 36] и книге [82], которое отчасти моделирует ПДНБ и представляет собой линейную, закрученную в спираль (S) *транс*-азо-*N,N'*-диокси-1,4-фениленовую структуру с углом поворота фениленовых фрагментов относительно друг друга на 45° или линейный *S*-ПДНБ.

Интересно отметить, что позже появились публикации исследователей [14, 37], где указывается аналогичный закрученный в спираль олигомер ДНБ без ссылки на первоисточник [6, 35, 36, 82].

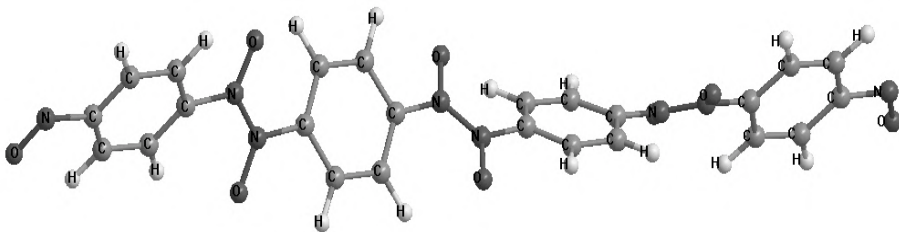


Рис. 1.5. Строение тетрамера *S*-ДНБ [6, 35, 36, 82]

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  $\Delta H^\ddagger = 66,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (рис. 1.6).

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

Следует отметить проблему DFT B3LYP расчета теплового эффекта от реакции димеризации нитрозоаренов по формуле  $\Delta G_{\text{р-ии}} = G_{2\text{ДНБ}} - G_{\text{димерДНБ}}$ , который показывает термодинамическую невыгодность их образования, очевидно, из-за энтропийного фактора.

Найденное значение энтальпии активации диссоциации димера нитрозобензола удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными энергии активации для данного процесса, полученными в растворе дихлорметана,  $E^\ddagger = 86 \text{ кДж/моль}$  [83].

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. 1.5). Данные реакции диссоциации также являются эндотермическими.

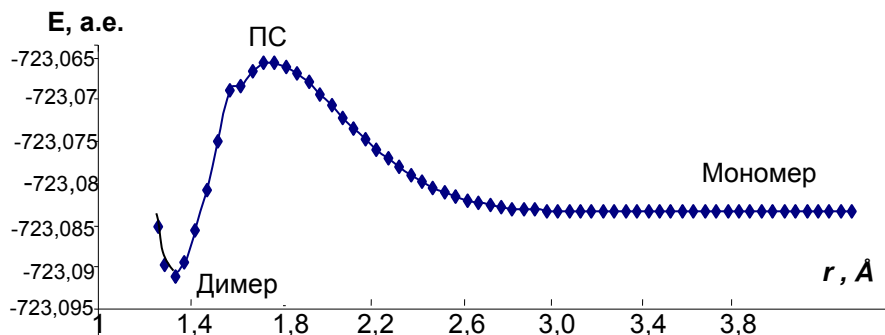


Рис. 1.6. Потенциальная поверхность энергии  $E$  (1 а.е. = 2625.5 кДж) при растяжении связи  $N=N$  димера нитрозобензола,  $r$  (Å)

Таблица 1.5

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

Модельные реакции	$\Delta H^\#$ кДж/моль
	66,1
	67,4
	66,9
	64,3

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 кДж · моль<sup>-1</sup>.

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 гидросиламина 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 [28].

Исследование реакции присоединения димера ДНБ к пентену-2, опубликованное в работе [84], показало образование в качестве продукта реакции вторичного гидросиламина. В данном случае, как и в модельной реакции присоединения мономера ДНБ к пентену-2, также образуется шестичленное переходное состояние [85, 86], 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; энтальпия реакции  $\Delta H = -48$  кДж/моль; энергия Гиббса  $\Delta G = -24,7$  кДж/моль. Таким образом, данная реакция является экзотермичной, способной к самопроизвольному протеканию, что подтверждается фактом холодной вулканизации непредельных каучуков при использовании ПДНБ.

Расчетное значение колебания мнимой частоты найденного переходного состояния  $-\nu = 1201$  см<sup>-1</sup>, соответствует сдвигу метиленового протона пентена-2 к кислороду нитрозогруппы.

На рис. 1.7 показана структура переходного состояния и его основные геометрические характеристики.

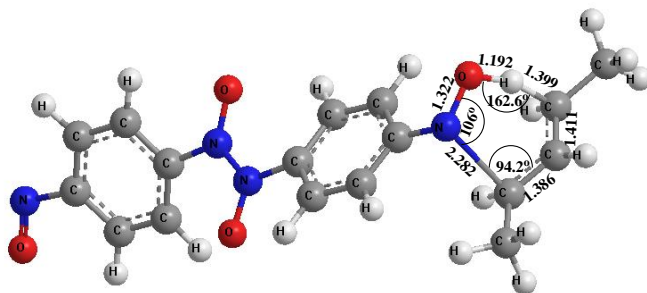
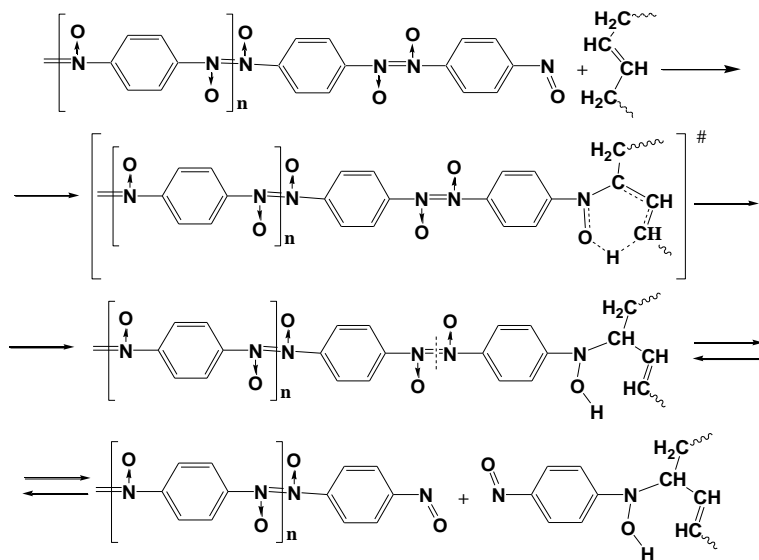


Рис. 1.7. Структура переходного состояния реакции присоединения димера ДНБ к пентену-2

Проведенные исследования позволяют представить следующий механизм деполимеризации ПДНБ в процессе реакции вулканизации композиций на основе неперелых каучуков. На первой стадии происходит взаимодействие линейной спиралевидной молекулы *поли*-ДНБ с алкеновым фрагментом неперелого каучука с образованием вторичного гидроксидина, далее энергетически выгоднее является обратимая диссоциация наиболее слабой первой азо-*N,N'*-диоксидной связи находящейся в *пара*-положении от гидроксидинового фрагмента присоединения макромолекулы ПДНБ и неперелого каучука:



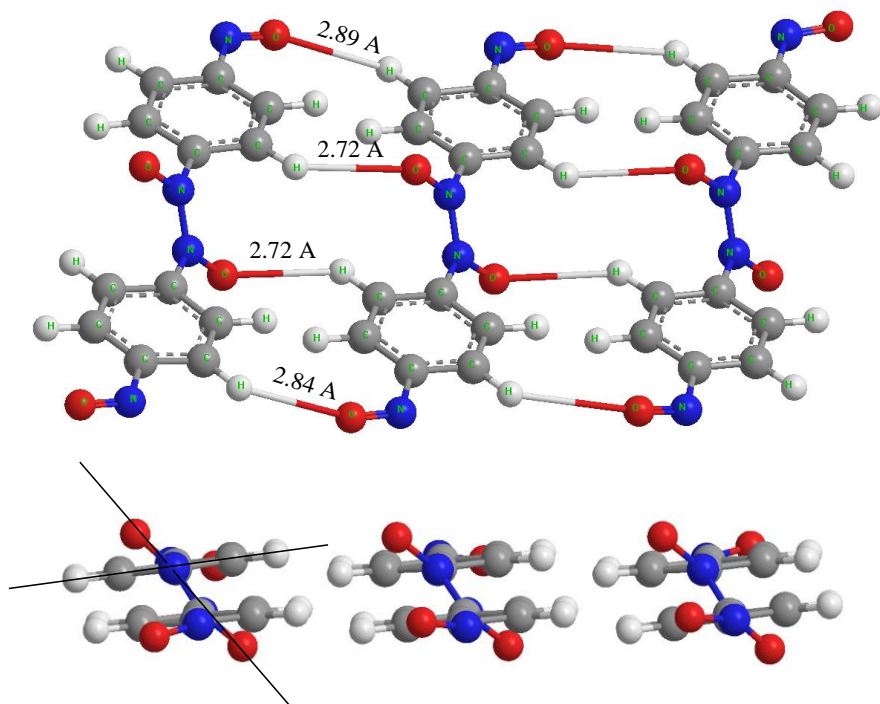
Свободные нитрозогруппы далее вступают в реакцию присоединения с другими макромолекулами каучука, давая поперечную сшивку и дальнейшую фрагментарную деполимеризацию ПДНБ. Таким образом, чем выше степень полимеризации ПДНБ, тем больше элементарных актов диссоциации азо- $N,N'$ -диоксидных связей и многостадийность реакции вулканизации в целом.

Полученные данные согласуются с выводами экспериментальных исследований о снижении вулканизирующей активности ПДНБ связанной с увеличением его степени полимеризации и снижением концентрации концевых нитрозогрупп при длительном хранении.

Последние авторские теоретические исследования строения ПДНБ показали, что для *транс*-димеров ДНБ возможно два лабильных состояния, первый- с поворотом фениленовых звеньев в каждом последующем звене на  $45^\circ$ , с закручиванием полимерной цепи в спираль- S-ПДНБ структура (см. рис. 1.5), второй – тоже *транс*-димер, но с параллельными фениленовыми звеньями и расположением азодиоксидной группы к фениленам под углом  $\approx 45^\circ$ , что в проекции образует X-образную структуру, или **X-ПДНБ**.

Расчеты данных димеров показали, что по значениям  $\Delta G$  термодинамически более выгодна структура S-ПДНБ, однако, с учетом планарности, при росте макромолекулы в виде X-структуры возможно дополнительное образование двух термодинамически выгодных межмолекулярных водородных связей  $N-O \dots H-Ar$  в одной плоскости X-ПДНБ, с тепловым эффектом  $\sim 1$  ккал/моль. На рис. 1.8 показано оптимизированное строение молекулярного ансамбля трех *транс*-X-димеров ДНБ в виде одного слоя.

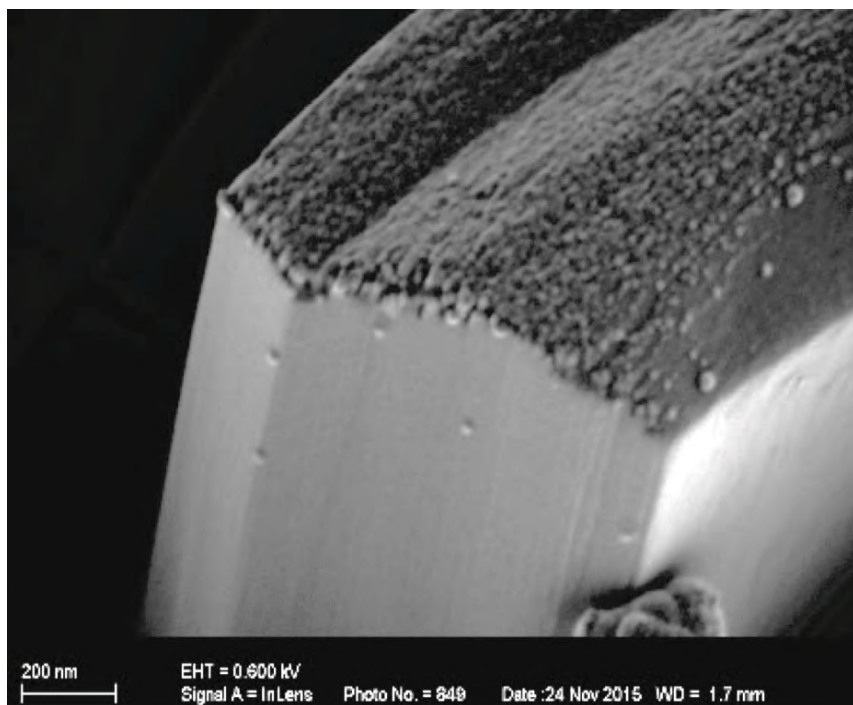
Таким образом, расчеты показали, что в конденсированной фазе по значениям энергии Гиббса, термодинамически более выгодно образование не спиралевидной, а плоской *транс*-азодиоксидной компоновки, или X-ПДНБ. Стабильность такого «нано» слоя ПДНБ обеспечивается за счет дополнительных межмолекулярных водородных связей концевой нитрозогруппы ( $\sim 2,8$  Å) и семиполярной  $N \rightarrow O$  ( $\sim 2,7$  Å) с *орто*-H-Ar (рис. 1.8) как в плоскости, так и, очевидно, между плоскостями X-ПДНБ. Подобная компоновка с межмолекулярными водородными связями обеспечивает рост кристаллов X-ПДНБ в пределах плоскости, что объясняет возможность образования кристаллов со слоистой структурой, и объясняет, на мой взгляд, фото слоистого кристалла ПДНБ из работы [37].



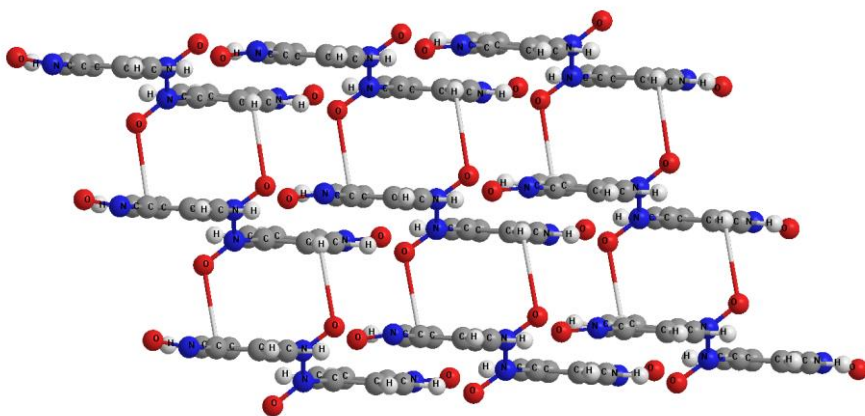
*Рис. 1.8. Оптимизированное строение молекулярного ансамбля трех транс-Х-димеров ДНБ в виде одного слоя, рассчитанного методом B3LYP 6-31G(d), вид с разных проекций*

Образование данной слоистой структуры кристалла ПДНБ можно объяснить ростом слоев Х-ПДНБ. На рис. 1.10 показана модель девяти Х-транс-димеров ДНБ в три слоя с межслоевыми водородными связями  $\text{Ar-N}\cdots\text{O}\cdots\text{H-Ar}$ .

Очевидно, верхний слой кристалла Х-ПДНБ может сорбировать и мономерный ДНБ, стабилизировать его на поверхности кристалла двумя водородными связями с вероятной последующей димеризацией, полимеризацией и ростом нового слоя Х-ПДНБ. Возможен и обратный процесс- возгонки, испарения Х-ПДНБ до мономерного ДНБ или деполимеризация в процессе вулканизации по рассмотренной выше схеме.



*Рис. 1.9. Фото кристалла ПДНБ [37]*



*Рис. 1.10 Модель девяти транс-димеров X-ПДНБ в три слоя с межслоевыми водородными связями*

ИК-спектр ПДНБ в таблетке с КВг показывает характерную, для *транс*-димеров [28] широкую полосу в области  $1260\text{ см}^{-1}$ , которая может быть образована колебаниями азодиоксидных  $(\text{O})\text{N}=\text{N}-\text{O}$  групп с разной степенью межмолекулярных ассоциаций в кристалле ПДНБ. Для проверки данной гипотезы были проведены квантовохимические расчеты частот колебаний азо- $\text{N},\text{N}'$ -диоксидных *S*- и *X-транс*-димеров, которые подтвердили наличие ряда колебаний (поглощений) *транс*-азо- $\text{N},\text{N}'$ -диоксидных групп в близкой области, например: 1298; 1300;  $1314\text{ см}^{-1}$ . Данные смещения связаны с влиянием межмолекулярных водородных связей в молекулярных ансамблях (рис. 1.8 и 1.10), что объясняет природу сравнительно широкой полосы поглощения ПДНБ в твердой фазе в области  $1260\text{ см}^{-1}$  (рис. 4.2 и 4.3).

В ИК-спектре свежеприготовленного ПДНБ (ПДНБсп), рис. 4.2, полосу поглощения  $1533\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям мономерной нитрозо группы [28] и в спектре она в два раза более интенсивная в сравнении с поглощением у выдержанного ПДНБ (ПДНБш), рис. 4.3, что указывает на процессы димеризации и полимеризации в процессе его хранения.

ПДНБ достаточно летучий продукт, с резким, характерным горькоминдальным запахом, свойственным для нитрозоаренов. Масс-спектральное исследование ПДНБ показало отсутствие молекулярных ионов димеров, очевидно, в газовой фазе или в парах ДНБ существует в мономерном виде (см. разд. 3.8, табл. 3.9). Таким образом, можно представить кристалл *X*-ПДНБ, на поверхности которой сорбирована фракция *моно*-ДНБ за счет водородных связей *орто*- $\text{Ar}-\text{H}\dots\text{O}=\text{N}-\text{Ar}$ .

## **1.7. Вулканизация непредельных каучуков хиноловыми эфирами**

Важной вехой в разработке отечественных систем холодной, или низкотемпературной вулканизации явилось открытие нового класса – хиноловых эфиров *n*-бензохинондиоксима – «ЭХов». Примечательно, что до настоящего времени нет ни одного иностранного патента на клеи, герметики, РТИ или ЭКС с хиноловыми эфирами.

Как отмечено в работах [15-18], гетерогенную окислительно-восстановительную систему  $\text{ПХДО}+\text{MnO}_2$  заменили на хиноловый эфир.



Идея использования хиноловых эфиров была признана в отрасли и далее с успехом применялась [15–18, 94–99].

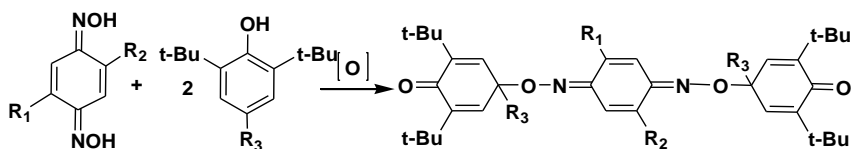
На рис. 1.11 представлен макет ракеты РСМ-52, установленных в СССР на борту атомных подводных ракетоносцев на Северном флоте [15,18].



*Рис. 1.11. Макет межконтинентальной твердотопливной ракеты РСМ-52 у входа в ФНПЦ «Алтай»*

Следует отметить интересную историю открытия хиноловых эфиров. Вулканизирующая способность хинолового эфира впервые была обнаружена в начале 1970-х гг. Валентиной Васильевной Зорик в НПО «Алтай» г. Бийск [3]. В. В. Зорик добавляла многократный избыток гетерогенной вулканизирующей системы 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (П-23) и ПХДО с окислителем в исследуемый состав, после термирования смеси обнаружила на поверхности вулканизата желтые кристаллы (ЭХ-1), которые далее показали прекрасную вулканизирующую способность, растворимость в пластификаторе и каучуке, уникальные ФМХ. Подобную реакцию первым осуществил еще Мюллер [87, 88] взаимодействием фенок-сильного радикала П-23\* с ПХДО в растворителе, правда, его исследования реакции дегидрирования ПХДО на этом и закончились. Позже, Кашельская с сотр. опубликовала [89] подобное исследование.

Синтез хиноловых эфиров осуществляется конденсацией производных *п*-бензохинондиоксима с пространственно затрудненными фенолами в присутствии окислителей  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl}$ , хлорной извести [90–93] по схеме



Растворимость хиноловых эфиров в каучуках и пластификаторах позволяет и в настоящее время разрабатывать новые композиционные материалы, ЭКС [94–99], клеевые составы [22] с уникальными физико-механическими характеристиками.

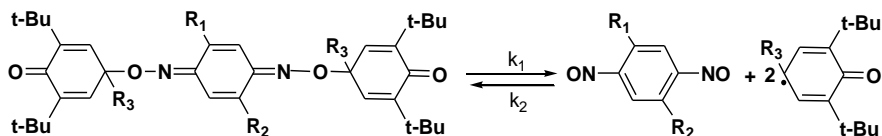
Промышленный способ получения хинолового эфира ЭХ-1 был далее отработан в научной группе Зинаиды Анатольевны Добронравовой в НПО «Алтай» [95, 96] и внедрен в ШЗХР. Позже синтезирована целая гамма хиноловых эфиров [100], разработан способ получения хинолового эфира при использовании в качестве окислителя хлорной извести, см. п. 4.3.1 [92, 93].

Использование хиноловых эфиров *n*-бензохинондиоксида в качестве низкотемпературных вулканизующих агентов литьевых составов, герметиков и клеев на основе непредельных каучуков, обусловлено способностью генерировать мономерные динитрозоарены, последующие реакции образующихся *n*-динитрозоаренов с композиционными системами на основе непредельных каучуков приводят к образованию равномерных сетчатых структур [3, 6–8].

Ранее выполненные работы были посвящены исследованию кинетики вулканизации хиноловыми эфирами растворов непредельных каучуков (БК, СКИ) в пластификаторах [3], например, в трансформаторном масле. Представлялось интересным изучение кинетики вулканизации не пластифицированных и ненаполненных непредельных каучуков.

Исследования кинетики вулканизации каучуков СКИ-3 и СКЭПТ-40 (ЭНБ) проводились в работах [6, 75, 101, 102] на реометре «Monsanto-100S» при использовании в качестве вулканизующих агентов ряда хиноловых эфиров (см. табл. 1.6) при концентрации 2,5 %.

Данный факт связывался с отсутствием влияния растворителя на кинетику процесса и смещением равновесия при диссоциации эфира в сторону образования и расщепления *n*-динитрозоаренов,  $k_1 \gg k_2$ .



Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывали по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau_{M90\%}} \cdot \ln \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M_{90\%}}, \text{ c}^{-1}, \quad (1.4)$$

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.

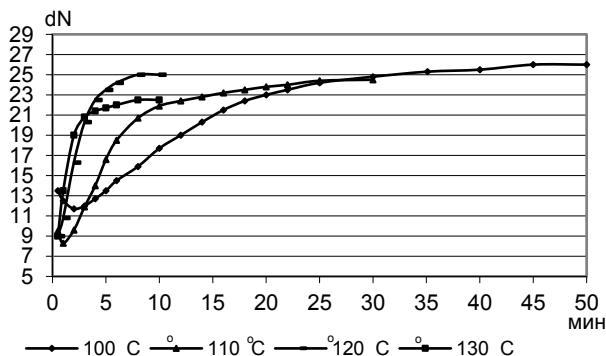


Рис. 1.12. Кинетические кривые вулканизации каучука СКЭПТ-40 (ЭНБ) эфиром ЭХ-1

В качестве величины, характеризующей реакционную способность хиноловых эфиров, выбрана критическая температура  $T_{\text{кр}}$ , определяемая по формуле (1.5) из найденных аррениусовских параметров ( $E$ ,  $Dж$  и  $\lg A$ ) при которой константа скорости вулканизации  $k=1 \cdot 10^{-6}, \text{ c}^{-1}$ .

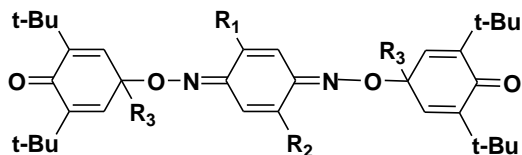
$$T_{\text{кр}} = \frac{E}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (1.5)$$

Найденные активационные характеристики и величины  $T_{кр}$  представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

**Активационные характеристики реакции вулканизации  
хиноловыми эфирами**

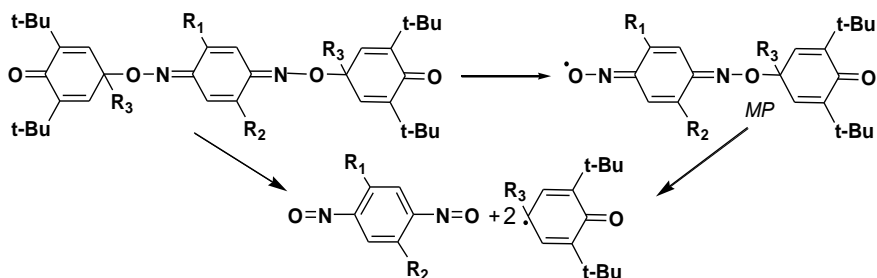
№, шифр	ЭХ, $R_1, R_2, R_3$	$T_{пл.},$ °C	Каучук	$\Delta T, ^\circ C$	$E^{\# \pm 2},$ кДж/ моль	$lgA$ $\pm 0,2$	$T_{кр}$ $\pm 4, ^\circ C$
ЭХ-1	H, H, t-Bu	168	СКИ-3	100–130	90,0	10,1	18,4
			СКЭПТ-40 ЭНБ	100–130	89,7	9,7	25,4
ЭХ-2	H, H, O-Me	165	СКИ-3	100–130	83,7	9,4	11,8
ЭХ-10	Me, i-Pr, t-Bu	199	СКИ-3	110–140	135,6	15,7	53,3
4	Me, i-Pr, Me	137	СКИ-3	100–130	119,6	13,9	40,1
5	O-Et, H, t-Bu	168	СКИ-3	100–120	114,6	13,5	34,3
6	O-Oct, H, tBu	130	СКИ-3	100–130	109,6	12,6	34,3
7	Me, H, t-Bu	170	СКИ-3	100–120	116,7	13,3	42,5



Как видно из табл. 1.6, введение алкильных и алкоксильных заместителей в хинондиоксимное кольцо приводит к снижению реакционной способности ( $T_{кр}$ ) хиноловых эфиров, и наименьшей величиной  $T_{кр}$  в ряду исследованных соединений обладает ЭХ-10.

Полученные активационные параметры реакции вулканизации с использованием эфиров ЭХ-1 и ЭХ-2 сходны с ранее найденными параметрами термораспада данных соединений в диоксане и толуоле [103, 104], что указывает на тождественность лимитирующих стадий процесса.

В литературе известны две схемы первичных актов термораспада хиноловых эфиров при вулканизации, непосредственно до динитрозоарена в одну стадию [3, 71, 102, 103, 105], и в две стадии, через промежуточное образование моноэфир-хинониминоксильного радикала (MP) [70]:



По мнению авторов [70], образовавшийся радикал *MP* присоединяется к макромолекуле каучука, модифицируя ее. Следует отметить, что в литературе отсутствует теоретическое обоснование данной реакции и предпочтительней выглядит схема диссоциации эфира до динитрозоарена в одну стадию [6, 71, 102] с последующими реакциями присоединения (вулканизации). В подтверждение данного пути реакции в работе [103] указывается на отсутствие сигналов радикала *MP* в спектре ЭПР термируемого образца ЭХ-1.

Для исследования механизма реакции термораспада ЭХ-1 в работе [6, 71, 102] были проведены квантово-химические расчеты процесса, при использовании метода B3LYP 6-31 G(d).

Полученные расчетные значения энергии активации термораспада ЭХ-1 было интересно сопоставить с величинами энергии диссоциации первой и второй эфирных связей  $D_1(\text{C-O})$  и  $D_2(\text{C-O})$  рассчитанными на основе разницы полных энергий ЭХ-1 и его радикалов с использованием уравнений (1.6) и (1.7).

$$D_{1(\text{C-O})} = E \left( \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{O}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{N}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{C}(=\text{O})\text{t-Bu} \\ \text{R}_2 \end{array} \right) + E \left( \begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{C}(=\text{O})\text{t-Bu} \end{array} \right) - E \left( \begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \text{O}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{N}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{C}(=\text{O})\text{t-Bu} \\ \text{t-Bu} \end{array} \right) \quad (1.6)$$

$$D_{2(\text{C-O})} = E \left( \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{O}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{N}=\text{O} \\ \text{R}_2 \end{array} \right) + E \left( \begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{C}(=\text{O})\text{t-Bu} \end{array} \right) - E \left( \begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \text{O}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{N}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3-\text{C}(=\text{O})\text{t-Bu} \\ \text{R}_2 \end{array} \right) \quad (1.7)$$

Так, для эфира ЭХ-1

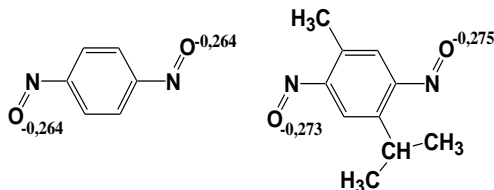
$$D_{1(\text{C-O})} = 97,8 \text{ кДж}, D_{2(\text{C-O})} = 32,3 \text{ кДж}.$$

Для эфира ЭХ-10

$$D_{1(\text{C-O})} = 92,2 \text{ кДж}, D_{2(\text{C-O})} = 41,2 \text{ кДж}.$$

По результатам расчетов можно сделать вывод, что энергия разрыва первой эфирной связи С-О в хиноловом эфире в 2–3 раза больше энергии последующего разрыва второй связи С-О, и является лимитирующей стадией. В данном случае более вероятен процесс согласованного распада хинолового эфира на динитрозоарен и два феноксильных радикала.

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. Ранее, в работе [46] было высказано предположение о снижении реакционной способности нитрозоаренов в реакциях присоединения к алкенам в зависимости от увеличения расчетных значений заряда на кислороде нитрозогруппы ( $qO$ ).



Проведенные расчеты зарядов на кислороде нитрозогруппы при полной оптимизации геометрических параметров, показывают более низкие величины зарядов на кислороде нитрозогрупп 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 нитрозогруппы ТДНБ.

Разность величин зарядов на кислородах ТДНБ позволяет прогнозировать первый акт его присоединения к олефину нитрозогруппой расположенной у метильного заместителя с зарядом  $qO = -0,273$ . 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.

Представленный на рис. 1.13 квантово-химический расчет методом b3lyp 6-31G(d) (opt, freq) радикала МР моноэфира ЭХ-1 показал делокализацию неспаренного электрона по хиноидному кольцу и нитрозогруппе и сравнительно высокое расчетное значение заряда на кислороде нитрозогруппы  $qO = -0,4970$ , что в соответствии с найденной линейной зависимостью  $\lg k = 11,3 + 49,7 \cdot qO$ , см. п. 1.3, [6, 72], определяет константу скорости реакции присоединения ( $k$ ) радикала моноэфира

к каучуку как крайне низкую,  $k=1,76 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{с}^{-1}$ , в то время у мономерного ДНБ заряд на кислороде нитрозогруппы  $qO = -0,264$  и  $k = 1,62 \cdot 10^{-1}$ ,  $\text{с}^{-1}$ , что на пять порядков выше. Таким образом, гипотеза [70] о присоединении радикала моноэфира ЭХ-1 к каучуку также не подтверждается.

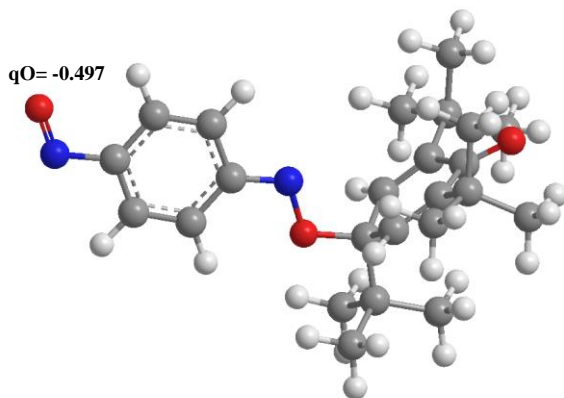


Рис. 1.13. Оптимизированное методом DFT *b3lyp* 6-31G(d) строение радикала моноэфира ЭХ-1

Следует отметить, что одним из факторов усложняющим процесс изучения механизма термораспада хиноловых эфиров и последующих стадий вулканизации является сложный состав данных веществ.

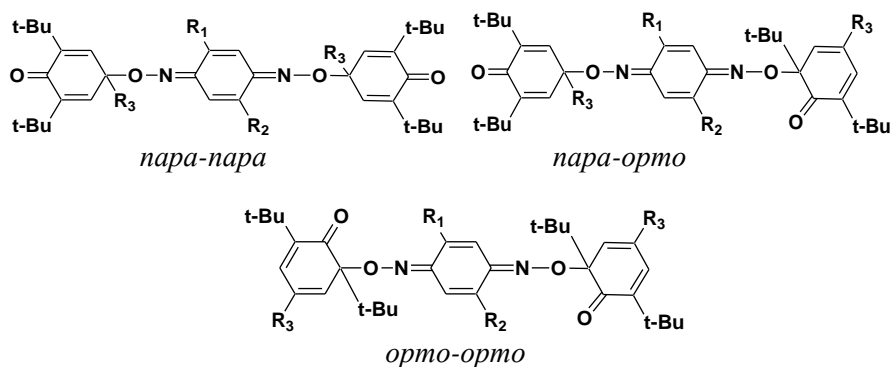
Традиционно в литературе [3, 70, 90–92, 103–107] всем хиноловым эфирам приписывается каноническая формула с *n,n*-расположением циклогексadiensеновых кето-групп (*Z*-изомер). Проведенный анализ методом ТСХ показал, что образцы промышленных партий эфиров ЭХ-1 и ЭХ-10 ШЗХР, а также образцы, полученные лабораторными методами [90, 92, 93], содержат 2–4 соединения, предположительно геометрических изомера.

Хроматографирование реактивного и синтезированного по методике [90] эфира ЭХ-1, при использовании элюэнта гексан : ацетон = 30 : 1, на пластинках Silufol UV-254, выявило 4 вещества с  $R_f = 0,53$ ; 0,38; 0,27 и 0,19, не принадлежащих к его исходным реагентам синтеза – 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолу и *n*-бензохинондиоксиму, а также перекиси П-23. Детальное исследование структур не проводилось, однако, в работе удалось выделить методом колоночной хроматографии в микроколичествах первые два компонента. Первое вещество

бесцветное, второе – желтое. ИК спектры, записанные в таблетках КВг на спектрометре «Perkin Elmer-599», были практически идентичны, но с разной интенсивностью и содержали характерные для хиноловых эфиров полосы поглощения C=O в области 1650–1680 см<sup>-1</sup> и N-O в области 960–980 см<sup>-1</sup>.

Аналогично у эфира ЭХ-10, обычно светло-желтого цвета, наблюдается 2 явных пятна на пластине ТСХ. Методом колоночной хроматографии был выделен первый, бесцветный изомер и оставлен в бюксе, в темном месте на длительное хранение (5 лет), после чего продукт приобрел характерный желтый цвет. ТСХ исследование показало наличие 3 пятен с известными значениями R<sub>f</sub>, что косвенно свидетельствует о реакции изомеризации.

Теоретически можно предположить в образцах хиноловых эфиров наличие следующих геометрических изомеров:



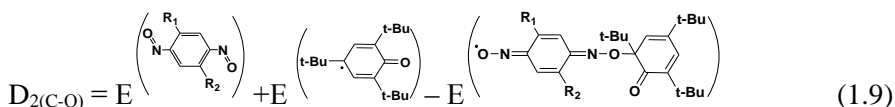
Возможно, существование для каждой структуры *цис* и *транс* стереоизомеров.

Очевидно, предполагаемые структуры могут обладать различными параметрами диссоциации по C–O эфирной связи и, как следствие, различными значениями T<sub>кр</sub>.

Для подтверждения данного предположения были проведены квантовохимические расчеты энергии диссоциации D<sub>1</sub>(C–O) и D<sub>2</sub>(C–O) в *орто–орто* изомере ЭХ-1 по формулам (1.8) и (1.9).

$$D_{1(C-O)} = E \left( \begin{array}{c} R_1 \\ \text{O}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2=\text{N}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2=\text{O} \\ R_2 \end{array} \right) + E \left( \begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2=\text{O} \\ \text{t-Bu} \end{array} \right) - E \left( \begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \text{O}=\text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2=\text{O}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2=\text{N}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2=\text{O} \\ \text{t-Bu} \end{array} \right) \quad (1.8)$$





Так, для эфира *орто-орто* изомера ЭХ-1  $D_{1(C-O)} = 86,6$  кДж,  $D_{2(C-O)} = 3,1$  кДж. Таким образом *орто-орто* изомер ЭХ-1 прогнозируется как более реакционноспособный вулканизующий агент чем *пара-пара*, *Z*-изомер.

Представляется интересным проведение исследований по подбору условий синтеза хинолового эфира с преимущественным образованием, например, *орто-орто* изомера ЭХ-1, что позволит снизить температуру вулканизации композиций.

При вулканизации композиций долгое время актуальным был поиск эффективных хиноловых эфиров варьированием заместителей в пространственно-затрудненном феноле или в ПХДО [3, 91, 100].

Обычно принято сравнивать реакционную способность вулканизующих агентов по величинам констант скоростей при определенной температуре, информативным выглядит также сравнение условных, критических температур  $T_{кр}$  определяемых из найденных аррениусовских параметров вулканизации ( $E^\ddagger$ ,  $Dж$  и  $\lg A$ ), при которых  $k = 1 \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$ .

Значения  $T_{кр}$  имеет и технологический смысл- предельную, критическую температуру хранения сырых резин, клеев, не вулканизованных изделий.

В работах [75, 101, 102] было проведено сравнение реакционной способности хиноловых эфиров в процессе вулканизации непредельных каучуков по значениям условной температуры  $T_{кр}$  и, согласно данным этих публикаций, при вулканизации каучука СКИ-3:  $T_{кр}^{\text{ЭХ-1}} = 18,4$  °С;  $T_{кр}^{\text{ЭХ-2}} = 11,8$  °С;  $T_{кр}^{\text{ЭХ-10}} = 53,3$  °С, у ряда других эфиров  $T_{кр} = 34-42$  °С. 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 – 2,6-дитретбутил-4-метокси-фенола, промышленно-производимым и доступным до настоящего времени остается только эфир ЭХ-1. В связи с этим поиск ускорителей вулканизации широкого спектра применения композиций на основе непредельных каучуков при использовании хинолового эфира ЭХ-1 является актуальной задачей. Теоретически повысить вулканизующую активность хиноловых эфиров можно сдвинув равновесие вправо, например, нейтрализацией образующихся феноксильных радикалов согласно схеме (рис. 1.14).

Для этой цели в работе [108] были опробованы *моно*-нитрозоарены, известные как спиновые ловушки [4].

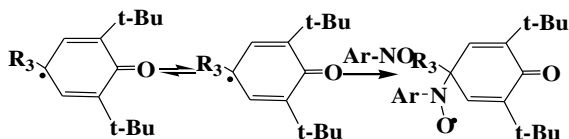


Рис. 1.14. Схема захвата образующихся при распаде хиноловых эфиров феноксильных радикалов

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 двухмолярном 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. 1.7 представлены аррениусовские параметры вулканизации, величины Ткр, условная прочность ( $\sigma$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ).

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 Ткр. Способность *моно*-нитрозоаренов (МНА) к холодной вулканизации непредельных каучуков впервые была отмечена в работах [51–53].

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы: Во всех случаях увеличение концентрации НДЭА приводит к определенному ускорению вулканизации и снижению значений Ткр. 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  $T_{кр}$  на 13 °С, так и увеличению на 7 % условной прочности, что заслуживает проведения дальнейших исследований, включая композиции ЭКС, где требуется пониженная температура вулканизации; Наиболее эффективно НДЭА и ТХНБ проявили себя в качестве ускорителей низкотемпературной вулканизации хиновым эфиром ЭХ-1 модельных композиций СКЭПТ-ЭНБ, где наилучший результат показал ТХНБ.

Таблица 1.7

**Аррениусовские параметры вулканизации и некоторые физико-механические характеристики вулканизатов**

Каучук	Молярн. соот- нош. МНА : ЭХ-1	$E^{\#}$ , кДж/ моль	$\lg A$	$T_{кр}$ , $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
СКИ-3	-	18,80	8,75	6,1	12,3	270
	НДЭА 1:1	17,25	8,10	-5,6	10,7	340
	НДЭА 2:1	16,00	7,30	-9,7	10,1	245
	ТХНБ 1:1	19,70	9,35	8,1	7,2	350
СКН-40	-	24,35	11,35	33,4	4,4	490
	НДЭА 1:1	21,95	10,15	23,2	3,7	790
	НДЭА 2:1	17,45	7,80	5,8	3,9	920
	ТХНБ 1:1	21,80	10,10	19,9	4,7	420
СКЭПТ- ЭНБ 40	-	23,00	10,50	31,2	4,0	160
	НДЭА 1:1	18,60	8,00	18,2	3,8	165
	НДЭА 2:1	17,75	7,50	14,7	3,5	190
	ТХНБ 1:1	17,30	7,35	8,6	4,0	160

Таким образом, композиции с эфиром ЭХ-1 + моно-нитрозоарены имеют более высокую реакционную способность и меньшую  $T_{кр}$  чем композиции с труднодоступным эфиром ЭХ-2.

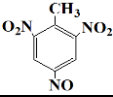
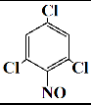
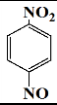

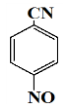
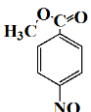
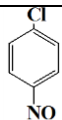





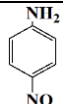
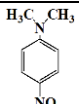
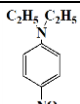
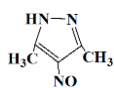
Сравнивая НДЭА и ТХНБ не трудно заметить влияние замещающих групп на реакционную способность нитрозоаренов, данная зависимость ранее была связана с константами Гаммета и с величиной заряда на кислороде нитрозогруппы  $lgk=11,3+49,7qO$  [6, 46]. В связи с этим выдвигается предположение о высокой активности моно-нитрозоаренов с сильными электроноакцепторными замещающими группами, как

индивидуальных вулканизирующих агентов, так и ускорителей вулканизации композиций на основе неперелых каучуков (СКИ, СКЭПТ, СКН, БНКС и др.) и хиоловых эфиров (ЭХ-1, ЭХ-2).

В табл. 1.8 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 нитрозогруппы.

Таблица 1.8

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

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

В исследуемый ряд моно-нитрозоаренов было интересно включить другое моно-нитрозосоединение – 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол [109], которое, как и в ранее показанных экспериментах [6, 51–53],

проявил вулканизующие свойства и представляет определенный интерес для сравнения в ряду *моно*-нитрозоаренов.

По данным табл. 1.8 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.

В разд. 4.4.3 показан пример успешного испытания ускоряющего действия НДМА на снижение времени отверждения состава, вулканизуемого ЭХ-1 с 10 до 4 суток.

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 с селективным восстановлением нитроарена, например, системой  $Zn + NH_4Cl + H_2O$ , до арилгидроксиламина с последующим его мягким окислением  $FeCl_3$  по схеме:



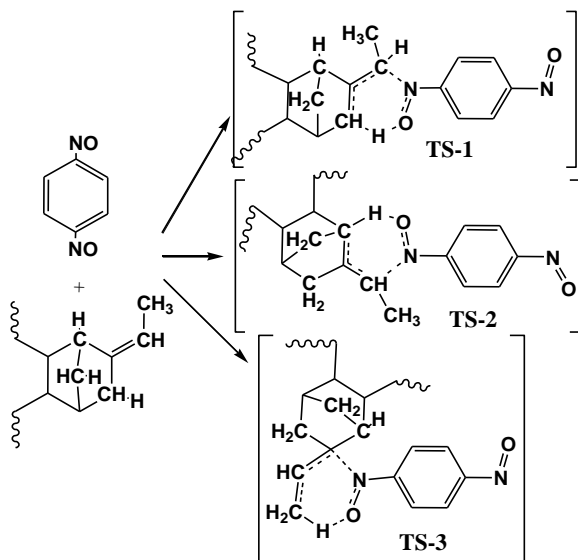
### 1.8. Начальные стадии вулканизации этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-ЭНБ с- нитрозными системами

Разработка новых термостабильных композиционных материалов низкотемпературной вулканизации на основе неперекрещенных каучуков для нужд промышленности является актуальной задачей. В этой связи в качестве перспективного объекта исследований в работе [110–112] был выбран каучук СКЭПТ-ЭНБ.

На данный момент оставался не изученным вопрос кинетики и механизма вулканизации С-нитрозами системами композиций на основе СКЭПТ-ЭНБ.

В качестве первого шага в данном направлении были проведены исследования по поиску переходных состояний при взаимодействии активного начала – *пара*-динитрозобензола с реакционным центром каучука СКЭПТ-ЭНБ – звеном ЭНБ.

Начальные стадии реакции присоединения, или вулканизации, потенциально имеют несколько направлений по  $\alpha$ -С-Н атомам водорода звена ЭНБ, см. схему



В рамках приближения расчетного полуэмпирического метода PM3, при использовании пакета Gaussian 98, был определен наиболее вероятный, имеющий в исследованном ряду наименьший барьер активации, путь данной реакции через переходное состояние TS-1 с участием  $\alpha$ -метиленового атома водорода при вторичном атоме углерода фрагмента ЭНБ каучука СКЭПТ-ЭНБ.

Последующие исследования переходного состояния реакции присоединения ДНБ к модельному звену ЭНБ проводились при использовании пакета Gaussian-98, расчетного метода теории функционала плотности DFT B3LYP, в базисе 6-31 G(d).

В качестве основы расчетов была взята исходные геометрические параметры переходного состояния TS-1, ранее полученные полуэмпирическим методом PM3. Оптимизированные геометрии и энергетические характеристики исходных продуктов в виде оптимизированного комплекса ЭНБ-ДНБ, переходных комплексов ПС-1 и ПС-2 и продукта реакции в виде производного вторичного гидроксилamina представлены на рис. 1.15–1.18.

Расчетные значения энтальпии  $H$  и энергии Гиббса  $G$  представлены в а.е., где 1 а.е. = 627,5 ккал.

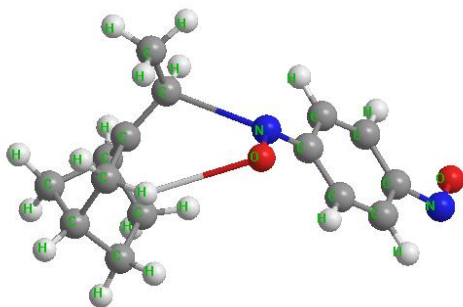


Рис. 1.15. Исходный комплекс ЭНБ-ДНБ.  
 $H = -841,8735$  а.е.,  $G = -841,9448$  а.е.

Полученная оптимизированная геометрия комплекса ЭНБ-ДНБ (рис. 1.16) показывает на его характерное предреакционное состояние, на возможные пути реакции по С–N и О–Н межмолекулярным взаимодействиям.

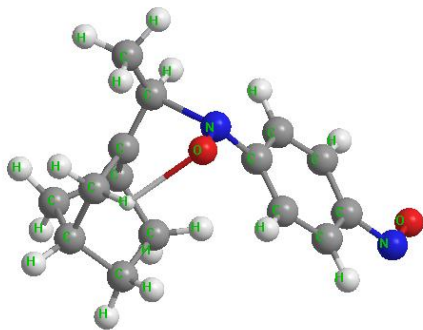
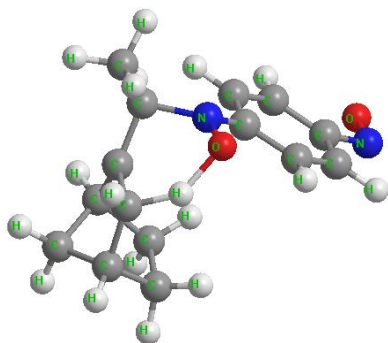


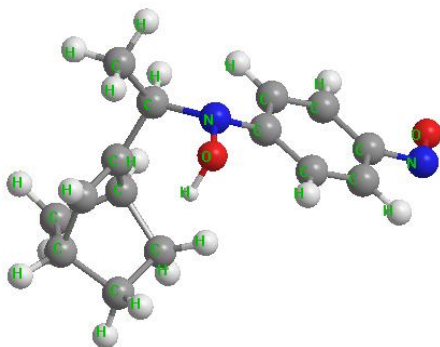
Рис. 1.16. Первое переходное состояние TS-1.  
 $H^\ddagger = -841,8481$  а.е.,  $G^\ddagger = -841,9091$  а.е.

Расчетное значение мнимой частоты найденного TS-1 (рис. 1.14)  $\nu = -353 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию образующейся связи C–N от углерода ЭНБ при двойной связи и азота нитрозогруппы.



*Рис. 1.17. Второе переходное состояние TS-2.  
 $H^\ddagger = -841,8512 \text{ а.е.}$ ,  $G^\ddagger = -841,9109 \text{ а.е.}$*

Расчетное значение и интенсивный характер колебания мнимой частоты найденного TS-2 (рис. 1.15)  $\nu = -1015 \text{ см}^{-1}$  соответствует сигматропному сдвигу протона от  $\alpha$ -метиленового атома водорода ЭНБ к кислороду нитрозогруппы.



*Рис. 1.18. Продукт реакции присоединения ЭНБ  
и ДНБ – производный вторичный гидроксилламин.  
 $H = -841,8866 \text{ а.е.}$ ,  $G = -841,9494 \text{ а.е.}$*



Полученные расчетные данные позволяют представить начальные акты взаимодействия ЭНБ и ДНБ через образование новой С–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 С–N связи и второго переходного состояния ПС-2 с  $\Delta H^\ddagger = 14$  ккал/моль,  $\Delta G^\ddagger = 21,3$  ккал/моль, в результате которого вследствие сигматропного сдвига протона от  $\alpha$ -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 С-нитрозной системы вулканизации 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  $k = 10^{12,5 \pm 1} \exp(-123 \pm 10 \text{ кДж/RT})$ ,  $\text{с}^{-1}$ .

## 1.9. Исследование механизма начальных стадий С-нитрозной вулканизации и термостабильности вулканизатов СКЭПТ-ДЦПД

Исследование методом DFT B3LYP 6-31 G(d) энергетических эффектов первичных актов реакции вулканизации СКЭПТ-ДЦПД, на модельной структуре 3,4-диметилциклопентена и *n*-динитрозобензола в работах [113, 114], на рис. 1.19 и 1.20 показало, что из двух альтернативных направлений с экзотермическим эффектом  $\Delta G = -16,91$  ккал/моль реализуется реакция через переходное состояние TS-1. Ход реакции через TS-2, маловероятен и характеризуется эндотермическим эффектом  $\Delta G = 15,78$  ккал/моль.

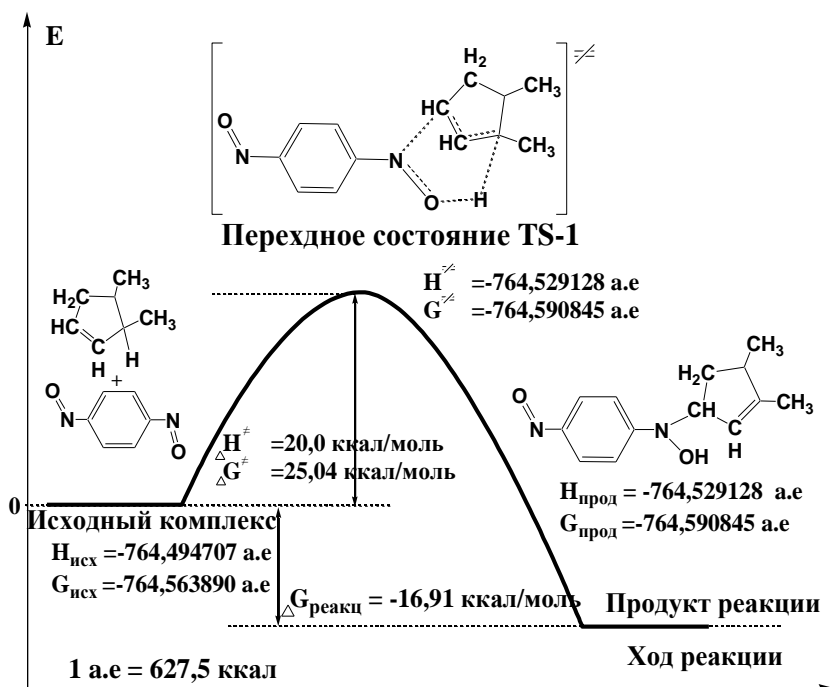


Рис. 1.19. Ход реакции через переходное состояние TS-1

В работе [114] проведено сравнение методом ДТА уровня термостабильности вулканизатов ненаполненного СКЭПТ-ДЦПД, отвержденных при  $100^\circ\text{C}$  за 30 мин *n*-динитрозобензолом (№ 1) или хиноловым эфиром ЭХ-1 (№ 2), а также при  $160^\circ\text{C}$  за 60 мин серой (№ 3) или перекисью дикумила (№ 4).

В качестве первичной оценки уровня термостабильности была выбрана условная температура, при которой достигается потеря 10 % массы вулканизата  $T_{ст}^{10\%}$ .

Так, величины  $T_{ст}^{10\%}$  № 1 =  $390^\circ\text{C}$ ,  $T_{ст}^{10\%}$  № 2 =  $370^\circ\text{C}$ ,  $T_{ст}^{10\%}$  № 3 =  $390^\circ\text{C}$ ,  $T_{ст}^{10\%}$  № 4 =  $395^\circ\text{C}$ , что указывает на примерно равный уровень величины  $T_{ст}^{10\%}$  у вулканизатов при использовании как низко-, так и высокотемпературных систем вулканизации.

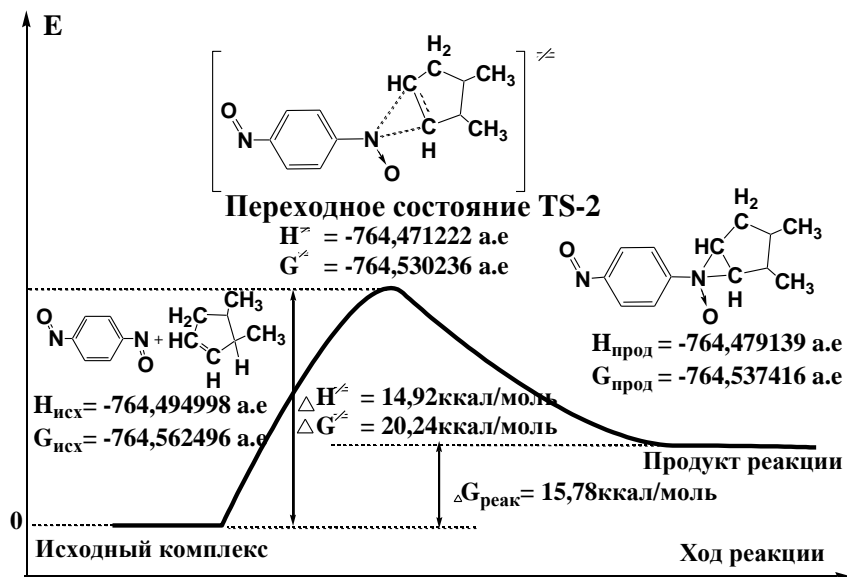
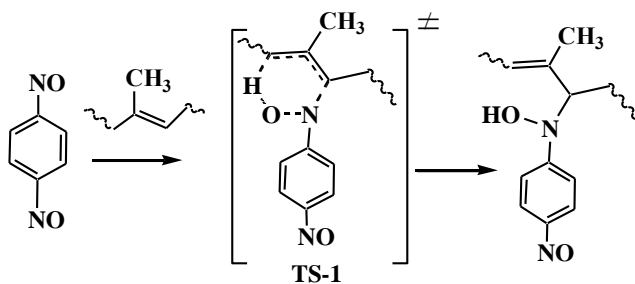


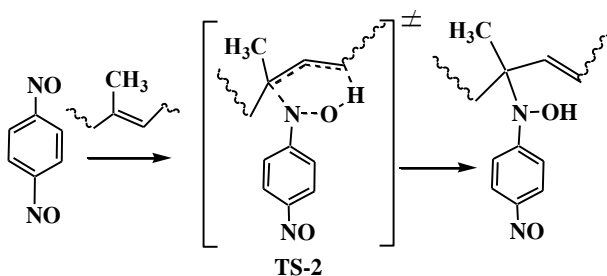
Рис. 1.20. Ход реакции через переходное состояние TS-2

### 1.10. Исследование механизма реакции присоединения С-нитрозоарена к изопреновому звену методом DFT B3LYP 6-31/G(d)

Ранее, реакция присоединения нитрозоарена к алкену рассматривалась через образование шестичленного переходного состояния [6-8], аналогично, рассматривалась и реакция присоединения ДНБ к реакционному центру изопренового звена каучука СКИ через присоединение атома азота нитрозогруппы к третичному атому углерода при двойной связи [115]:



Вместе с тем заслуживает внимания исследование альтернативного механизма присоединения к полиизопрену С-нитрозосоединений через реакцию нитрозогруппы с четвертичным атомом С при двойной связи СКИ и промежуточным образованием переходного состояния TS-2 по схеме [116]



Исследование механизмов реакции проводили квантово-химическим методом DFT B3LYP, в базисе 6-31G(d). В качестве модельной молекулы СКИ брали 3-метилгексен-3. Доказательства истинности переходных состояний подтверждали спусками по координате реакции из переходного состояния к исходным и конечным продуктам реакции.

Обнаружено, что маршрут первой реакции имеет одно переходное состояние TS-1, а второй маршрут реакции характеризуется двумя локальными переходными состояниями TS-2 и TS-2-1.

На рис. 1.21 и 1.22 показано строение и энергетические характеристики исходных комплексов, переходных состояний и продуктов реакции.

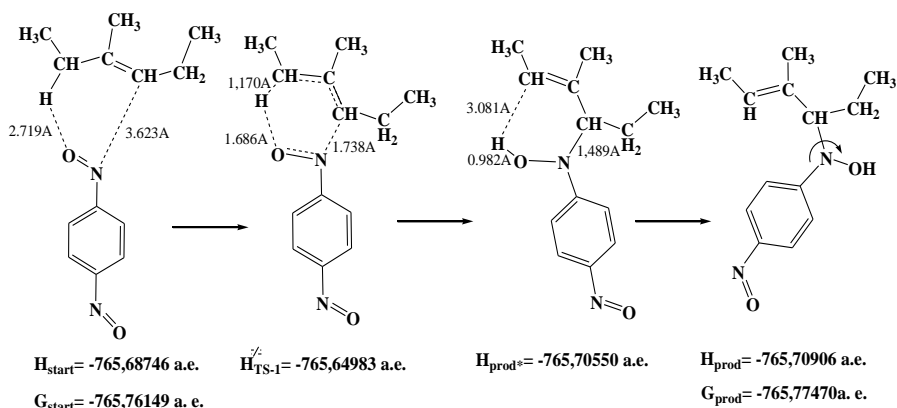


Рис 1.21. Структура и энергетические характеристики соединений реакции через переходное состояние TS-1

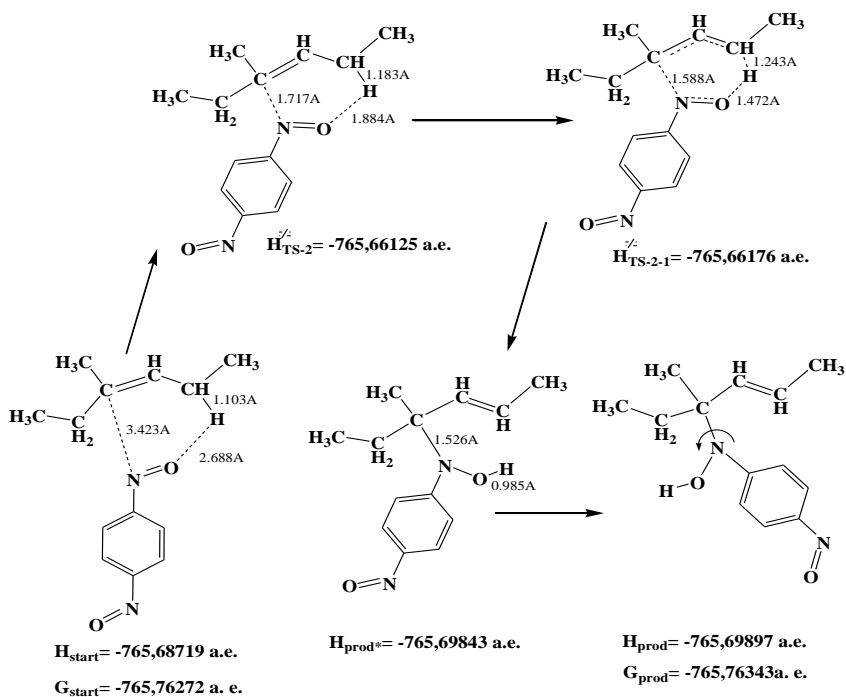


Рис 1.22. Структура и энергетические характеристики соединений реакции через переходное состояние TS-2

Таким образом, удалось расчетным методом подтвердить возможность протекания двух альтернативных реакций присоединения ДНБ к реакционному центру СКИ.


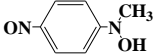
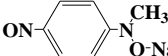
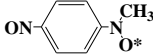
В исследованных реакциях [116] энтальпии активации оказались близки  $\Delta H^\ddagger = 16,6$  и  $16,3$  ккал/моль, однако расчетная свободная энергия реакции ( $\Delta G = G_{\text{prod}} - G_{\text{start}}$ ) через переходное состояние TS-1 оказалась выгоднее на 8 ккал/моль соответствующего значения реакции 2, что указывает на более вероятную первую стадию присоединения ДНБ атомом азота первой нитрозогруппы к третичному атому углерода при двойной связи реакционного центра СКИ.

Проведенные выше расчеты реакции присоединения ДНБ к непредельному каучуку отражают лишь первую стадию реакции вулканизации, фактически не отвечающую за образование трехмерной сетки. В связи с этим представлялось интересным оценить реакционную способность второй нитрозогруппы ДНБ в ряду возможных промежуточных продуктов присоединения, производных арилгидроксиламинов по известной зависимости от расчетной величины заряда на атоме кислорода ( $qO$ ) нитрозогруппы  $\lg k = 11,3 + 49,7qO$  [6, 46], из которой можно предположить, что более отрицательный заряд на кислороде нитрозогруппы снижает константу скорости реакции присоединения нитрозоарена к непредельному соединению, включая непредельный каучук.

Расчеты зарядов также проводились методом DFT B3LYP/6-31G(d) и представлены в табл. 1.9.

Таблица 1.9

**Расчетные величины зарядов на кислородном атоме нитрозогруппы**

Соед.				
qO	-0,2637	-0,3123	-0,3577	-0,3924

4-Нитрозофенил-N-метилгидроксиламин, в нашем случае, выполнял роль упрощенной модели продукта присоединения первой нитрозогруппы мономерного ДНБ к изопреновому фрагменту каучука СКИ, где метильная группа моделировала полиизопрен.

Как видно из табл. 1.9, 4-нитрозофенил-N-метилгидроксиламин, его натриевая соль, или продукт окисления арилнитроксильный радикал как заместители первого рода дезактивируют вторую нитрозо-группу ДНБ, что позволяет предположить реакцию присоединения данной нитрозогруппы термодинамически менее выгодной и лимитирующей процесс образования поперечных связей между макромолекулами каучука, или реакцию вулканизации.

Далее, в подтверждение выдвинутой гипотезе, были проведены расчеты координаты и тепловых эффектов реакции присоединения модельных структур, 4-нитрозофенил-N-метилгидроксиламина к 3-метилгексену-3.

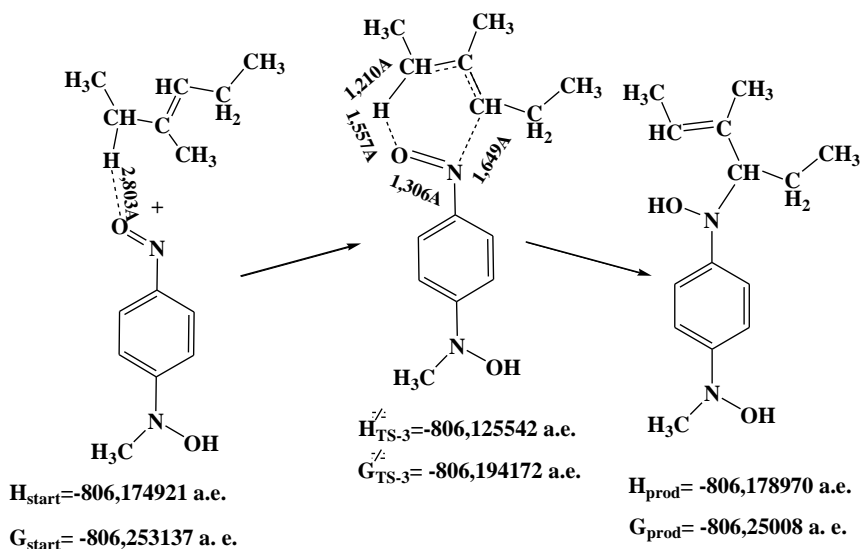


Рис. 1.23. Расчеты координаты и тепловых эффектов реакции присоединения 4-нитрозофенил-N-метилгидроксиламина к 3-метилгексену-3

Было найдено и доказано шестичленное переходное состояние TS-3 (рис. 1.23) спусками по координате реакции к исходным веществам и продукту присоединения с активационными параметрами  $\Delta H^\ddagger = 30,99$  ккал/моль,  $\Delta G^\ddagger = 37,0$  ккал/моль и тепловым эффектом реакции  $\Delta H = -2,51$  ккал/моль,  $\Delta G = 1,92$  ккал/моль.

Таким образом, полученные результаты [116] теплового эффекта реакции присоединения через переходное состояние TS-3 существенно отличаются от аналогичных значений реакции присоединения первой нитрозогруппы ДНБ к модельному звену каучука через переходные состояния TS-1 и TS-2 (TS-2-1), что указывает на реакцию присоединения второй нитрозогруппы к непредельному каучуку как лимитирующую стадию реакции вулканизации.

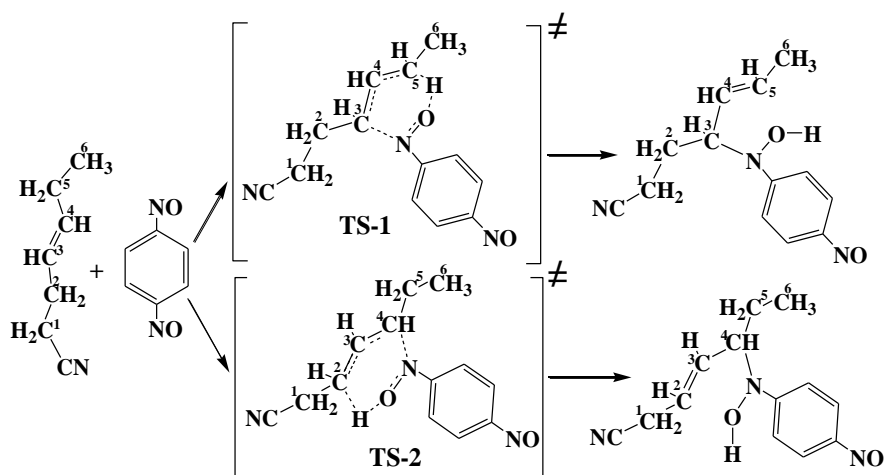
### **1.11. Начальные стадии вулканизации бутадиеннитрильного каучука С-нитрозными системами**

Не изученным до настоящего времени оставался вопрос влияния нитрильной группы на присоединение нитрозоаренов к углеродному атому нитрильных каучуков с отрывом  $\alpha$ -метиленового атома водорода при двойной связи бутадиенового звена, данная реакция для подобных систем известна в литературе как псевдо-дильс-альдеровское присоединение.

В работах [117, 118] была проведена оценка возможных путей данной реакции присоединения, при использовании квантово-химического метода теории функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d) и пакета программ Gaussian-98, при полной оптимизации геометрических параметров, расчете частот и доказательством истинности переходных состояний спусками по координате реакции к исходным соединениям и продуктам реакции.

Для упрощения расчета в качестве модельной структуры нитрильного каучука был принят нитрил гептеновой к-ты (1-нитрилгексен-3) и *n*-динитрозобензол. В данной модели теоретически возможны два пути присоединения нитрозоаренов к реакционному центру, через переходные состояния TS-1 и TS-2 с последующим образованием продукта присоединения – производного алкиларилгидроксиламина по схеме:





Оба пути реакции характеризуются образованием шестичленных активированных комплексов, представленных на рис. 1.24, некоторые геометрические и энергетические параметры представлены в табл. 1.10.

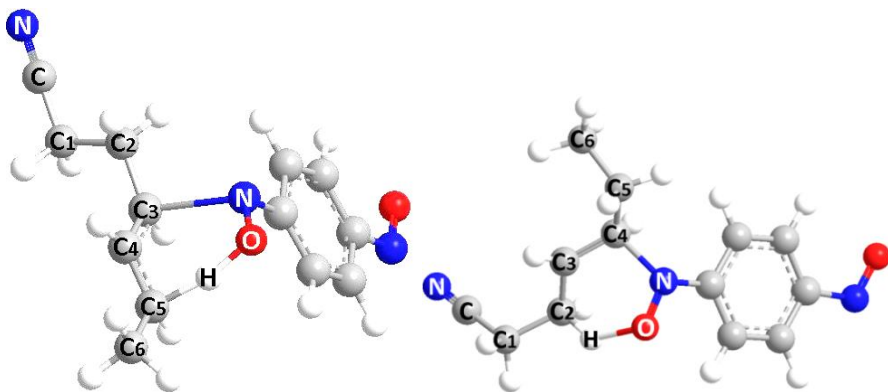


Рис. 1.24. Переходное состояние TS-1 и TS-2

Таблица 1.10

**Геометрические (Å) и активационные (ккал/моль)  
характеристики переходных состояний**

TS-1		TS-2	
C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	1,3885	C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub>	1,4465
C <sub>4</sub> –C <sub>5</sub>	1,4105	C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	1,4315
C <sub>3</sub> –N	2,2375	C <sub>4</sub> –N	1,7125
N–O	1,3165	N–O	1,2775
O–H	1,2045	O–H	1,7115
C <sub>5</sub> –H	1,3905	C <sub>2</sub> –H	1,1645
$\Delta H^\ddagger$	25,6	$\Delta H^\ddagger$	27,9
$\Delta G^\ddagger$	27,9	$\Delta G^\ddagger$	36,6

Как видно из табл. 1.10, длины связей и активационные параметры  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$  найденных переходных состояний имеют отличия. Переходное состояние TS-1 характеризуется меньшим барьером активации. Анализ двух координат реакций присоединения через переходные состояния TS-1 и TS-2 показал, что акрилонитрильный фрагмент оказывает дезактивирующее действие, увеличивает активационные характеристики, снижает теплоту реакции присоединения на 5,5 ккал/моль и делает более вероятным начальные акты реакции вулканизации через TS-1.

Анализ квантово-химических расчетов, характера смещения атомов у переходных состояний, при помощи пакета Molekel4.1.win32, показал у TS-1 единственную мнимую (отрицательное значение) частоту  $-\nu = 1230$ , соответствующую сигматропному сдвигу протона C<sub>5</sub>–H от  $\alpha$ -метиленового атома водорода к кислороду нитрозогруппы. Характер смещения атомов в найденном переходном состоянии TS-2,  $-\nu = 287$ , соответствует синхронному образованию трех новых связей C<sub>4</sub>–N, O–H, C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> и разрыву связей C<sub>2</sub>–H, C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> и N–O, что, очевидно, и приводит к большому барьеру активации в сравнении с TS-1.

Встречным доказательством механизма реакции вулканизации нитрильных каучуков через переходные состояния TS-1 и TS-2 является образование сравнительно стабильных арилнитроксильных радикалов вследствие окисления продукта присоединения – производного

арилгидроксиламина. Проведенные нами ЭПР исследования, на приборе Radiopan SE/X 2544, начальных стадий реакции ацетонового раствора нитрильного каучука БНКС-40 (40 % акрилонитрила) с С-нитрозной системой вулканизации ПДНБ, были выполнены при откачке воздуха из ампулы с реакционной смесью, что позволило получить более информативную, сверхтонкую структуру спектра. Обнаружена тождественность спектров ЭПР нитроксильных радикалов, образованных как при реакции 5 % ацетонового раствора каучука БНКС-40 с ПДНБ, так и при его реакции с ДНС на основе *n*-хинондиоксида +  $MnO_2$ . Данные исследования показали примерно равные значения  $g$ -фактора = 2,006, константы расщепления на азоте  $a_N = 0,97$  мТл и сверхтонкую структуру спектра, образующегося нитроксильного радикала.

ЭПР исследование реакции вулканизации каучука БНКС хиноловым эфиром ЭХ-1 не позволило выявить нитроксильные радикалы и показало наличие интенсивного сигнала 2,4,6-три-*мет*-бутилфеноксила, очевидно, вследствие его большей стабильности в данных условиях эксперимента.

Интересно было сравнить результаты квантовохимических расчетов и кинетических исследований реакции вулканизации ненаполненных нитрильных каучуков. Кинетические исследования ненаполненных нитрильных каучуков проводили на реометре «Monsanto-100S», при использовании в качестве вулканизующего агента хинолового эфира ЭХ-1 5 % от массы каучука. Полученные кинетические кривые роста вязкости вулканизатов во времени удовлетворительно описывались уравнением первого порядка.

Таблица 1. 11

#### Активационные параметры вулканизации нитрильных каучуков

Композиция	$E^\ddagger$ , ккал/моль	$\lg A$	$T_{кр}$ , °C
БНКС-18	27,2	12,8	43
БНКС-28	22,9	10,2	36
БНКС-40	22,3	10,0	32

В табл. 1.11 представлены сопоставимые значения активационных параметров реакции присоединения через переходное состояние TS-1 с экспериментально найденной энергией активации реакции вулканизации.

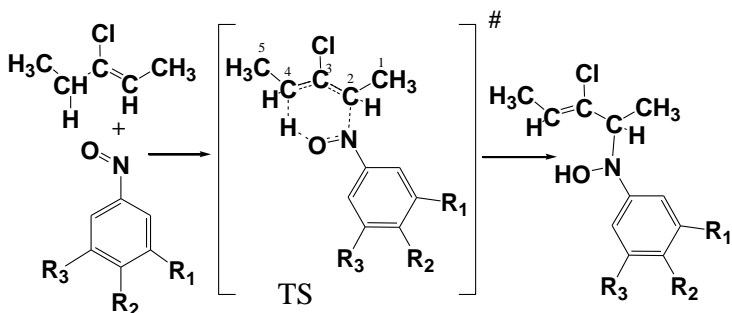
Обращает на себя внимание факт увеличения реакционной способности нитрильных каучуков при увеличении содержания акрилонитрильного сополимера, что объясняется нами известным активирующим эффектом азотсодержащих соединений, например, третичных аминов на реакцию вулканизации непредельных каучуков хиноловыми эфирами. Таким образом, увеличение содержания акрилонитрила в нитрильных каучуках приводит к увеличению массового содержания соединений с третичным азотом в составе и, очевидно, к увеличению реакционной способности композиции. Следует отметить, что данный экспериментальный факт и предположение нуждаются в последующем теоретическом обосновании.

### **1.12. Квантовохимическое исследование реакции присоединения нитрозоаренов к 3-хлор-2-пентену**

Галогенированные непредельные каучуки, в сочетании с *пара*-динитрозобензолом, являются компонентами многочисленных клеевых составов, адгезивов типа резина-субстрат [19–22] и представляют интерес в исследовании, как начальных стадий образования трехмерной сетки, так и создании перспективных композитов на их основе.

В работе [119] был прогноз энергетических эффектов реакции присоединения ряда нитрозоаренов к полихлоропрену с применением квантовохимического метода теории функционала плотности DFT B3LYP.

Вычисления проводились при использовании пакета Gaussian 98 с использованием полной оптимизации геометрии молекул, для упрощения вычислений, уменьшения до приемлемого числа базисных функций, в качестве модельной структуры полихлоропренового каучука рассчитывалась молекула 3-хлор-2-пентена при взаимодействии с нитрозобензолом, *n*-нитрозофенолом, *n*-динитрозобензолом, 1,3,5-тринитрозобензолом. Ход реакции можно представить следующей схемой:



На рис. 1.25 представлена структура найденного TS на примере взаимодействия 3-хлор-2-пентена с *p*-динитробензолом.

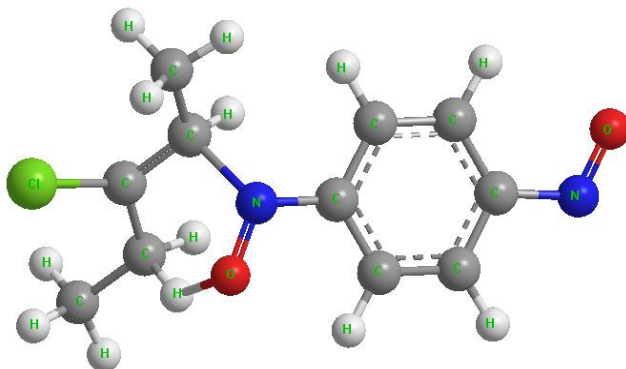


Рис. 1.25. Структура найденного переходного состояния при взаимодействии модельного звена хлоропренового каучука и ПДНБ

Полученные расчетные значения энтальпии активации ( $\Delta H^\ddagger$ ), и энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) исследованных реакций представлены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

#### Активационные характеристики переходных состояний

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
H	OH	H	129,2	5,0
H	H	H	120,8	6,6
H	NO	H	106,4	-14,9
NO	H	NO	105,9	-11,1

Как видно из табл. 1.12., электронодонорные заместители повышают энергетический барьер реакции, а положительные значения энергии Гиббса делают данное взаимодействие термодинамически не выгодным. Электроноакцепторные заместители, на примере *n*-динитрозобензола и 1,3,5-тринитрозобензола, характеризуются сравнительно меньшим энергетическим барьером реакции присоединения и экзотермичностью процесса в целом.

Истинность переходного состояния (TS) проверялась расчетной процедурой спуска по координате реакции (forward, reverse) к исходным соединениям и продукту реакции.

Найденные шестичленные переходные состояния характеризуются мнимой частотой ( $-\nu = 146$  и  $264 \text{ см}^{-1}$ ), анализ которой пакетом Molekel version 4.1 win32 позволяет сделать вывод о первичных актах взаимодействия в переходном состоянии, в данном случае на синхронное образование двух новых C–N и O–H связей, при миграции двойной связи из положения C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> в положение C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> и увеличении длины связи C<sub>4</sub>–H.

Таким образом, механизм первичных взаимодействий нитрозоарена и 3-хлор-2-пентена в переходном состоянии несколько отличается от ранее опубликованного [51–53], где взаимодействию в переходном состоянии пентена-2 и нитрозобензола соответствует ярко выраженный сигматропный сдвиг протона от C<sub>4</sub> пентена-2 к кислороду нитрозогруппы нитрозобензола, с мнимой частотой  $-\nu = 1260 \text{ см}^{-1}$ . Данное отличие можно связать с влиянием галогена в системе.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что варьированием природой заместителя в нитрозоаренах, при использовании расчетного метода DFT B3LYP, можно проводить первичную оценку реакционной способности, и как следствие, возможную «живучесть» композитов на основе нитрозоаренов и полихлоропрена.

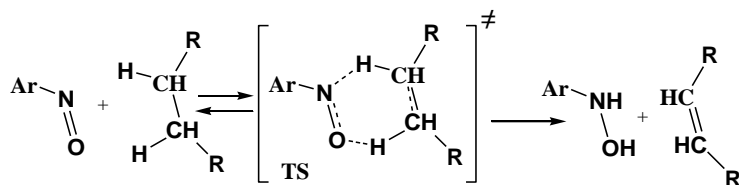
В ряду исследованных соединений, вследствие своей трифункциональности, 1,3,5-тринитрозобензол прогнозируется как наиболее активный вулканизующий агент композиций на основе каучуков типа СКИ, СКД, СКЭПТ [47–50], так и композиций на основе полихлоропреновых каучуков [119].

### 1.13. Теоретическое исследование реакции 1,4-динитрозобензола и 1,3,5-тринитрозобензола с полиэтиленом и полипропиленом

В работе [120] впервые было рассмотрено превращение парафиновых углеводородов в олефиновые нитрозоаренами, показан возможный механизм и условий протекания такой реакции. Данное взаимодействие, гипотетически, позволяет проводить модификацию макромолекул с предельных углеводородов, каучуков, нитей, напр. сверхвысокомолекулярного полиэтилена и т. п. В связи с этим было интересно провести теоретическое исследование возможности такой модификации, определить энергетические эффекты реакций.

Исследование механизма реакции проводили квантово-химическим методом DFT B3LYP, в базисе 6-31G(d). Доказательства истинности переходных состояний (TS) подтверждали 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  $\Delta H^\ddagger = 32,2\text{--}33,2$  ккал/моль, энергии Гиббса реакции в целом  $\Delta G = 1,5\text{--}2,7$  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.

## **2. ВУЛКАНИЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИДОВ**

### **2.1. Вулканизация непредельных каучуков производными N-оксидами**

Проведенные исследования в работе [1] по вулканизации непредельных каучуков СКИ-3, СКД, СКЭПТ-ЭНБ производными пиридин-N-оксида, на примере пиридин-N-оксида, 4-метилпиридин-N-оксида, 4,4'-бипиридил-N,N'-диоксида и 2,2'-бипиридил-N,N'-диоксида, показали отсутствие у них отверждающей способности, как при комнатной температуре, так и в сравнительно жестких условиях вулканизации, при 170 °С.

Отсутствие способности к реакции циклоприсоединения и вулканизирующей активности у производных пиридин-N-оксида можно связать с их электронным строением [2]. Для вступления в реакцию присоединения с олефинами, например, содержащими  $\alpha$ -метиленовый атом водорода, расчетные значения заряда на атоме кислорода фрагмента N—O, согласно найденной зависимости на N—O кислороде  $lgk = 11,3 + 49,7qO$  [1, 3], должны быть в пределах  $-0,20 \dots -0,29$ , в то время как у пиридина N-оксида, бипиридил-N,N'-диоксида данные значения заряда составляют  $-0,37$  и  $-0,40$  соответственно. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения о реакции пиридин-N-оксида и его производных с алкенами по механизму  $[3+2]$  циклоприсоединения свойственного для нитронов, очевидно, вследствие их ароматичности.

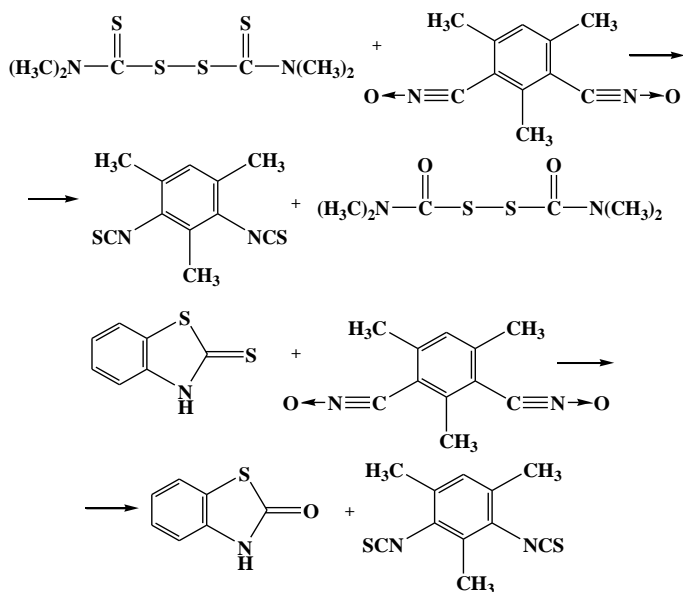
Иная картина наблюдается для более напряженных N,N'-бис-диоксидных структур.

### **2.2. Вулканизация непредельных каучуков производными динитрил-N,N'-диоксидами**

Еще в конце 60-х гг. Ивакурой [3] и Бреслоу с Гарденом [4] была показана возможность использования реакции 1,3-диполярного цикло-



присоединения для сшивки композиций с двойными связями производными динитрил-N,N'-диоксидов. Известно применение N-диоксид-нитрилов ароматических производных [5] сшивающих неперекрещиваемые каучуки по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и приводящие к повышению прочности композиций. Вместе с тем получены данные [5] свидетельствуют об энергичном реагировании динитрилоксидов с C=S производными, например, с тиурамом Д или меркаптодиазолом предположительно по следующим схемам с образованием кислородсодержащих аналогов:



Таким образом в работе Бойко [6] указывается на необходимость учета реакционной способности динитрилоксидов по отношению к ингредиентам, содержащим широко применяемые в резиновых смесях тио- и иминокربонильные группировки. Данное обстоятельство делает определенное ограничение на использование бис-динитрилоксидопродуктов в резиновых смесях.

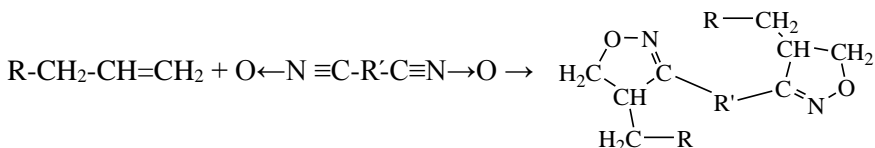
В работе [7] также показана возможность блокировки активности отвердителя ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензола (ТОН-2, ТУ 2471-307-05121441-98) нанодисперсными порошками алюминия

ALEX,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . В работе исследовано влияние оксидов цинка, титана и железа на процесс отверждения связующих с ТОН-2. В качестве связующих использовались бутадиеновый каучук, пластифицированный нефтяным маслом, и бутадиен-нитрильный каучук, пластифицированный нитроэфиром.

Установлено проявление сильного ингибирующего действия нанодисперсного оксида титана  $\text{TiO}_2$  на процесс вулканизации вплоть до полной блокировки реакции или неравномерной вулканизации, ухудшению механических характеристик смеси. Найдено, что окись железа с размером частиц до 200 мкм, не повлияла на реокинетику процесса, а применение нанодисперсного оксида цинка  $\text{ZnO}$  незначительно ускорило процесс сшивания вулканизата.

Следует отметить сравнительно низкую термостабильность самого ТОН-2, отмеченную и в работе [8], где представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия ТОН-2 с рядом компонентов ЭКС, и показано образование молекулярных комплексов с ТОН-2, предложено их применять в качестве регулируемого отверждающего агента ЭКС. ТОН-2 описан [8] как порошок белого или слегка желтого цвета, хорошо растворимый в 1,4-диоксане, этилацетате, ацетонитриле, N-метилпирролидоне, ацетоне, относительно термически нестоек с  $T_{\text{пл}} = 93\text{--}94\text{ }^\circ\text{C}$ , сразу после плавления разлагается с выделением тепла.

В работе Белоусова с сотр. [9, 10] проведено исследование низкотемпературного отверждения ТОН-2 аллил-поли(N-метил-5-винилтетразола) пластифицированного смесью нитроглицерина и динитрата этиленгликоля или 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазола при  $25\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ . Были определены достаточно низкие значения эффективной энергии активации начальных стадий отверждения  $E^\ddagger = 15\text{--}19\text{ кДж/моль}$ , высокие значения гель-фракции, а схема сшивки представлена классическим механизмом [3+2] циклоприсоединения через высокоупорядоченное циклическое переходное состояние:



В тезисах [11] показан ряд новых ароматических динитрил-N-оксидов с различными заместителями и изучены их свойства. Соединения

хорошо растворимы в 1,4-диоксане, ацетонитриле, этилацетате и ограниченно в бензоле, толуоле, изопропанолe, этаноле, 1,2-дихлорэтане. Авторы [11] прогнозируют, что исследованные отвердители в композициях будут полностью растворены, за исключением МБР и МВВ, табл. 2.1 и установили, рис. 2.1, что отвердители МБС и ДМО (ТОН-2) наиболее реакционноспособные из исследованных ароматических динитрил-*N*-оксидов, характеризуются низким периодом индукции структурирования  $\tau_{\text{инд}} = 3\text{--}5$  ч, отвердители ТМ, Dur и ТЕ – средней реакционной способностью с  $\tau_{\text{инд}} = 14\text{--}30$  ч. Биядерные динитрил-*N*-оксиды МВМ и МВЕ с проявляют слабую активность, для них  $\tau_{\text{инд}} \geq 37\text{--}40$  ч, или же гелеобразования в их присутствии не наблюдается (МБР и МВВ).

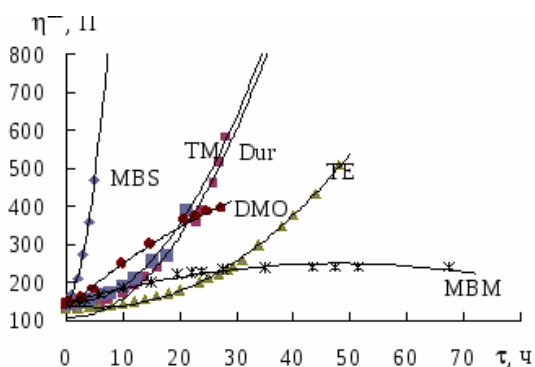


Рис. 2.1. Зависимость изменения вязкости азолового связующего от времени с использованием динитрил-*N*-оксидов при  $T = 25^\circ\text{C}$  [11]

Отверждению составов ЭКС на основе непредельных каучуков посвящен ряд патентов [12–15]. В патенте [12] описывается клеящий состав для скрепления твердого топлива на основе уретанового и различных типов каучуков с корпусом ракетного двигателя, включающий эпоксицированный низкомолекулярный каучук в качестве связующего, отвердитель. Состав содержит в качестве связующего низкомолекулярный каучук с молекулярной массой 2500–5000 с содержанием эпоксидных групп 2,8–4,2 %, в качестве отвердителя ди-*N*-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол и дополнительно – активный наполнитель – продукт конденсации дифенилолпропана с формальдегидом, модифицированный канифолью, и растворитель – этилацетат.

Таблица 2.1

Растворимость динитрил-*N*-оксидов в пластификаторе [11]

Наименование	Структурная формула	Раствори- мость $C_m$ , %	
		23 °C	40 °C
(TE) 2,4,6-Триэтил-1,3-бензолдинитрилоксид		5	36
(TM) 2,4,6-Триметил-1,3- бензолдинитрилоксид		4	17
(DMO) 3,6-Метокси-1,4- бензолдинитрилоксид		4	15
(Dur) 1,4-Динитрилоксид – 2,3,5,6-тетраметилбензол		2,7	6,6
(MBS) 2,2'-Метилен-бис(окси)-динитрилоксид бензола		2,4	16
(MBM) 5,5'-Метилен-бис(2-метоксинитрилоксид бензола)		2	12
(MBE) 5,5'-Метилен-бис(2-этоксинитрилоксид бензола)		1	2,5
(MBP) 5,5'-Метилен-бис(2-пропоксинитрилоксид бензола)		Н/р	Н/р
(MBV) 5,5'-Метилен-бис(2-бутоксинитрилоксид бензола)		Н/р	Н/р

Технический результат работы [12] заключается в снижении температуры отверждения клеящего состава на основе эпоксидированного низкомолекулярного каучука, используемого для скрепления заряда твердого топлива.

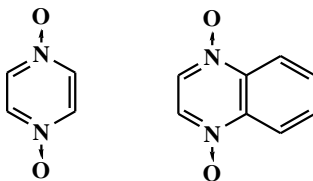
В патенте [13] показан способ изготовления прочноскрепленного с корпусом ракетного двигателя заряда из топлива на основе связующего из полиуретанового каучука, пластифицированного нитроэфирами, где после сушки крепящего состава дополнительно наносят отвердитель ТОН-2 в количестве от 5 до 60 г/м<sup>2</sup> в виде 5–20 % раствора в этилацетате.

Исследование свойств ненасыщенного поликетона, как представителя нового типа реакционноспособных олигомеров для создания крепящего состава на его основе с ТОН-2, рассмотрено в статье [16].

Приведенные работы говорят о перспективе дальнейшего исследования производных динитрил-N,N'-диоксидов в качестве эффективной низкотемпературной системы вулканизации на основе непредельных каучуков.

### 2.3. Вулканизация непредельных каучуков пиразин- и хиноксалин-N,N'-диоксидами

В литературе имеются сведения о вулканизирующей активности не циклических бис-нитронов [17], так и ароматических гетероциклических N,N'-диоксидов. Так, в патенте [18] приводятся примеры получения композиционных материалов на основе ненасыщенных полимеров при использовании пиразин-N,N'-диоксида, хиноксалин-N,N'-диоксида у которых могут быть Alc, Ar, O-Alc, Ac и др. заместители:



В данном патенте приводятся сведения о композиции на основе 100 в.ч. бутадиен-стирольного каучука, 50 в.ч. сажи и 4 в.ч. хиноксалин-

N,N'-диоксида вулканизовалась под давлением за 15 мин при 170 °С. Полученная резина имела прочность на растяжение 13 МПа и относительное удлинение при разрыве 370 %.

Приведенный пример указывает на определенную перспективу данного класса гетероциклических-N,N'-диоксидов, как вулканизирующих агентов.

Исследования кинетики вулканизации каучука СКД проводились в работе [1] на реометре «Monsanto-100S» при использовании в качестве вулканизирующих агентов 2,2,4,4-тетраметилдигидропиразин-N,N'-диоксида и хиноксалин-N,N'-диоксида (табл. 2.2), при концентрации 3 масс. %. Смешение модельных композиций проводились вальцеванием на холодных вальцах в течение 3–4 мин. Полученные кинетические кривые роста вязкости вулканизатов во времени удовлетворительно описывались уравнением первого порядка.

В табл. 2.2 представлены активационные характеристики и значения  $T_{кр}$  реакции вулканизации.

Таблица 2.2

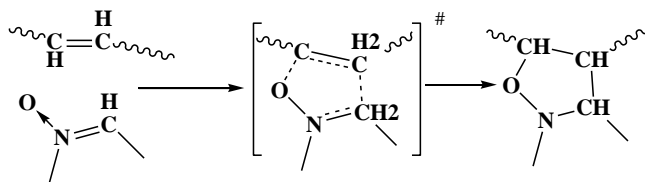
**Активационные характеристики реакции вулканизации СКД  
2,2,4,4-тетраметилдигидропиразин-N,N'-диоксидом  
и хиноксалин-N,N'-диоксидом**

Соединение	$\Delta T$ , °С	$E^{\pm 2}$ , кДж/моль	$\lg A$ $\pm 0,2$	$T_{кр}$ $\pm 4$ , °С
2,2,4,4-Тетраметилдигидропиразин-N,N'-диоксид	140–160	129	10,1	78
Хиноксалин-N,N'-диоксид	140–160	86	9,4	48

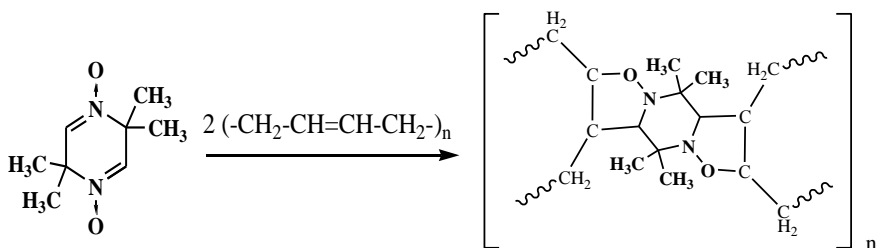
Следует отметить сравнительно невысокую реакционную способность дигидропиразин- и хиноксалин-N,N'-диоксидов в реакциях вулканизации. Интервал температур, при которых данные системы достаточно активны, сопоставим с серной системой вулканизации и не может быть отнесен к «холодной вулканизации».

Механизм вулканизации данными диоксидами можно рассмотреть в рамках известных представлений о [3+2] циклоприсоединении присоединении нитонов к алкенам [19], как одностадийном согласованном процессе, включающее строго одновременное образование двух новых  $\sigma$ -связей в высокоупорядоченном переходном состоянии. Кинетические характеристики данного процесса характеризуются относительно низкой энергией активации и высокой отрицательной энтропией активации.

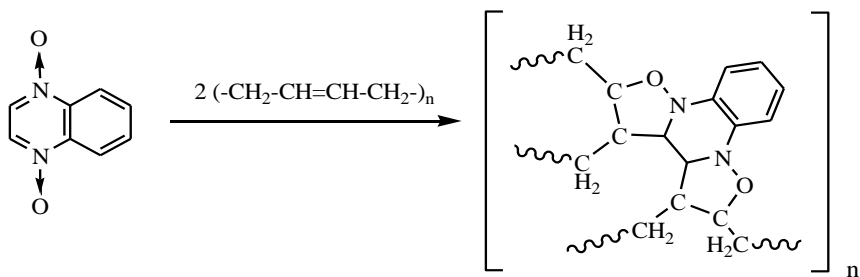
Данную реакцию присоединения можно представить следующей схемой:



Тогда реакцию вулканизации непредельного каучука 2,2,4,4-тетраметилдигидропирозин-N,N'-диоксидом можно представить аналогичной схемой [1]:



Аналогично, реакцию вулканизации при использовании хиноксалин-N,N'-диоксида следующей схемой [1]:

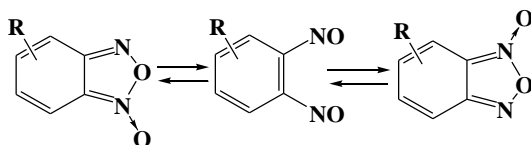


Из литературы известно о сравнительной устойчивости [3+2] циклоаддуктов при комнатной температуре, которые при нагревании распадаются или перегруппировываются [19], что дает основание предполагать у вулканизаторов на основе бис-нитронной и бис-нитрилоксидной системы отверждения сравнительно низкий уровень термостабильности.

## 2.4. Вулканизация бензофуруксанами композиционных систем на основе непредельных каучуков

Системы холодной вулканизации, генерирующие динитрозоарены, такие как *n*-хинондиоксим + окислитель, полимерный *n*-динитрозобензол, хиноловые эфиры формируют C–N–C тип поперечных связей макромолекул непредельных каучуков, обеспечивающий повышенную термостабильность и высокие эксплуатационные характеристики получаемых вулканизатов.

Практически неизученным классом вулканизирующих агентов в этом ряду оставались бензофуруксаны, изомеризирующиеся через промежуточное образование *o*-динитрозоаренов [20]:



В литературе имеются противоречивые сведения о вулканизирующей способности бензофуруксанов. Так, с одной стороны ранее было показано отсутствие у бензофуруксана вулканизирующей активности по отношению к непредельным каучукам [21], с другой – показана его способность вулканизовать композицию на основе дивинильного каучука с получением сравнительно высоких физико-механических характеристик вулканизатов, так в работе [22] были получены вулканизаты на основе дивинильного каучука, при использовании в качестве вулканизирующего агента бензофуруксана и 5,5'-дифенилдифуруксана, со значениями условной прочности при разрыве  $\sigma = 170$  кгс/см<sup>2</sup>, относительном удлинении  $\epsilon = 320$  %.

Для определения уровня реакционной способности (Ткр) бензофуруксанов были проведены кинетические исследования реакции вулканизации композиций на основе непредельных каучуков и далее предложен механизм начальных стадий реакции [23–25].

Для приготовления реакционной смеси бензофуруксаны добавлялись на холодных вальцах в не пластифицированные и ненаполненные каучуки СКИ-3; СКД; СКЭПТ-ЭНБ. Время смешения составляло 3–4 минуты.



Кинетику процесса вулканизации записывали на реометре Monsanto-100S, кинетические кривые удовлетворительно описывались уравнением первого порядка. Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывались по формуле

$$k = \frac{1}{\tau_{M90\%}} \cdot \ln \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M_{90\%}}, \text{ с}^{-1}, \quad (2.1)$$

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 вулканизирующих агентов выбрана температура  $T_{\text{кр}}$ , определяемая по формуле (2.2) из найденных аррениусовских параметров, при которой эффективная константа скорости вулканизации  $k = 1 \cdot 10^{-6}, \text{ с}^{-1}$ .

$$T_{\text{кр}} = \frac{E}{19.142 \cdot (6 + \lg A)} - 273.15, \text{ }^{\circ}\text{C}, \quad (2.2)$$

В табл. 2.2 представлены условия и полученные параметры реакции вулканизации.

Таблица 2.2

### Условия и параметры реакции вулканизации

Вулканизирующий агент, 1,5–3,0 мас. %.	Каучук	$\Delta T$ , $^{\circ}\text{C}$	$E^{\#} \pm 8$ , кДж/ моль	$\lg A$ $\pm 0,3$	$T_{\text{кр}}$ $\pm 5$ , $^{\circ}\text{C}$
Бензофуроксан (БФ)	СКЭПТ-ЭНБ	140–160	113	11,2	70
5-Нитро-БФ	СКД	140–160	121	11,7	84
4,6-Динитро-БФ	СКД	140–160	122	12,0	80
	СКЭПТ-ЭНБ	140–160	117	11,5	76
Бензодифуроксан	СКД	130–160	109	10,8	66
	СКЭПТ-ЭНБ	140–160	116	11,1	81
Нитробензодифуроксан	СКД	130–150	142	15,1	78
Бензотрифуроуксан	СКД	130–160	100	9,6	62
	СКИ-3	110–130	103	10,6	51

Как видно из табл. 2.2, исследованные бензофуроксаны являются сравнительно менее активными вулканизующими агентами, чем *n*-динитрозобензол п. 1.5 (табл. 1.4) и хиноловые эфиры (табл. 1.6). Сопоставимыми по реакционной способности (Ткр) в данных условиях являются бензотрифуроксан и хиноловый эфир ЭХ-10.

В процессе вулканизации раствора каучука СКД в толуоле с применением бензофуроксана, при соотношении 1 : 50 : 0.1, после выдержки реакционной массы при 60 °С в течение нескольких минут, методом ЭПР был получен спектр (рис. 2.1), имеющий три группы линий СТС, отнесенный к арилнитроксильному радикалу с  $aN = 1,09$  мТл,  $aH = 0,28$  мТл и  $g = 2,0056$ .

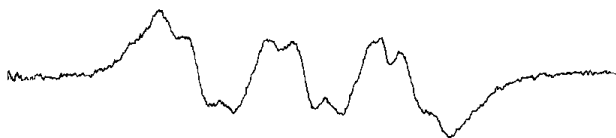
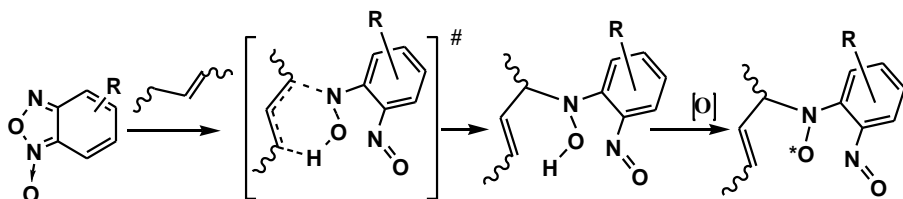
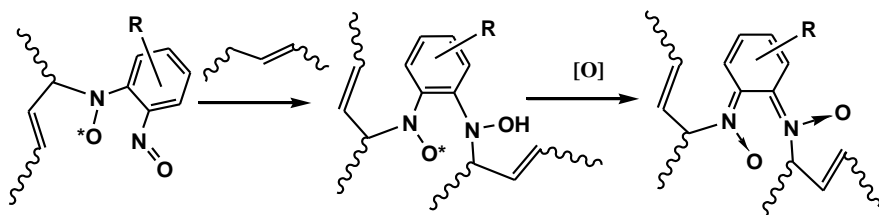


Рис. 2.1. Сверхтонкая структура спектра ЭПР при реакции СКД с БФ

Полученные данные позволяют предположить механизм вулканизации непредельных каучуков бензофуроксанами [1, 23-25], характеризующийся на первой стадии раскрытием фуроксанового цикла до *o*-динитрозопроизводного с последующим псевдо-дильс-альдеровским присоединением нитрозогруппы к олефину с участием  $\alpha$ -метиленового атома водорода согласно схеме



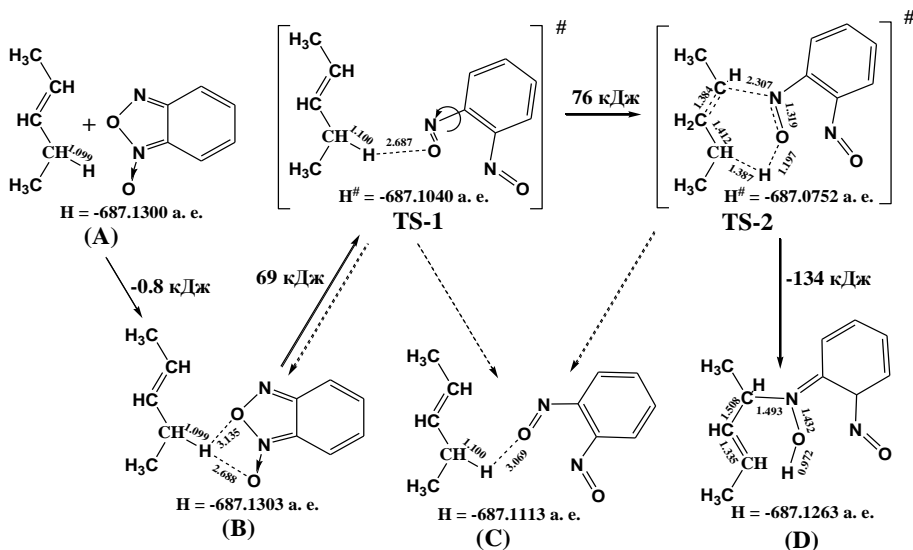
Последующая сшивка макромолекул возможна рекомбинацией двух нитроксильных радикалов и/или реакцией свободной *o*-нитрозогруппы со второй макромолекулой каучука, например:



С целью оценки энергетических эффектов и анализа механизма данной реакции были проведены квантовохимические расчеты методом DFT B3LYP в базисе 6-31 G(d) с применением пакета Gaussian 98. Выполнялись расчеты частот колебаний и термодинамических величин. Для упрощения вычислений в качестве модельной структуры дивинильного каучука рассчитывалась молекула пентена-2.

Расчеты показали, что энергетически выгодней участие в реакции внутрициклической N-O группы в сравнении с N-оксидным фрагментом фуроксанового кольца, при этом энтальпия активации реакции присоединения снижается на 12,5 кДж/моль.

На схеме представлены основные результаты расчетов, показавшие наличие двух переходных состояний (TS) и ряда локальных минимумов в данной реакции:



Суммарная энтальпия бесконечно удаленных друг от друга молекул пентена-2 и бензофуроксана  $H = -687,1300$  а.е. Образование водородной связи между кислородами фуроксанового кольца и  $\alpha$ -метиленовым атомом водорода пентена-2 приводит к некоторому энергетическому выигрышу, к комплексу (В). Найденное переходное состояние TS-1 характеризуется раскрытием фуроксанового кольца и выводом нитрозогруппы перпендикулярно плоскости ароматического кольца, вторая нитрозогруппа остается в плоскости.

Расчетное значение мнимой частоты TS-1  $-\nu = 148 \text{ см}^{-1}$  соответствует вращательно-колебательным движениям нитрозогруппы выведенной из плоскости относительно  $\alpha$ -метиленового атома водорода пентена-2 и атома азота второй нитрозогруппы. Спуск по координате реакции из TS-1, условно показанный пунктирной стрелкой, привел к комплексам (В) и (С).

Лимитирующей стадией реакции бензофуроксана и пентена-2 является образование переходного состояния TS-2. Расчетное значение энтальпии активации по пути реакции комплекс (В) – TS-2 составило  $\Delta H^\ddagger = 145 \text{ кДж/моль}$ , что сопоставимо с экспериментально найденной величиной энергии активации реакции вулканизации дивинильного каучука бензофуроксаном.

Значение мнимой частоты найденного TS-2  $-\nu = 1224 \text{ см}^{-1}$ , соответствует сдвигу  $\alpha$ -метиленового атома водорода пентена-2 к кислороду нитрозогруппы. Спуск по координате реакции из TS-2 привел с одной стороны к ассоциату, близкому по геометрическим параметрам и энергетике к комплексу (С), с другой к вторичному гидроксиламину (D), последующее окисление которого, на наш взгляд, приводит к появлению нитроксильных радикалов и последующим реакциям рекомбинации.

Таким образом, бензофуроксаны представляют определенный интерес в создании композиционных систем как «блокированные» ди- и полинитрозоарены, проявляющие реакционную способность от  $50^\circ\text{C}$  и выше.

Бензотрифуроксан и бензодифуроксан имеют реакционную способность на уровне хинолового эфира ЭХ-10 и представляют интерес в качестве энергоемких систем вулканизации.

### **3. РЕАКЦИИ ТЕРМОРАСПАДА С-НИТРОЗНЫХ СИСТЕМ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

Бифункциональные нитрозоарены широко используются в композиционных системах на основе непредельных каучуков как вулканизирующие агенты, промоторы адгезии, добавки в клеевые составы, работающие как при комнатной температуре, так и при значительном нагреве композиций в процессе вулканизации.

Известно [1–4], что нитрозосоединения реакционноспособны, однако в литературе практически отсутствовали публикации по уровню термостабильности и структурно-кинетическим закономерностям термораспада С-нитрозосоединений, температурным пределам их эксплуатации.

Данная глава посвящена систематическому исследованию реакций термораспада С-нитрозных систем вулканизации на примере модельных структур- нитрозоаренов.

#### **3.1. Термораспад ароматических азо-N,N'-диоксидов, димеров-нитрозоаренов**

Определению энергии диссоциации азо- связи в димерах нитрозосоединений посвящены работы [5–12]. Кейслером и Лютке [6] методом ИК-спектроскопии исследована концентрационная и температурная зависимости системы димер – мономер ряда С-нитрозо-соединений в бензоле. При этом получены следующие величины энергий диссоциации (ккал/моль): 2,4,6-трибромнитрозобензол 10,9; С-нитрозометилизопропилкетон 18,9; нитрозомезитилен 12,1; 4-нитрозотолуол 20,4; нитрозоциклогексан 20,6. Для нитрозобензола, 4-бромнитрозобензола, 2-йоднитрозобензола, 4-йоднитрозобензола, 4-нитрозодиметиламина из-за высокой степени диссоциации корректное определение энергии диссоциации оказалось затруднительным, поэтому для этих соединений авторами представлена лишь оценочная величина около 10 ккал/моль.

Азоули с соавт. [7-9], Ктосуэл [10] ЯМР и УФ методами, Кулкаси с соавт. [11] методом импульсной вольтамперометрией исследовали равновесие мономер – димер растворов С-нитрозоаренов, определили

активационные параметры и термодинамику процесса диссоциации (табл. 3.1). Как видно из табл. 3.1, энергия активации диссоциации азо-связи димеров нитрозоаренов на 30–40 кДж превышает энтальпию образования данной связи, что говорит о существовании барьера активации димер – мономер и о термодинамически более выгодном существовании исследованных соединений в димеризованном виде.

Таблица 3.1

**Параметры диссоциации бис-нитрозоаренов**

Соединение	Растворитель	$\Delta T$ , °C	E, кДж/моль (ккал/моль)	$\Delta H_0$ , кДж/моль (ккал/моль)	Лит-ра
<i>Цис</i> -бис-нитрозобензол	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–58 ÷ –43	86 (20,6)	–	[7]
<i>Цис</i> -бис-2-нитрозотолуол	CH <sub>3</sub> CN	–73 ÷ –8	86 (20,6)	58,5 (14,4)	[8]
<i>Транс</i> -бис-2-нитрозотолуол	CH <sub>3</sub> CN	–73 ÷ –8	79 (18,9)	45,6 (10,9)	[8]
<i>Цис</i> -бис-3-нитрозотолуол	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–57 ÷ –40	84 (20,1)	–	[7]
<i>Транс</i> -бис-2,6-диметилнитрозобензол	CH <sub>3</sub> CN	–5 ÷ 30	99 (23,7)	54 (12,9)	[9]
<i>Транс</i> -бис-4-нитрозотолуол	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–52 ÷ –31	79 (18,9)	–	[7]
<i>Бис</i> -нитрозотретбутил	CCl <sub>4</sub>	0 ÷ 35	–	49,4 (11,8)	[10]
<i>Бис</i> -нитрозоomezитилен	CH <sub>3</sub> CN	10 ÷ 40	–	55,9 (13,4)	[11]

Однако, как следует из табл. 3.1, параметры диссоциации димер – мономер авторами [7–9] определены при низких температурах и в растворах. Величины энергий диссоциаций азо-связи в твердых димерах, представляющие наибольший практический интерес, не изучались.

Согласно оценкам Накамото и Рунгле [12] стабильность мономеров возрастает в ряду 4-нитронитрозобензол, 4-хлорнитрозобензол, 4-бромнитрозобензол, 4-йоднитрозобензол, 4-нитрозо-N,N'-диметиланилин. К сожалению, и эта работа отражает лишь качественный подход к изучению влияния строения на стабильность димеров С-нитрозоаренов.

### 3.2. Термораспад нитрозоаренов

Еще в 1902 г. Бембергер показал [13], что мягкое термирование нитрозобензола в конденсированной фазе приводит к целой гамме продуктов: нитробензолу, азоксибензолу, анилину и др. Значительно позже Танако с сотр. [14] установили, что нитрозобензол и другие нитрозоарены в растворе четыреххлористого углерода при 25 °С окисляются окисью азота до соответствующих нитроаренов. Эти работы наглядно показывают, что нитрозоарены не только термически малостойкие, но и обладают высокой химической реакционной способностью.

В литературе достаточно широко освещен термораспад С-нитрозо соединений в газовой фазе, при этом рассматривался и вопрос о величине энергии диссоциации ( $D$ ) связи С–NO. Так, первоначально Говенлок с соавт. [15] предполагали величину энергии диссоциации  $D$  С–NO примерно равной  $D$  С–NO<sub>2</sub>. Однако несколько позднее те же авторы скорректировали свои данные и оценили  $D$  С–NO значительно ниже [16].

Дальнейшее измерение  $D$  С–NO были проверены Кармихаэлем с соавт. [17] методом электронного удара, при этом удалось замерить потенциалы появления ионов  $M^+$  и рассчитать величины энергии диссоциации связи С–NO для следующих соединений:  $C_6H_5$ –NO  $41 \pm 3$  ккал/моль, третбутил–NO  $34 \pm 3$  ккал/моль, третамил–NO  $36 \pm 3$  ккал/моль, изопропил–NO  $36,5 \pm 3$  ккал/моль. Калориметрически впервые величина  $D$  С–NO была определена Пепекиным с сотр. [18].

Таблица 3.2

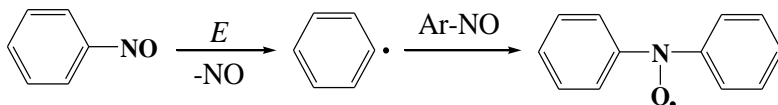
#### Термохимические характеристики С-нитрозосоединений [18]

Соединение	$Q_{сгор.}$ , ккал/ моль	$\Delta H_f^{тв}$ , ккал/ моль	Температурная зависимость упругости паров	$\Delta H_f^{субл.}$ , ккал/ моль	$D$ С–NO ккал/моль
Бис-нитрозобензол	1527,9	57,7	$\lg P = 12,43 - 4545/T$	20,8	47,1
Бис-нитрозо-третбутил	1317,2	50,1	$\lg P = 9,73 - 3975/T$	18,2	33,7
Бис-о-нитро-нитрозобензол	1453,7	51,9	$\lg P = 10,57 - 4998/T$	22,8	–

В 1975 году Чоо с сотрудниками использовали метод высоковакуумного пиролиза ( $P = 10^{-3}$  тор,  $T = 480\text{--}680$  °C для измерения скоростей диссоциации связи C–NO в нитрозобензоле и пентафторнитрозобензоле [19]. Пересчет на высокие давления осуществлялся при допущении для них предэкспонент  $10^{15,4} \text{ с}^{-1}$  и  $10^{15,3} \text{ с}^{-1}$  привел к следующим величинам D C–NO: нитрозобензол 51,5 ккал/моль, пентафторнитрозобензол 50,5 ккал/моль. В продуктах распада нитрозобензола авторы обнаружили бензол (м/z 78), окись азота (м/z 30), бифенил (м/z 154) и не идентифицированные продукты м/z 93 и 94.

Изучению состава продуктов пиролитического распада нитрозоаренов посвящена также работа Ханда с соавторами [20], которые показали, что пиролиз нитро- или нитрозобензола при  $400\text{--}600$  °C приводит к NO, бензолу, дифенилу, нафталину и дибензофурану. Интересные особенности пиролиза нитрозобензола, при использовании в качестве разбавителя бензола, в токе гелия при  $400\text{--}800$  °C описаны в патенте [21]. В этих условиях пиролиз приводит к образованию дифениламина, аминодифенилов, дифенила, дифенилового эфира, оксидифенилов, фенола, карбазола, фенилкарбазола, анилина, нитробензола, и трифениламина.

В 1967 г. Уайер с сотр. [22] методом ЭПР выявил образование на начальных стадиях фотолиза или термолиза нитрозобензола дифенилнитроксильного радикала. Данный факт был интерпретирован в рамках следующего механизма:

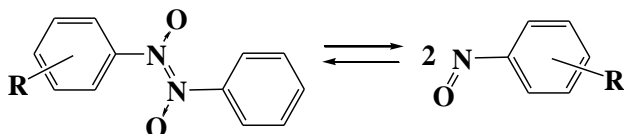


Однако из приведенного единичного факта остается не ясным, насколько характерно образование нитроксильных радикалов при термолизе других нитрозоаренов, так как сами исследователи указывают инертность 4-нитрозодиметиланилина к образованию соответствующего диарилнитроксила [22].



### 3.3. Термическое разложение димеров С-нитрозосоединений в твердой фазе

Известно, что большинство ароматических азо- $N,N'$ -диоксидов, или димеров нитрозоаренов, при растворении или плавлении диссоциируют до *моно*-нитрозоаренов сине-зеленого цвета [1–4]:

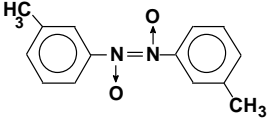
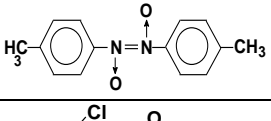
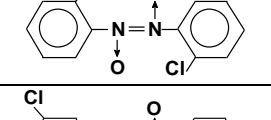
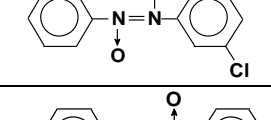
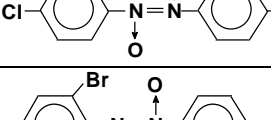
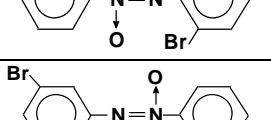
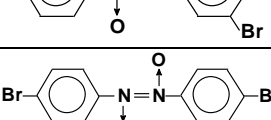
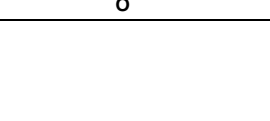


Следовательно, уровень термостабильности димеров в значительной мере определяется энергией диссоциации азо- $N,N'$ -диоксидной связи. В табл. 3.3 приведены величины энтальпий плавления ( $\Delta H_{пл}$ ) ряда производных димеров нитрозоаренов [5, 23] измеренные методом ДСК. Исследованные нитрозоарены плавятся с переходом практически из бесцветного димерного состояния в сине-зеленый расплав. Согласно кривым ДСК, повышение температуры выше  $T_{пл}$  на 15–20 °С не сопровождается тепловыми эффектами. Это свидетельствует о завершении эндотермического процесса разрушения кристаллической решетки димеров.

Таблица 3.3

Энтальпии плавления димеров нитрозоаренов [5, 23]

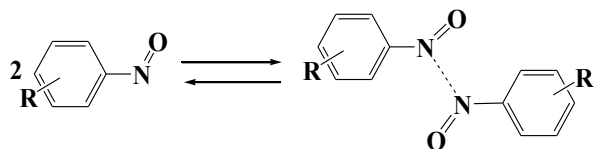
Соединение, шифр	Структурная формула	$T_{пл}$ , °С	$T_{(Q_{max})}$ , °С	$\Delta H_{пл}, \pm 0,4$ кДж/моль
<i>Цис</i> -бис-нитрозо-бензол		68	68,6	31,0
<i>Транс</i> -бис-2-нитрозотолуол		74	66,0	29,3

<i>Транс-бис-3-нитро- розотолуол</i>		54	56,6	31,4
<i>Транс-бис-4-нитро- розотолуол</i>		47	47,1	27,6
<i>Транс-бис-2-хлор- нитрозобензол</i>		64	65,0	28,0
<i>Транс-бис-3-хлор- нитрозобензол</i>		74	75,0	36,0
<i>Транс-бис-4-хлор- нитрозобензол</i>		92	92,4	35,8
<i>Транс-бис-2-бром- нитрозобензол</i>		97	97,3	33,1
<i>Транс-бис-3-бром- нитрозобензол</i>		78	83,4	35,8
<i>Транс-бис-4-бром- нитрозобензол</i>		91	91,4	20,5

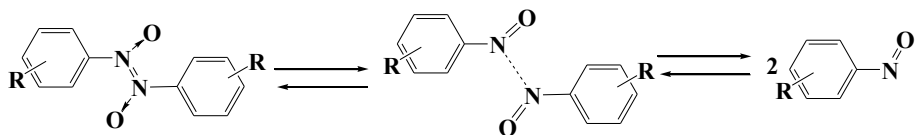
### 3.4. Анализ термического разложения димеров нитрозоаренов

Экспериментальные величины температур и энтальпий плавления твердых ароматических азо-N,N'-диоксидов, характеризуют энергию, необходимую для изменения агрегатного состояния, а следовательно, и максимальную термическую стойкость димеров нитрозо-

аренов. Анализ полученных результатов показывает, что наблюдаемый диапазон изменения величин энтальпий плавления ароматических азо- $N,N'$ -диоксидов ( $\Delta H_{\text{пл}} = 20\text{--}36$  кДж/моль) говорит об относительно невысоком значении прочности кристаллической решетки димеров нитрозоаренов, в том числе и о непрочности азо- $N,N'$ -диоксидной связи. При этом на диссоциацию *мета*-производных азодиоксидов требуется больше тепла чем для соответствующих *орто*- и *пара*- замещенных. После плавления исследованные нитрозоарены достаточно быстро изменяют свой цвет, что говорит о низкой термостабильности, обусловленной, очевидно, наличием в расплавах нитрозоаренов ассоциатов типа:



что подтверждается высокими значениями отношения Трутона, см. табл. 3,4, достигающие 31,7. В случае справедливости этого предположения термическая стабильность ароматических азо- $N,N'$ -диоксиаренов в значительной мере должна определяться возможностью образования в расплаве ассоциатов, а ее верхний уровень соответствовать значению  $T_{\text{пл}}$  вещества. В соответствии с этой гипотезой схема начальных стадий термораспада азо- $N,N'$ -диоксиаренов имеет вид



Интересна серия публикаций, посвященных реакциям *цис-транс*-димеризации нитрозоаренов, включая исследование ДНБ в качестве удобной модели изучения механизма твердотельных реакций [24–26], в частности формированию самоорганизующихся бислоев на поверхности золота, что констатируется как новые возможности в разработке интеллектуальных материалов.

ПДНБ интересен еще и тем, что при нагревании разрушается не плавясь, в связи с чем представляет идеальную модель оценки термостабильности азо- $N,N'$ -диоксидной группы, которая в случае *моно*-нитрозоаренов легко разрушается при плавлении.

Вместе с тем, с учетом широкого использования ПДНБ в адгезивах типа резина–металл, исследование его кинетики термораспада и определение уровня термостабильности ( $T_{кр}$ ) также представляет интерес.

Ранее методом ДСК было показано [23], что способ получения ПДНБ существенно влияет на его термостабильность ( $T_{нир}$ ,  $T_{кр}$ ). Очевидно, примеси в продукте способны ускорять или ингибировать деструкцию. В связи с этим, для манометрического исследования по методике [27] использовался ПДНБ марки «А», с содержанием основного вещества не менее 99 %, промытый ацетоном и вакуумированный. Соотношение массы ПДНБ к объему реактора-манометра  $m/V = 0,02–0,03 \text{ г/см}^3$ . Для повышения точности замеров давления использовался U-образный манометр с дибутилфталатом.

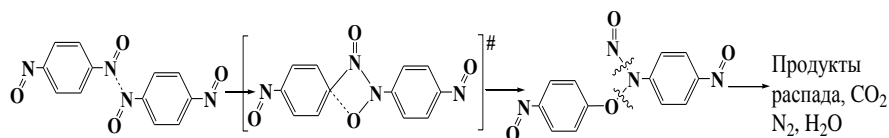
По начальным точкам кривых распада определялось давление паров ПДНБ и теплота сублимации. Так: при  $T = 100^\circ\text{C}$   $P = 2,54 \text{ тор}$ ;  $T = 110^\circ\text{C}$   $P = 3,93 \text{ тор}$ ;  $T = 120^\circ\text{C}$   $P = 6,43 \text{ тор}$ , по этим данным была определена  $\Delta H_{\text{сублимации}} = 12,6 \text{ ккал/моль}$ .

Исходя из данного эксперимента, тепловой эффект полимеризации ДНБ в ПДНБ не должен превышать 12,6 ккал/моль.

Начальные участки кривых распада, подчинялись реакции первого порядка, по которым определялись аррениусовские характеристики,  $E^\ddagger = 24 \text{ ккал/моль}$ ,  $\lg A = 6,93$ ,  $\text{с}^{-1}$ ,  $T_{кр} = 133^\circ\text{C}$ . Данные значения говорят о сравнительно низком уровне термостабильности ПДНБ в запаянном стеклянном реакторе-манометре типа Бурдона.

Следует отметить, что нитрозоарены в газовой фазе имеют величины  $T_{кр} = 220–240^\circ\text{C}$  при  $P_0 = 10–100 \text{ тор}$ , за исключением *орто*-нитрозотолуола [23], см. разд. 3.7, и ПДНБ в обычных условиях способен храниться длительное время (>30 лет) сохраняя отличные вулканизующие свойства [28–31].

Можно предположить, что при манометрических исследованиях термораспад происходит на границе твердой и газообразной фаз, т.е. мономерный ДНБ реагирует с ПДНБ по схеме, аналогичной начальным актам жидкофазного распада нитрозоаренов или по механизму при инициировании ударом, см. п. 3.9 и 3.11:



Исходя из данной гипотезы, в эластомерных композициях непро-реагировавший и закапсулированный в каучучковую матрицу кристалл ПДНБ (ПХДО + Ок-ль) может стать локальным источником газовыделения при длительном хранении вулканизатов, а факт возможности длительного хранения самого ПДНБ с сохранением вулканизирующих свойств можно объяснить удалением фазы *моно*-ДНБ сублимацией или обратной димеризацией, что, очевидно, и обеспечивает стабильность продукта.

### 3.5. Термораспад нитрозоаренов в жидкой фазе (расплаве)

В жидкой фазе манометрическим методом при  $m/V = 0,06-0,1$  г/см<sup>3</sup> исследовался термораспад нитрозобензола, 2-нитрозотолуола, 3-нитрозотолуола, 2-хлорнитрозобензола, 3-хлорнитрозобензола, 4-хлорнитрозобензола, 4-нитрозо- $N,N'$ -диметиланилина и 4-нитрозо- $N,N'$ -диэтиланилина [23, 32-36].

Экстраполяцией начального участка кинетической кривой газовыделения на начало временной координаты определялась температурная зависимость упругости паров нитрозоаренов.

Температурная зависимость скоростей термораспада соединений оценивалась по начальным участкам кривых газовыделения (табл. 3.2). Последние при глубинах разложения выше 1–2 % приобретают характер самоускорения и трансформируются в S-образный вид. Кривая термораспада нитрозобензола существенно отличается от остальных нитрозоаренов и имеет индукционный период, за которым следует стадия с газовыделением, формально подчиняющаяся уравнению реакции первого порядка до глубины разложения 95–98 %. (рис. 3.1).

Индукционный период термолиза нитрозобензола не сопровождается газовыделением, однако этот расплав меняет свой цвет от изумрудно-зеленого до красно-бурого, что говорит о химических процессах с участием нитрозогруппы. Отсюда следует, что полученные для нитрозобензола аррениусовские параметры газовыделения, в отличие от других исследованных нитрозоаренов, не соответствуют начальной стадии распада и, очевидно, характеризуют вторичные процессы его термолиза.

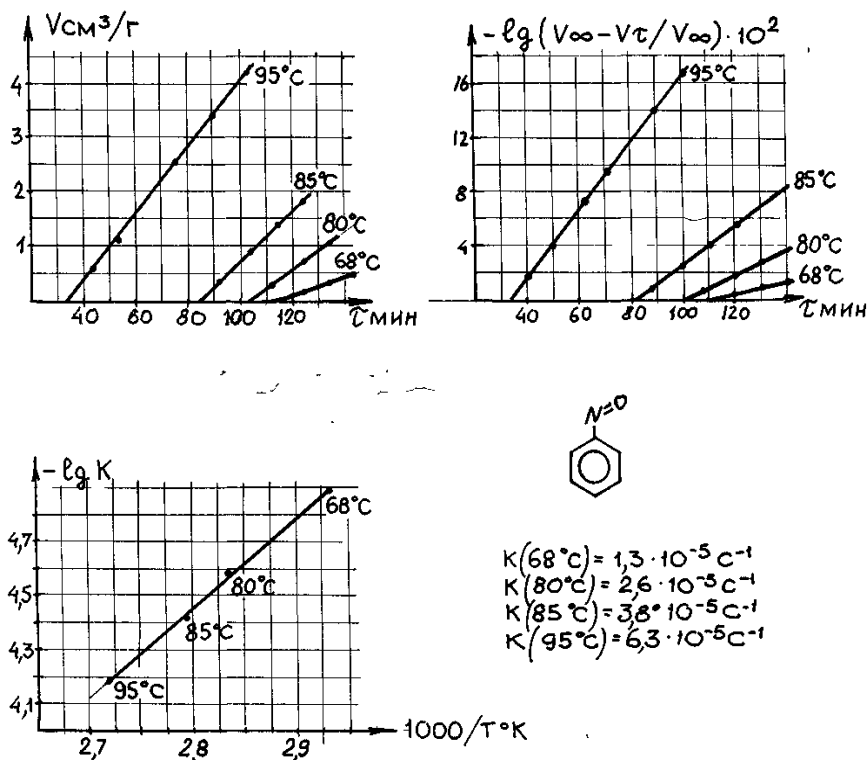


Рис. 3.1. Жидкофазный распад нитрозобензола в расплаве

В конденсированных продуктах начальной стадии термолитиза нитрозобензола методом ТСХ по величинам  $R_f$  были идентифицированы [23] нитробензол, азоксибензол, дифениламин и анилин. В масс-спектре, наряду с молекулярным пиком исходного нитрозобензола ( $m/z$  107), обнаружены пики дифенилнитроксила ( $m/z$  184), дифениламина ( $m/z$  169), азоксибензола ( $m/z$  198), дибензофурана ( $m/z$  168), нитробензола ( $m/z$  123), дифенилового эфира ( $m/z$  170), анилина ( $m/z$  93), бензола ( $m/z$  78) и воды ( $m/z$  18).

На рис. 3.2–3.8 представлены температурные зависимости кривых термораспада нитроаренов в расплаве.

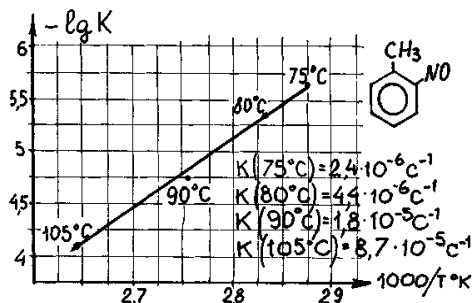
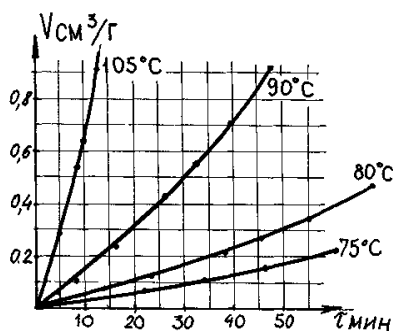


Рис. 3.2. Жидкофазный распад 2-нитротолуола в расплаве

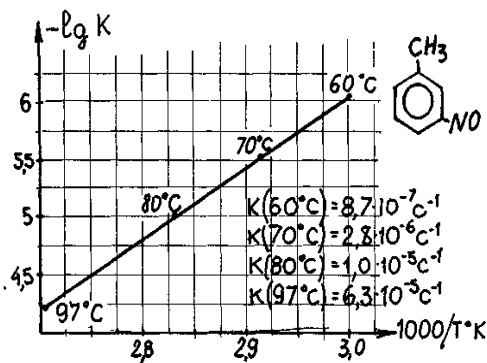
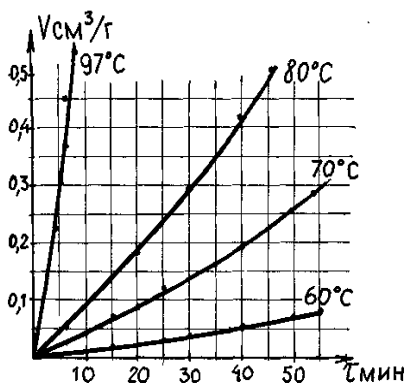


Рис. 3.3. Жидкофазный распад 3-нитротолуола в расплаве

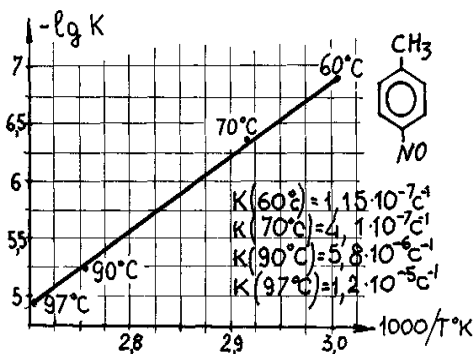
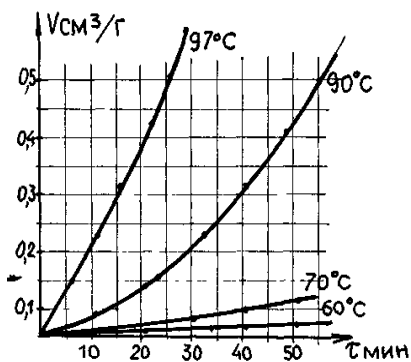


Рис. 3.4. Жидкофазный распад 4-нитротолуола в расплаве

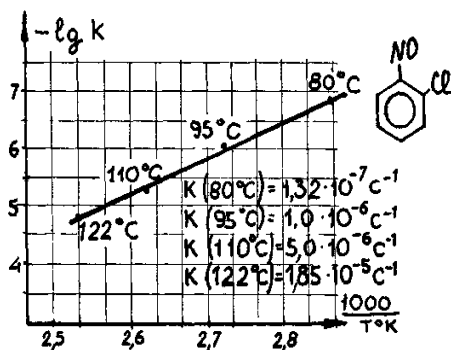
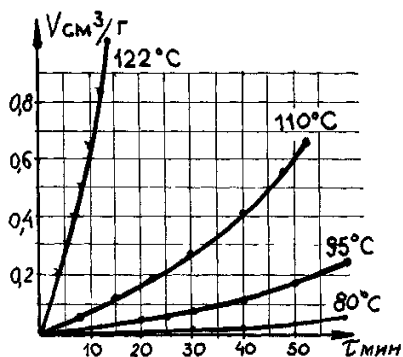
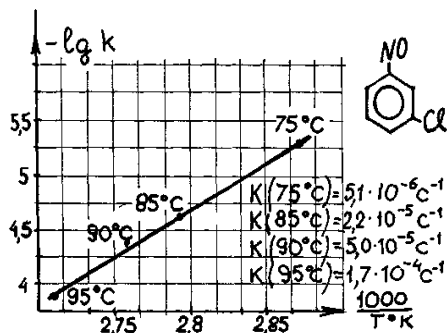
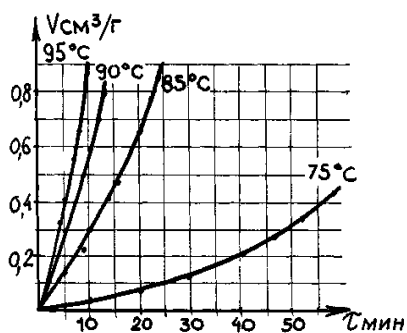


Рис. 3.5. Жидкофазный распад 2-хлорнитрозобензола в расплаве



3.6. Жидкофазный распад 3-хлорнитрозобензола в расплаве

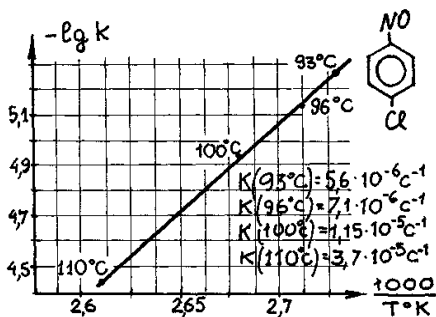
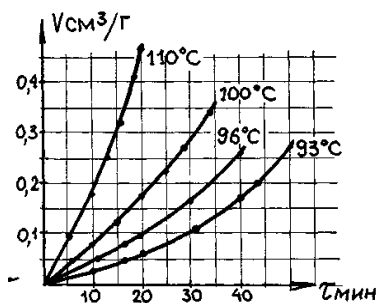


Рис. 3.7. Жидкофазный распад 4-хлорнитрозобензола в расплаве



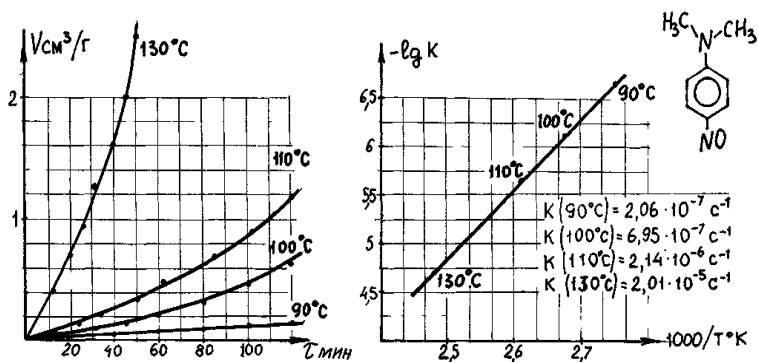


Рис. 3.8. Жидкофазный распад 4-нитрозодиметиланилина в расплаве

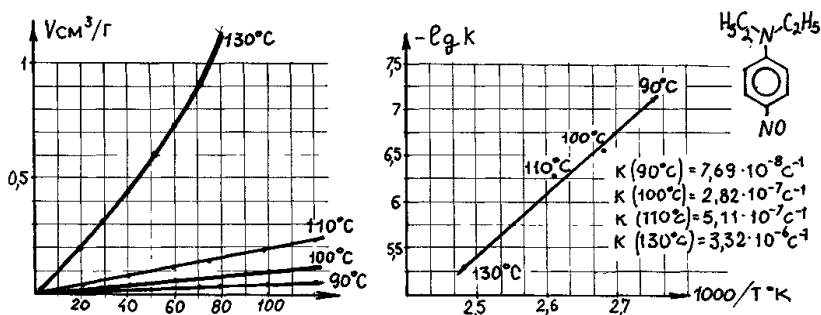


Рис. 3.9. Жидкофазный распад 4-нитрозодиэтиланилина в расплаве

Таблица 3.4

**Аррениусовские параметры термораспада нитрозоаренов  
в расплаве**

Соединение, шифр	$E \pm 8$ , кДж/ моль	$\lg A$ $\pm 0,3$ , $\text{c}^{-1}$	$T_{\text{кр}}$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}$ , 4, кДж/ моль	± Отно- шение Тру- тона	Температур- ная зависи- мость упру- гости пара	$T_{\text{кип}}$ , рас- чет, $^\circ\text{C}$
Нитрозобензол	60	4,7	-	49,9	28,3	$\lg P = 9,07 - 2583/T$	144
2-Нитрозотолуол	118	12,3	65	55,8	31,7	$\lg P = 9,83 - 2920/T$	147

3-Нитрозотолуол	119	12,6	62	42,1	23,1	lgP=7,93– 2200/T	163
4-Нитрозотолуол	128	13,2	76	43,3	22,6	lgP=7,83– 2264/T	184
2-Хлорнитрозобензол	137	13,3	96	54,8	28,6	lgP=9,12– 2860/T	185
3-Хлорнитрозобензол	120	12,7	62	43,0	22,1	lgP=7,74– 2250/T	191
4-Хлорнитрозобензол	130	13,3	79	43,3	22,3	lgP=7,76– 2264/T	191
4-Нитрозо-N,N'-диметиланилин	135	12,8	103	–	–	–	–
4-Нитрозо-N,N'-диэтиланилин	114	9,3	116	–	–	–	–

При анализе спектров ЭПР продуктов начальных стадий распада нитрозобензола, нитрозотолуолов и хлорнитрозобензолов зафиксированы триплетные сигналы (1:1:1) со сверхтонким расщеплением характерным для диарильных нитроксильных радикалов [37]. На рис. 3.10 приведен спектр ЭПР продуктов жидкофазного распада нитрозобензола идентичный дифенилнитроксиду.

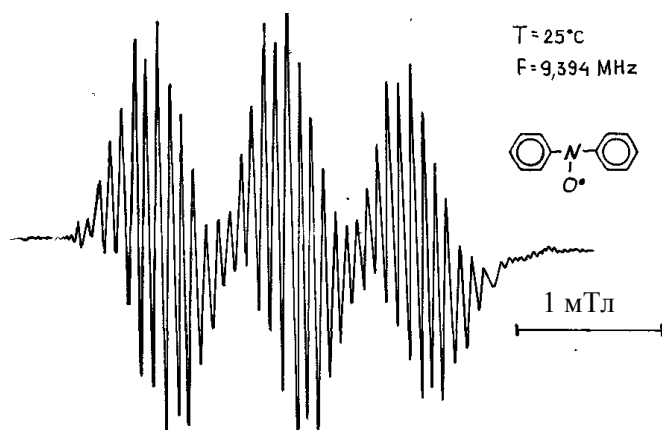


Рис. 3.10. Спектр ЭПР продуктов жидкофазного термораспада нитрозобензола

В газообразных продуктах жидкофазного распада нитрозоаренов идентифицированы азот, углекислый газ и окись углерода. Окислы азота не обнаружены (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**ГЖХ газообразных продуктов распада нитрозоаренов**

Соединение	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
Нитрозобензол	34,81	54,74	9,65
2-Нитрозотолуол	37,42	48,86	13,72
3-Нитрозотолуол	43,04	49,37	7,59
4-Нитрозотолуол	38,93	49,39	11,68
2-Хлорнитрозобензол	50,30	42,45	7,25
3-Хлорнитрозобензол	50,12	41,76	8,12
3-Бромнитрозобензол	49,79	44,30	5,91
4-Нитрозо-N,N'-диметиланилин	28,81	66,66	6,53

### 3.6. Анализ термического разложения нитрозоаренов в жидкой фазе

В отличие от твердой фазы в жидком состоянии (расплаве) *орто*- и *пара*-замещенные нитрозоарены проявляют более высокую чем *мета*- производные термостабильность (см. табл. 3.2). Выше (см. табл. 3.1) было показано [23], что  $\Delta H_{пл}$  *орто*- и *пара*-замещенных несколько ниже чем у соответствующих *мета*- производных [32–36].

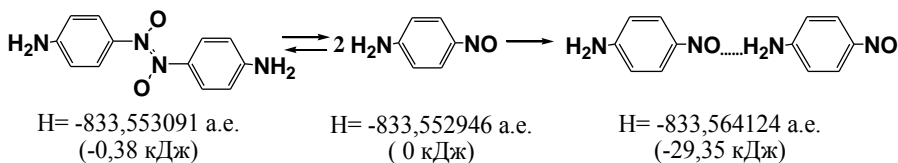
Действительно, относительно высоким величинам  $\Delta H_{пл}$  *мета*-замещенных *бис*-нитрозоаренов, свидетельствующим о меньшей чем у *орто* -и *пара*-производных степени ассоциации в расплаве, соответствуют и меньшие величины  $\Delta H_{испар}$ . При этом за исключением *орто*-нитрозотолуола низким значениям  $\Delta H_{испар}$  соответствуют и низкие величины  $T_{кр}$  нитрозоаренов.

Корреляционное уравнение, описывающее связь между указанными параметрами, имеет вид

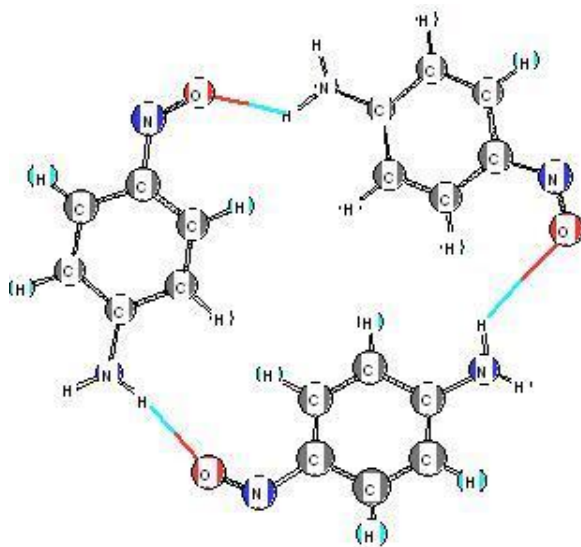
$$T_{кр} = (2,29 \pm 0,76) \Delta H_{испар} - 28,91 \pm 34,63 \quad n = 5, r = 0,87.$$

Это согласуется с литературными данными о симбатности связи  $T_{кр}$  с  $\Delta H_{испар}$  нитросоединений в жидкой фазе. Несколько по-иному ведут себя 4-нитрозо-N,N'-диметиланилин (НДМА) и 4-нитрозо-N,N'-диэтиланилин (НДЭА), которые согласно литературным данным существуют в виде мономеров зеленого цвета [1–3] не способных к реакциям димеризации и, очевидно, к присущей другим нитрозоаренам ассоциации в расплаве. Именно этим, в первую очередь, объясняется то, что НДМА и НДЭА имеют наибольшую термостабильность в ряду рассмотренных нитрозоаренов. По-видимому, термораспад нитрозоанилинов в расплаве значительно отличается от разложения нитрозоаренов, склонных к образованию в расплаве ассоциатов нитрозогрупп. Таким образом, отсутствие ассоциатов, хиноидность структуры, а также отсутствие в продуктах термолитиза нитроксильных радикалов у нитрозоанилинов должно привести к повышению уровня их термостабильности.

Проведенный квантовохимический расчет методом DFT B3LYP 6-31G(d) мономера, димера и межмолекулярного ассоциата по нитрозо и аминогруппам нитрозоанилина показал, что термодинамически выгоднее на 29,35 кДж/моль существование последнего. Существование димера 4-нитрозоанилина, как по расчетным, так и по экспериментальным данным термодинамически не выгодно:



Существование ассоциатов за счет межмолекулярных водородных связей  $-\text{N}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}-$  в виде тримера, в большей степени моделирующее межмолекулярное взаимодействие в 4-нитрозоанилине, представлено на рис. 3.11, оптимизация строения данного ансамбля показала выигрыш в энергии в 30 кДж/моль в сравнении с мономером.

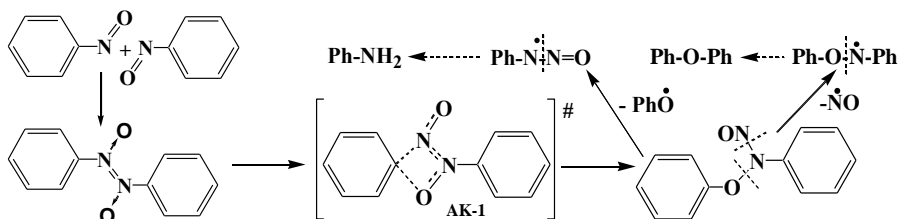


$$H = -1250,363761 \text{ a.e.}$$

Рис. 3.11. Оптимизированная геометрия межмолекулярного ассоциата нитрозоанилина методом B3LYP/6-31G(d)

В случае справедливости этого предположения Ткр нитрозоанилинов должна быть близкой к термостабильности N-оксидов пиридина. Действительно, анализ данных показывает, что Ткр нитрозоанилинов приближается к значениям Ткр некоторых пиридин-N-оксидов.

Совокупность полученных в результате изучения данных кинетики и продуктов термоллиза С-нитрозоаренов в жидкой фазе впервые была описана в работах [32–35] в виде следующей схемы распада:



Лимитирующей стадией термолиза нитрозобензола в конденсированной фазе является стадия образования активированного комплекса АК-1, с последующим образованием и распадом N-нитрозоэфира.

Действительно, активационные параметры начальных стадий термораспада нитрозоаренов в расплаве значительно меньше газофазных параметров  $D \text{ Ph-NO} = 51,5$  ккал/моль ( $215,5$  кДж/моль) и составляют  $114\text{--}137$  кДж/моль (табл. 3.4).

Образование в продуктах распада  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других соединений объясняется последующими окислительно-восстановительными процессами.

### 3.7. Термораспад С-нитрозоаренов в газовой фазе

Исследования проводились в пирексовых реакторах-манометрах типа Бурдона по методике [27], при отношении площади реактора к его объему  $S/V = 0,135\text{--}0,137 \text{ см}^{-1}$ , в области начальных давлений  $P_0 = 6\text{--}100$  тор (мм рт. ст.), при использовании сравнительно чувствительного дибутилфталатного U-образного манометра. Колебание температуры воздушного термостата не превышало  $0,5^\circ\text{C}$ .

Было обнаружено необычное явление, термораспад нитрозоаренов в газовой фазе на начальных этапах протекает с резким падением давления в реакторе-манометре Бурдона, по реакции первого порядка. Причиной этого является служит образование на начальных стадиях термолиза продуктов, имеющих более высокую молекулярную массу, чем исходное соединение. В частности, были обнаружены продукты, молекулярные массы которых превышают массу исходного нитрозобензола ( $m/z$  107) в  $1,15\text{--}2,45$  раза.

Аррениусовские параметры вычислялись по начальным участкам кинетических кривых по формуле 3.1, полулогарифмические анаморфозы которых были линейны.

$$k = \frac{1}{60 \cdot \tau} \cdot \ln \frac{P_0 - P_{\min}}{P_0 - P\tau}, \text{ с}^{-1}. \quad (3.1)$$

Константы скорости определялись при 4–5 температурах с погрешностью  $\pm 15\%$ .

В качестве сравнительной величины термостабильности ( $T_{кр}$ ), по уравнению 3.2 рассчитывалась критическая температура, при которой константа скорости  $k=1 \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$ .

$$T_{кр} = \frac{E^\ddagger}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15. \quad (3.2)$$

Таблица 3.6

### Параметры газофазного термораспада нитрозоаренов

Соединение	$E^\ddagger \pm 8$ , кДж/ моль	$\lg A \pm$ 0,3, $\text{с}^{-1}$	$T_{кр}$ , $^\circ\text{C}$	$P_0/P_{\min}$	$\Delta P$ , тор	$\Delta T$ , $^\circ\text{C}$
Нитрозобензол	213	15,6	243	0,89–0,92	6–11	280–310
	172	11,9	228	0,8–0,85	50–80	260–310
2-Нитрозотолуол	80	5,9	72	0,34–0,84	40–100	140–180
	115	9,1	125	0,34–0,52	10–15	140–180
3-Нитрозотолуол	200	14,8	229	0,88–0,92	50–100	260–290
4-Нитрозотолуол	199	14,3	240	0,82–0,91	40–60	260–300
4-Хлорнитрозо-бензол	187	13,2	236	0,91–0,95	40–80	260–300

Анализы продуктов начальной стадии газофазного распада нитрозобензола методами ТСХ и масс-спектрометрии показали, что конденсированные продукты содержат соединения по своим свойствам и массам идентичные продуктам жидкофазного термоллиза нитрозобензола, а также дифенилпиррол ( $m/z$  167), нитрофенол ( $m/z$  139), дифенил ( $m/z$  130).

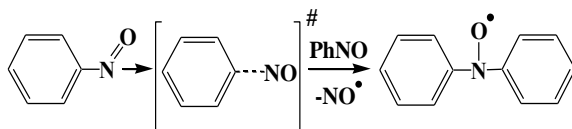
Анализ спектров ЭПР нитрозобензола, термированного 50 минут при начальных условиях  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 10$  тор,  $S/V = 1,37\text{ см}^{-1}$ , показал наличие триплетного сигнала со сверхтонким расщеплением идентичным по своей структуре сигналу жидкофазного распада нитрозобензола и дифенилнитроксильному радикалу [37] с константой СТС  $a_N = 0,970\text{ мТл}$  и  $g$  фактором = 2,0062. В газообразных продуктах распада нитрозобензола методом ГЖХ были обнаружены только углекислый газ (9,21 %) и азот (90,79 %).

Как видно из табл. 3.6,  $T_{\text{стаб}}$  исследованных нитрозоаренов в газовой фазе не превышает 250 °С. *Пара*- и *мета*-производные показали более высокий уровень термостабильности в сравнении с *орто*-нитрозолуолом, скорость газофазного распада которого почти на пять порядков выше, чем у нитрозобензола.

Полученные аррениусовские параметры термораспада нитрозобензола в условиях относительно низких начальных давлений  $P_0 = 6\text{--}11$  тор, согласуются с величинами энергии диссоциации C–NO связи ранее определенными для него высоковакуумным пиролизом [19].

Анализ методом ЭПР конденсированных продуктов распада во всех случаях показал наличие триплетных сигналов, близких к соотношению 1:1:1, со сверхтонким расщеплением, с величинами  $a_N = 0,933\text{--}1,05$  мТл и  $g$  фактора 2,0049–2,0076, характерных для диарилнитроксидов синтезированных другим методом [37].

Полученные данные позволяют представить начальный акт термораспада нитрозобензола, в области низких начальных давлений ( $P_0 < 10$  тор), как гомолитическую диссоциацию связи C–NO, с последующим спиновым захватом образующихся первичных продуктов распада:



Квантово-химический расчет пути данной реакции проводился методом B3LYP, при использовании базиса 6-31G(d). Изменение относительной энергии, при сжатии связи C–N с 5 до 1 Å, с использованием опции Guess = mix, показало отсутствие переходных состояний на координате реакции (рис. 3.12).

Полученные экспериментальные значения энергии активации было интересно сопоставить с величиной  $D(\text{C–N})$  рассчитанной на основе энтальпии образования нитрозобензола и радикалов с использованием формулы (3.3):

$$D_{(\text{C–NO})} = \Delta H_f^\circ (\text{Ph}\cdot) + \Delta H_f^\circ (\text{NO}\cdot) - \Delta H_f^\circ (\text{Ph–NO}), \quad (3.3)$$

Полученная расчетная величина  $D_{(\text{C–NO})} = 226,8$  кДж/моль, оказалась также сопоставима с результатом проведенного эксперимента.

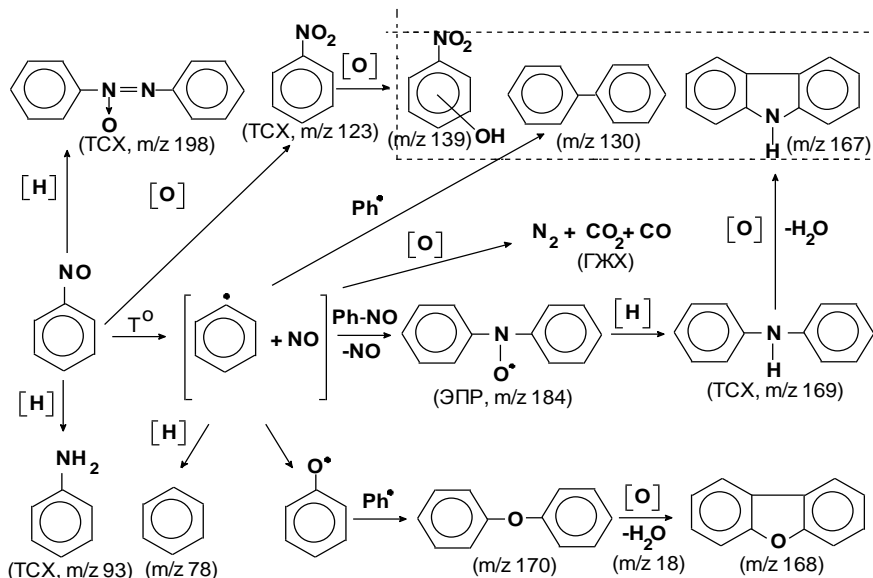


## Расчетные энергии диссоциации связи C-NO

Соединение	D (C-NO), кДж (ккал)
Нитрозобензол	226,89 (54,23)
<i>n</i> -Нитрозотолуол	231,63 (55,36)
<i>n</i> -Нитрозо-N,N-диметиланилин	251,29 (60,06)
<i>n</i> -Хлорнитрозобензол	227,78 (54,44)
<i>n</i> -Динитрозобензол	216,52 (51,75)
<i>n</i> -Нитронитрозобензол	216,48 (51,74)

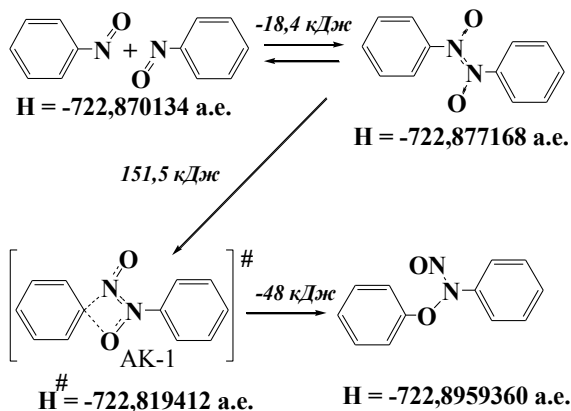
Проведенный разными методами качественный анализ продуктов распада нитрозобензола показал наличие ряда соединений, указанных на схеме, где в скобках указаны методы идентификации.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что падение давления на начальной стадии газофазного термораспада нитрозоаренов связано с образованием соединений, имеющих более высокую молекулярную массу, чем исходные нитрозоарены.

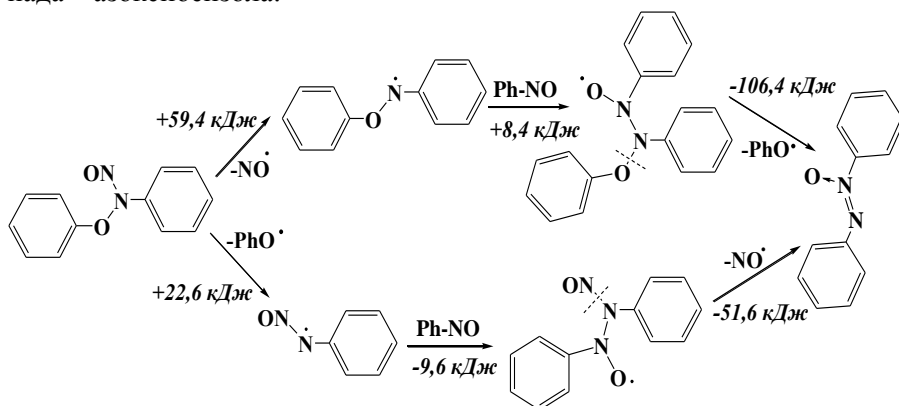


При термоллизе нитрозоаренов в области более высоких давлений,  $P_0 = 40\text{--}100$  тор, увеличивается вклад межмолекулярных реакций, приводящих к снижению активационных параметров (табл. 3.6).

Проведенные квантовохимические расчеты методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G(d) показали, что такие взаимодействия можно представить в виде следующих реакций:



Последующий распад промежуточного соединения – N-нитрозо-дифенилгидроксиламина теоретически может протекать по двум направлениям, с образованием одного из стабильных продуктов распада – азоксибензола:



На рис. 3.12 показано строение активированного комплекса АК-1 полученная методом B3LYP/6-31G(d).

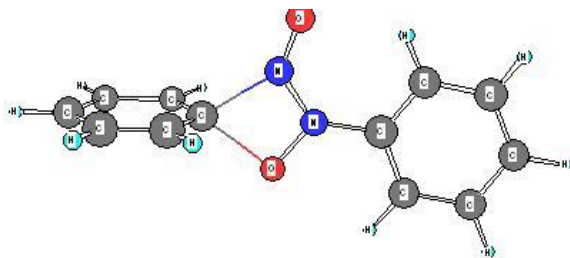
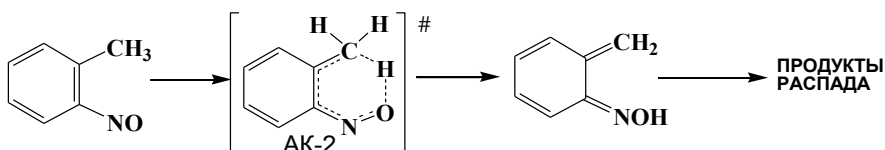


Рис. 3.12. Строение активированного комплекса – АК-1

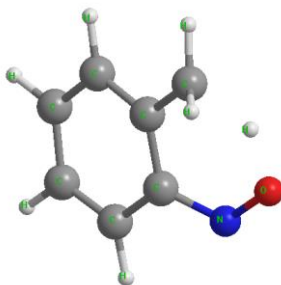
Расчетное значение энтальпии активации активированного комплекса АК-1, характеризуется величиной энтальпии активации  $\Delta H^\# = 129$  кДж/моль, что согласуется с экспериментальными результатами (табл. 3.3, 3.4). Спуски по пути реакции (процедура IRC, forward и reverse в Gaussian 98) приводили к исходному димеру и продукту реакции, что подтверждает истинность найденного переходного состояния.

Термораспад 2-нитрозотолуола в газовой фазе имел более высокие скорости реакции в сравнении с другими исследованными нитрозоаренами. Активационные параметры его термораспада характеризуются «орто»- эффектом и отрицательной величиной энтропии активации  $\Delta S^\# = -17$  э. е., что позволило выдвинуть гипотезу образования циклического переходного состояния в качестве лимитирующей стадии термолитиза данного нитрозоарена [32, 33, 36]:



На рис. 3.13 показано строение активированного комплекса *о*-нитрозотолуола АК-2 полученное методом B3LYP/6-31G(d).

Однако внутримолекулярная перегруппировка теоретически не должна приводить к изменению объема, а следовательно, и к падению давления, в связи с этим можно выдвинуть предположение, что перегруппировка через активированный комплекс АК-2 способствует дальнейшему образованию более реакционноспособных соединений и далее высокомолекулярных продуктов их присоединения с исходным 2-нитрозотолуолом, приводящих к падению давления в реакторе-манометре.



*Рис. 3.13. Структура активированного комплекса  
o-нитротолуола – АК-2*

Расчетное значение энтальпии активации активированного комплекса АК-2, характеризуется величиной  $\Delta H^\ddagger = 151,5$  кДж/моль, что также согласуется с экспериментальными результатами (табл. 3.6). Спуски по пути реакции приводили к исходному 2-нитротолуолу и одному из продуктов – производному оксиму.

### **3.8. Масс-спектрометрическое исследование пиролиза *p*-динитробензола в газовой фазе**

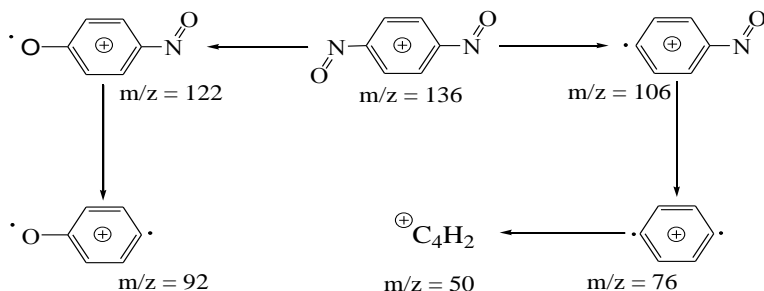
Эксперименты по термическому разложению ПДНБ проводились автором совместно с сотрудником ОИХФ Степановым В.Р. на пиролизической установке разработанной в ОИХФ Черноголовка и были впервые опубликованы в диссертации [23], где образец ПДНБ испарялся в ампуле штока прямого ввода масс-спектрометра МХ-1310 при комнатной температуре и в виде молекулярного пучка ( $P = 10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст.) проходил через трубку кварцевого пиролизатора, стенки которого нагревались до 800 °С. Время от акта термораспада до ионизации составляло не более 10 с, энергия ионизирующего излучения 20 эВ. В табл. 3.8 представлены массы ( $m/z$ ) и интенсивности ( $I$ ) основных пиков продуктов пиролиза ДНБ при 800 °С в сравнении с его спектром, снятом при комнатной температуре.

## Масс-спектры ПДНБ

T = 25 °C	m/z	136	122	106	92	76	50
	I, %	100	20	38	6	18	28
T = 800 °C	m/z	136	122	106	92	76	50
	I, %	85	14	39	7	100	56

Сравнительный анализ масс-спектров исходного и термизированного ДНБ показывает, что относительная интенсивность пиков  $m/z$  76 и 50 в спектрах пиролиза (800 °C) значительно увеличивается по сравнению с эталонным спектром (25 °C). Данное обстоятельство соответствует термическому разложению ДНБ с диссоциацией связи C–NO.

Обращает на себя внимание факт неожиданного появления в спектрах пика M-14 с  $m/z$  122, образование которого объясняется отщеплением азота от нитрогрупп ДНБ под действием электронного удара, причем спектрометр МХ-1310, с двойной фокусировкой, показал, что это не ион  $\text{CH}_2^+$ . Для объяснения возможных путей образования указанных продуктов было выдвинуто предположение, что распад ДНБ осуществляется по схеме с отрывом как гр. NO, так и элементарного азота:



### 3.9. Масс-спектрометрическое и квантовохимическое исследование распада нитрозоаренов под действием электронного удара

Распад нитрозоаренов под действием электронного удара имеет свои особенности. Так, исследование масс-спектров нитрозоаренов при энергии ионизации 70 эв показало, что для нитрозобензола его *мета*- и *пара*-производных гомолиз связи C–NO является не единственным путем распада молекулярных ионов нитрозоаренов. Последние претерпевают также перегруппировку с отщеплением азота и образованием массы  $M^+ - 14$ .

Ранее при изучении масс-спектров нитрозотолуолов образование массы  $M^+ - 14$  было отмечено Шроллом [39], однако она идентифицировалась как фрагмент элиминирования радикала  $CH_2^+$ . Не идентифицированную массу  $m/z$  93 обнаружил в продуктах распада нитрозобензола также и Чоо с соавт. [19].

Теоретическое объяснение и экспериментальное подтверждение эффекта элиминирования азота из нитрозогруппы под действием электронного удара впервые было дано в диссертации [23] и позже появилось в статье [38].

С целью дальнейшего исследования явления элиминирования азота из нитрозогруппы под действием электронного удара, изучались продукты фрагментации нитрозобензола, 4-нитрозо- $N,N'$ -диметиланилина, 1,3,5-тринитрозобензола [40], *орто*-хлор- и *орто*-бромнитрозобензола. Эксперименты проводились при энергии ионизирующего излучения 70 эв. Результаты экспериментов обобщены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

#### Характерные продукты фрагментации нитрозоаренов при электронном ударе [23, 40]

Соединение	Пик, $m/z$	Интенсивность пика, %		
		$M^+$	$M^+ - 14$	$M^+ - 30$
Нитрозобензол	107	100	24	98
1,4-динитрозобензол (ПДНБ)	136	100	20	38

1,3,5-Тринитрозобензол (ТНБ)	165	100	0,7	58
4-Нитрозо- <i>N,N'</i> -диметиланилин (НДМА)	150	100	2	35
2-Хлорнитрозобензол	141	98	-	100
	142	20	-	20
	143	85	-	92
	144	6	-	6
2-Бромнитрозобензол	185	26	-	100
	186	2	-	8
	187	37	-	88
	188	2	-	8

Как видно из табл. 3.9, отщепление фрагмента  $\text{NO}^+$  ( $\text{M}^+-30$ ) характерно для пространственно не экранированных нитрозосоединений. Для *орто*- хлор- и бром-нитрозоаренов пик  $\text{M}^+-14$  обнаружен не был, что возможно связано со стерическими затруднениями, *мета*- и *пара*-хлор- или бром-нитрозоарены также показали элиминирование азота при электронном ударе.

Квантовохимическое исследование, выполненное методом ВЗЛР в базе 6-31 G(d), позволило определить строение переходного состояния катион-радикала нитрозобензола ( $\text{ПС НзБ}^+$ ) рис. 3.14.

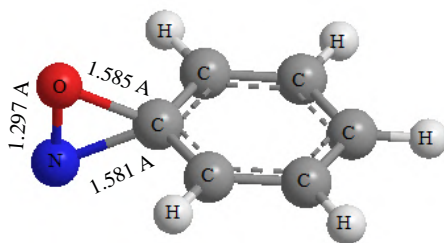
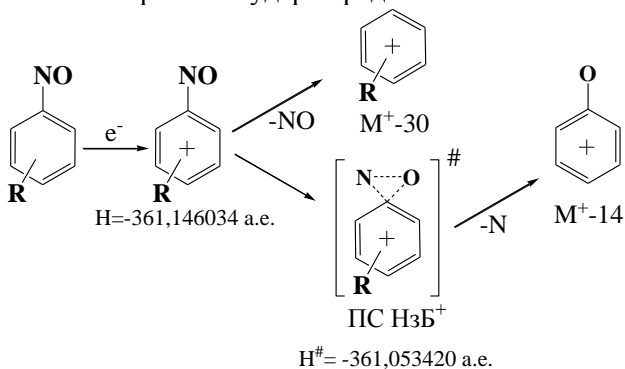


Рис. 3.14. Строение переходного состояния катион-радикала нитрозобензола

Основные параметры переходного состояния катион-радикала нитрозобензола:  $L_{\text{C-N}} = 1,581 \text{ \AA}$ ;  $L_{\text{N-O}} = 1,297 \text{ \AA}$ ;  $L_{\text{O-C}} = 1,585 \text{ \AA}$ ; угол  $\text{N-C-O} = 48,4^\circ$ ; оксазиридиновый цикл лежит в плоскости перпендикулярной фенилу.

Общая схема начальных актов фрагментации нитрозоаренов под действием электронного удара представлена ниже:



Полученная расчетная величина энтальпии активации составила  $\Delta H^\# = 58,1$  ккал/моль (243,09 кДж/моль).

Таким образом, при распаде положительно заряженных молекулярных ионов С-нитрозосоединений в условиях масс-спектрометрических измерений возможна реализация иных чем при термораспаде направлений фрагментации, а именно элиминирование атома азота из нитрозогруппы через образование трехчленного С–N–О переходного состояния.

### 3.10. Чувствительность к удару у нитрозоаренов

Обнаруженная высокая вулканизующая активность ТНБ и более высокие адгезионные характеристики композиционных составов на его основе [40–43] делает данное соединение интересным для дальнейших исследований.

В композиционных системах концентрация ПДНБ и ТНБ может достигать до 50 % и более, в связи с этим исследование чувствительности данных соединений к начальным импульсам является актуальной задачей.

Проведенные исследования [44] на копре К-44-П показали у ПДНБ и ТНБ сравнительно высокую чувствительность к удару по стандартной пробе, на уровне 80–90 % при использовании приборчика № 1. Испытуемые образцы в условиях эксперимента от удара полностью или



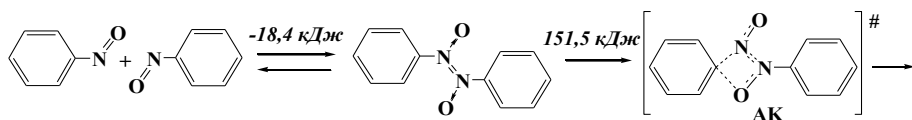
частично обугливались без заметного звукового эффекта. Очевидно, механическое воздействие данным способом приводило к затуханию реакции на начальных стадиях инициирования.

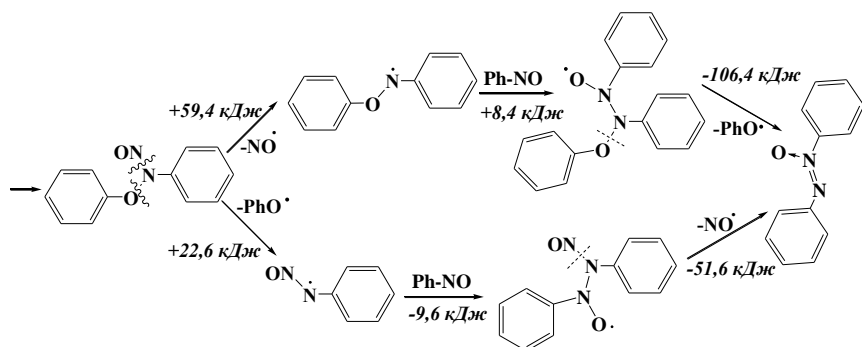
Изучение детонационной способности ПДНБ и ТНБ в условиях методики определения минимального заряда инициатора показало, что они не обладают чувствительностью к взрывному импульсу даже при использовании 0,1 г азид свинца, или десятикратного превышения его минимального заряда по отношению к тринитротолуолу.

Учитывая отрицательный кислородный баланс у данных соединений, факт чувствительности к удару ПДНБ и ТНБ связывается нами с наличием эндотермичных *транс*-азо- $N,N'$ -диоксидных группировок, которые, очевидно, и являются локальными реакционными центрами в данных соединениях.

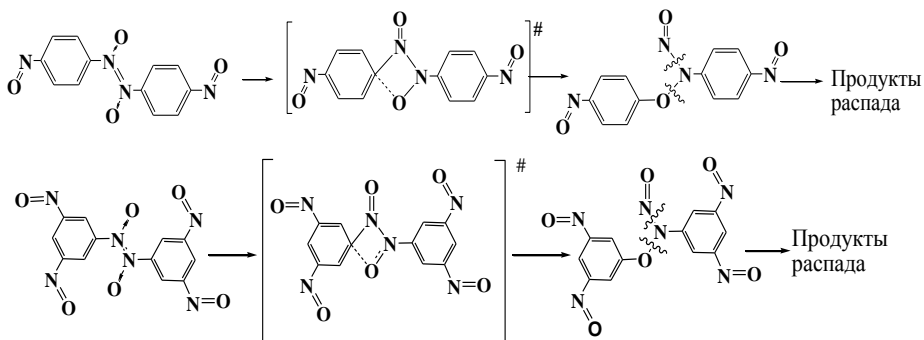
Деградацию димеризованных нитрозоаренов теоретически можно представить с одной стороны так, на первой стадии проходит диссоциация азо- $N,N'$ -диоксидной связи с энергией диссоциации  $D_{N=N}$  около 25–35 кДж/моль с образованием мономерных нитрозоаренов, далее распад должен протекать через разрушение наиболее слабой связи, в данном случае  $C-NO$ , прочность которой находится на уровне 200–213 кДж/моль [23, 36, 40]. Однако, на наш взгляд, данный барьер активации является значительным, чтобы объяснить сравнительно высокую чувствительность к удару у ДНБ и ТНБ. В связи с этим был принят поиск альтернативных механизмов начальных актов дегградации указанных соединений с более низкими значениями энергий активации начальных стадий.

Проведенные манометрические [23] и квантово-химические [40] исследования кинетики термораспада нитрозобензола в газовой фазе и расплаве указывают на возможность осуществления внутримолекулярных реакций с участием азо- $N,N'$ -диоксидных групп с образованием активированного комплекса АК и преодолением на 61 кДж/моль меньшего активационного барьера реакции согласно приведенной схеме, где распад АК приводит в конечном итоге к стабильным продуктам распада, в частности к азоксибензолу с общим экзотермическим эффектом процесса распада:





Расчетным методом теории функционала плотности DFT B3LYP в базисе 6-31G(d), при использовании пакета GAUSSIAN-98, найдены аналогичные переходные состояния для димеров ДНБ и ТНБ. Расчеты показали снижение барьера активации реакции и, очевидно, объясняют таким образом их повышенную чувствительность к удару. Схемы начальных актов деградации *транс*-азо-*N,N'*-диоксидной группировки димеров ДНБ и ТНБ представлены ниже:



На рис. 3.15 и 3.16 показано строение переходных состояний димеров ДНБ и ТНБ, где ароматическое кольцо и азо-*N,N'*-диоксидная группировка находится в плоскости перпендикулярной другому ароматическому кольцу.

Спуски по координате реакции из переходных состояний, выполненные по процедуре IRC в GAUSSIAN-98, привели с одной стороны к исходному димеру, с другой к *R-O-N(NO)-R* эфиру согласно представленным схемам, что подтверждает структуры найденных переходных состояний.

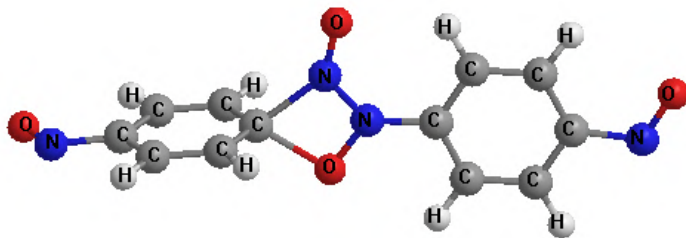


Рис. 3.16. Строение переходного состояния димера *p*-динитробензола

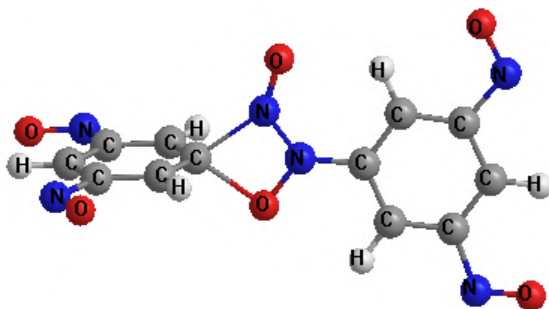


Рис. 3.17. Строение переходного состояния димера 1,3,5-тринитробензола

Эксперименты, проведенные с нитробензолом ( $T_{\text{пл}} = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), *p*-нитрозотолуолом ( $T_{\text{пл}} = 47\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и *p*-бромнитробензолом ( $T_{\text{пл}} = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) показали, что они не обладают чувствительностью к удару, как по стандартной пробе, так и в более жестких условиях, например, при падении груза 10 кг с высоты 60 см.

Отсутствие чувствительности к удару у *моно*-нитрозоаренов связывается со сравнительно низкими их температурами плавления и сильно отрицательным кислородным балансом.

В работах [45–47], связанных с исследованием реакционной способности ароматических С-нитрозосоединений при их взаимодействии с модельными алкенами, было показано снижение барьера активации и повышение реакционной способности в ряду нитрозоаренов с введением в ароматическое кольцо электроноакцепторных группировок. Очевидно, влияние данных факторов имеет место и в случае проявления высокой чувствительности к удару у ПДНБ и ТНБ, которые

характеризуются сравнительно высокой  $T_{пл}$ , в частности ПДНБ при нагревании до 220 °С разлагается не плавясь. Электроноакцепторное влияние *пара*- и *мета*-димерных нитрогрупп также способствует повышению реакционной способности у ПДНБ и ТНБ, в том числе и чувствительности к удару.

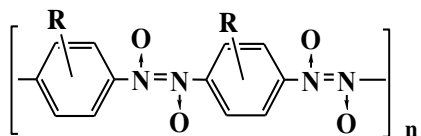
Для снижения чувствительности к удару у ПДНБ и ТНБ был проведен поиск доступных флегматизаторов, который показал, что использование мела в качестве разбавителя даже при соотношениях ДНБ : мел = 1 : 4 оставляет чувствительность к удару у полученной смеси на уровне 20 %. При этом за положительную пробу считали и образование точечных темных вкраплений в таблетке.

Обнаружено, что флегматизация водой уже в соотношении ТНБ (ПДНБ) : вода = 3 : 1 приводит к полной потере чувствительности к удару по стандартной пробе, что может служить рекомендацией к увлажнению ПДНБ и ТНБ, например, для обеспечения их безопасной перевозки.

### 3.11. Оценка токсичности *п*-динитрозобензола и хинолового эфира ЭХ-1

Важное практическое значение имеет знание класса опасности используемых соединений. В литературе достаточно широко описаны канцерогенные и мутагенные свойства N-нитрозосоединений или нитрозаминов  $RN-NO$  и в этой связи возникают ассоциации о такой же мутагенности и токсичности у ПДНБ или у хинолового эфира, генерирующего ДНБ. Данному вопросу было посвящено специальное исследование [48], вошедшее во многие международные справочники по токсичности материалов. Так, согласно публикации Лопатневой с соавт. [48] *п*-динитрозобензол **не проявил мутагенной и канцерогенной активности** при испытаниях на грызунах,  $LD_{50}$  (мышь) 1230 мг/кг, низшая летальная концентрация в воздухе  $LCLo$  200 мг/м<sup>3</sup>. Таким образом, ПДНБ можно отнести к 3 классу опасности.

Сравнительно низкую токсичность можно объяснить преимущественно полимерным строением ДНБ, где С-нитрогруппы преимущественно димеризованы в транс-азо-N,N'-диоксидной форме:



В процессе вулканизации димерные и мономерные нитрозо-группы расходятся и практически полностью превращаются в связанные с каучуком соединения, см. раздел 1.

Из известных данных по токсичности хиолового эфира имеется источник [49] – технические условия на ЭХ-1, где в разд. 2.1. указаны его свойства и продукт был отнесен к классу *малоопасных* соединений. Далее, согласно ТУ [49] ЭХ-1 не обладает раздражающим действием на слизистые оболочки и кожу, не резорбирует через кожные покровы. Кумулятивный эффект не выявлен. Не воспламеняется при нагреве до 300 °С, не чувствителен к трению, удару.

Представленные данные показывают перспективу безопасного применения в промышленности и в быту сырых резин, клеев, герметиков, отверждаемых в резину пластилинов, с использованием в составах ПДНБ или хиолового эфира ЭХ-1.

## 4. СИНТЕЗ С-НИТРОЗО-*N*-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ВУЛКАНИЗАЦИИ И РАЗРАБОТКА РЯДА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

### 4.1. Способы получения и некоторые характеристики конденсированных 1,4-динитрозоаренов

В литературе известно значительное количество патентов, где описывается применение динитрозоаренов в качестве вулканизующих агентов композиционных систем на основе непредельных каучуков, компонентов адгезионных и клеевых составов типа резина–субстрат.

Из 1,4-динитрозоаренов наибольшее использование в промышленности получил ПДНБ, который впервые был получен Ниецки и Кехрма-ном в 1887 г. [1] окислением щелочного раствора ПХДО красной кровя-ной солью. Окислением щелочного раствора 2-метил-5-изопропил-*n*-хи-нондиоксида красной кровяной солью был также получен 2-метил-5-изо-пропил-*n*-динитрозобензол [2]. Позже были предложены способы полу-чения ПДНБ окислением ПХДО разбавленной 30–35 % азотной кислотой при 40–50 °С [3], газообразным хлором или водным раствором хлорного железа [4], смесью перекиси водорода и соляной кислоты [5–7].

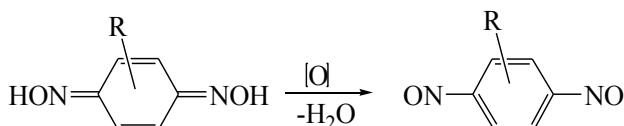
Разновидностью пероксидного метода получения *n*-динитрозосо-единений является патент [8], где получение ведут окислением соответ-ствующих *n*-хинондиоксимов перекисью водорода в присутствии воль-фрамата натрия в солянокислом растворе, *n*-динитрозотолуол и *n*-ди-нитрозоцимол получались с выходом 99,5 и 99,0 %. По патенту [9], ис-пользовали добавки иодидов или бромидов щелочных металлов, кото-рые, способствовали высокому выходу целевого продукта. По патенту [10] ПДНБ с выходом 86 % получается окислением щелочного раствора *n*-хинондиоксида водным раствором гипохлорита натрия при –5 °С. В депонированной статье [11] ряд *n*-динитрозоаренов получили окисле-нием исходных *n*-хинондиоксимов персульфатом калия.

Недостатками известных методов является образование трудно утилизируемых растворов желтой кровяной соли, азотной или соляной

кислот, токсичного хлора, др. проблемных окислителей. В связи с этим актуальным являлся поиск нового промышленного способа получения ПДНБ при использовании доступного, малотоксичного и сравнительно дешевого окислителя.

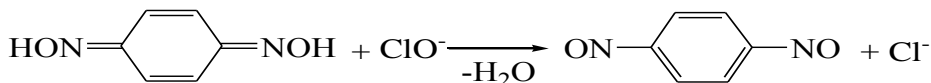
#### 4.1.1. Способ получения *p*-динитробензола при использовании водного раствора хлорной извести

Существующие способы получения ПДНБ и ряда других динитроаренов, основаны на окислении соответствующих *n*-хинондиоксимов по общей схеме:



Эксперименты показали, что интересным окислителем является хлорная известь (гипохлорит кальция), позволившая добиться гладкого окисления *n*-хинондиоксима с практически количественным выходом до соответствующего *n*-динитробензола [12–14].

Реакцию окисления *n*-хинондиоксима гипохлоритом кальция до ДНБ можно представить следующей схемой:



В данном способе получения ДНБ активным началом является гипохлорит кальция, и окислителем является гипохлорит ион  $\text{OCl}^-$ . Данный ион является активным началом и в известном способе получения ДНБ при использовании в качестве окислителя *n*-хинондиоксима гипохлорита натрия [10], однако выход ДНБ здесь не превышал 86 %, очевидно, в связи с частичным образованием растворимой натриевой соли ДНБ.

Таким образом, замена катионов натрия на катионы кальция в реакционной среде ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) способствовала в конечном итоге количественному выходу ДНБ.

Наработка опытной партии продукта в НПО «Алтай» по методу [12–14] показала, что ДНБ, полученный с использованием водного раствора хлорной извести, имеет вулканизирующие свойства, обеспечивающие более высокие физико-механические характеристики модельных вулканизатов в сравнении с контрольными образцами (табл. 4.1), и характеристики термостабильности (рис. 4.1).

Отверждение каучука СКИ-НЛ «М» образцами ДНБ, полученными разными способами, проводилось в одинаковых условиях при 60 °С в течение 27 ч. Физико-механические характеристики определялись на разрывной машине РМИ-5 при скорости движения захватов 500 мм/мин.

Таблица 4.1

**Физико-механические характеристики вулканизатов низкомолекулярного маслonaполненного каучука СКИ-НЛ «М»**

ДНБ	Дисперсность, м <sup>2</sup> /кг	Концентрация в каучуке, масс. %	Прочность, МПа	Эластичность, %
Известный метод H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl [6]	3 · 10 <sup>3</sup>	3,5	0,11	526
Опытная партия НПО «Алтай» по способу [12]	2,8 · 10 <sup>3</sup>	3,5	0,22	1381

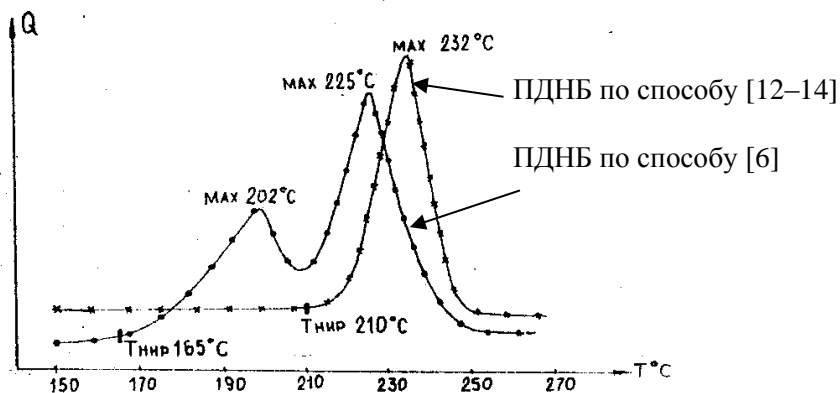


Рис. 4.1. Исследования методом ДСК п-динитрозобензола полученного разными способами



## Синтез *p*-динитрозобензола [12–14]

В 100 мл водного раствора хлорной извести содержащего 10 г (0,07 моль) гипохлорита кальция добавлялось 13,8 г (0,1 моль) *n*-хинондиоксима, суспензия перемешивалась 40 мин. при 50 °С. Образовавшийся ДНБ отфильтровывался, промывался и сушился. Выход 12,9 г (95 %). ИКС в КВг = 1260 см<sup>-1</sup> (*транс*-азо-N,N-диоксид), идентичен спектру ДНБ ШЗХР [6], рис. 4.2 и 4.3.

## Синтез 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозобензола (ТДНБ) [14]

Раствор натриевой соли 2-метил-5-изопропил-1,4-хинондиоксима, приготовленный из 19,2 г (0,1 моль) ТХДО и 100 мл двунормального р-ра гидроксида натрия, смешивался с водным раствором хлорной извести содержащим 10 г гипохлорита кальция или 9 г гипохлорита натрия. Реакционная масса перемешивалась 5–10 мин при 0 °С. Выпавший желто-зеленый осадок продукта отфильтровывался, промывался водой и сушился. Выход 18,0 г. (94,7 %). ИКС в КВг = 1265 см<sup>-1</sup> (*транс*-азо-N,N-диоксид).

### 4.1.2. Композиционные системы на основе *p*-динитрозобензола

В данном разделе представлены результаты исследований модельных композиции отверждения при комнатной температуре. Использовались 20 % толуольные растворы этиленпропиленового каучука с третьим сополимером этилиденнорборненом с вязкостью по Муни 50, СКЭПТ-ЭНБ и натурального каучука.

Вулканизирующими агентами служили *p*-динитрозобензол непосредственно генерируемый в композиционной системе реакцией окисления *n*-хинондиоксима окислителем, ПДНБ свежеприготовленный (ПДНБ<sub>СП</sub>) по методике [12–14] и выдержанный в течение 16 лет (ПДНБ<sub>ШЗХР</sub>).

В проведенных исследованиях использовались принятые в технической литературе массовые соотношения каучука к вулканизирующему агенту = 100 к 2–4.

Окислитель использовался в пятикратном количестве от теоретически необходимого. В качестве окислителей применялись реактивные диоксид марганца ( $MnO_2$ ), диоксид свинца ( $PbO_2$ ), технический гипохлорит кальция (ГХК). В табл. 4.2. представлены результаты испытания композиций на основе СКЭПТ.

Таблица 4.2

**Результаты испытания композиций на основе СКЭПТ**

Наименование композиции	Живучесть, мин.	Содержание фракций		$\sigma$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\epsilon_{отн}$ , %	$\epsilon_{ост}$ , %
		золь, %	гель, %			
СКЭПТ + 4 % ПХДО+ $MnO_2$	30	38,2	61,8	5,0	105	17
СКЭПТ +2 % ПХДО+ $MnO_2$	40	20,0	80,0	2,4	85	16
СКЭПТ+2 % ПХДО+ $PbO_2$	40	11,0	89,0	1,9	80	16
СКЭПТ+4 % ПХДО+ $PbO_2$	30	20,6	79,4	2,8	85	16
СКЭПТ +2 % ПХДО+ГХК	30	46,1	53,9	9,0	170	17
СКЭПТ +2 % ПДНБ <sub>СП</sub>	-	-	-	-	-	-
СКЭПТ +2 % ПДНБ <sub>ШЗХР</sub>	-	-	-	-	-	-

Как видно из табл. 4.2 лучшие результаты условной прочности на разрыв  $\sigma_p$  и относительной эластичности  $\epsilon_{отн}$  были получены при использовании в качестве окислителя гипохлорита кальция (ГХК). Относительно высокое содержание золь-фракции 46,1 % говорит о потенциальной возможности дальнейшего совершенствования композиции. ПДНБ<sub>СП</sub> и ПДНБ<sub>ШЗХР</sub> в течение 12 ч не отвердили толуольные растворы СКЭПТ, что связывается с его полимерной структурой. В случае использования системы *n*-хинондиоксим – окислитель, ДНБ образуется в композиционном материале, очевидно, в высокоактивном мономерном виде, что и приводит к сравнительно быстрой низкотемпературной вулканизации раствора СКЭПТ.

Результаты исследования композиций на основе натурального каучука и *n*-хинондиоксима различных композиций в присутствии ГХК представлены в табл. 4.3.

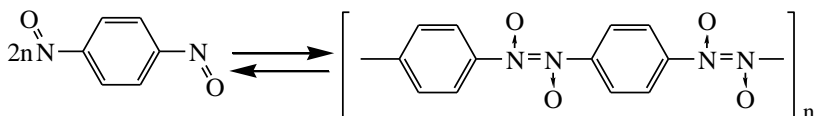
## Результаты испытания композиций на основе НК

Наименование композиции	$\tau_{\text{жив}},$ мин., 20°C	Содержание фракций		$\sigma_p$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$\epsilon_{\text{ост}}, \%$
		золь, %	гель, %			
НК+3 % ПХДО+ ГХК	4-5	15,22	84,77	63,09	510	0
НК+3 % ПДНБ <sub>СП</sub>	300	4,40	95,6	36,23	720	2
НК+3 % ПДНБ <sub>ШЗХР</sub>	300	30,47	69,53	31,25	440	2

Из данных представленных в табл. 4.3 видно, что живучесть композиции на основе ПХДО + ГХК составляет 4–5 минут, что указывает как на определённые ограничения в использовании данной композиции, так и на его перспективу – разработки систем сверхбыстрой холодной вулканизации.

Использование ПДНБ<sub>СП</sub> или ПДНБ<sub>ШЗХР</sub> в композициях с НК дало живучесть 4–5 ч, что связывается с полимеризацией образцов ПДНБ.

Из литературных источников известно [15, 16], что *транс*-димеры нитрозоаренов имеют поглощение в области 1250–1270 см<sup>-1</sup>. ДНБ<sub>ШЗХР</sub> и ДНБ<sub>СП</sub> имеют интенсивное поглощение в области 1264 см<sup>-1</sup>, это говорит о том, что нитрозогруппы в исследуемых образцах находятся в *транс*-димерном состоянии:



Согласно этим же источникам, мономерные нитрозоарены (R–NO) имеют поглощение в области 1500 см<sup>-1</sup>, близкое к данной области поглощение 1533 см<sup>-1</sup> может быть отнесено к поглощению мономерной нитрозогруппы (C–NO).

Сравнение относительной интенсивности этой полосы в спектрах ПДНБ<sub>ШЗХР</sub> и ПДНБ<sub>СП</sub> (см. рис. 4.1 и 4.2) показало, что данное поглощение у ПДНБ<sub>СП</sub> в 2 раза более интенсивное, чем у ПДНБ<sub>ШЗХР</sub>.

Данный факт позволяет предположить более высокую концентрацию свободных нитрозогрупп у свежеприготовленного ПДНБ. Как видно из рис. 4.2 и 4.3 интенсивность полосы поглощения *транс*-азо-N,N'-диоксидных групп в обоих ИК-спектрах при этом практически одинакова.

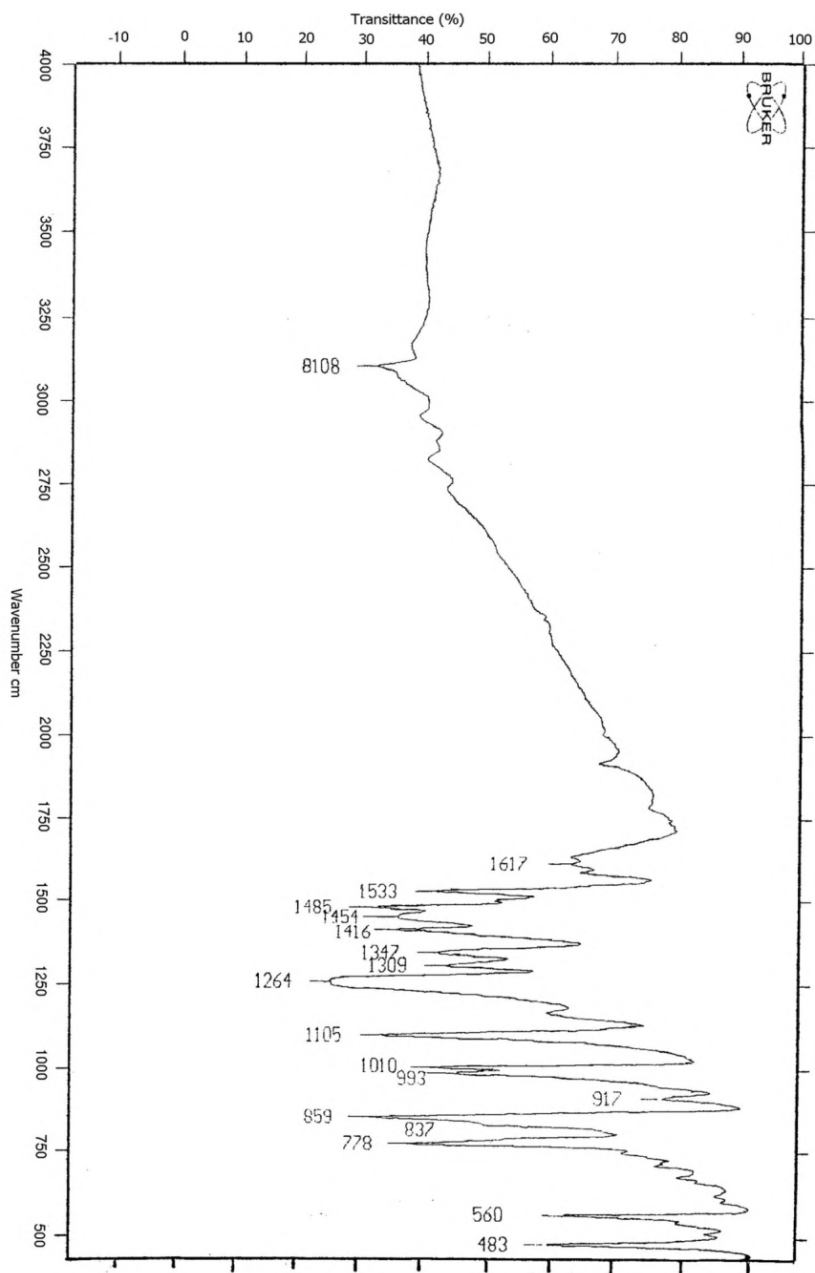


Рис. 4.2. ИК-спектр свежеприготовленного ПДНБСП

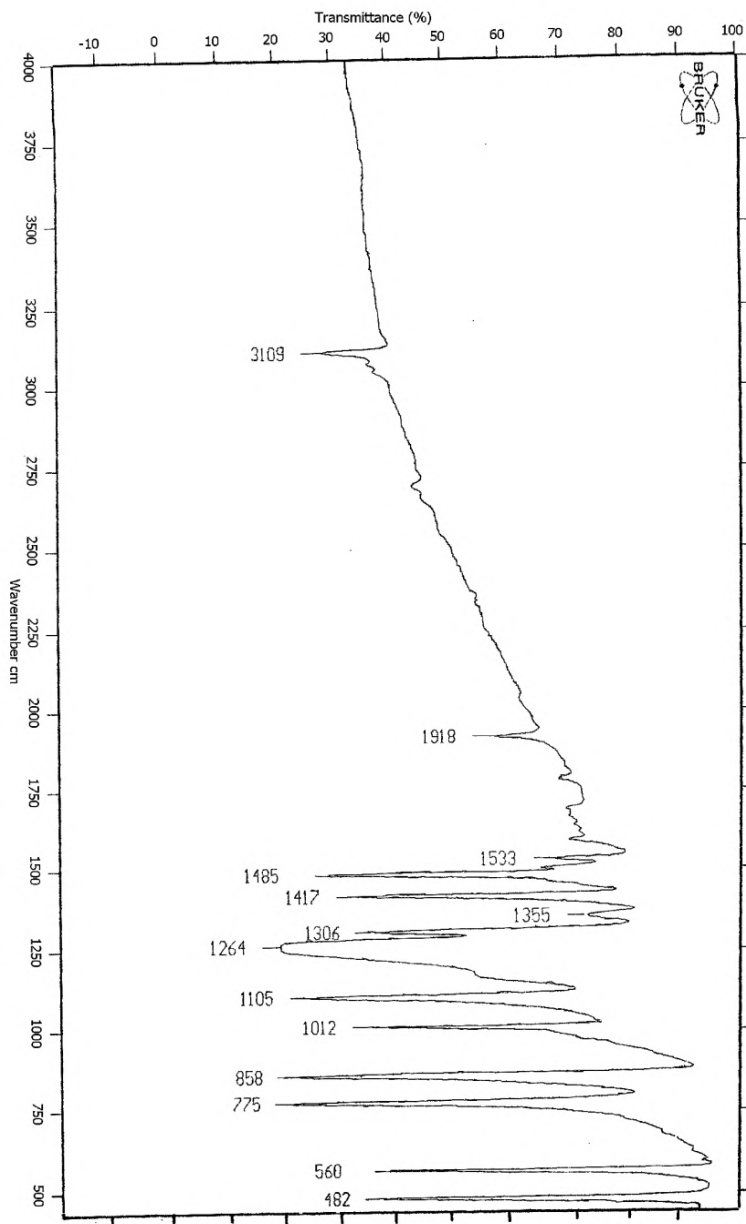


Рис. 4.3. ИК-спектр ПДНБ<sub>ШЗХР</sub>, 16 лет хранения

## 4.2. Разработка безазидного, гидроксиламинного способа получения конденсированных нитрофуроксанов

Исследования вулканизирующей активности бензофуроксанов [17–19] показали определенную перспективность данного класса соединений. В связи с этим вопрос о разработке доступных способов получения, конденсированных фуроксанов является актуальным.

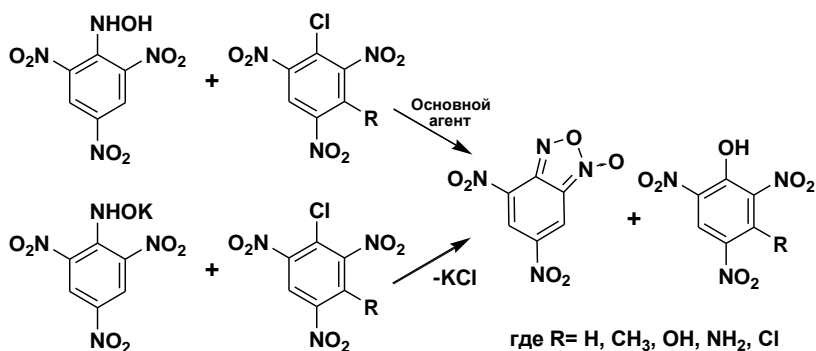
В литературе был известен единичный пример синтеза безазидным способом 4,6-динитробензофуроксана из пикрилхлорида и гидроксилamina предложенного Nietzki и Dietschy [20], также известны многочисленные способы получения бензофуроксанов описанные в монографии [21], в ряде случаев используется классический синтез через азидопроизводные. В связи с этим представляет интерес разработка сравнительно безопасного, безазидного метода получения нитрофуроксанов.

Исследование механизма образования фуроксанового цикла в реакции Nietzki – Dietschy, ранее не находившего своего теоретического объяснения, позволило установить, что промежуточным продуктом при синтезе 4,6-динитробензофуроксана в реакции пикрилхлорида, солянокислого гидроксилamina и ацетата натрия является пикрилгидроксилamin [22–24].

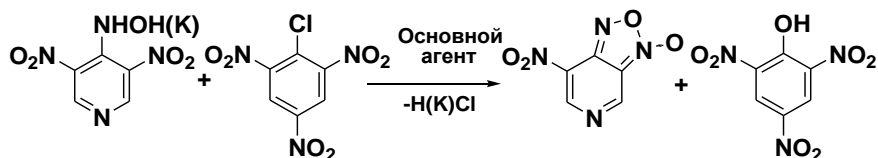
Проведенные исследования данной реакции позволили расширить круг получаемых конденсированных нитрофуроксанов и говорить о препаративных возможностях данной реакции [24].

Так, взаимодействие эквимольных количеств пикрилгидроксилamina с пикрилхлоридом или его производными в среде метанола в присутствии основных агентов приводило к 4,6-динитробензофуроксану и соответствующим производным пикриновой кислоты. Более гладко реакция протекает при использовании калиевой соли пикрилгидроксилamina.

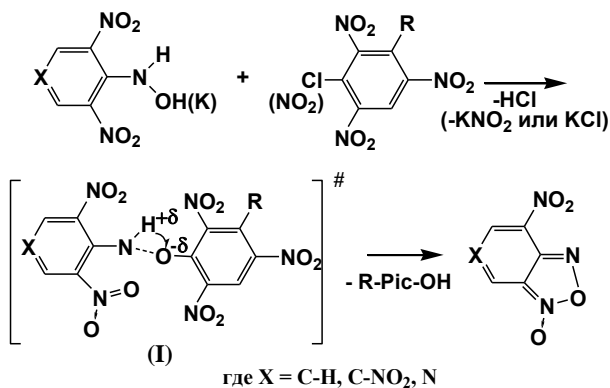
Взаимодействие 2,4- или 2,6-динитрофенилгидроксилamina или их калиевых солей с пикрилхлоридом также приводило соответственно к 4- или 6-нитробензофуроксану.



Возможность применения гидроксиламинного метода для синтеза пиридофуроксана была показана на примере синтеза 3-нитро-[4,5-с]-пиридофуроксана взаимодействием 4-гидроксиламино-3,5-динитропиридина или его калиевой соли с пикрилхлоридом [25].



Таким образом, данные реакции указывают на общность механизма образования фуроксанового цикла как для арен-, так и для пиридопроизводных.



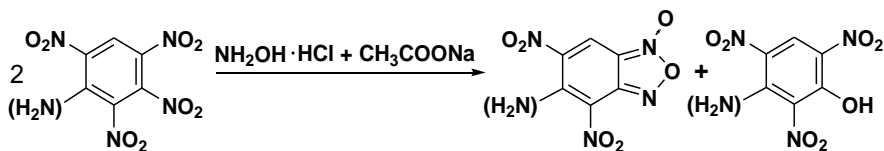
Одним из факторов успешного применения гидроксилламинного метода в синтезе конденсированных нитрофуроксанов является подвижность хлора в пикрилхлориде, что обуславливает легкость образования промежуточного пикрилгидроксилламина.

Опыты с использованием 1,3-дихлор-2,4,6-тринитробензола, очевидно, вследствие сравнительно низкой подвижности хлора не привели к образованию по гидроксилламинному методу ожидаемого 4,6-динитро-5-хлорбензофуроксана.

Механизм формирования фуроксанового цикла в приведенных реакциях объясняется нами через стадию образования нестабильного N,O-дизамещенного эфира гидроксилламина (I), согласованный распад которого приводит к конденсированному нитрофуроксану и производному пикриновой кислоты согласно общей схеме.

Выделить и идентифицировать эфир (I) во всех реакциях не удалось, очевидно, вследствие быстрой диссоциации эфирной связи N—O эфира (I) и последующей внутримолекулярной перегруппировки с образованием конденсированного нитрофуроксана.

Было обнаружено [26], что использование соединений, имеющих подвижную нитрогруппу, также приводит к образованию производных 4,6-динитробензофуроксана по схеме



**4- или 6-нитробензофуроксан** получают при комнатной температуре и перемешивании добавлением 2,48 г (0,01 моль) пикрилхлорида к суспензии 2,37 г (0,01 моль) калиевой соли соответственно 2,6- или 2,4-динитрофенилгидроксилламина в 30 мл МеОН. Реакционную массу выдерживают 0,5 ч, и выливают в 60 мл воды, выпавший в осадок 4- или 6-нитробензофуроксан отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Выход 4-нитробензофуроксана 1,67 г (92 %), Тпл. 112 °С (из сп.).

Выход 6-нитробензофуроксана 1,59 г (88%), Тпл. 74–76 °С (из сп.).

**4,6-динитробензофуроксан** из тетранитробензола получают при перемешивании, постепенным добавлением 5,16 г (0,02 моль) 1,2,3,5-тетранитробензола к суспензии 1,39 г (0,02 моль) солянокислого гидроксилламина и 3,28 г (0,04 моль) ацетата натрия в 50 мл МеОН при 45–50 °С.



При данной температуре реакционную массу перемешивают 1 ч, после чего охлаждают, разбавляют водой, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 2,1 г (93 %), Тпл. 172 °С (из MeOH).

Физико-химические и спектральные характеристики конденсированных фуроксанов, полученных гидросиламинным способом, идентичны соединениям, полученным известными азидными способами.

**Калиевые соли пикрилгидросиламина**, 2,4- и 2,6-динитрофенилгидросиламина, 4-гидросиламино-3,5-динитропиридина получают смешением эквимольных количеств спиртовых растворов соответствующего гидросиламинопроизводного и едкого кали с последующим 15 минутным перемешиванием. Далее реакционную массу разбавляют двойным количеством Et<sub>2</sub>O и отфильтровывают выпавшую в осадок калиевую соль. Выход 85–95 % от теоретического.

**4,6-Динитробензофуроксан** из пикрилхлорида получают взаимодействием 4,95 (0,02 моль) пикрилхлорида с 6,2 г. (0,22 моль) калиевой соли пикрилгидросиламина в 30 мл метанола при 45–50 °С в течение 1,5 ч. Затем массу выливают в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 4,4 г (94 %), Тпл. 174 °С (из MeOH).

**3-Нитро-[4,5-с]-пиридофуроксан** получают при перемешивании в течение 15 мин 4,0 г (0,02 моль) 4-гидросиламино-3,5-динитропиридина с 4,95 г (0,02 моль) пикрилхлорида в 30 мл метанола в присутствии основного агента – гидрокарбоната или ацетата натрия – при 20–25 °С. Реакционную массу разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают хлороформом, водой и сушат. Выход 3,2 г (88 %), Тпл. 134–135 °С.

**5-амино-4,6-динитробензофуроксан** получают постепенным добавлением 5,6 г (0,02 моль) тетранитроанилина при перемешивании к суспензии 1,4 г (0,02 моль) солянокислого гидросиламина и 5,44 г (0,04 моль) ацетата натрия в 45 мл метанола при 45–50 °С. При данной температуре реакционную массу выдерживают 1,5–2 ч, после чего охлаждают, осадок отфильтровывают и сушат. Выход 2,0 г (41 % по тетранитроанилину), Тпл. 266 °С (из AcOH).

Проведенные исследования позволили установить механизм образования фуроксанового цикла в реакции Nietzki – Dietschu и показать, что промежуточным соединением в этой реакции является гидросиламинопроизводное.

Гидросиламинный метод сравнительно безопасный, безазидный препаративный синтез нитрофуроксанов.

### 4.3. Синтез и применение хиноловых эфиров *n*-бензохинондиоксима

Открытие в НПО «Алтай» хинолового эфира ЭХ-1 в качестве первого представителя нового класса растворимых и эффективных низкотемпературных отверждающих агентов непредельных каучуков и композитов на каучуковой основе дало импульс многочисленным отечественным исследованиям и эффективным разработкам.

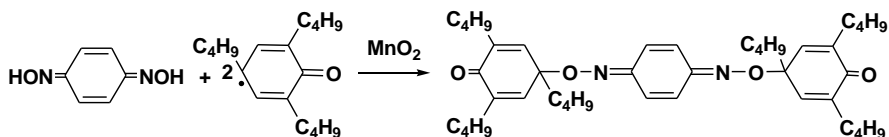
В ряде авторских свидетельств на изобретения и патентах показано применение хиноловых эфиров в адгезионных, клеевых и герметизирующих композициях, см. разд. 1.7.

Найдено применение хинолового эфира для изготовления газогенерирующего термостойкого топлива [27], абразивного инструмента, предназначенного для поверхностей обработки изделий сложного профиля [28].

Известные способы получения хиноловых эфиров основаны на взаимодействии пространственно-затрудненных фенолов с 1,4-бензохинондиоксимом в присутствии окислителя [29, 30]. В качестве окислителя используется сравнительно токсичная двуокись марганца, после реакции уничтожаемая методом закапывания в землю, в связи с этим поиск альтернативного окислителя являлся в 80–90-х годах актуальной задачей.

#### 4.3.1. Разработка способа получения хинолового эфира ЭХ-1 при использовании в качестве окислителя хлорной извести

В литературе известно несколько работ по получению хинолового эфира. Так, реакцией 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала с *n*-бензохинондиоксимом (ПХДО) в среде органического растворителя и в атмосфере аргона, при использовании в качестве окислителя двуокиси марганца, хиноловый эфир получается с выходом 69 % и  $T_{пл} = 159\text{--}161\text{ }^{\circ}\text{C}$  [29].



Аналогично реакцией 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола с ПХДО в среде тетрагидрофурана или диоксана, при использовании в качестве окислителя двуокиси марганца или двуокиси свинца был получен хиноловый эфир с выходом 70 %.  $T_{пл} = 159\text{--}161\text{ }^{\circ}\text{C}$  [30].

Недостатками способов являются использование в качестве исходного соединения нестабильного в воздушной среде фенокисильного радикала, проведение реакций в инертной атмосфере и использование в качестве окисляющего агента токсичных двуокиси марганца или двуокиси свинца.

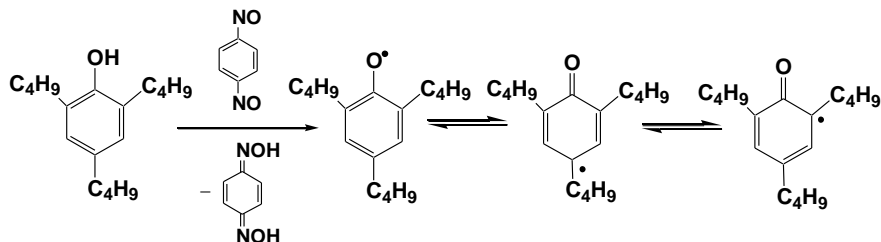
Предлагаемый новый способ получения хинолового эфира заключается во взаимодействии 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола с ПХДО в присутствии хлорной извести в среде толуола [31, 32] и исключает использование экологически опасных соединений марганца или свинца, которые являются сильно ядовитыми веществами, шлам которых после реакции ранее уничтожается методом закапывания в землю.

Также, достижением является отказ от инертной атмосферы в виде дорогостоящего аргона.

Механизм образования хинолового эфира, при использовании в качестве окислителя хлорной извести, может быть представлен следующим образом:

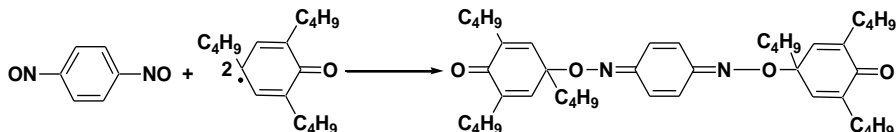
На первой стадии происходит реакция окисления *n*-хинондиоксима до *n*-динитрозобензола.

Окисление хлорной известью 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола до фенокисильного радикала напрямую, как показал модельный эксперимент, не происходит, что позволяет выдвинуть схему последующего окисления 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола до радикала согласно схеме



В данном случае в качестве окислителя выступает образующийся на первой стадии *n*-динитрозобензол, который далее дегидрирует 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол и восстанавливается до *n*-хинондиоксиима. Схожая реакция была ранее показана в работе [33], на примере окисления 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола 2-метил-5-изопропил-*n*-динитрозобензолом.

Далее происходит присоединение фенокисльных радикалов к ДНБ с образованием хинолового эфира по известной схеме:

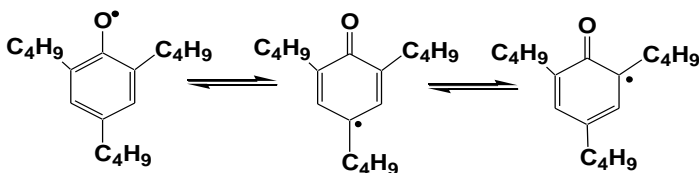


Таким образом, можно констатировать тот факт, что образование хинолового эфира в данном случае протекает по иному механизму, через промежуточное образование и расходование *n*-динитрозобензола.

Проведенный анализ [34, 35] методом ТСХ показал, что образцы хинолового эфира ЭХ-1, полученного разными способами, содержат 4 соединения, 3 из которых предположительно геометрических изомера.

Хроматографирование образцов при использовании элюэнта гексан : ацетон = 30 : 1, на пластинках Silufol UV-254, выявило 4 вещества с  $R_f = 0,53; 0,38; 0,27$  и  $0,19$ , не принадлежащих к его исходным реагентам синтеза – 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолу и *n*-бензохинондиоксиму. Детальное исследование структур не проводилось, однако удалось выделить методом колоночной хроматографии в микроколичествах первые два компонента. Первое вещество было бесцветное, второе – желтое. ИК-спектры, записанные на спектрометре «Bruker», были практически идентичны и содержали характерные для хиноловых эфиров [36] полосы поглощения:  $C=O$  в области  $1650\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ ;  $N-O$  в области  $960\text{--}980\text{ см}^{-1}$ .

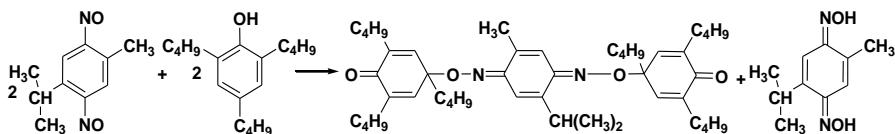
Теоретически в образцах хиноловых эфиров наличие геометрических изомеров можно предположить исходя из возможных резонансных структур фенокисльного радикала:



Таким образом, предлагается новый экологически более чистый способ получения хинолового эфира при использовании вместо токсичной двуокиси марганца широкодоступной и малотоксичной хлорной извести.

#### 4.3.2. Способ получения хинолового эфира ЭХ-10 при реакции 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола с 2-метил-5-изопропил-*п*-динитрозобензолом

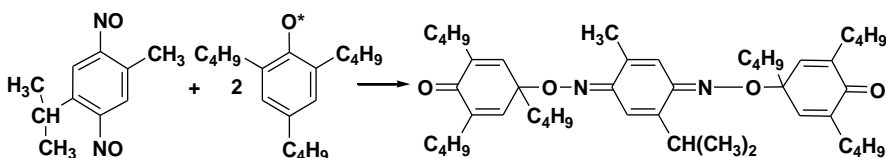
В работе [33] был показана разновидность получения О,О'-бис-(1,3,5-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он-4-ил)-2-метил-5-изопропил-1,4-бензохинондиоксима, известного под названием хинолового эфира ЭХ-10, который осуществляется взаимодействием 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозобензола с 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом, при этом в качестве побочного продукта с количественным выходом образуется 2-метил-5-изопропил-1,4-бензохинондиоксим (II) по схеме



Идентификация полученных соединений производилась спектральными методами. Так, спектр ПМР хинолового эфира I характеризуется синглетом 36 протонов орто-*трет*-бутильных групп при 1,21 м. д., синглетом 24 протонов пара-*трет*-бутильных групп и метильных протонов изопропильной группы при 1,07 м. д., синглетом *мета*-циклогексадиеноновых 4 протонов при 6,65 м. д., синглетом 2 протонов хиноидного кольца оксимного фрагмента при 7,02 м. д., синглетом 3 протонов метильной группы оксимного фрагмента при 1,92 м. д. ИК-спектр соединения содержит полосы в обл. 1620–1640 см<sup>-1</sup> (C=O), 960–980 см<sup>-1</sup> (N–O), свойственные данному классу соединений. ИК-спектр оксима II характеризуется широкой полосой в области 2800–3600 см<sup>-1</sup> (–OH), 960–980 см<sup>-1</sup> (N–O) и аналогичен спектру оксима II, полученному по известному способу [37].

Образование в качестве побочного продукта с количественным выходом оксима II можно объяснить реакцией дегидрирования гидроксила 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола нитрозогруппами 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозобензола [33].

Исследование реакции методом ЭПР, при разных последовательностях дозировки 0,1 молярных толуольных растворов исходных веществ, во всех случаях показало отсутствие ожидаемого роста сигнала 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила. Очевидно, данный факт связан с последующим интенсивным взаимодействием образующегося 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила с 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозо-бензолом, приводящему в итоге к образованию хинолового эфира ЭХ-10:



ПМР спектры записывались на спектрометре НХ-90 (90 МГц) в  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт ТМС, d-шкала, м. д. ИК спектры снимались на спектрофотометре Spесord M80 в таблетках KBr,  $\nu \text{ см}^{-1}$ . ЭПР исследование проводилось на спектрометре Radiopan SE/X 2544, ампулы с исходными растворами предварительно продувались аргоном. 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол использовался промышленный, предварительно очищенный перекристаллизацией из этанола, 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозобензол получался по методике [38].

**О,О'-бис-(1,3,5-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он-4-ил)-2-метил-5-изопропил-1,4-бензохинондиоксим (ЭХ-10).** Смесь 3,84 г (0,02 моль) 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозобензола и 5,24 г (0,02 моль) 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола в 20 мл хлороформа перемешивалась 1 час при 40–50 °С. Выпавший осадок 2-метил-5-изопропил-1,4-бензохинондиоксима отфильтровывался, промывался хлороформом и сушился. Выход 1,92 г (98,9 %).  $T_{\text{пл}}$  233 °С (с разл.), лит.  $T_{\text{пл}}$  235 °С. Фильтрат и промывной хлороформ объединялся, растворитель отгонялся до 1/3 первоначального объема и добавлялся двойной объем этанола по отношению к объему оставшегося фильтрата. Выпавший осадок светло-желтых кристаллов хинолового эфира промывался спиртом и сушился. Выход 1,8 г (26 %). Т. пл. 192–193 °С (с разл.).

ТСХ исследование хинолового эфира ЭХ-10 показал наличие 3 веществ, очевидно, геометрических изомера. Разделение ЭХ-10 на колонке позволило выделить первый изомер белого цвета. Его хранение в бюксе 2 года привело к изменению бесцветного вещества в светло-желтые кристаллы, ТСХ исследование которых, в сравнении с реактивным ЭХ-10 ШЗХР, показало идентичные по величинам  $R_f$  три пятна. Из данного эксперимента можно сделать предположение, что белый *пара-пара* изомер ЭХ-10 со временем изомеризовался в еще два возможных вещества: *пара-орто* и *орто-орто* структуры ЭХ-10.

#### **4.4. Синтез и механизм образования 1,3,5-тринитрозобензола**

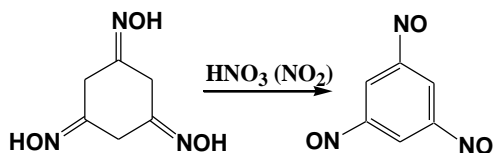
Одним из первых шагов в поиске новых эффективных систем низкотемпературной вулканизации была предсказанная расчетным методом более высокая реакционная способность 1,3,5-тринитрозобензола в сравнении с ПДНБ [39].

В этой связи синтез ТНБ, имеющего три реакционных центра, представляет, как теоретический, так и практический интерес.

Ранее проводились безуспешные попытки исследования предшественника ТНБ – триоксима циклогексан-1,3,5-триона на вулканизирующую активность [40]. Проведенные исследования позволили разработать доступный способ получения ТНБ, исследовать его вулканизирующие свойства и адгезионные способности в композиции типа «резина–субстрат».

Первоначальные попытки синтеза ТНБ восстановлением 1,3,5-тринитробензола до 1,3,5-тригидроксиламинобензола с последующим окислением, очевидно вследствие побочных реакций образования азо- и азоксипроизводных, не приводили к поставленной цели. Ранее, в литературе [41] указывалось на отрицательный результат, осмоление реакционной массы при взаимодействии триоксима циклогексан-1,3,5-триона (ТОЦ) с окислителем – бромом.

Впервые ТНБ удалось синтезировать окислением ТОЦ 30–35 % азотной кислотой в присутствии незначительных количеств (~0,1 %) окислов азота [42–47]. В процессе реакции ТНБ выделяется в виде обильной гидрофобной пены с оксидами азота.



В разбавленной азотной кислоте, свободной от оксидов азота, ТОЦ легко растворяется с образованием бурого раствора без окисления в ТНБ. Добавлением в раствор небольшого количества нитрита натрия, как источника оксидов азота, инициирует процесс окисления ТОЦ в ТНБ, таким образом, оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ) являются ключевыми соединениями в данной реакции.

**1,3,5-тринитробензол.** Готовят разбавленную азотную кислоту добавлением 16 мл 98 % азотной кислоты, содержащей 0,2–0,4 % оксидов азота, в 50 г льда (снега). В полученный раствор 35 % азотной кислоты, содержащей растворенные оксиды азота (~ 0,1 %), при 12–15 °С добавляют 1,0 г ТОЦ при интенсивном перемешивании. Практически сразу после растворения ТОЦ образуется ТНБ в виде гидрофобной пены с бурыми оксидами азота, которую отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, промывают ацетоном, при этом спадает пена, и сушат. Выход 0,32 г (34 %) в виде порошка светло-бирюзового цвета. Тпл. 170 °С с разл. Образование смолообразных продуктов не наблюдалось. Данные элементного анализа ТНБ, %. Найдено: С 43,90; N 25,20; H 1,65. Вычислено: С 43,65; N 25,45; H 1,83. Брутто формула  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ .

Реакция достаточно капризная, снижение температуры ниже +10 °С или малое количество  $\text{NO}_x$  не приводило к реакции, ТОЦ растворялся в азотной кислоте с образованием грязно-зеленого раствора, разбавление которого приводило к осадку нестабильного продукта, который при сушке самопроизвольно интенсивно разлагался. Очевидно, в продукте присутствовали нестабильные производные гем- (1-, 1,3-, 1,3,5-) нитро-нитрозоциклогексана, выделить который не удалось.

Масс-спектр ТНБ, (ЭУ, 70 эВ), снятый на приборе МАТ-212 фирмы Finnigan, представлен на рис. 4.4, который показал полную сублимацию образца ТНБ после ввода в ионный источник, и образование молекулярных ионов,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 165.1  $[\text{M}]^+$  (59), 135  $[\text{M} - \text{NO}]^+$  (42), 105.1  $[\text{M} - \text{NO} - \text{NO}]^+$  (8), 75.1  $[\text{M} - \text{NO} - \text{NO} - \text{NO}]^+$  (100).



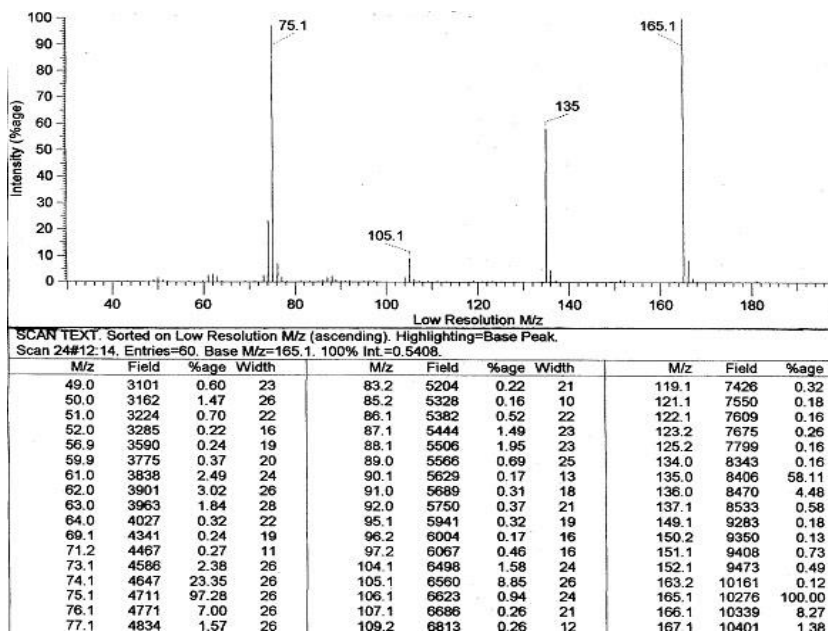
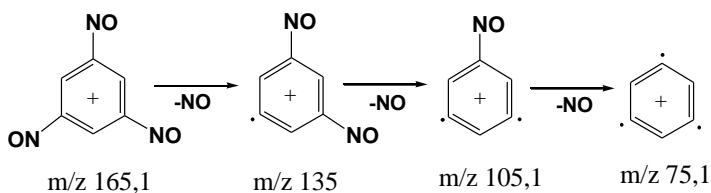


Рис. 4.4. Масс спектр 1,3,5-тринитрозобензола

Распад молекулярного иона ТНБ протекает с характерным выбросом NO групп, свойственным для нитрозоаренов [48] и может быть представлен схемой



При комнатной температуре ТНБ практически нерастворим в органических растворителях, труднорастворим при нагревании в толуоле или ксилоле до 100 °С с образованием раствора зеленого цвета быстро буреющего.

Исследование ТНБ на микрокалориметре «DSC-111-Setaram», 5 °С/мин, показало экзотермический пик при плавлении ТНБ. Температура начала интенсивного тепловыделения  $T_{\text{нир}} = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$ , пик

тепловыделения наблюдался при 173,6 °С. Тепловой эффект термораспада ТНБ  $Q_{\text{расп}} = 2,59 \pm 0,01$  Дж/гр.

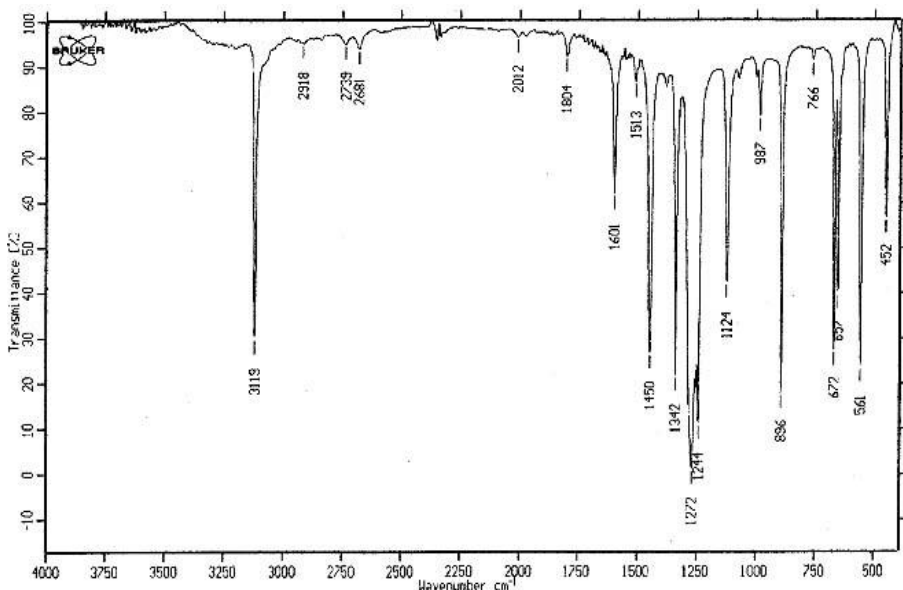
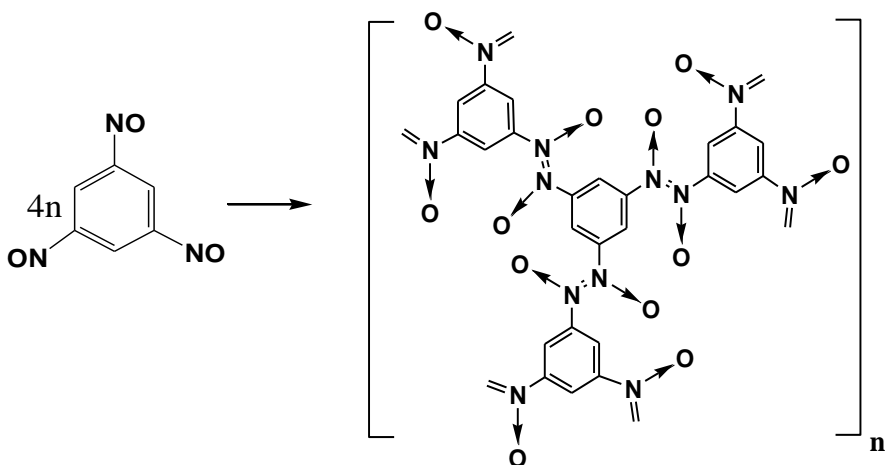


Рис. 4.5. ИК спектр ТНБ в таблетке с KBr

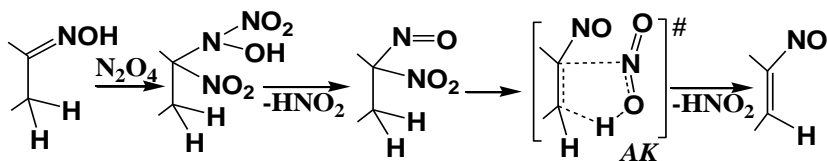
Окисление ТНБ азотной кислотой приводит к образованию 1,3,5-тринитробензола, что характерно при окислении нитрозоаренов [48]. Так, добавление 1 г ТНБ к 20 мл разогретой до 80 °С 98 % азотной кислоте, выдержке реакционной массы в течение 2–3 минут и последующее разбавление в 100 мл воды, приводит к образованию 0,9 г (70 %) 1,3,5-тринитробензола,  $T_{\text{пл}} = 121\text{--}122$  °С, имеющего идентичные спектральные (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ) и ТСХ ( $R_f$ ) характеристики с соединением, полученным известным методом. ИК-спектр ТНБ (KBr), снятый на спектрометре Bruker Vector-22, показал (рис. 4.5) наличие интенсивной полосы в области  $1272\text{ см}^{-1}$ , характерной для *транс*-димеров нитрозоаренов [48, 49], полоса в области  $3119\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям ароматических атомов водорода, что позволяет представить структуру ТНБ в твердом агрегатном состоянии в виде соединения с *транс*-димеризованными нитрозогруппами:



что делает его труднорастворимым и сравнительно стабильным полимерным соединением, сравнимым по свойствам с полимерным *n*-динитрозобензолом, имеющим аналогичную *транс*-азо-N,N'-диоксидную структуру [50].

#### 4.4.1. Механизм образование 1,3,5-тринитрозобензола

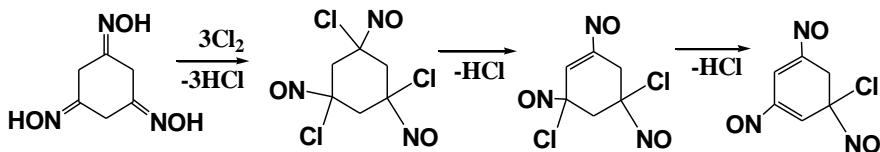
Особенности синтеза ТНБ позволяют представить следующую последовательность реакций, приводящих к образованию ароматической структуры [50]:



Расчетным методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d), при использовании пакета Gaussian-98, доказана структура промежуточного *гем*-нитро-нитрозо активированного комплекса *AK* спусками

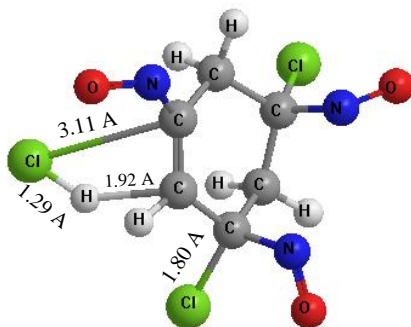
из переходного состояния к исходным (геминальным нитро- нитрозо) и конечным (нитрозоарену) продуктам.

Данный механизм удалось экспериментально подтвердить в на примере синтеза нового 1,3,5-тринитрозопроизводного – 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-трихлорцикло-гексана, образующегося и распадающегося по схеме



Исследование механизма данной реакции проводилось квантово-химическими расчетами. Вычисления проводились при использовании пакета Gaussian 98 с использованием полной оптимизации геометрии молекул.

Удалось обнаружить четырехчленное переходное состояние на первой стадии элиминирования хлористого водорода от 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-трихлорциклогексана с длиной связи C–Cl 3,11 Å, C–H 1,91 Å, строение которого показано на рис. 4.6.



*Рис. 4.6. Переходное состояние первой стадии элиминирования хлористого водорода при распаде 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-трихлорциклогексана*

Установлено, что самопроизвольное отщепление хлористого водорода от 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-трихлорциклогексана протекает легко на первой стадии с энтальпией активации  $\Delta H^\ddagger = 55,5$  кДж/моль, труднее

на второй и сравнительно затруднено на последней стадии, приводящей к образованию ТНБ,  $\Delta H^\# = 132,2$  кДж/моль. Истинность найденных переходных состояний проверялась расчетной процедурой спуска по координате реакции к исходным соединениям и продуктам реакции.

**Синтез 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-трихлорциклогексана [47, 50]:** 1,71 г (0,01 моль) триоксима циклогексантриона, синтезированного по усовершенствованной методике [51], растворяют в 20 мл диметилформамида, полученный раствор при интенсивном перемешивании и 0 °С, добавляют в 200 мл суспензии гидрата хлора, содержащего 6–10 г хлора (3–5-кратный избыток). Образовавшиеся сине-зеленые хлопья перемешивают 5–10 мин, осадок промывают водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушат. Выход 1,9–2,0 г. Полученный продукт частично растворяется в воде, хорошо растворяется в ацетоне, толуоле, диметилформамиде с образованием растворов голубого цвета. Практически сразу наблюдается распад соединения с выделением хлористого водорода.

Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), снятый на приборе МАТ-212 фирмы Finnigan, показан на рис. 4.7. Исходные пики молекулярных ионов 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-трихлорциклогексана с четырьмя изотопами хлора относительно невелики, из-за быстрого распада, с интенсивным выделением HCl, самого интенсивного пика.

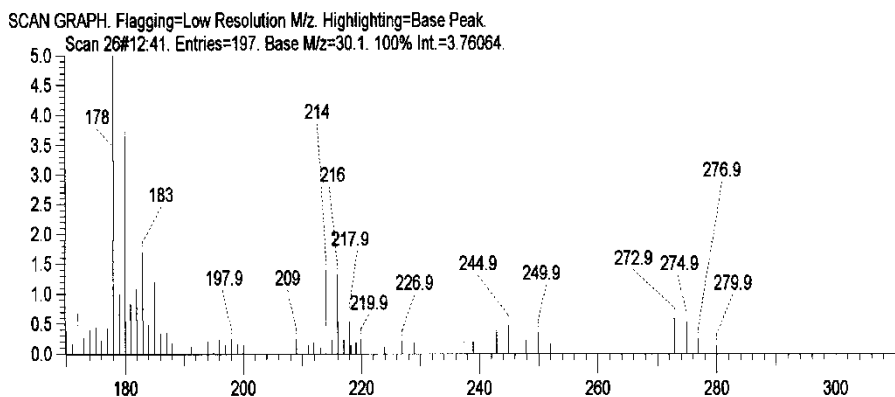


Рис. 4.7. Масс-спектр 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-трихлорциклогексана

Таким образом, механизм образования ароматической С-нитрозо-структуры из циклогексановой, включает стадии промежуточного образования геминальных нитрозо-Cl(-NO<sub>2</sub>) производных, внутри-

молекулярного элиминирования  $\text{H}-\text{Cl}(-\text{ONO})$  и образования  $-\text{C}=\text{C}-\text{NO}$  структуры, в пределе до ароматического кольца.

Проведенное исследование показывает перспективу синтеза ТНБ «хлоргидратным» способом со сравнительно более высоким выходом, при подборе условий элиминирования 3 молекул  $\text{HCl}$ .

#### 4.4.2. Использование 1,3,5-тринитрозобензола в качестве компонента адгезионного состава резина–субстрат

Исследования показали, ТНБ проявляет более высокую вулканизирующую активность в сравнении с *n*-динитрозобензолом и представляет интерес как высокоскоростной отвердитель композиционных систем на основе неопредельных каучуков.

Для сравнения проверяли физико-механические характеристики вулканизатов полученных при использовании ТНБ и его аналога по строению и применению – ДНБ в условиях «холодной» (25 °С) 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. вулканизирующего 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. 4.4.

Таблица 4.4

#### Физико-механические характеристики вулканизатов

Вулканизирующий агент	Сопротивление разрыву, МПа	Удлинение при разрыве, %
ДНБ	7.5	320
ТНБ	9.3	380

Как видно из табл. 4.4, 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 Н-методу [52]. Результаты испытаний представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

**Результаты испытаний Н-методом**

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

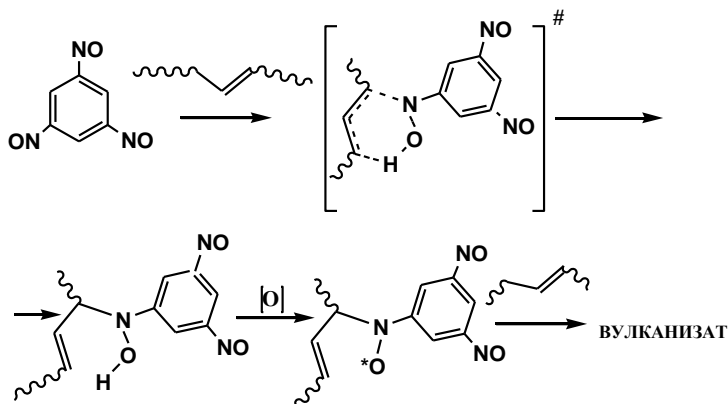
В табл. 4.5 видно, что применение ТНБ в качестве компонента адгезионной композиции резина-субстрат позволяет получать более высокие адгезионные характеристики в сравнении с составом на основе ДНБ.

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. 4.8).



Рис. 4.8. ЭПР спектр нитроксильного радикала начальной стадии реакции ТНБ и СКД

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 нитрогрупп обеспечивает ТНБ сравнительные преимущества перед динитрозоаренами.

#### 4.4.3. Использование нитрозоаренов в качестве ускорителей отверждения композиций с хиноловым эфиром ЭХ-1

Сравнительно высокий уровень термостабильности 4-нитрозо-N,N'-диметиланилина (НДМА),  $T_{кр} = 103\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. табл. 3.4), его доступность относительно других нитрозоаренов, а также наличие в молекуле двух функциональных групп нитрозной и диметиламинной, позволило предложить это соединение в качестве дополнительного агента к хиноловому эфиру ЭХ-1, способного ускорять отверждение композиционные системы на основе непредельного каучука. НДМА был предложен в работе [53] для использования в качестве дополнительного отверждающего агента в рецептуре смесового состава СКИ-4/2 на основе изопренового каучука.



Испытания, проведенные в НПО «Алтай», в 1987–1990 гг. совместно с В. В. Сидоровым, В. И. Байковым и А.И. Никоновым в условиях опытного цеха малых систем показали, что добавка в рецептуру НДМА позволяет сократить время отверждения изделий при 80 °С с десяти суток до четырех, с сохранением основных характеристик состава.

В продолжение испытаний эффекта ускорения отверждения композиций добавкой нитрозоаренов к хиноловому эфиру ЭХ-1, автором была предложена, проведена наработка и передача лабораторных образцов модифицированного ЭХ-1 (смешанного с нитрозоаренами) в ФГУП ФЦДТ «Союз» по договору № 283-140 от «01» сентября 2009 г. с подтверждением эффекта ускорения отверждения модельных составов, очевидно, благодаря реакциям, рассмотренным в разд. 1.7.

Вместе с тем возможен вариант каталитического действия диметил(этил)аминной группы нитрозоарена на активированный комплекс [ДНБ...каучук]<sup>‡</sup>, снижающий барьер активации, температуру или время вулканизации. Для подтверждения данной гипотезы требуется проведение серии квантовохимических расчетов новых молекулярных ансамблей, доказательство структуры активированных комплексов [амин... ДНБ...каучук]<sup>‡</sup> с учетом полярности среды, например, неполярной – алканы (масло) или полярной – нитраты, что может дать теоретическое обоснование найденного эффекта и перспективу выбора более эффективных катализаторов данной реакции, снизить Т вулканизации ЭКС с ЭХ-1 до +40...+50 °С.

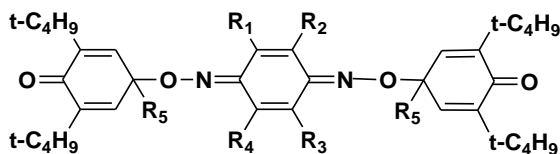
#### 4.4.4. Разработка нового пластичного материала – отверждаемого в резину пластилина

Свойства хиноловых эфиров, как С-нитрозных систем вулканизации, работающих в интервале умеренных температур, 60–90 °С позволили найти им широкое применений в клеевых составах [54–58], композициях ЭКС [59–64].

Поиск новых областей применения хиноловых эфиров привел к разработке инновационного пластичного материала – отверждаемого пластилина, который может использоваться в области декоративно-прикладного искусства для художественных работ, лепки, моделирования [65–67].

Целью исследования являлась разработка нового типа пластичного материала со свойствами пластилина к лепке и моделированию, способного после формования плоского или объемного изделия, приобретать эластичность, упруго-деформационные свойства и термостабильность.

Поставленная цель достигается тем, что новый пластичный материал, содержит известные целевые добавки, выполняющие функции связующего, пластификатора и/или растворителя, наполнителя и красителя, дополнительно содержит эффективное количество натурального или синтетического неопредельного каучука, в пределах 5–80 масс. %, и продукта конденсации пространственно-затрудненного фенола и производного хинондиоксида 0,1–10 масс. %, именуемые в научнотехнической литературе хиноловыми эфирами, с общей формулой



где хиноидный фрагмент с  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  может быть комбинацией заместителей из числа:  $H$ ;  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $Ar$ ;  $Cl$ ,  $O-CH_3$ ,  $O-C_2H_5$ ,  $O-C_4H_9$ . Заместителями циклогексadiensенового кольца могут быть  $R_5 = H$ ;  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $t-C_4H_9$ ,  $Ar$ ; алкокси  $O-CH_3$ ,  $O-C_2H_5$ ,  $O-C_4H_9$ ,  $O-C_6H_5$ .

Заявляемый пластичный материал позволяет создавать из него изделия, способные приобретать высокоэластичные, упруго-деформационные свойства и высокую термостабильность после их отверждения нагревом или воздействием сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением.

Полученный пластичный материал обладает свойствами пластилина, пригоден к лепке, формованию, моделированию, вылепленные изделия из него способны приобретать высокоэластичные, упруго-деформационные свойства после их нагрева или воздействия СВЧ излучением.

Физико-механические характеристики составов после их отверждения в бытовой СВЧ печи мощностью 500 Вт в течение 15–20 мин или при нагреве в воздушном термостате при 90–110 °С в течение 20–60 мин,  $\sigma = 6\text{--}10$  МПа, относительное удлинение  $\varepsilon = 300\text{--}700$  %. Отвержденные изделия обладают высокой термостабильностью, не деформируются и не разрушаются при нагреве до 170 °С в течение 12 ч.

Дальнейшее совершенствование свойств отверждаемого в резину пластилина добавкой пространственно-затрудненных фенолов позволило увеличить время его хранения при комнатной температуре до года [67].

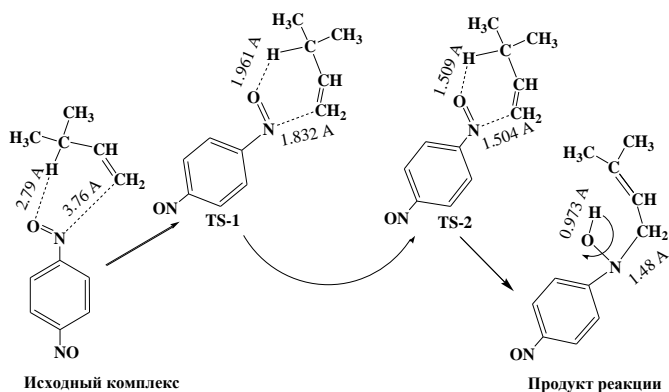
В патенте [68], где в качестве прототипа выбрано авторское изобретение «Отверждаемый пластилин Ключниковых» [65, 66], на мой взгляд, некорректно приводятся сравнения и говорится о нежелательности использования фенолов в детском творчестве согласно требованиям СанПиН 2.4.7.007-93 «Производство и реализация игр и игрушек», при этом авторы [68] не делают различия между незамещенным фенолом и пространственно-затрудненными фенолами, известными стабилизаторами и антиоксидантами пластмасс и каучуков, пищевых продуктов, косметики. Например, 4-метил-2,6-дитрет-бутилфенол (ионол, агидол-1, ВНТ) относится к 4-му классу, к малоопасным соединениям и добавляется в корма, а незамещенный фенол ко 2-му классу опасных соединений [69].

#### 4.4.5. Теоретическое исследование нового каучука СКЭПТ с третьим сополимером на основе 1,2-бутадиена

Ранее [70], 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.

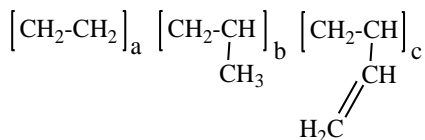
В работах [71, 72] были проведены аналогичные исследования механизма и энергетических эффектов реакции вулканизации поли-1,2-бутадиена, методом DFT B3LYP 6-31G(d) на основе модельных исследований присоединения ДНБ к 3-метилбутену-1. Было найдено, что координата реакции характеризуется двумя переходными состояниями TS-1 и TS-2, лимитирующей стадией является образование TS-1 с присоединением азота нитрозогруппы к C<sub>1</sub> 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  $\alpha$ -метиленового атома Н от C<sub>3</sub> 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.

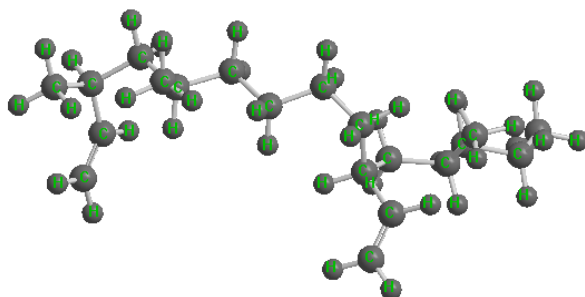
Таким образом, существенное снижение барьера активации на 35 кДж/моль и увеличение теплоты реакции на 40,6 кДж/моль в реакции присоединения ДНБ к 1,2-бутадиеновому фрагменту в сравнении с 1,4-бутадиеновым позволяет предположить перспективу синтеза непредельных каучуков с поли-1,2-бутадиеновыми звеньями. Например, перспективным может оказаться тройной этилен-пропилен-1,2-бутадиеновый сополимер типа СКЭПТ, с высокой термо- атмосферостойкостью и высокой скоростью холодной вулканизации:



Ниже (рис. 4.9) представлена модельная структура этилен-пропилен-1,2-бутадиенового звена, оптимизированная полуэмпирическим методом РМ-3, которая показывает пространственную доступность реакционных центров- 1,2-бутадиеновых звеньев и  $\alpha$ -метиленовых атомов водорода.

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 С-нитрозной вулканизации.



*Рис. 4.9. Структура этилен-пропилен-1,2-бутадиенового звена*

#### **4.6. Покрытие на основе СКЭПТ холодной С-нитрозной вулканизации для локального ремонта и изоляции**

Эффект энергосбережения от применения С-нитрозных систем вулканизации обусловлен как значительным снижением температуры вулканизации композиций, вплоть до отрицательных температур, так и возможностью проводить giro- электро- теплоизоляционные работы с герметизирующими материалами в полевых ремонтных условиях. В частности, в работе [73] было рассмотрено защитное покрытие на основе атмосферостойкого каучука СКЭПТ-ЭНБ с С-нитрозной вулканизацией для локального ремонта гидро- и электроизоляции. Показаны высокий уровень термостабильности, физико-механические характеристики, электрическая прочность и гидроизолирующие свойства модельного образца.

В продолжение изучения найденного эффекта [74, 77] было выбрано направление исследований [76, 77], включающее использование контактных и бесконтактных методов (тепловизор, пирометр) замера теплофизических параметров. К контактным методам можно отнести прибор измеритель плотности тепловых потоков ИТП-МГ-4 «Поток»,

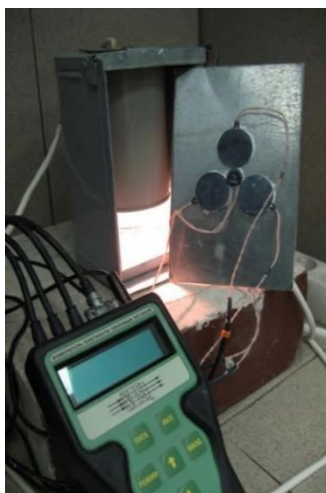
позволяющий определить, как плотность теплового потока через многослойную теплоизоляцию, так и рассчитать на основе этих экспериментальных данных реальные значения сопротивления теплопередаче.

Значения плотности тепловых потоков и сопротивления теплопередаче ( $R$ ) определялись по методике ГОСТ 26254 и 26602.1, при использовании модельной конструкции, состоящей из подложки-оцинкованного стального листа 0,5 мм, пенополиэтилена, пенополистирола, гипсокартона и бумажного картона, стеклопластика и нанесенного на данные поверхности тонкие резиновые покрытия составов холодной вулканизации на основе каучуков СКЭПТ. Для этой цели использовались отечественные каучуки СКЭПТ-ЭНБ и СКЭПТ-ДЦПД, в качестве низкотемпературных систем вулканизации использовались 1 % ПДНБ от массы каучука или система его генерирующая, состоящая из парабензохинондиоксима и окислителя, а также хиноловый эфир ЭХ-1. В качестве наполнителя брался каолин, пластификатором служило индустриальное масло И-20А.

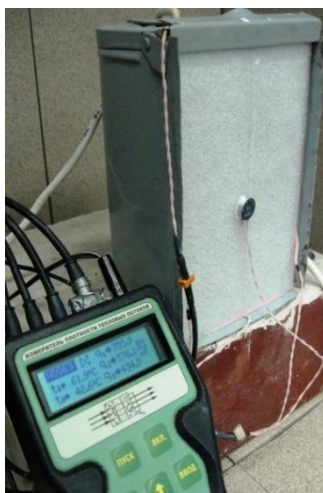
В качестве экспериментальной установки использовался разработанный нами воздушный термостат объемом 1 л с лампой накаливания 40 Вт, для измерения плотности теплового потока использовался прибор ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК» с погрешностью измерений 10 %, внесенный в реестр средств измерений РФ под №29879-09 (рис. 4.10), где (а) – установка трех датчиков теплового потока и датчика температуры в центре на внутренней стороне стального листа; (б) – установка в рабочем состоянии, стальной лист покрыт внешним слоем теплоизоляционного материала (вспененным полиэтиленом), второй датчик температуры установлен на внешней поверхности теплоизоляционного материала.

Измерения и запись величин плотности теплового потока проводились в течение суток, по данным замеров рассчитывались среднеарифметические значения величин сопротивления теплопередаче по формуле:  $R_{\text{ср}} = (T_{\text{вн.}} - T_{\text{нар.}}) / q_{\text{ср}}$  где  $T_{\text{вн.}}$  – температура на внутренней поверхности ст. листа;  $T_{\text{нар.}}$  – температура на внешней поверхности исследуемого материала;  $q_{\text{ср.}}$  – среднеарифметическое значение плотности тепловых потоков, полученных по данным трех датчиков.

В процессе экспериментов текущие значения температур на внутренней поверхности ст. листа составляли  $65 \pm 5$  °С, на внешней поверхности исследуемого покрытия  $45 \pm 5$  °С, температура окружающей среды  $27 \pm 2$  °С, внутри воздушного термостата  $70 \pm 1$  °С. Данные величин сопротивления теплопередаче представлены в табл. 4.6.



(а)



(б)

*Рис. 4.10. Установка с воздушным термостатом и прибором ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК»*

#### **4.7. Исследование эффекта энергосбережения от внешнего тонкого эластомерного покрытия СКЭПТ-ЭНБ холодной вулканизации на теплоизоляцию трубопроводов**

Замеры величин плотности тепловых потоков позволили определить значения величин сопротивления теплопередаче многослойной ограждающей, теплоизолирующей конструкции до и после нанесения эластомерных составов холодной вулканизации с ПДНБ на основе каучука СКЭПТ-ЭНБ [78, 79]. Данные замеров приведены в табл. 4.6.

Проведенные исследования показывают заметное влияние тонкого резинового покрытия (ТРП) на увеличение значений сопротивления теплопередаче: у стального листа толщиной 0,5 мм на 30 %; стеклопластика на 30%, гипсокартона толщиной 12,5 мм на 12 %; пенополиэтилена толщиной 3 мм на 11 %; пенополистирола толщиной 4 мм на 8 %; стеклопластика на 30 %, что доказывает эффект

энергосбережения от дополнительного использования внешнего тонкого резинового покрытия.

*Таблица 4.6*

**Значения сопротивления теплопередаче испытуемых образцов**

Образцы	Сопротивления теплопередаче, $R_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}/\text{Вт}$
Гипсокартонный лист (ГКЛ)	0,064
ГКЛ + тонкое резиновое покрытие (ТРП)	0,072
Пенополистирол (ППС)	0,119
ППС + ТРП	0,130
Пенополиэтилен (ППЭ)	0,108
ППЭ + ТРП	0,120
Стальной лист (Ст. лист)	0,0019
Ст. лист + ТРП	0,0025
Стеклопластик	0,013
Стеклопластик + ТРП	0,017

#### **4.8. Исследование термостабильности С-нитрозных вулканизатов СКЭПТ методом дифференциально-термического анализа**

В работах [78, 79] проведено исследование термостабильности вулканизатов – покрытий на основе каучуков СКЭПТ-ЭНБ и СКЭПТ-ДЦПД методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500 МОМ (Венгрия) в интервале 20–450 °С при скорости нагрева 5 °С/мин, в воздушной атмосфере, более адекватно отражающей условия эксплуатации покрытий. В качестве инертного вещества



использовался оксид алюминия, навеска составляла 50 мг. По графикам ДТА (рисунки 4.11–4.16) определялись температуры, при которых происходили потери массы вулканизатов 5 % ( $T_5\%$ ) и 15 % ( $T_{15\%}$ ), данные представлены в табл. 4.7.

О термостабильности вулканизатов также судили по изменению физико-механических характеристик методом ускоренного термостарения образцов.

В табл. 4.7 представлены полученные значения температур, на основе данных ДТА, при которых происходили потери массы вулканизатов 5 % ( $T_5\%$ ) и 15% ( $T_{15\%}$ ).

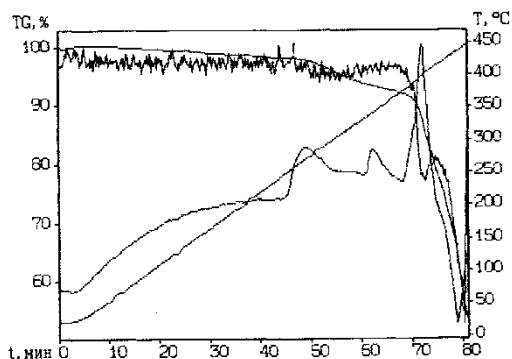


Рис. 4.11. ДТА вулканизата (а) СКЭПТ-ДЦПД + ПДНБ

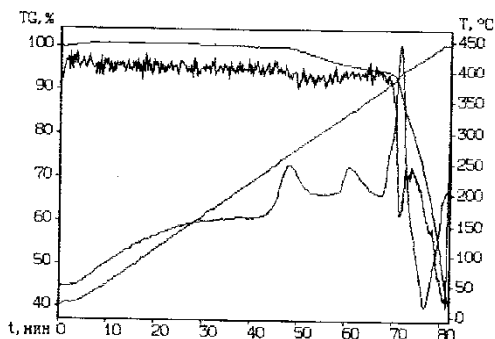


Рис. 4.12. ДТА вулканизата (б) СКЭПТ-ЭНБ+ПДНБ

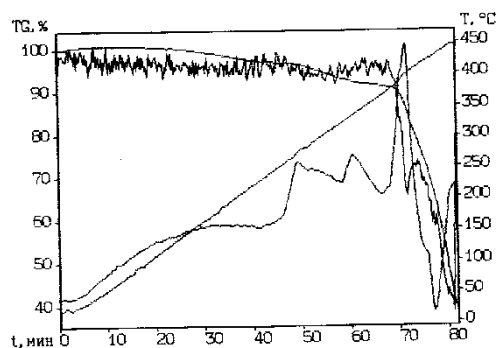


Рис. 4.13. ДТА вулканизата (в) СКЭПТ-ДЦПД+ЭХ-1

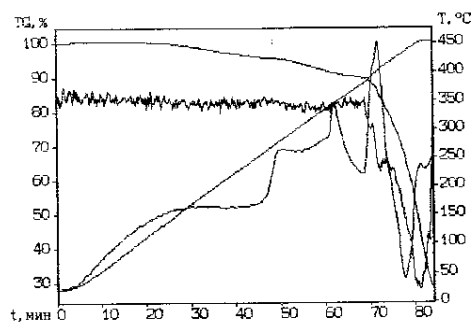


Рис. 4.14. ДТА вулканизата (г) СКЭПТ-ЭНБ+ЭХ-1

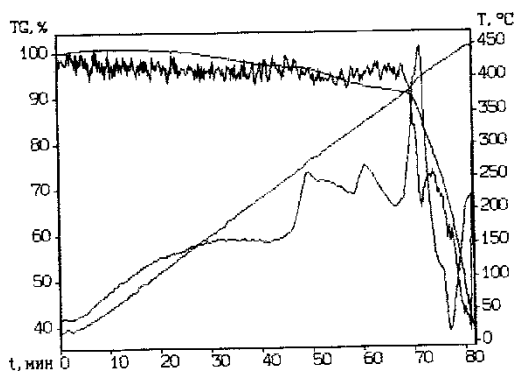


Рис. 4.15. ДТА вулканизата (д) СКЭПТ-ЭНБ+ЭХ-1+И-20

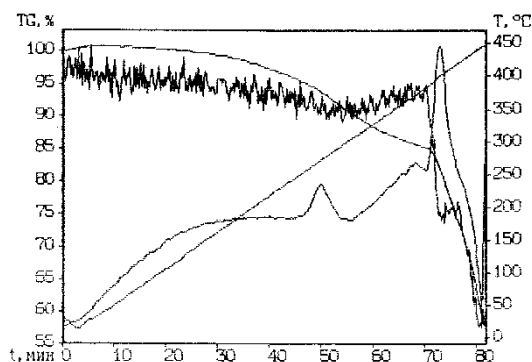


Рис. 4.16. ДТА вулканизата (е) СКЭПТ-ЭНБ+ПДНБ+И-20

Таблица 4.7

Потери массы вулканизатов 5 % ( $T_5$  %) и 15 % ( $T_{15}$  %)

Вулканизат	а	б	в	г	д	е
$T_5$ %, °C	307	338	246	281	246	241
$T_{15}$ %, °C	402	403	400	400	369	351

Как видно из табл. 4.7, введение в состав индустриального масла И-20А снижает термостабильность композиции, что связывается с летучестью индустриального масла. Модельные композиции без индустриального масла показали более высокую термостабильность вулканизатов на основе СКЭПТ-ЭНБ. В целом, все вулканизаты показали потерю массы 15 % за пределами 350 °C, что говорит об их достаточно высоких термостабильных свойствах и позволяет прогнозировать длительный срок эксплуатации пленочных покрытий на основе каучуков СКЭПТ холодной вулканизации С-нитрозными системами.

#### 4.9. Проведение физико-механических испытаний и исследование ускоренного термостарения С-нитрозных вулканизатов СКЭПТ

Исследование уровня термостабильности ненаполненных вулканизатов СКЭПТ методом ускоренного термостарения образцов в атмосфере воздуха при 200 °С проводились в течение 5 ч, результаты представлены в табл. 4.8 [78, 79].

Таблица 4.8

##### Исследование физико-механических характеристик и уровня термостабильности ненаполненных вулканизатов СКЭПТ методом ускоренного термостарения

Вулканизат	Условная прочность при разрыве, $\sigma$ , МПа		Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon$ , %.
СКЭПТ-ЭНБ + ПДНБ	До термостарения	1,90	236
	После	1,67	208
СКЭПТ-ЭНБ + ЭХ-1	До термостарения	1,23	192
	После	0,96	214
СКЭПТ-ДЦПД + ПДНБ	До термостарения	1,43	334
	После	1,29	344
СКЭПТ-ДЦПД + ЭХ-1	До термостарения	1,41	276
	После	1,19	284

В целом все вулканизаты показали падение условной прочности на разрыв. Полученные данные ускоренного термостарения указывают на несколько более высокую термостабильность вулканизатов СКЭПТ отвержденных пара-динитрозобензолом.

Исследование изменения плотности тепловых потоков и сопротивления теплопередаче от использования дополнительных пленочных покрытий, а также исследование термостабильности вулканизатов методом ДТА и ускоренного термостарения указывает на определенный эффект энергосбережения и сравнительно высокую атмосферостойкость каучуков СКЭПТ С-нитрозной вулканизации.

#### 4.10. Вторичные реакции С-нитрозной вулканизации

В данном разделе представлены выводы о наличии вторичных реакций С-нитрозной вулканизации на основании ряда исследований, в частности [67] длительного термостарения ненаполненных вулканизатов СКЭПТ-ЭНБ отвержденных хиноловым эфиром ЭХ-1 и термированных в воздушной среде при 65–70 °С в течение 90 дней. СКЭПТ-ЭНБ был выбран из-за свойств повышенной термостабильности каучука. Сравнительно низкие температуры эксперимента, очевидно, в большей степени моделируют естественное старение образцов. В данном эксперименте было интересно сравнение изменения физико-механических характеристик вулканизатов, условного напряжения при разрыве ( $\sigma$ ), относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) по методике ГОСТ 270-75 на разрывной машине РМИ-250, при скорости движения захватов 500 мм/мин. Также проводилось сравнение параметров вулканизационной сетки до и после длительного низкотемпературного термостарения вулканизатов методами равновесного набухания и зольгель анализа.

Для эксперимента вырезались образцы по 5 шт. массой 0,2–0,3 г и помещались в бюксы с толуолом на 5–8 дней при комнатной температуре, после 5 дней выдержки образцы взвешивались каждый последующий день. Выдержку прекращали после отсутствия роста массы образцов, что служило доказательством достижения равновесного набухания. За результат принимали среднее значение прироста массы из данной серии по 5 образцов.

ЗГА-исследование проводилось при использовании гексана в качестве экстрагирующего вещества. Образцы вулканизатов до и после длительного низкотемпературного термостарения, по 5 шт., массой 0,3–0,4 г, обернутые в пергамент, помещались в экстрактор типа Сокслета с обратным холодильником и перегонной колбой. Экстракцию (ЗГА) прекращали при достижении постоянного веса образцов.

В ходе выполнения исследований по определению уровня термостабильности вулканизатов каучука СКЭПТ-ЭНБ, гарантированно полно отвержденного при 120 °С в течение 360 мин хиноловым эфиром ЭХ-1 взятого в количестве 4 масс. %. Данные условия эксперимента выбраны исходя из того факта, что кинетическая кривая вулканизации практически выходит на плато через 50–60 мин в данных условиях нагрева.

В табл. 4.9 представлены результаты физико-механических испытаний, данные золь-гель анализа и анализ концентрации вулканизационной сетки методом набухания вулканизатов в толуоле.

Таблица 4.9

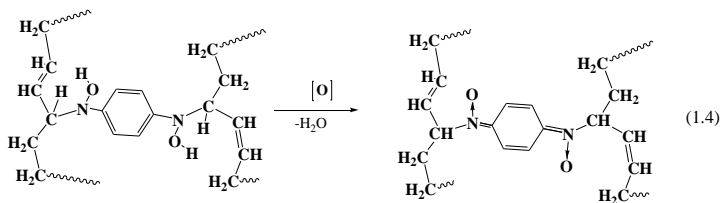
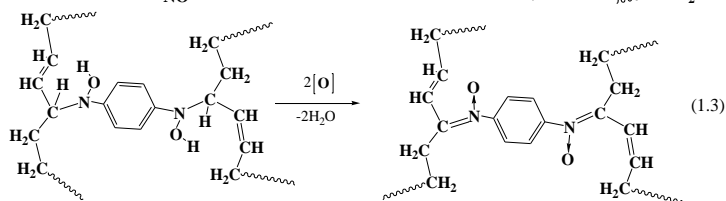
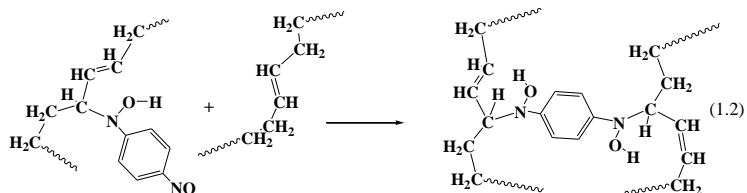
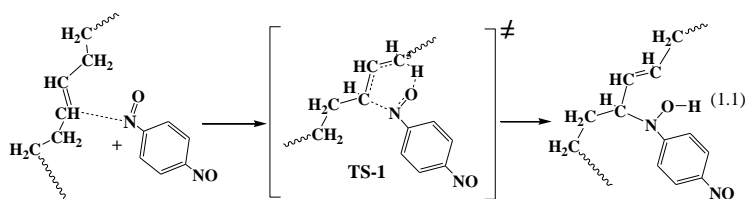
**Результаты физико-механических испытаний**

Вулканизат СКЭПТ-ЭНБ	Условное напряжение при разрыве, ( $\sigma$ ) МПа	относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ), %	ЗГА, гель фракция, %	Прирост массы (набу- хание) в то- луоле, %
Исходный образец	2,39	488	75	567
После термостарения	2,29	477	80	544

Как видно из табл. 4.9, в процессе длительного термостарения при 65–70 °С в течение 90 дней условное напряжение и относительное удлинение при разрыве вулканизатов уменьшилось не значительно, на 2–4 %, при увеличении концентрации поперечных связей и гель фракции.

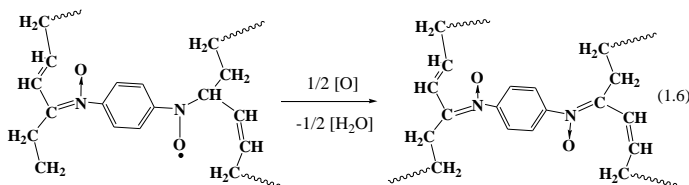
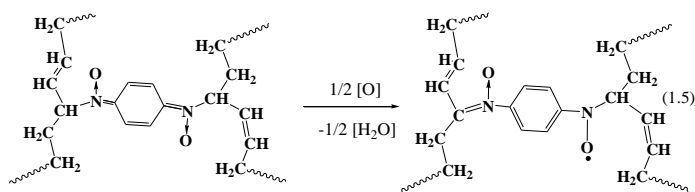
В данном случае в процессе длительного термостарения при 65–70 °С в течение 90 дней условное напряжение при разрыве уменьшилось при одновременном уменьшении относительного удлинения. Данный факт может показаться несколько противоречивым, обычно, при падении условной прочности растет относительное удлинение и наоборот. В связи с этим выдвигается гипотеза о наличии вторичных реакций, которые могут привести к так называемому явлению «перевулканизации», при котором концентрация поперечных связей будет расти, а условная прочность и эластичность падать.

Перевулканизацию, или образование локальных дополнительных поперечных связей в процессе выдержки РТИ с использованием С-нитрозных систем вулканизации, можно объяснить следующими схемами, где в итоге вместо двух макромолекул каучука присоединяется четыре к одной молекуле *n*-динитрозобензола [67]:

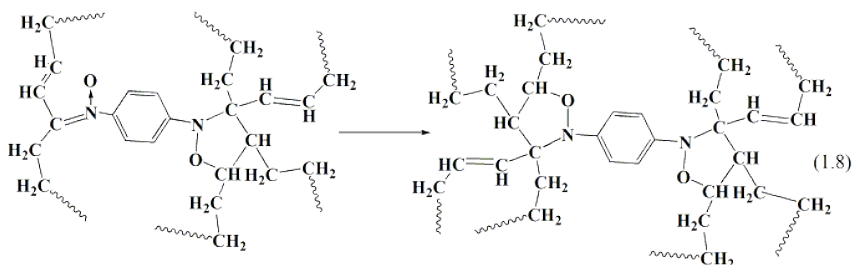
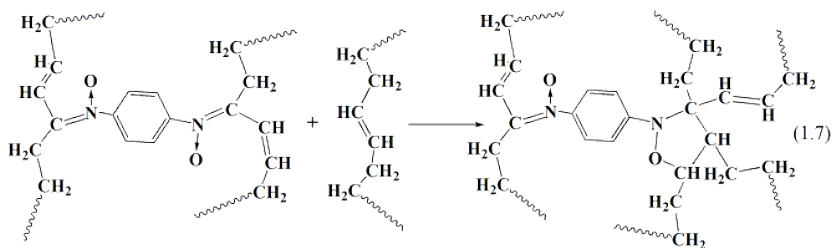


При окислении производных арилгидроксиламинов в реакциях 1.1, 1.2 и 1.4, ожидаемо образование промежуточных стабильных нитроксильных радикалов, что ранее было показано в работах Комарова и др., см. разд. 1.3.

До настоящего времени многие схемы С-нитрозной вулканизации заканчивались образованием только хиноидного бис нитрона по реакции 1.4, несмотря на то, что первая схема Рехнера и Флори показывает образование ароматического бис-нитрона. В этой связи заслуживает отдельного рассмотрения вопрос возможного дальнейшего окисления хиноидного бис нитрона в ароматический, например, динитрозобензолом, кислородом воздуха или остатками избытка исходного окислителя –  $\text{MnO}_2$  по реакции 1.5 с образованием ароматического нитрона- нитроксила и далее по реакции 1.6 ароматического бис-нитрона.



Образование нитронных структур при реакции нитрозоаренов с каучуками ранее также рассматривалось в серии работ, см. разд. 1.2, и в работе [67], где впервые выдвигается гипотеза о вторичных реакциях сшивки ароматическими бис-нитронами с двумя макромолекулами каучука по реакции 1.7 и 1.8, в соответствии с механизмом 3+2 циклоприсоединения нитронов и алкенов:





Таким образом, 1 молекула *n*-динитрозобензола теоретически в состоянии связать 4 макромолекулы каучука с образованием трехмерного звездообразного узла сетки, что ранее в литературе известно не было.

Одним из подтверждений наличия вторичных реакций служат кинетические кривые вулканизации непредельных каучуков с ПДНБ или ЭХ-1. На рис. 4.17, показан типичный вид кинетической кривой вулканизации термостойкого каучука СКЭПТ-ЭНБ с ЭХ-1 на реометре Monsanto, имеющей 2 выраженных участка, 1-й интенсивный рост крутящего момента (вязкости, поперечных сшивков) и 2-й участок медленного роста, что может быть отнесено ко вторичным реакциям вулканизации ароматическими бис-нитронами.

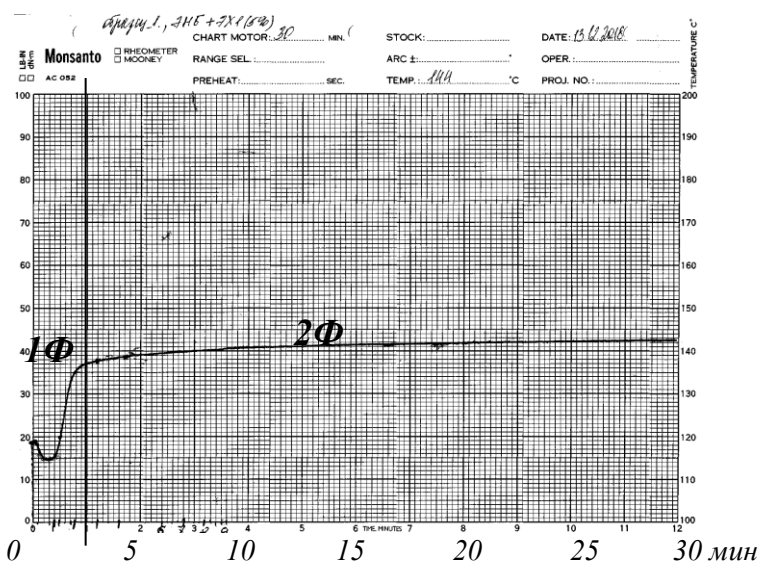
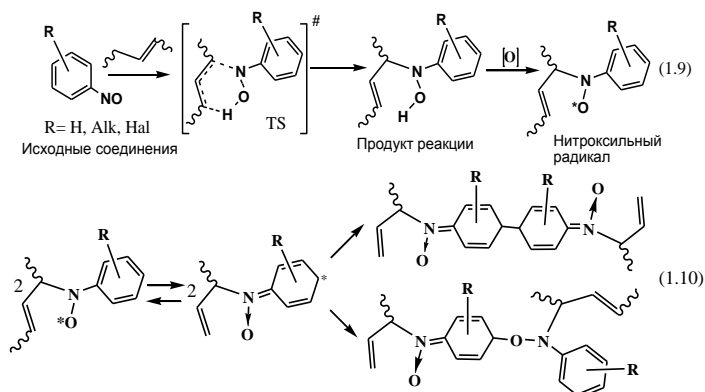


Рис. 4.17. Кинетическая кривая вулканизации СКЭПТ-ЭНБ с ЭХ-1

Как видно из рис. 4.17, первая фаза (1Φ) вулканизации ненаполненного СКЭПТ-ЭНБ (Buna EPT-3950) с 5 % ЭХ-1 при 144 °С, протекает за 3 мин, с константой скорости  $k_{1\Phi} = 1.9 \cdot 10^{-2}$ , с<sup>-1</sup>, вторая фаза (2Φ) более 30 мин, с  $k_{2\Phi} = 1.7 \cdot 10^{-3}$ , с<sup>-1</sup>.

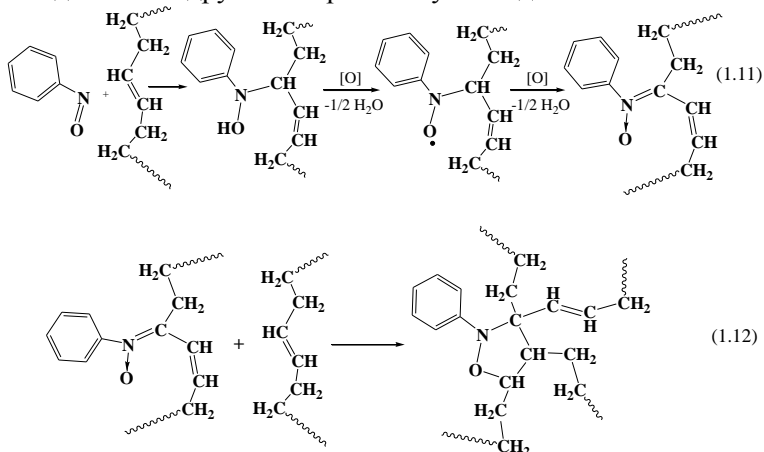
Таким образом, скорость вторичной реакции на порядок менее основной стадии вулканизации. Прирост вязкости (крутящего момента, поперечных сшивков) системы после вторичных реакций наблюдается в пределах 10 % от значений первой стадии.

В подтверждение выдвинутой гипотезы может быть заново интерпретирован установленный ранее факт вулканизации *моно*-нитрозоаренами непредельных каучуков, где первоначальная интерпретация механизма данной реакции связывалась с рекомбинацией подшитых к каучуку арилнитроксильных радикалов, по реакциям 1.9 и 1.10:



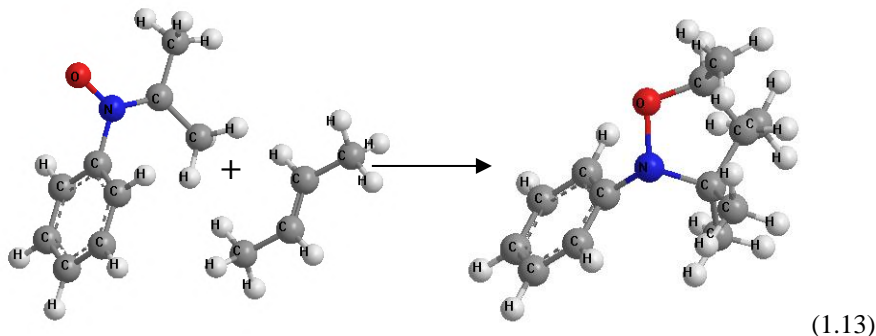
Однако, по результатам квантово-химических расчетов энергий Гиббса, взаимодействие двух радикалов по схеме 1.10 оказывалось термодинамически не выгодным.

На основе новых представлений, ранее открытую вулканизацию *моно*-нитрозоаренами, см. п. 1.4, так же можно представить новой схемой реакций 1.11 и 1.12, включающих модификацию первой макромолекулы каучука с образованием ароматического нитрона и его 3+2 циклоприсоединение к другой макромолекуле по двойной связи:



Очевидно, что подобные звездообразные узлы сетки могут привести как к локальному перенапряжению, перевулканизации изделий, так и к увеличению прочности клеевого шва в тонких пленках адгезива, за счет вторичных реакций.

На схеме 1.13 представлен расчет методом PM3 (opt) теплового эффекта реакции 3+2 циклоприсоединения модельных структур нитрона каучука с другой модельной молекулой каучука- бутеном-2 с образованием изоксазолидинового цикла, или вторичной сшивки.



$H_{\text{исходн}} = 81,6$  кДж/моль,  $H_{\text{прод}} = 3,3$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{р-ии}} = -78,3$  кДж/моль.

Аналогичный расчет методом B3LYP/6-31G(d) (opt, freq) показал  $\Delta G_{\text{р-ии}} = -36,4$  кДж/моль,  $\Delta G^{\ddagger} = 122,6$  кДж/моль, что говорит об экзотермическом эффекте и не высоком барьере вторичной реакции присоединения-вулканизации.

Дальнейшее теоретическое и экспериментальное исследование данных реакций дает основу разработок ультратонких адгезивов для систем резина-субстрат, особенно при использовании 1,3,5-тринитрозо-бензола, теоретически способного формировать вокруг себя узел сетки из 6 макромолекул в окружении селективного окислителя.

Таким образом, на данном этапе можно представить следующие последовательные реакции или *стадии С-нитрозной вулканизации*:

1. Образование шестичленного активированного комплекса нитрозоарена и каучука.
2. Распад активированного комплекса и образование производного арилгидроксиламина, или продукта присоединения, первичной сшивки.

3. Окисление производного арилгидроксиламина до соответствующего нитроксильного радикала.

4. Окисление ближнего к нитроксилу метиленового атома водорода с образованием ароматического бис-нитрона;

5. [2+3] циклоприсоединение ароматического бис-нитрона к двойной связи другой макромолекулы каучука, приводящее ко вторичной сшивке.

#### **4.11. Исследование сопротивления теплопередаче от нанесения резинового внешнего покрытия на теплоизоляцию с закрытыми порами из пенополиэтилена и стеклопластика марки РСТ-250**

В настоящее время происходит массовая замена устаревшей теплоизоляции с открытыми порами типа стекловата-стеклоткань на теплоизоляцию с закрытыми порами из пенополиматериалов.

В связи с этим были проведены дополнительные исследования свойств теплоизоляции с закрытыми порами [67] измерением величин плотности тепловых потоков, сопротивления теплопередаче до и после нанесения резиновой пленки СКЭПТ холодной вулканизации на поверхность непроницаемого стеклопластика марки РСТ-250.

В системе с закрытыми порами не наблюдается эффект энергосбережения как в случае дополнительного нанесения резиновой пленки на поверхность классической теплоизоляции с открытыми порами [74, 75] на основе стеклопластика РСТ-140 и стекловаты.

Значения плотности тепловых потоков и сопротивления теплопередаче ( $R$ ) определялись по методике ГОСТ 26254, при использовании модельного водяного термостата, с пенополиэтиленовой теплоизоляцией (с закрытыми порами) 5 мм, на поверхность которой накладывался стеклопластик РСТ-250, применяемый для классических теплопроводов (стекловата – стеклоткань). Конструкция термостата-трубы показана на рис. 4.18.

На поверхность стеклопластика РСТ-250 наносили тонкие резиновые покрытия составов холодной вулканизации на основе каучука СКЭПТ–ЭНБ, ПХДО + окислитель ( $MnO_2$ ).



а



б



в



г

*Рис. 4.18 (а-г) Установка с водяным термостатом и прибором ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК»*

Для измерения плотности телового потока использовался прибор ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК», где а – водяной термостат – стальная труба с заглушками, источником теплоты- кипятильником 0,5 кВт и пенополиэтиленовой теплоизоляцией 5 мм; б – установка трех датчиков теплового потока и датчика температуры в центре на внутренней стороне стального листа; в – установка в рабочем состоянии, стеклопластик не покрыт внешним слоем тонкого резинового покрытия, второй датчик температуры установлен на внешней поверхности теплоизоляционного материала; г – установка в рабочем состоянии, стеклопластик

покрыт внешним слоем тонкого резинового покрытия с Al пудрой, второй датчик температуры установлен на внешней поверхности теплоизоляционного материала.

Измерения и запись величин плотности теплового потока проводились в течение суток, по данным замеров рассчитывались среднеарифметические значения величин сопротивления теплопередаче по формуле  $R_{cp} = (T_{вн.} - T_{нар.}) / q_{cp}$ , где:  $T_{вн.}$  – температура на внутренней поверхности трубы- термостата;  $T_{нар.}$  – температура на внешней поверхности исследуемого материала;  $q_{cp}$  – среднеарифметическое значение плотности тепловых потоков, полученных по данным трех датчиков.

Замеры величин плотности тепловых потоков позволили определить значения величин сопротивления теплопередаче многослойной теплоизолирующей конструкции до и после нанесения эластомерных составов холодной вулканизации на основе непредельных каучуков. Данные замеров при температуре теплоносителя (воды) 60–80 °С приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10

**Средние значения сопротивления теплопередаче многослойной теплоизоляции**

Модельная многослойная теплоизоляция	Сопротивление теплопередаче, $R_{cp}$ , м <sup>2</sup> ·°С/Вт
Пенополиэтилен + стеклопластик РСТ-250 не покрытый	0,160
Пенополиэтилен + стеклопластик РСТ-250 с тонким резиновым покрытием	0,161

Как видно из табл. 4.10, проведенные дополнительные исследования не показали эффекта энергосбережения при использовании теплоизолирующего материала с закрытыми порами.

Данное обстоятельство накладывает ограничение на эффективное использование внешнего тонкого резинового покрытия и может быть рекомендовано к ограниченному применению только к теплотрассам с пористой теплоизоляцией типа стекловата и стеклопластик РСТ марок 120–140.

#### **4.12. Исследование влияния резиновых покрытий СКЭПТ отвержденных ПДНБ на ИК-излучательную способность поверхности теплоизоляции теплотрассы**

Интересным оставалось изучение влияния вулканизованных ПДНБ резиновых покрытий СКЭПТ на их ИК-отражательную способность. В проведенных исследованиях [76–83] использовался радиометр Аргус 03 на действующем участке теплотрассы в подвале корпуса «А» КГЭУ, внешний диаметр трубы 224 мм, с минеральной ватой и стеклопластиком в качестве теплоизоляции. Радиометр Аргус 03 предназначен для измерения энергетической освещенности  $\text{Вт/м}^2$  в спектральном диапазоне от 0,5 до 20,00 мкм. Участки теплотрассы между проволочными зажимами составляли 0,4 м и были покрыты вулканизуемыми тонкопленочными резиновыми покрытиями на основе каучука СКЭПТ без наполнителя и с наполнителем алюминиевой пудрой 10 масс. %. Проводились замеры в верхней, средней и нижней части участков поверхности теплоизоляции трубы теплотрассы на расстоянии 10 см. Радиационные (лучистые) тепловые потоки ( $\text{Вт/м}^2$ ) представлены в табл. 4.11.

*Таблица 4.11*

##### **Значения радиационных тепловых потоков**

Покрытие	Верхняя часть, $\text{Вт/м}^2$	Средняя часть, $\text{Вт/м}^2$	Нижняя часть, $\text{Вт/м}^2$
Без покрытия	0,32	0,19	0,15
Тонкопленочное резиновое покрытие без наполнителя	0,27	0,17	0,18
Тонкопленочное резиновое покрытие с наполнителем- Al пудрой	0,29	0,18	0,16

Проведенные исследования позволили сделать вывод о перспективе исследования тонкопленочных резиновых покрытий на основе каучука СКЭПТ с алюминиевой пудрой, дающие радиационный тепловой поток примерно на 15 % меньше, чем на непокрытых участках теплоизоляции.

#### 4.13. Сравнение методов исследования и эффективности теплоизолирующих свойств жидкокерамических и резиновых покрытий на основе каучуков СКЭПТ

На рис. 4.19 показан эксперимент, который проводился на участке трубы действующей теплотрассы.



*Рис. 4.19 Участки теплотрассы: 1 – резиновое покрытие, 2 – покрытие «Теплосил», 3 – резиновое покрытие с алюминиевой пудрой, 4 – непокрытый участок, 5 – покрытие «ReTherm», 6 – прибор ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК» с тремя датчиками плотности тепловых потоков*

Были проведены экспериментальные исследования по определению значений плотности тепловых потоков контактным методом, при использовании прибора ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК», температуры поверхности и теплового излучения дистанционными методами, при использовании неселективного радиометра «Аргус-03» и пирометра «Testo 835-T2» и жидкокерамических покрытий Re-Therm, Теплосил, а также резиновое покрытие на основе каучука СКЭПТ и резинового покрытия с добавлением алюминиевой пудры (рис. 4.20).

Эксперимент проводился на действующем участке теплотрассы длиной 0,5 м. На поверхность металлической трубы, диаметром 224 мм кисточкой наносились несколько слоев исследуемых покрытий, толщиной ~ 0,3–0,5 мм с промежуточной сушкой ЖК покрытий «Теплосил», «ReTherm» и резиновых покрытий составов холодной вулканизации на основе каучуков СКЭПТ. Для этой цели использовался отечественный каучук СКЭПТ–ЭНБ (этилиденнорборненовый) с системой холодной вулканизации. Нанесенные покрытия, сушились в течение часа. Далее



проводились измерения плотности теплового потока, теплового излучения и температуры отдельных участков теплотрассы. Измерения плотности тепловых потоков на отдельных участках трубы теплотрассы проводились с помощью прибора ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК». 3 датчика плотности тепловых потоков крепились соответственно на отдельные участки трубы теплотрассы. Далее проводились измерения плотности теплового потока в течении часа, по данным 10 замеров рассчитывались усредненные значения  $Q_{cp}$ , Вт/м<sup>2</sup> по данным трех датчиков.

Измерения температуры отдельных участков трубы теплотрассы проводились с помощью пирометра «Testo 835-T2». По данным 10 замеров рассчитывались усредненные значения  $T_{cp}$ , °С.

Измерения теплового излучения поверхности участков трубы теплотрассы проводились с помощью радиометра «Аргус-03», Вт/м<sup>2</sup>. Для каждого участка проводились отдельные замеры. Результаты замеров различными приборами представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.12

**Значения величин ИК- отражения, температур и теплоизолирующих свойств различных покрытий**

Покрытия на участке теплотрассы	$Q_{cp} \pm 50$ Вт/м <sup>2</sup> (ИТП-МГ4.03/ Х(У) «ПОТОК»)	$T_{cp} \pm 0,5$ °С, (Testo 835- T2)	Тепловое излучение $\pm 10$ Вт/м <sup>2</sup>
Непокрытый участок	950	93,5	185
Re-Therm	770	88,8	171
Теплосил	800	88,1	172
Резиновое покрытие	880	91,0	186
Резиновое покрытие с алюминиев. пудрой	940	76,6	136

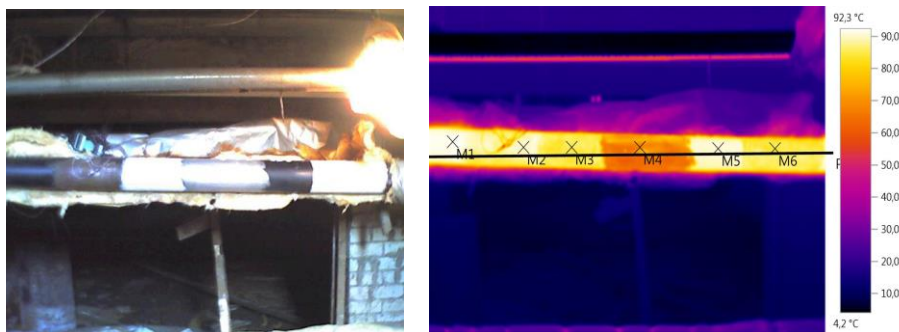
Как видно из табл. 4.7, большее снижение величин  $Q_{cp}$  было получено при нанесении пленки ЖК покрытий на участок теплотрассы, резиновое покрытие несколько уступало ЖК покрытию. Вместе с тем противоречивые выводы можно сделать по результатам дистанционных замеров: пирометром «Testo 835-T2» и ИК-радиометром «Аргус-03», где минимальная температура поверхности 76,6 °С и минимальное тепловое излучение 136 Вт/м<sup>2</sup> имело резиновое покрытие с алюминиевой

пудрой, которое в первом эксперименте показало отсутствие теплоизолирующих свойств ( $Q_{\text{ср}} = 940 \text{ Вт/м}^2$ ). На наш взгляд, более объективные данные по теплоизолирующим свойствам показывает контактный метод замеров плотности тепловых потоков. Алюминиевая пудра в составе резинового покрытия СКЭПТ обладает также и ИК-отражающими свойствами, что приводит к искажению итоговых результатов.

Следует отметить, что при температурах до  $100^\circ\text{C}$  пенополиэтилен и пенополиуретан по теплоизолирующим свойствам эффективнее ЖК покрытий, в связи с этим, для доказательства эффективности ЖК покрытий в условиях высокотемпературной эксплуатации ( $\sim 150\text{--}200^\circ\text{C}$ ) необходимо провести дополнительные исследования уровня их термостабильности.

Сравнительное исследование теплоизолирующих свойств резиновых покрытий на основе каучуков СКЭПТ и жидкокерамических с помощью тепловизора «Testo 882», рис. 4.20.

На участке действующей теплотрассы были проведены исследования с помощью тепловизора «Testo 882».



*Рис.4.20. Тепловизионная съемка участка трубы теплотрассы с линией температурного профиля и точками замеров*

В табл. 4.13 показаны значения температур в точках замера М1-М6.

**Значения температур в точках замера М1–М6**

Измеряемые объекты	T, °C
Точка измерения М1 (непокрытый участок)	91,8
Точка измерения М2 (резиновое покрытие)	90,1
Точка измерения М3 (покрытие «Теплосил»)	85,3
Точка измерения М4 (резиновое покрытие с алюминиевой пудрой)	68,6
Точка измерения М5 (непокрытый участок)	90,5
Точка измерения М6 (покрытие «ReTherm»)	84,9

Из рис. 4.20 можно сделать вывод, что наилучшие результаты показывает участок резинового покрытия с алюминиевой пудрой, что противоречит результатам, полученных с помощью контактных замеров величин плотности тепловых потоков прибором ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК».

В данном эксперименте при тепловизионной диагностике был выбран средний коэффициент излучения ( $\epsilon$ ) = 0,93. Данный коэффициент излучения не подходит к участку резинового покрытия с алюминиевой пудрой. Коэффициент излучения алюминиевой пудры  $\approx$  0,04. В связи с этим можно сделать вывод, что при тепловизионной диагностике необходимо учитывать коэффициент  $\epsilon$ . Большинство материалов имеют  $\epsilon$  = 0,95, а алюминиевая фольга  $\epsilon$  = 0,04. Очевидно, искажения фиксированных температур были связаны с данным фактором.

Данное исследование показало на необходимость учета ИК-отражающей способности материалов в оценке их теплоизолирующих свойств, возможных искажений фиксируемых температур поверхностей материалов при использовании контактных (ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК») и дистанционных (пирометр, тепловизор) методов исследования.

Разработка лабораторной установки оценки ИК-отражающей способности материалов, включая резиновые покрытия холодной вулканизации с помощью радиометра «Аргус-03»

Как показали исследования, эффект энергосбережения от нанесения покрытий может быть достигнут как за счет увеличения сопротивления теплопередаче многослойной конструкции, так и за счет эффекта отражения ИК-лучей от поверхности материала.

Для оценки в полевых, лабораторных условиях ИК-отражающей способности материалов, включая резиновые покрытия холодной вулканизации с наполнителями различной природы, нами был разработан стенд и методика замера, показанные на рис. 4.21.



*Рис. 4.21. Разработанный стенд по определению ИК-отражающей способности материалов на основе радиометра «Аргус-03»*

Стенд состоит из неселективного ИК-радиометра «Аргус-03» (1), внесенного в реестр средств измерений РФ, лампы накаливания 40 Вт (2) и датчика ИК-радиометра (3) помещенных в цилиндрические защитные кожухи. Три направляющих стойки позволяют установить на фиксированном расстоянии исследуемый материал, покрытие и т.п. после включения лампы накаливания на 10 с. Начальным этапом исследования является замер ИК-фона окружающей среды ( $\text{Вт/м}^2$ ), который учитывается (вычитается) при последующих замерах ИК-отражающей способности материалов. Далее проводится замер отраженного потока ИК-лучей от исследуемой поверхности. В качестве эталона ИК-отражающей способности была выбрана полированная алюминиевая фольга.

Покрyтия наносились на листы гипсокартона. Исследовались тонкопленочные резиновые покрытия (ТРП) без наполнителя, с наполнителями – алюминиевой пудрой, титановыми белилами, а также жидкокерамическое покрытие (ЖК покрытие) «Теплосил» и гипсокартон покрашенный черной краской типа «Лакра». После серии экспериментов полученные данные ИК-отражающей способности покрытий за вычетом фонового излучения,  $27,2 \text{ (Вт/м}^2\text{)}$ , представлены в табл. 4.14.

## Данные ИК-отражающей способности покрытий

Покрытие	Показание радиометра, Вт/м <sup>2</sup>
Алюминиевая фольга – эталон	6,1
ТРП с титановыми белилами	3,6
Покрытие «Теплосил»	3,2
ТРП с алюминиевой пудрой	2,1
Поверхность гипсокартона	2,0
ТРП	1,9
Гипсокартон покрашенный черной краской типа «Лакра»	0,6

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Тонкое резиновое покрытие (ТРП) увеличивает значения сопротивления теплопередаче у стального листа толщиной 0,5 мм на 30 %, гипсокартона толщиной 12,5 мм на 12 %; пенополиэтилена толщиной 3 мм на 11 %; пенополистирола толщиной 4 мм на 8 %; стеклопластика 0,3 мм на 30 %, что доказывает эффект энергосбережения от дополнительного использования внешнего тонкого резинового покрытия.

2. ТРП на основе СКЭПТ показывают достаточно высокие термостабильные свойства и способны обеспечить длительный срок эксплуатации пленочных покрытий холодной вулканизации С-нитрозными системами.

3. Данные ускоренного термостарения указывают на несколько более высокую термостабильность вулканизаторов СКЭПТ отвержденных *пара*-динитрозобензолом.

4. Исследование теплофизических характеристик, а именно изменение плотности тепловых потоков и сопротивления теплопередаче от использования дополнительных пленочных покрытий, исследование термостабильности вулканизаторов методом дифференциально-термического анализа и ускоренного термостарения указывает на эффект энергосбережения от использования дополнительного пленочного резинового покрытия и высокую атмосферостойкость вулканизаторов, включая пленки на основе каучуков СКЭПТ холодной вулканизации.

5. Можно выдвинуть гипотезу для С-нитрозных систем вулканизации о наличии вторичных стадий вулканизации, приводящих к

увеличению концентрации поперечных связей и частично снижающих физико-механические характеристики.

6. В условиях проводимых экспериментов, при использовании непористых теплоизоляционных материалов (пенополиэтилена) не обнаружен эффект увеличения сопротивления теплопередаче после нанесения дополнительного внешнего пленочного резинового покрытия на стеклопластик марки РСТ-250.

7. Внешнее дополнительное пленочное резиновое покрытие эффективно при использовании пористой теплоизоляции теплотрасс, например, на основе стекловаты (система с открытыми порами) и стеклопластика с неплотным плетением типа РСТ-120, РСТ-140.

8. При измерении плотности тепловых потоков и сопротивления теплопередаче от использования дополнительных пленочных покрытий, необходим учет ИК-отражающей способности материалов, влияющей на теплоизолирующие свойства покрытий.

9. В ряду исследованных покрытий лучший результат по ИК-отражающей способности был обнаружен при использовании тонкого резинового покрытия с наполнителем из титановых белил.

#### **4.14. Исследование композитов на основе С-нитрозных систем вулканизации непердельных каучуков**

На рис. 4.22 представлены результаты работ [84–86] по изучению зависимостей влияния концентрации вулканизующих агентов на условную прочность при разрыве модельных резин на основе непердельных каучуков. Проведенное исследование позволило выбрать и рекомендовать оптимальные дозировки при разработке эластомерных композиций на основе данных С-нитрозных систем.

Интересные результаты были получены в результате исследований [84–86] на термическую стойкость наполненных вулканизатов бутылкачука, СКЭПТ, смеси бутылкачука и СКЭПТ. Сравнивались серные, фенолформальдегидная и С-нитрозные системы вулканизации. В качестве наполнителей резиновых смесей использовался технический углерод марки П-234, белая сажа БС-100 и каолин. Модельные

смеси на основе ЭХ-1, ПДНБ и ПХДО в сочетании с двуокисью марганца подвергались вулканизации в гидравлическом прессе при температуре 80 °С в течение 60 мин.

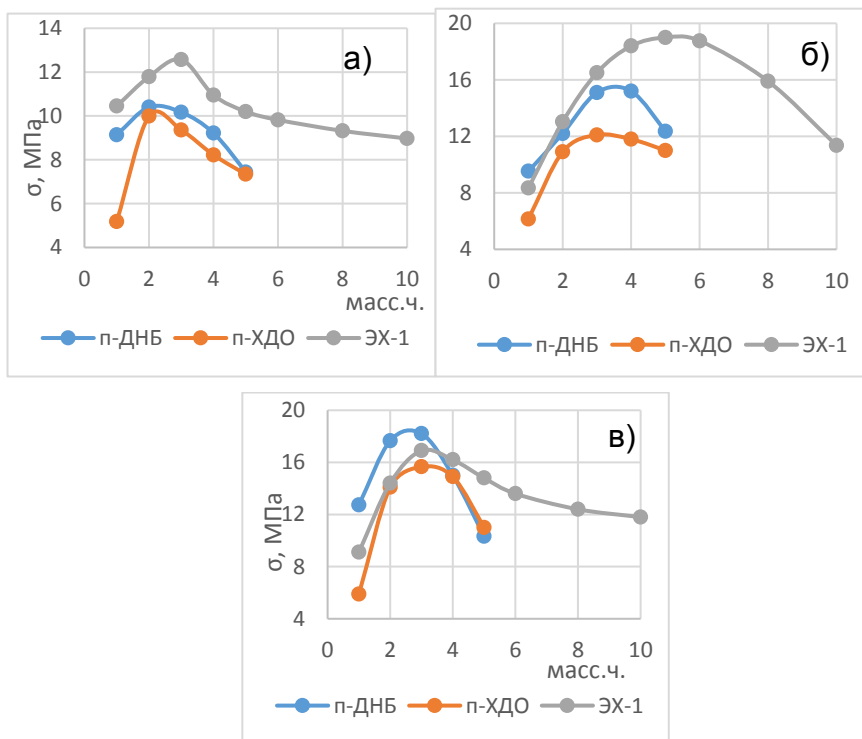


Рис 4.22. Влияние концентрации вулк. агентов на условную прочность при разрыве модельных резин на основе SKI-3 (а), BK (б), СКЭПТ (в)

Для сравнения были приготовлены смеси, содержащие стандартные вулканизующие системы на основе серы (S), тиурама (ТМТД), алкилфенолформальдегидной смолы 101 (АФФС), которые подвергались вулканизации при 150 °С в течение 60 мин. Физико-механические свойства вулканизатов определялись в соответствии с ГОСТ 270-81.

Полученные вулканизаты подвергались термическому старению по ГОСТ 9.024-74 в воздушной среде при температуре 150 °С в течение 168 ч. По результатам физико-механических испытаний после термо-

старения определялись показатели изменения основных ФМХ вулканизатов, представленные в табл. 4.15.

Таблица 4.15

**Физико-механические свойства вулканизатов на основе разных систем вулканизации до и после термостарения при 150 °С, 168 ч**

Показатели	Вулканизирующие системы											
	ЭХ-1		ПХДО		ДНБ		Сера		ТМТД		АФФС	
	До	После	До	После	До	После	До	После	До	После	До	После
Наполнитель технический углерод П-324 (50 масс. ч.)												
$\sigma$ , МПа	11,7	6,2	11,9	2,14	14,9	4,17	14,8	3,26	14,2	1,7	13,6	8,3
БК	12,6	12,2	11,3	4,97	16,8	12,1	15,8	13,1	14,8	11,8	13,9	12,4
СКЭПТ												
$\epsilon_{отн}$ , %	320	278	290	102	395	217	505	510	467	580	345	176
БК	245	130	215	*	255	49	420	*	425	47	305	34
СКЭПТ												
$\sigma_p$ , кН/м	32,1	21,2	46,3	10,7	60,7	23,7	36,3	13,2	56,3	15,2	65,8	32,2
БК	34,1	36,5	39,9	16,4	63,4	16,5	34,3	16,5	67,2	16,8	64,6	54,3
СКЭПТ												
Наполнитель белая сажа БС-100 (50 масс. ч.)												
$\sigma$ , МПа	6,2	3,66	8,8	*	7,7	3,31	10,9	*	8,5	*	8,1	7,2
БК	7,0	8,96	7,3	2,77	8,2	9,84	9,0	10,4	6,3	8,5	6,6	7,33
СКЭПТ												
$\epsilon_{отн}$ , %	387	205	480	*	390	74	300	*	525	47	653	71,8
БК	323	358	357	*	337	233	220	24	430	146	500	130
СКЭПТ												
$\sigma_p$ , кН/м	23,4	25,7	31	*	27,5	16,8	25,9	*	18,1	*	27,2	20,7
БК	22,0	33,9	36,7	10,3	27,5	27	24,9	14,2	20,7	19,0	33,3	26,3
СКЭПТ												

\* – Образцы полностью деструктировали в процессе старения

Значительные уменьшения физико-механических характеристик у вулканизатов на основе бутилкаучука, очевидно, обусловлены наличием в составе основной цепи каучука изопреновых звеньев, разрушение которых приводит к снижению средней молекулярной массы каучука. У СКЭПТ третий сополимер содержит реакционноспособную

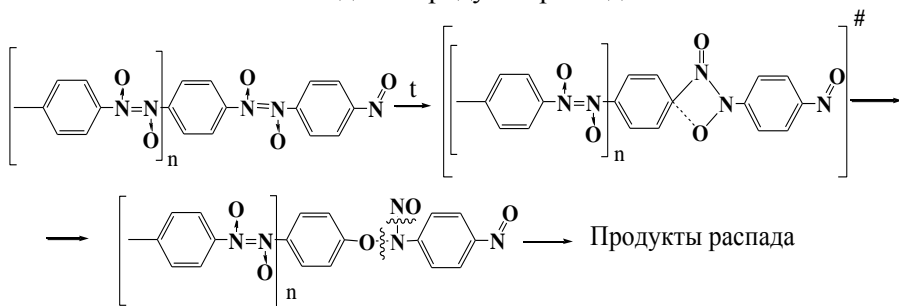


двойную связь в боковом фрагменте, разрушение которого вследствие термоокислительной деструкции в принципе не должно приводить к снижению средней молекулярной массы СКЭПТ.

В целом наиболее высокие показатели характерны для образцов, вулканизованных хиноловым эфиром, что обусловлено термостабильностью образующихся С-Н поперечных связей и хорошей растворимостью эфира ЭХ-1 в композиции, способствующей образованию равномерной вулканизационной сетки.

Теплостойкость образцов, вулканизованных ПДНБ практически сопоставима с вулканизатами на основе ЭХ-1, значительно уступая по термостабильности лишь бутилкаучуковым образцам.

Данный факт может быть связан с полимерной азо- $N,N'$ -диоксидной структурой ДНБ, претерпевающей в процессе термирования побочные реакции термораспада через образование циклического переходного состояния, малостойкого  $R-O-N(NO)-R$  эфира, деструктирующего по слабым  $O-N$  и  $N-N$  связям давая продукты распада согласно схеме:



В табл. 4.16 представлены изменения физико-механических свойств вулканизатов на основе *n*-хинондиоксида и окислителей до и после термостарения.

В системе на основе *n*-хинондиоксида наилучшую термостабильность показали вулканизаты при использовании окислителей, содержащих активный хлор, хлорную известь и хлорамин-Б. Данный факт связывается с менее выраженным деструктирующим действием хлорсодержащих окислителей на полимерную матрицу в сравнении с пероксидами металлов.

Проведенные исследования позволяют выделить ЭХ-1 для СКЭПТ, как наиболее эффективный по комплексу показателей.

Таблица 4.16

**Физико-механические свойства вулканизатов**

Показатели, качеств	Окислители							
	MnO <sub>2</sub>		PbO <sub>2</sub>		Хлорамин Б		Хлорн. известь	
	до	после	до	после	до	после	до	после
Наполнитель технический углерод П-324 (50 масс. ч.)								
$\sigma$ , МПа								
БК	12,8	2,69	10,5	2,31	10,5	2,63	11,9	3,21
СКЭПТ	11,1	5,66	9,9	5,74	10,3	7,83	10,1	7,88
$\epsilon_{отн}$ , %								
БК	220	44	430	99	210	65	380	125
СКЭПТ	200	90	250	110	190	141	220	172
$\sigma_p$ , кН/м								
БК	41,2	11,2	37,2	8,56	34,7	12,5	41,9	16,8
СКЭПТ	34,6	18,7	23,6	13,5	30,9	20,4	31	23,9
Наполнитель белая сажа БС-100 (50 масс. ч.)								
$\sigma$ , МПа								
БК	7,1	*	6,1	0,31	6,6	0,59	8,3	1,16
СКЭПТ	9,1	3	10,1	3,43	6,4	3,58	6,7	4,42
$\epsilon_{отн}$ , %								
БК	600	*	405	126	350	168	420	218
СКЭПТ	110	28	295	77	200	122	210	149
$\sigma_p$ , кН/м								
БК	22,1	*	24,3	3,65	23,8	7,14	25,6	7,42
СКЭПТ	27,2	11,42	20	9,6	19,6	9,4	19,9	13,73

Для получения дополнительных данных о характере поведения вулканизатов полученных на основе эфира ЭХ-1 был использован метод термомеханического анализа. На рис. 4.23. представлены термомеханические кривые (ТМК) ряда вулканизатов.

Как видно из рис. 4.23, лучшие результаты были получены на каучуке СКЭПТ-ЭНБ, что объясняется наличием двойных связей или реакционных центров вулканизации вне углеродной цепи макромолекул каучука.

Интересные результаты были получены методом ТМА, рис. 4.24, на приборе Netzsch TMA 402F, при усилии сжатия 1 Н, скорости нагрева 5 °С/мин от 30 до 350 °С, при 3-кратном повторении термирования от 50 до 350 °С одного образца вулканизата СКЭПТ-ЭНБ с ЭХ-1.

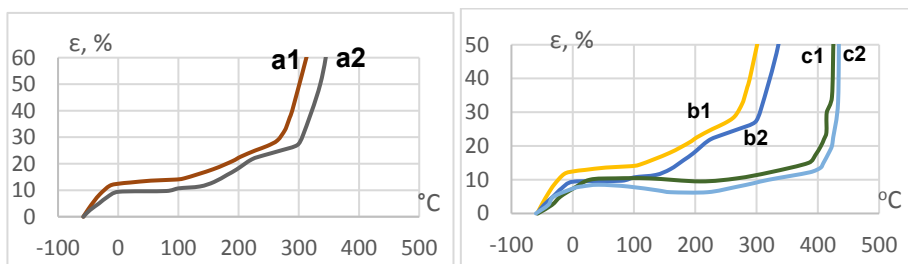


Рис. 4.23. Термомеханические кривые вулканизатов СКИ-3 (а), БК (б), СКЭПТ-ЭНБ (с), где 1 – концентрация ЭХ-1 = 4 масс.ч., 2 – концентрация ЭХ-1 = 10 масс. ч.

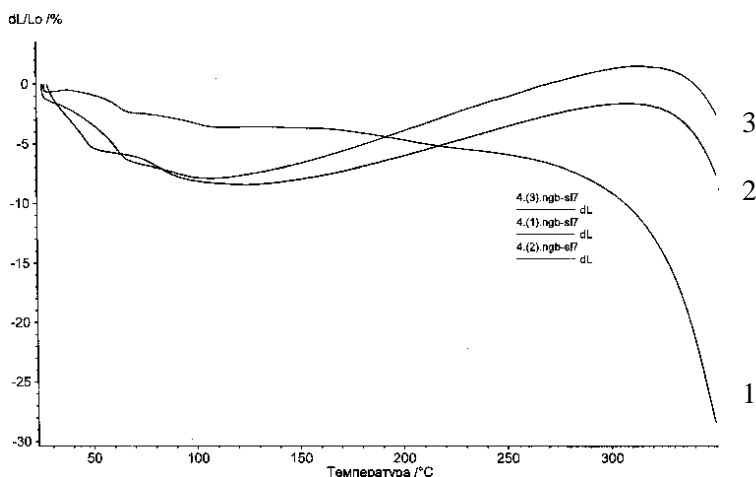


Рис. 4.24. ТМА кривые 3-х кратного последовательного нагрева образца вулканизата СКЭПТ-ЭНБ и ЭХ-1 (5 %) от 25 до 350 °С: 1 – первый эксперимент с вулканизатом СКЭПТ-ЭНБ с исходной толщиной 1,87 мм, 2 – второй опыт с тем же образцом и исходной толщиной 1,52 мм, 3 – третий с толщиной 1,25 мм

Ранее проведенные замеры Закировой И. А. методом ТМА вулканизатов СКЭПТ-ЭНБ на лабораторной установке [73] не позволили зафиксировать отличий, найденных и показанных на рис. 4.24, что привело к искажению выводов о неизменности вида кривых ТМА образцов СКЭПТ вулканизированных ПДНБ при их последовательном трех кратном нагреве-охлаждении от 25 до 400 °С.

Конечно же, говорить о полном совпадении кривых ТМА, при многократном нагреве СКЭПТ до 350–400 °С не приходится, и на рис. 4.24 наблюдается интересная зависимость падения и последующего роста высоты таблетки образца на 10–12 % при втором и третьем последовательном нагреве С-нитрозных вулканизатов СКЭПТ-ЭНБ на отрезке от 100 до 330 °С. Данный экспериментальный факт представляет отдельный интерес в исследовании процессов как деструкции, так и, очевидно, вторичной вулканизации отвержденного образца СКЭПТ-ЭНБ по приведенным выше схемам 4.1–4.8.

Таблица 4.17.

**Влияние типа вулканизирующей системы и природы наполнителя на плотность цепей сетки вулканизатов БК, СКЭПТ и их смесей до (числитель) и после (знаменатель) термического старения**

Система вулканизации	Плотность сшивания $\nu \cdot 10^{-4}$ , моль/см <sup>3</sup>		
	П-324	БС-100	Каолин
Бутилкаучук			
ЭХ-1	0.37 / 0.22	0.29 / 0.04	0.33 / 0.04
ПХДО	0.43 / 0.58	0.27 / -	0.33 / -
ДНБ	0.29 / 0.24	0.20 / 0.22	0.20 / 0.10
Сера	0.37 / 0.10	0.22 / -	0.24 / -
ТМТД	0.58 / 0.09	0.31 / -	0.20 / -
АФФС	0.37 / 0.53	0.10 / 0.17	0.17 / 0.27
СКЭПТ			
ЭХ-1	0.07 / 0.63	0.42 / 0.42	0.44 / 0.21
ПХДО	0.39 / 1.30	0.39 / 1.2	0.34 / 0.87
ДНБ	0.57 / 0.86	0.64 / 0.65	0.48 / 0.48
Сера	0.57 / 0.86	0.64 / 0.65	0.48 / 0.48
ТМТД	0.55 / 1.10	0.53 / 0.75	0.48 / 0.63
АФФС	0.42 / 1.20	0.36 / 0.57	0.12 / 0.63

Бутилкаучук + СКЭПТ (4 : 6)			
ЭХ-1	0.53 / 0.55	0.34 / 0.27	0.30 / 1.06
ПХДО	0.43 / 0.89	0.30 / 0.89	0.41 / 0.81
ДНБ	0.41 / 0.55	0.34 / 0.34	0.37 / 0.34
Сера	0.12 / 1.37	0.65 / 1.48	0.55 / 1.06
ТМТД	0.53 / 1.12	0.27 / 0.55	0.22 / 0.47
АФФС	0.47 / 1.37	0.22 / 0.43	0.28 / 0.53

Исследования показали, что композиции на основе смеси бутилкаучука по своей термостойкости незначительно уступают вулканизатам на основе СКЭПТ, что видно из табл. 4.17, по возрастанию значений степени поперечного сшивания вулканизатов СКЭПТ после термостабирирования. Данная тенденция говорит о протекании преимущественно процессов структурирования над деструкцией образцов.

Таким образом, композиции холодного отверждения в присутствии ДНС во многих случаях не уступают, а в ряде случаев превосходят композиции, вулканизованные традиционными системами при более высоких температурах, наилучшей показала себя вулканизирующая система на основе хинолового эфира ЭХ-1.

Значительное влияние на процессы термической деструкции оказывает тип наполнителя композиции. Так, вулканизаты, наполненные техническим углеродом в большей степени подвержены процессам термического старения, по сравнению с образцами, наполненными белой сажей и каолином.

#### **4.15. Использование резиновой крошки в системе непредельный каучук – *п*-бензохинондиоксим – окислитель**

Данную работу было интересно провести прежде всего в связи с проблемой утилизации изношенных шин и РТИ. В статье [87] были представлены исследования кинетики вулканизации модельных составов для резиновой крошки на основе изопренового каучука СКИ-3 100 м. ч., технического углерода П-324 50 м. ч., стеариновой кислоты 2 м. ч., ПХДО 2 м. ч. и различных окислителей 10 м. ч.

Оксиды металлов использовали реактивные марки «ч», хлорамин Б или тригидрат натриевой соли монохлорамида бензолсульфокислоты применяли технический, хлорную известь использовали с содержанием активного хлора 28 %.

Смешение компонентов проводили на лабораторных вальцах, окислитель вводили в последнюю очередь. На реометре «Monsanto 100S» по кинетическим кривым определяли эффективные константы скорости реакции ( $k$ ), аррениусовские параметры ( $E_a$ ,  $\lg A$ ) и уровень реакционной способности ( $T_{кр}$ ) модельных составов в интервале температур 130–150 °С представлены в табл. 4.18.

Таблица 4.18

**Активационные характеристики процесса вулканизации**

Окислитель	$k$ , 130 °С, с <sup>-1</sup>	$E_a \pm 2$ , кДж/моль	$\lg A \pm 0,2$	$T_{кр} \pm 4$ °С
Оксид марганца(IV)	$2,9 \cdot 10^{-3}$	87	8,7	35
Оксид свинца (IV)	$3,0 \cdot 10^{-3}$	83	8,2	31
Хлорная известь	$9,6 \cdot 10^{-3}$	91	9,7	28
Хлорамин «Б»	$1,4 \cdot 10^{-2}$	87	9,4	21

Как видно из табл. 4.18, в данных условиях пероксиды металлов показали несколько меньшую реакционную способность, чем окислители, содержащие активный хлор. Хлорамин Б оказался наиболее активным окислителем в ряду исследованных соединений.

Известно [88], что применение оксидов металлов в качестве окислителей каучуковых композиций на основе ПХДО приводит к неоднородному распределению поперечных связей вблизи поверхности частиц оксида металла и появлению дефектов, в связи с этим было интересно сравнить поведение композитов, полученных при использовании различных окислителей в условиях ускоренного старения образцов на основе термо- и атмосферостойких бутилкаучука (БК) и этиленпропиленового каучука с третьим сополимером этилиденнорборненом (СКЭПТ-ЭНБ).

Исследования показали, что некоторыми преимуществами по термостабильности обладают вулканизаты на основе хлорной извести, см. табл. 4.18, активным началом которой является гипохлорит кальция. Данный факт, очевидно, связан с менее выраженным деструктурирующим действием хлорной извести на полимерную матрицу в жестких

условиях, в связи с этим, а также с учетом коммерческой доступности, она была выбрана в качестве окислителя для дальнейших исследований.

Следующим этапом было исследование жидкой, свободно льющейся композиции холодного отверждения на основе 100 масс. ч. натурального каучука, 100 масс. ч. белой сажи марки БС-100, 4 масс. ч. ПХДО и 500 масс. ч. уайт-спирита, полученной смешением твердых компонентов на вальцах с последующим растворением сырой резины в клеешалке. В полученный раствор при перемешивании добавляли 20 масс. ч. хлорной извести и резиновую крошку автомобильных шин фракции 0,1–4 мм. Полученную массу выливали на гладкую поверхность, вулканизовали и сушили при комнатной температуре в течение 20 дней, далее подвергали испытаниям.

В табл. 4.19 представлены результаты физико-механических характеристик полученных образцов.

Таблица 4.19

**ФМХ вулканизатов с резиновой крошкой**

Резиновая крошка, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	$\sigma$ , МПа	$\epsilon_{\text{отн}}$ , %	Твердость по Шору	Эластич- ность по от- скоку, %
–	0,27	310	54	22
20	0,15	160	49	24
40	0,11	120	47	27
80	0,10	120	47	29

Как видно из табл. 4.19, введение резиновой крошки до сравнительно высоких степеней наполнения позволяет получать изделия с удовлетворительными ФМХ. Увеличение массовой доли крошки с 20 до 80 масс. ч. не привело к существенному снижению физико-механических характеристик вулканизатов, что говорит об удовлетворительной адгезии отвержденного состава к резиновой крошке.

Процесс холодной вулканизации можно представить по схеме, через синтез и расходование *n*-динитрозобензола, образование шестичленных активированных комплексов, производных гидроксилamina, соответствующих нитроксильных радикалов и далее по реакциям.

Таким образом, проведенные исследования показывают перспективы использования резиновой крошки и хлорной извести в литевых составах на основе непредельных каучуков, ПХДО и растворителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Глава 1

1. Rehner, J. Vulcanization Reaction in Butyl Rubber / J. Rehner, P. J. Flory // Industrial and Engineering Chemistry. – 1946. – V. 38. – № 5. – P. 500–506.
2. Гофман, В. Вулканизация и вулканизующие агенты. – М.: Химия, 1968. – С. 331–337.
3. Хинолидные эфиры – новые вулканизующие агенты бутилкаучука / В. В. Зорик [и др.] // Каучук и резина. – 1978. – № 6. – С. 15–19.
4. Коган, Л. М. Химическая модификация диеновых полимеров на стадии их получения / Л. М. Коган, В. А. Кроль // Журн. Всесоюз. общ. им. Д. И. Менделеева. – 1981. – Т. 26, № 3. – С. 272–280.
5. Реакционная способность алкенов в реакции с N,N'-диметиланилином / Е. Н. Петропавловская [и др.] // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 54. – Вып. 7. – С. 1645–1648.
6. Ключников, О. Р. С-нитрозо-N-оксидные системы вулканизации непредельных каучуков / Ключников Олег Романович: дис. ... д-ра хим. наук. – Казань: КГТУ, 2005. – 236 с.
7. Ключников, О. Р. Холодная вулканизация непредельных каучуков С-нитрозными системами / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев, Г. Е. Заиков // Каучук и резина. – 2005. – № 5. – С. 2–5.
- Klyuchnikov, O. R. Low-temperature vulcanisation of unsaturated rubbers by C-nitroso systems / O. R. Klyuchnikov, R. Ya. Deberdeev, G. E. Zaiakov // International Polymer Science and Technology. – 2006. – No. 3. – P. 51–56.
8. Ключников, О. Р. С-нитрозные системы вулканизации и новые эластомерные композиционные материалы / О. Р. Ключников // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 3. – С. 135–143.
9. Ключников, Я. О. Механизм первичных актов С-нитрозной вулканизации непредельных каучуков: дис. ...канд. хим. наук. – Казань: КГТУ, 2012. – 138 с.
10. Pat. № 2010850 GB, C 08 K 5/34. Modification of polymers / Crosby J., Milner J. A. – Filed 28.11.78; – Patented 4.07.79.
11. Бойко, В. В. Диоксиды динитрилов ароматических дикарбоновых кислот – модифицирующие агенты в резинах на основе ненасыщенных каучуков / В. В. Бойко // Каучук и резина. – 1998. – № 2. – С. 41–43.



12. Исследование низкотемпературного отверждения аллил-поли(N-метил-5-винил-тетразола) / А. М. Белоусов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 7. – С. 1197–1199.
13. Beaudoin D., Wuest J.D. Dimerization of aromatic C-nitroso compounds // Chemical Reviews. – 2016. – Т. 116. – № 1. – P. 258–286.
14. Ivana Biljan, Hrvoj Vančik. Aromatic C-Nitroso Compounds and Their Dimers: A Model for Probing the Reaction Mechanisms in Crystalline Molecular Solids // Crystals. – 2017, 7(12). – 376.
15. Жарков, А. Пионеры отечественного ракетостроения / А. Жарков, А. Яскин // Бийский Вестник. – 2013. – № 4 (40). – С. 41.
16. Введение в технологию энергонасыщенных материалов: учебное пособие / Д. И. Дементьева [и др.]. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2009. – 254 с.
17. Яскин, А. В. Конструкции и отработка ракетных двигателей на твердом топливе: учебное пособие / А. В. Яскин. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 200 с.
18. Аникеев, Б. М. Разработка в НИИ-9 СРТГ, промышленной технологии изготовления зарядов из них и конструкций зарядов к маршевым двигательным установкам стратегических ракет 8К98, 8К98П / Б. М. Аникеев, Ю. Н. Одинцов // Из истории отечественной пороховой промышленности: Создание первой твёрдотопливной межконтинентальной ракеты. – М.: ЦНИИИТИКПК, 1997. – С. 81–87.
19. Patent 3258388 US, Class: 161-218. Adhesive composition for bonding rubber to metal / E. W. Coleman, Jr., Wilmington, Del., and Donald M. Alstadt, Erie, Pa. Assignors Lord Corp. – July 28, 1966.
20. Тихонова, Н. П. Исследование механизма действия п-динитрозобензола в клеевых композициях / Н. П. Тихонова, Л. В. Гинзбург, А. А. Донцов // Каучук и резина. – 1987. – № 3. – С. 13–15.
21. Заявка 94037767 Российская Федерация, МПК6 С 09 J 123/28, 123/34, 111/02, 113/02, 127/24, 161/10. Водные связующие композиции / Патрик А. Уоррен. – Заявл. 30.01.90; Опубл. 27.10.96, Бюл. № 30. – 3 с.
22. Люсова, Л. Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МГАТХ, 2007. – 261 с.
23. Механизмы газофазного распада С-нитросоединений по результатам квантово-химических расчетов / Г. М. Храповский [и др.] // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 10. – С. 980–1021.

24. Formation enthalpies and bond dissociation enthalpies for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mono-nitroalkanes by composite and DFT/B3LYP methods / G. M. Khrapkovskii [et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. – 2010. – Т. 958. – № 1–3. – Р. 1–6.
25. Братилов, Б. И. Вулканизация резиновых смесей на основе непредельных каучуков конденсированными фуросановыми системами / Б. И. Братилов, Е. Ю. Беляев, Г. А. Субоч // Деп. в ОНИТЭХим, г. Черкассы 05.03.86, № 334-хп.
26. Paudler, W. W. Back. Donation and interrelationship between 15N, 13C Chemical shifts and infrared absorption frequencies in heterocyclic N-oxides / W. W. Paudler // Heterocycles. –1982. – V. 19. – N 1. – P. 93–109.
27. Смит, Д. М. Свойства и реакции N-оксида пиридина / Д. М. Смит; под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса; Т. 8. под. ред. П. Г. Сэммса [пер. с англ.]. – М. Химия, 1982. –752 с.
28. Кумбе, Р. Д. Свойства нитрозосоединений / Р. Д. Кумбе; под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса; Т. 3. под. ред. И. О. Сазерленда [пер. с англ.]. – М. Химия, 1982. –736 с.
29. Бур, Дж. Г. Методы введения нитрозогруппы, реакции нитрозосоединений / Дж. Г. Бур; Т. 1. под общ. ред. Г. Фойера [пер. с англ.]. – М. Мир, 1972. –536 с.
30. Gowenlock, B. Structure and properties of C-nitroso-compounds / B. Gowenlock, W. Luttke // Quarterly Reviews. –1958. – V. 12. – № 4. – P. 321–341.
31. Romming, Ch. X-Ray investigation of N,N'-dimethyl-p-nitrosoaniline, a disordered structure / Ch. Romming, H. Talberg // Acta chemica Scandinavica. – 1973. –V 27. – № 6. – P. 2246–2248.
32. Nietzki, R. Uber Chinondioxim und Dinitrosobenzol / R. Nietzky, F. Kherman // Chemischen Berichte. –1887. – V. 20. – S. 613–616.
33. Ruggli, P. Uber p-Dinitrosoverbindungen, ihre Molekulargrosse und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen / P. Ruggli, G. Bartush // Helvetica Chimica Acta. – 1944. – V. 27. – S. 1371–1384.
34. Patent 3455971 USA, cl. 260-396, C07C 131/00. Metal salts of Quinoidnitroximes / N.E. Boier, W.Va. Parkersburg. -Patented 15.07.69.
35. Ключников, О. Р. Квантовохимическое исследование деполимеризации *n*-динитрозобензола / О. Р. Ключников, Д. В. Чачков // Сборник статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Казань: КГУ, 2003. – Вып. X. – Ч. 3. – С. 225–228.
36. Квантово-химическое исследование механизма деполимеризации полимерного *n*-динитрозобензола в реакции вулканизации непре-

- дельных каучуков / О. Р. Ключников [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 2. – С. 320–323.
- Mechanism of depolymerization of polymeric *p*-dinitrosobenzene in vulcanization of unsaturated rubbers: a quantum-chemical study / O. R. Klyuchnikov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005. – Т. 78. – № 2. – Р. 315–318.
37. Bibulić, P.; Rončević, I.; Bermanec, V.; Vančik, H. Polymerization of 1,4-dinitrosobenzene: Kinetics and submicrocrystal structure // Croat. Chem. Acta. – 2017, 90 (3). – Р. 383–389.
38. А. с. 1374735 СССР, МКИ4 C07C 81/02. Способ получения *n*-динитрозобензола / О. Р. Ключников, Г. А. Гареев, З. А. Добронравова. – Заявл. 14.05.86; зарегистр. 15.10.87. – 2 с.
39. О новых методах получения *n*-динитрозобензола / Ю. С. Хищенко [и др.] // Журн. Прикл. хим. – 1969. – Т. 42. – № 10. – С. 2384–2387.
40. Ермаков, О. А. Сопряженное окисление *n*-хинондиоксида в смеси перекись водорода – соляная кислота / О. А. Ермаков, Ю. Ф. Комкова // Журнал органической химии. – 1984. – Т. 20. – № 10. – С. 2252–2253.
41. Получение *para*-динитрозобензола / О. Р. Ключников [и др.] // Передовой производственный опыт. – 1987. – № 12. – С. 8–9.
42. Ключников, О. Р. Термораспад производных N-оксидов и ароматических C-нитрозосоединений: дис. ... канд. хим. наук: защищена 07.02.91; утв. 15.05.91 / Ключников Олег Романович. – Казань, КГТУ им. С. М. Кирова, 1990. – С. 48. – Свободный доступ в отделе редких книг и рукописей КНИТУ-КХТИ с 2002 г.
43. Хмельницкий, Л. И. Химия фуроксанов (строение и синтез) / Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова. – М.: Наука, 1981. – 328 с.
44. Кинетика и механизм вулканизации непредельных каучуков бензофуроксанами / О. Р. Ключников [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. – Вып. XI. Часть 1. – Казань: Изд-во КГУ, 2004. – С. 172–174.
45. Ключников, О. Р. Кинетика и механизм вулканизации бензофуроксанами композиционных систем на основе непредельных каучуков / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев, А. А. Берлин // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 400. – № 4. – С. 491–493.
- Klyuchnikov, O. R. Kinetics and mechanism of vulcanization of composite systems based on unsaturated rubbers with benzofuroxans /

- О. R. Klyuchnikov, R. Ya. Deberdeev, Al. Al. Berlin // *Doklady Physical Chemistry*. – 2005. – Т. 400. – № 1–4. – С. 7–9.
46. Ключников, О. Р. Строение и прогноз реакционной способности ди- и три- нитрозоаренов / О. Р. Ключников // Матер. Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы», 28–31 окт. 2002 г., Черноголовка. – М.: Янус-К, 2002. – С. 94–95.
47. Ключников, О. Р. Синтез, свойства и вулканизирующая активность 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов // Матер. II Всеросс. конф. Энергетические конденсированные системы. Черноголовка, 9–12 ноября 2004 г. – М.: Янус-К, 2004. – С. 114–115.
48. Ключников, О. Р. Синтез 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2004. – № 5. – С. 1087–1088.
- Klyuchnikov, O. R. Synthesis of 1,3,5-trinitrosobenzene / O. R. Klyuchnikov, F. G. Khairutdinov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2004. – Т. 53. – № 5. – Р. 1133–1134.
49. Ключников, О. Р. Способ получения и вулканизирующие свойства 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов, Я. О. Ключников // *Журн. прикл. хим.* – 2004. – Т. 77. – Вып. 8. – С. 1395–1397.
- Klyuchnikov, O. R. Preparation and vulcanizing properties of 1,3,5-trinitrosobenzene / O. R. Klyuchnikov, F.G. Khairutdinov, Ya. O. Klyuchnikov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2004. – Т. 77. – № 8. – С. 1382–1385.
50. 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; Опубл. 10.01.2005. Бюл. № 1. – 3 с.
51. Ключников, О. Р. Вулканизирующая активность моонитрозоаренов и альтернативный механизм вулканизации динитрозо-генерирующими системами / О. Р. Ключников // Матер. II Всеросс. конф. Энергетические конденсированные системы. Черноголовка, 9–12 ноября 2004 г. – М.: Янус-К, 2004. – С. 38–39.
52. Ключников, О. Р. Механизм вулканизации моонитрозоаренами и динитрозогенерирующими системами / О. Р. Ключников // *Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Вып. XI. Ч. 1.* – Казань: Изд-во КГУ, 2004. – С. 457–460.

53. Ключников, О. Р. Вулканизация непредельных каучуков моно-нитрозоаренами / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев, А. А. Берлин // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 398. – № 1. – С. 68–71.
- Klyuchnikov, O. R. Vulcanization of unsaturated rubbers with mono-nitrosoarenes / O. R. Klyuchnikov, R. Ya. Deberdeev, A. A. Berlin // Doklady Physical Chemistry. – 2004. – Т. 398. – № 1–3. – Р. 199–202.
54. Ключников, Я. О. Моно-нитрозоарены в качестве ускорителей вулканизации непредельных каучуков хиноловым эфиром ЭХ-1 / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 16. – С. 106–108.
55. Остромысленский, И. И. О механизме процесса вулканизации каучуков / И. И. Остромысленский // Журнал Русского физико-химического общества при Императорском Петроградском Университете. – 1915. – Т. XLVII. – С. 1453–1461.
56. Остромысленский, И. И. Новый метод горячей вулканизации каучуков посредством нитросоединений при отсутствии серы / И. И. Остромысленский // Журнал Русского физико-химического общества при Императорском Петроградском Университете. – 1915. – Т. XLVII. – С. 1462–1467.
57. Остромысленский, И. И. Новый метод горячей вулканизации каучука посредством перекисей или перкислот при отсутствии серы / И. И. Остромысленский // Журнал Русского физико-химического общества при Императорском Петроградском Университете. – 1915. – Т. XLVII. – С. 1467–1473.
58. Синтез, свойства и применение жидких бутилкаучуков и полиизобутиленов / Т. С. Кабина [и др.]. – М.: ЦНИИТЭИ нефтеперераб. нефтехим. пром-сти, 1986. – С. 27.
59. Коган, Л. М. Механизм реакции С-нитрозосоединений с алкенами / Л. М. Коган // Успехи химии. – 1986. – Т. LV. – Вып. 12. – С. 2045–2066.
60. Syllivan, A. B. Electron spin resonans of a stabile arilnitroso-olefin adduct free redical / A. B. Sullivan // J. Org. Chem. – 1966. – V. 31. – N. 9. – Р. 2811–1817.
61. Жеребкова, Л. С. Влияние нитрозана К на структурные превращения СКИ-3 при высокотемпературной обработке / Л. С. Жеребкова, Э. Я. Девирц, Ф. А. Галил-Оглы // Каучук и резина. – 1969. – № 7. – С. 6–8.
62. Knight, G. Rationalization of nitrosoarene – olefin reaction / G. Knight, B. Pepper // Tetrahedron. – 1971. – V. 27. – N. 24. – Р. 6201–6208.

63. Исследование механизма образования азотокисных радикалов при взаимодействии 2-метилпентена-2 с нитрозобензолом / Э. Л. Жужгов [и др.] // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13. – № 6. – С. 1405–1410.
64. Механизм вулканизации бутилкаучука п-динитрозобензолом / В. Ф. Комаров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1976. – Т. 18. – № 6. – С. 468–471.
65. Gan, L. M. Quinoid curing of butyl and natural rubbers / L. M. Gan, C. H. Chew // Rubber Chem. Technol. – 1983. – V. 56. – N 5. – P. 1132–1135.
66. Abramovich, R. A. / R. A. Abramovich, S. R. Challand, I. Iamada // J. Org. Chem. – 1975. – V. 40. – P. 1541.
67. Seymor, C. A. / C. A. Seymor, F. D. Green // J. Org. Chem. – 1982. – V. 47. – P. 5226.
68. Сахарова, Е. В. Исследование процессов взаимодействия нитрозофенолов с полиизопреном / Е. В. Сахарова, Е. Э. Потапов, И. А. Тютторский // МИТХТ, труды института. – М., 1975. – Т. 5. – Вып. 1. – С. 81–85.
69. Реакционная способность ароматических С-нитрозосоединений различной структуры при взаимодействии с 2-метил-2-бутеном / Л. М. Коган // Журнал общей химии. – 1987. – Т. 57. – Вып. 11. – С. 2571–2574.
70. Цветковский, И. Б. Механизм низкотемпературной вулканизации цис-/ транс-диеновых каучуков п-динитрозобензолом и его производными / И. Б. Цветковский, А. Б. Коренная, Н. В. Андреева // Каучук и резина. – 1991. – № 7. – С. 11–15.
71. Механизм вулканизации непредельных каучуков хиноловыми эфирами / О. Р. Ключников [и др.] // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – Вып. 2. – С. 25–27.
72. Hacker, N. P. Investigation of the Polymerization of 1,4-Dinitrosobenzene by Low-Temperature Infrared and UV Absorption Spectroscopy // Macromolecules. – 1993. – V. 26. – N. 22. – P. 5937–5942.
73. Ключников, О. Р. Структура и вулканизующая активность п-динитрозобензола / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев // Матер. докл. XVII Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. – Казань, 2003. – Т. 1. – С. 409.
74. Ключников, О. Р. Структурно-кинетические закономерности термораспада пиридин-N-оксидов / О. Р. Ключников, И. Ш. Сайфуллин, Ю. Ю. Никишев // Химия гетероциклических соединений. – 1994. – № 5. – С. 644–646.

75. Ключников, О. Р. Реакционная способность нитрозных систем вулканизации / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев // Матер. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Современные проблемы технической химии». – Казань: КГТУ, 2004. – С. 821–827.
76. Ключников, О. Р. Синтез, свойства и применение ди- и тринитрозоаренов / О. Р. Ключников, Ф.Г. Хайрутдинов, В. В. Головин // Сб. трудов Всеросс. научно-техн. конф. «Успехи в специальной химии и химической технологии». –М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – Т. 1. – Ч. 1. – С. 43–46.
77. Кинетические закономерности вулканизации *p*-динитрозобензолом непредельных каучуков / О. Р. Ключников [и др.] // Сборник тез. докладов и сообщ. на X Всеросс. конф. Структура и динамика молекулярных систем, 30 июня – 4 июля 2003 г. – Казань–Москва–Йошкар-Ола–Уфа, 2003. – С. 142.
78. Кинетические закономерности вулканизации *n*-динитрозобензолом непредельных каучуков / О. Р. Ключников [и др.] // Изв Вузов. Хим. и хим. технол. – 2004. – Т. 47. – Вып. 2. –С. 22–24.
79. Features of unsaturated rubbers vulcanisation by *p*-Dinitrosobenzene / O. R. Kluychnikov [et al.] // J. of the Balkan Tribological Association. – 2005. – Vol. 11. – N 1. – P. 135–139.
80. Некоторые закономерности вулканизирующей активности *para*-динитрозобензола / Т. В. Макаров [и др.] // Материалы Юбилейной науч.-метод. конф. «III-Кирпичниковские чтения». – Казань: КГТУ, 2003. – С. 390–392.
81. Gaussian 98, Revision A.3. / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople // Gaussian, Inc. – Pittsburgh PA, 1998.
82. Klyuchnikov, O.R. Theoretical Research of the Depolymerization Mechanism of Polymeric *p*-Dinitrosobenzene in Vulcanization Reaction of

- Unsaturated Rubbers / O. R. Klyuchnikov, G. E. Zaikov, R. Ya. Deberdeev // Basic Research in Polymer and Monomer Chemistry. Chapter 10. – Nova Science Publ., Inc. – New York, 2006. – P. 155–160.
83. Azoulay, M. Low-temperature protonnuclear magnetic resonance and ultraviolet absorption spectra and photochemistry of the system nitrosobenzene – azodioxycbenzene and its methyl derivatives / M. Azoulay, E. Fischer // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1982. – P. 2. – № 6. – P. 637–642.
  84. Особенности вулканизации *n*-динитрозобензолом непредельных каучуков / Г. Е. Заиков, [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 10. – С. 1722–1724.
  - Specific features of vulcanization of unsaturated rubbers with polymeric *p* – dinitrosobenzene / G. E. Zaikov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2004. – Т. 77. – № 10. – P. 1708–1710.
  85. Ключников, О. Р. Квантовохимическое исследование деполимеризации *n*-динитрозобензола / О. Р. Ключников, Д. В. Чачков // Сборник тез. докладов и сообщ. на X Всеросс. конф. Структура и динамика молекулярных систем, 30 июня – 4 июля 2003 г. – Казань–Москва–Йошкар-Ола–Уфа, 2003. – С. 143.
  86. Klyuchnikov, O. R. Theoretical research of depolymerization mechanism of polymeric *p*-Dinitrosobenzene in vulcanisation reaction of unsaturated rubbers / O. R. Klyuchnikov, G. E. Zaikov, R. Ya. Deberdeev // J. of the Balkan Tribological Association. – 2005. – Vol. 11. – N 1. – P. 140–144.
  87. Muller, E. К вопросу существования так называемых кислородных радикалов / E. Muller, L. Kurt // Z. Naturforsch. – 1953. – N. 11. – S. 694–695.
  88. Muller, E., Mayer R., Narr B., Schick A., Scheffler K. // Liebings. Ann. Chem. – 1961, 645, 1.
  89. Дегидрирование 1,4-бензохинондиоксима стабильными фенок- сильными радикалами / И. В. Кашельская [и др.] // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1974. – № 3. – С. 708–710.
  90. А. с. № 558907 СССР, от 25.05.77. МКИ2 C07C 131/00. Способ получения О,О'-бис-(1,3,5-три-трет.бутилциклогексадиен-2,5-он-4-ил)-*p*-бензохинондиоксима / Добронравова З. А., Ардатова Л. Г., Руднев Е. В. -Опубл. 1977. – Бюл. № 19.
  91. З. А. Добронравова [и др.] // Журн. орг. химии. – 1980. – Т. 16, № 5. – С. 1034–1039.
  92. Усовершенствованный способ получения хинолового эфира / О. Р. Ключников // Передовой производственный опыт. – М., 1987. – № 8. – С. 13.



93. А. с. 1658600 СССР, МКИ4 C07C 249/04, 251/46, C08K 5/33. Способ получения вулканизирующего агента для непредельных каучуков / О.Р. Ключников, Г. П. Шарнин, Г.А. Гареев, З.А. Добронравова, И.Ш. Сайфуллин. – Заявл. 21.07.88; зарегистр. 22.02.91. –4 с.
94. Патент РФ 2212395. МПК C06B 21/00, C06D 5/00. Способ изготовления зарядов смесового ракетного твердого топлива / Метелёв А.И., Самойленко А.Ф., Меркулова Л.П., Кошелева Т.А. Оpubл. 20.09.2003. Бюл. № 26.
95. Патент РФ 2209806. МПК C06B 25/34, 29/22, 31/28, 33/14. Взрывчатая композиция многофакторного действия повышенной мощности / Конашенков А.И., Спорыхин А.И., Вареных Н.М., Воронков С.И. Оpubл. 10.08.2003. Бюл. № 22.
96. Патент РФ 2374213 РФ. МПК C06B 21/00, C09D 175/04, C06D 5/06. Способ изготовления прочноскрепленного с корпусом ракетного двигателя заряда смесового ракетного твердого топлива / Сидоров О.И., Поисова Т. П., Хайруллин З. Я., Паршина Е. И., Метелёв А. И., Самойленко А. Ф., Милёхин Ю. М., Меркулов В. М., Банзула Ю. Б., Капитонов А. В., Парфёнова Н. Н. Заявл. 18.07.2008. Оpubл: 27.11.2009, Бюл. № 33.
97. Патент РФ. 2415831. МПК C06B 25/34, C06B 29/22. Взрывчатая композиция многофункционального действия / Конашенков А. И., Спорыхин А.И., Вареных Н.М., Воронков С.И., Колганов Е. В., Ильин В.П., Кожевников В.Г. Оpubл. 10.04.2011. Бюл. № 10.
98. Патент РФ 2475467. МПК C06B 25/00, C06B 45/36. Взрывчатая композиция многофункционального действия с повышенной стабильностью эксплуатационных свойств / Конашенков А.И., Спорыхин А.И., Вареных Н.М., Воронков С.И. Оpubл. 20.02.2013. Бюл. № 5.
99. Патент РФ 2621789. МПК C06D 5/06, C06B 21/00. Способ изготовления смесового ракетного твердого топлива / Певченко Б.В., Сидоров В.В., Машковцев В.Н., Корчагин А.А. Оpubл. 07.06.2017. Бюл. № 16.
100. Товбис, М.С. Синтез, свойства и применение нитрозофенолов / Михаил Семенович Товбис: автореф. ... д-ра хим. наук. – Красноярск, 2003. – С. 24.
101. Строение и реакционная способность хиноловых эфиров в реакции вулканизации каучука СКИ-3 / О. Р. Ключников [и др.] // Сборник тезисов докладов и сообщений на X Всеросс. конф. Структура и

- динамика молекулярных систем, 30 июня – 4 июля 2003 г. – Казань–Москва–Йошкар-Ола–Уфа, 2003. – С. 141.
102. Структура и реакционная способность хиноловых эфиров в реакции вулканизации каучука СКИ-3 / О. Р. Ключников [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Вып. X. Ч. 3. – Казань: Изд-во КГУ, 2003. – С. 251–254.
103. Термораспад хиноловых эфиров / И.В. Кашельская [и др.] // Известия АН СССР. Серия химия. – 1975. – № 9. – С. 1953–1957.
104. Левченко, С. И. Зависимость вулканизации эластомеров хиноловыми эфирами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Днепропетровск, ДФНИИРП, 1987. – 16 с.
105. Юшкова, Е. Ю. Кинетика вулканизации бутадиен-нитрильного каучука методами ЭПР и ЯМР / Е. Ю. Юшкова, А. М. Остапкович, А. Г. Лундин // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – Вып. 4. – С. 99–102.
106. Кинетика и механизм термического распада О,О'-бис-(1,3,5-три-трет-бутилциклогексодиен-2,5-он-4-ил)-п-бензохинондиоксида / В. А. Хижный [и др.] // Журнал органической химии. – 1987. – Т. 23. – № 4. – С. 858–865.
107. Хижный, В. А. Кинетика и механизм взаимодействия 2,4,6-три-трет-бутилфеноксильных радикалов с замещенными динитрозобензолами / В. А. Хижный, Г. З. Головерда // Теорет. и эксперимент. химия. – 1988. – № 2. – С. 161–167.
108. Ключников, Я. О. *Моно*-нитрозоарены в качестве ускорителей вулканизации непредельных каучуков хиноловым эфиром ЭХ-1 / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников, С. И. Вольфсон // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 16. – С. 106–108.
109. Гончаров, Е. В., Нитрозогетероциклические соединения в качестве модификаторов эластомерных композиций: дис. ... канд. техн. наук. – Сиб. гос. технолог. унвер. Красноярск, 2009. – 118 с.
110. Ключников, Я. О. Тепловые и активационные эффекты начальных стадий вулканизации этилен-пропилендиенового каучука СКЭПТ-ЭНБ *n*-динитрозобензолом / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников, И. А. Закирова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 17. – С. 134–136.
111. Ключников, И. О. Термостойкие резиновые покрытия на основе СКЭПТ холодной вулканизации / И. О. Ключников, О. Р. Ключников, О. В. Стоянов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 224–225.

112. Ключников, И.О. Исследование эластомерного покрытия на основе СКЭПТ холодной вулканизации / И. О. Ключников, О. Р. Ключников, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 1. – С. 25–28.
- Klyuchnikov, I. O. A study of an elastomeric coating based on EPDM of cold vulcanization. / I. O. Klyuchnikov, O. R. Klyuchnikov, O.V. Stoyanov // Polymer Science Series D. – April 2016. – Vol. 9, Issue 2. – P. 157–160.
113. Ключников, О. Р. Теоретическое исследование механизма вулканизации этиленпропиленового дициклопентадиенового каучука *пара*-динитрозобензолом / О. Р. Ключников, А.А. Моряшов, М.Р. Ахметшин // Сб. статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. – Вып. XVI. – Ч. 2. – С. 260–263.
114. Исследование механизма С-нитрозовулканизации и термостабильности вулканизатов СКЭПТ-ДЦПД / Я. О. Ключников // Сб. тез. докл. и сообщ. на XVII Всерос. конф. Структура и динамика молекулярных систем. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – С. 97.
115. Ключников, Я. О. Исследование механизма присоединения С-нитрозоаренов к изопреновому звену DFT B3LYP 6-31G(d) / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников // Сб. статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. – Вып. XV. – Ч. 3. – С. 36–39.
116. Начальные стадии вулканизации нитрильного каучука динитрозо-генерирующими системами / Я. О. Ключников [и др.] // Сб. статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – С. 83–86.
117. Ключников, Я. О. DFT B3LYP исследование механизма реакции присоединения С-нитрозоаренов к изопреновому звену / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников, С. И. Вольфсон // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 15. – С. 111–114.
118. Кинетика и механизм вулканизации бутадиен-нитрильного каучука *пара*-динитрозобензолом / Я. О. Ключников [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 15. – С. 107–110.
119. Ключников, Я. О. Квантовохимическое исследование реакции присоединения нитрозоаренов к 3-хлор-2-пентену / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – Вып. XIII. – Ч. 1. – С. 414–417.
120. Ключников, О. Р. Квантово-химическое исследование реакции 1,4-динитрозобензола и 1,3,5-тринитрозобензола с предельными

углеводородами / О. Р. Ключников, Я. О. Ключников // Сб. матер. Всерос. совещания зав. каф. материаловед. и технологии конструкц. материалов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011. – С. 146–147.

## Глава 2

1. Ключников, О. Р. С-нитрозо-N-оксидные системы вулканизации непредельных каучуков: дис. ... д-ра хим. наук / Ключников Олег Романович. – Казань, Казанский государственный технологический университет, 2005. – 236 с.
2. Ключников, О. Р. Термораспад производных N-оксидов и ароматических С-нитрозосоединений: дис. ... канд. хим. наук / Ключников Олег Романович. – Казань, Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1990. – 108 с. – Свободный доступ в отделе редких книг и рукописей КНИТУ-КХТИ с 2002 г.
3. Ключников, О. Р. Строение и прогноз реакционной способности ди- и три- нитрозоаренов / О. Р. Ключников // Матер. Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы», 28–31 окт. 2002 г., Черноголовка. – М.: Янус-К, 2002. – С. 94–95.
4. Y. Iwakura, S. Shiraishi, Z. Asakawa, M. Akiyama, N. Tanaka. Polymerizations by 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. VI. Syntheses of Polyurethans with Isoxazoline or Isoxazole Linkages // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1968. – Vol. 41. – P. 1654–1657.
5. US Patent 3390204. D.S. Breslow, M. Gardens. Cross-linking agents and their use in cross-linking unsaturated polymers. – 1968.
6. Бойко, В. В. Диоксиды динитрилов ароматических дикарбоновых кислот – модифицирующие агенты в резинах на основе ненасыщенных каучуков / В. В. Бойко // Каучук и резина. – 1998. – № 2. – С. 41–43.
7. Стасюк, В.В. Влияние оксидов цинка, железа и титана на реокинетику отверждения связующих 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом / В. В. Стасюк // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 8. – С. 87–91.
8. Попок, В. Н. Молекулярные комплексы и взаимодействие 1,3-динитрилоксида-2,4,6-триэтилбензола (ТОН-2) и стабилизаторов химической стойкости смесевых энергетических материалов / В. Н. Попок, Н. А. Федорищева // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 43. – № 7. – С. 48–63.

9. Исследование низкотемпературного отверждения аллил-поли(N-метил-5-винил-тетразола) / А. М. Белоусов [и др.] // Журнал прикл. хим. – 2003. – Т. 76. – Вып. 7. – С. 1197–1199.
10. Некоторые закономерности отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола N-оксидом / А.М. Белоусов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2004. – № 1. – С. 278–282.
11. Реокинетика структурирования азоловых связующих стерически затрудненными ароматическими динитрил-N-оксидами / П. И. Калмыков [и др.] // Тезисы X Междунар. конф. Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение «НЕМs-2014» 3–5 сент. 2014 г. – г. Бийск Алтайского края.
12. Патент РФ 2042664. МПК C07C291/06. Ди-N-оксиды динитрилов диалкилбензолов в качестве низкотемпературных отвердителей каучуков с малой непредельностью, способ получения ди-N-оксидов динитрилов диалкилбензолов. / Бородачев И. В., Волхонская Е.В., Гук Ю.В., Жуков А.Ю., Цыпин Г.И., Чернышева С.Ю., Антипова В. Ф., Панова Н. В. Оpubл. 27.08.1995.
13. Патент РФ 2389714. МПК C06B31/30, C06D5/06. Низкотемпературное твердое топливо / Архипов В. А., Ворожцов А. Б., Кузнецов В. Т., Певченко Б. В., Савельева Л. А., Сакович Г. В. Опубликовано: 20.05.2010.
14. Патент РФ 2155789. МПК C09J 175/14. Клеящий состав / Метелев А. И., Бурыкина Н. Т., Самойленко А. Ф. Оpubл. 10.09.2000. Бюл. № 25.
15. Патент РФ 2242451. МПК C06D5/00 C06B21/00. Способ изготовления заряда смесового ракетного твердого топлива / Метелёв А. И., Самойленко А.Ф., Сидоров О.И., Матвеев А. А., Капитонов А. В., Банзула Ю.Б., Меркулов В. М. Оpubл. 20.12.2004.
16. Исследование свойств ненасыщенного поликетона как представителя нового типа реакционноспособных олигомеров для создания крепящего состава на его основе / О. И. Сидоров [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 1. – С. 14–23.
17. Стрыгин, В.Д. Влияние нитронов на кинетику сшивания ненаполненных резиновых смесей и структуру вулканизатов на основе СКИ-3 / В.Д. Стрыгин, В.В. Сахарова, Е.Э. Потапов // Каучук и резина. – 1996. – № 3. – С. 10.
18. Pat. № 2010850 GB. C 08 K 5/34. Modification of polymers / Crosby J., Milner J. A. – Filed 28.11.78; – Patented 4.07.79.

19. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартон и У. Д. Оллиса // Т. 3. Азотсодержащие соединения. – М.: Химия, 1982. – С. 622–624.
20. Хмельницкий, Л. И. Химия фуроксанов (реакции и применение) / Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
21. Rehner, J. Vulcanization Reaction in Butyl Rubber / J. Rehner, P. J. Flory // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1946. – V. 38. – № 5. – P. 500–506.
22. Братилов, Б. И. Вулканизация резиновых смесей на основе неперелых каучуков конденсированными фуроксановыми системами / Б. И. Братилов, Е. Ю. Беляев, Г. А. Субоч; Деп. в ОНИТЭХим, г. Черкассы 05.03.86, № 334-хп.
23. Кинетика и механизм вулканизации неперелых каучуков бензофуроксанами / О. Р. Ключников [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. – Вып. XI. Ч. 1. – Казань. – Изд-во КГУ, 2004. – С. 172–174.
24. Ключников, О. Р. Производные бензофуроксанов – энергоемкие вулканизующие агенты композиционных систем на основе неперелых каучуков / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов // Матер. II Всеросс. конф. Энергетические конденсированные системы. Черноголовка, 9–12 ноября 2004 г. – М.: Янус-К, 2004. – С. 112–113.
25. Ключников, О. Р. Кинетика и механизм вулканизации бензофуроксанами композиционных систем на основе неперелых каучуков / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев, А. А. Берлин // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 400. – № 4. – С. 491–493.
- Klyuchnikov, O. R. Kinetics and mechanism of vulcanization of composite systems based on unsaturated rubbers with benzofuroxans / O. R. Klyuchnikov, R. Ya. Deberdeev, Al. Al. Berlin // *Doklady Physical Chemistry*. – 2005. – T. 400. – № 1–4. – С. 7–9.

### Глава 3

1. Химия нитро- и нитрозогрупп. Т. 1 / под ред. Г. Фойера [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1972. – 536 с.
2. Кумбе, Р. Д. Свойства нитрозосоединений / Р. Д. Кумбе; под общ. ред. Д. Бартон и У. Д. Оллиса; Т. 3. Под. ред. И. О. Сазерленда [пер. с англ.]. – М. Химия, 1982. – С. 372–399.

3. Беляев, Е.Ю. Ароматические нитрозосоединения / Е.Ю. Беляев, Б.В. Гидаспов. – СПб: Теза, 1996. – 211 с.
4. Vančik, H. *Aromatic C-nitroso compounds*. – Springer, 2013. – P. 167.
5. Ключников, О. Р. Термораспад бис-нитрозоаренов / О. Р. Ключников, И. Ш. Сайфуллин, Ф. Н. Дмитриук // Тез. докл. на XIII Всесоюзной конф. по хим. термодинамике и калориметрии, 24–26 сент. 1991 г. – Красноярск, 1991. – Т. 1. – С. 116.
6. Keussler, V. *Spektroskopische Untersuchungen an Nitrosoverbindungen*. 3. Mitt. Die Dissoziationsenergie der Nitrosodimeren / V. Keusler, W. Luttke // *Z. Electrochem.* – 1959. – V. 63. – N. 5. – P. 614–623.
7. Azoulay, M. Low-temperature protonnuclear magnetic resonance and ultraviolet absorption spectra and photochemistry of the system nitrosobenzene – azodioxybenzene and its methyl derivatives / M. Azoulay, E. Fisher // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1982. – V. P2. – N 6. – P. 637–642.
8. Azoulay, M. Kinetics of the dissociation and cis-trans isomerization of O,O'-azodioxytoluene / M. Azoulay, G. Wettermark // *Tetrahedron*. – 1978. – V. 34. – N 16. – P. 2591–2596.
9. Azoulay, M. Aromatic C-nitrosocompounds. Termodinamics and kinetics of the equilibrium between 2,6-dimethylnitrosobenzene and its trans-dimer / M. Azoulay, R. Lippman, G. Wettermark // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1981. – V. P2. – N 2. – P. 256–259.
10. Ctowell, J. C. Tret-alkylnitrosocompounds. Synthesis and Dimerization Equilibria / J. C. Ctowell // *J. Org. Chem.* – 1971. – V. 36. – N. 20. – P. 3055–3056.
11. Culcasi, M. Monomer – dimer equilibrium of arilnitrosospintrap: an electrochemical investigation / M. Culcasi, P. Tordo, G. Gronchi // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90. – N. 7. – P. 1403–1407.
12. Nakamoto, K. Spectroscopic study of the monomer and the dimer in nitrosobenzene derivatives / K. Nakamoto, R. E. Rundle // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78. – N. 6. – P. 1113–1118.
13. Bamberger, E. Veber die Selbstzersetzung des Nitrosobenzols / E. Bamberger // *Berichte der Deut. Chem. Gess.* – 1902. – B. II. – N. 35. – P. 1606–1614.
14. И. Танако, Т. Китахара, Т. Ясуока, С. Митсузава // Тайки осен га-каси. – 1985. – Т. 20. – Т. 4. – С. 267–271.
15. Gowenlock, B. G. Structural and kinetic aspects of the nitrosoalkanes / B. G. Gowenlock, B. G. Trotman, L. Batt // *Chem. Soc. Spec. Publ.* – 1957. – N. 10. – P. 75.

16. Batt, L. Kinetics and structural studies of trans-dimeric 3-methyl-3-nitrosobutan-2-one / L. Batt, G. Gowenlock // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 376–380.
17. Charmichael, P. U. Carbon-Nitrogen Bond dissociation Energy Values in C-Nitrosocompounds / P. U. Charmichael, G. Gowenlock, C. A. F. Johnson // Int. J. Chem. Kin. – 1972. – N. 3. – P. 339–343.
18. Термохимия С-нитрозосоединений / В. И. Пепекин [и др.] // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 221. – № 5. – С. 1118–1121.
19. Choo, K. Y. Very Low Pressure Pyrolysis of Nitroso and Pentafluor nitrosobenzene. C-NO Bond Dissociation Energies / K. Y. Choo, D. M. Golden, S. W. Benson // Intrn. J. Chim. Kin. – 1975. – V. 7. – P. 713–724.
20. Hand, C. W. P. Production of Nitric Oxides in the Pyrolysis of aromatic nitrocompounds / C. W. P. Hand, C. J. R. Werrit, C. Di Rietro // J. Org. Chem. – 1977. – N. 42. – P. 841–844.
21. Patent 3933848 USA, cl. 260-315, C07D 209/86. Process for preperation of phenylamines and carbazoles / Finshtein, Filds.
22. C-Nitrosocompounds. II. On the photochemical and thermal formation of nitroxides from nitroso compounds, as studied by E.S.R. / T. A. J. W. Wajer [et al.] // Tetrahedron. – 1967. – V. 23. – N. 10. – P. 4021–4026.
23. Ключников, О. Р. Термораспад производных N-оксидов и ароматических С-нитрозосоединений: дис. ... канд. хим. наук / Ключников Олег Романович. – Казань: Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1990. – С. 34–37. – Свободный доступ в отделе редких книг и рукописей КНИТУ-КХТИ с 2002 г.
24. Beaudoin D., Wuest J.D. Dimerization of aromatic C-nitroso compounds // Chemical Reviews. – 2016. – Т. 116. – № 1. – P. 258–286.
25. Ivana Biljan, Hrvoj Vančik. Aromatic C-Nitroso Compounds and Their Dimers: A Model for Probing the Reaction Mechanisms in Crystalline Molecular Solids // *Crystals* **2017**, 7(12), 376.
26. Bibulić, P.; Rončević, I.; Bermanec, V.; Vančik, H. Polymerization of 1,4-dinitrosobenzene: Kinetics and submicrocrystal structure. *Croat. Chem. Acta* 2017, 90 (3), P. 383–389.
27. Гольбиндер, А.Т. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ / А.Т. Гольбиндер. – М.: Росвузиздат, 1963. – С. 9.
28. Кинетические закономерности вулканизации *n*-динитрозобензолом непредельных каучуков / О. Р. Ключников [и др.] // Сборник тез. докладов и сообщ. на X Всеросс. Конф. Структура и динамика молекулярных систем, 30 июня– 4 июля 2003 г. – Казань–Москва–Йошкар-Ола–Уфа, 2003. – С. 142.



29. Кинетические закономерности вулканизации п-динитрозобензолом непредельных каучуков / О. Р. Ключников [и др.] // Изв. Вузов. Хим. и хим. технол. – 2004. – Т. 47. – Вып. 2. – С. 22–24.
30. Features of unsaturated rubbers vulcanisation by p-Dinitrosobensene / O. R. Klyuchnikov [et al.] // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2005. – Vol. 11. – N 1. – P. 135–139.
31. Features of Unsaturated Rubbers Vulcanization by p-Dinitrosobenzene. / O. R. Klyuchnikov [et al.] // Basic Research in Polymer and Monomer Chemistry. Chapter 11. -- Nova Science Publishers, Inc. – New York, 2006. – P. 161–165.
32. Ключников, О. Р. Кинетика и механизм термораспада нитрозоаренов в газовой фазе и расплаве / О. Р. Ключников // Материалы Всеросс. Конф. «Энергетические конденсированные системы», 28–31 окт. 2002 г., Черноголовка. – М.: Янус-К, 2002. – С. 92–93.
33. Ключников, О. Р. Аррениусовские параметры и механизм термораспада нитрозоаренов / О. Р. Ключников // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей. – Вып. X. Ч. 3. – Казань. Изд-во КГУ, 2003. – С. 229–232.
34. Ключников, О. Р. Термохимия нитрозоаренов. Термораспад нитрозоаренов в твердой фазе / О. Р. Ключников // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 4. – С. 117–120.
35. Ключников, О. Р. Термохимия нитрозоаренов. Жидкофазный распад нитрозоаренов / О. Р. Ключников // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 7. – С. 113–116.
36. Ключников, О. Р. Термохимия нитрозоаренов. Газофазный распад нитрозоаренов / О. Р. Ключников // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 14. – С. 210–213.
37. Landolt-Bornstein. V 9. Part 1. Diaryl nitroxides. – Berlin, 1979. – P. 556–582.
38. Изучение электронно-ударной фрагментации молекулярных ионов нитро- и нитрозобензолов / Б. Л. Корсунский [и др.] // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – № 4. – С. 608–611.
39. The mass spectra of nitroso compounds / G. Shroll [et al.] // Arkiv for Kemi. – 1968. – V. 28. – P. 413–432.
40. Ключников, О. Р. С-нитрозо-N-оксидные системы вулканизации непредельных каучуков / Ключников Олег Романович: дис. ... д-ра хим. наук. – Казань, КГТУ, 2005. – 236 с.
41. Ключников, О. Р. Синтез, свойства и вулканизирующая активность 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов //

- Матер. II Всеросс. Конф. Энергетические конденсированные системы. Черноголовка, 9–12 ноября 2004 г. – М.: Янус-К, 2004. – С. 114–115.
42. Ключников, О. Р. Синтез 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов // Известия Академии наук. Сер. хим. – 2004. – № 5. – С. 1087–1088.
- Klyuchnikov, O. R. Synthesis of 1,3,5-trinitrosobenzene / O. R. Klyuchnikov, F. G. Khairutdinov // Russian Chemical Bulletin. – 2004. – Т. 53. – № 5. – Р. 1133–1134.
43. Ключников, О. Р. Способ получения и вулканизирующие свойства 1,3,5-тринитрозобензола / О.Р. Ключников, Ф.Г. Хайрутдинов, Я.О. Ключников // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 8. – С. 1395–1397.
- Klyuchnikov, O.R. Preparation and vulcanizing properties of 1,3,5-trinitrosobenzene / O. R. Klyuchnikov, F. G. Khairutdinov, Ya. O. Klyuchnikov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2004. – Т. 77. – № 8. – С. 1382–1385.
44. Ключников, О. Р. Природа чувствительности к механическим воздействиям у *n*-динитрозобензола и 1,3,5-тринитрозобензола. / О.Р. Ключников, Я.О. Ключников, Ф.Г. Хайрутдинов // Материалы докладов Всеросс. Конф. «Современные проблемы специальной технической химии». – Казань: КГТУ, 2006. – С. 240–243.
45. Ключников, Я. О. DFT B3LYP исследование механизма реакции присоединения С-нитрозоаренов к изопреновому звену / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников, С. И. Вольфсон // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 15. – С. 111–114.
- 46 Ключников, О. Р. Вулканизация непредельных каучуков моонитрозоаренами / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев, А. А. Берлин // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 398. – № 1. – С. 68–71.
- Klyuchnikov, O. R. Vulcanization of unsaturated rubbers with mononitrosoarenes / O. R. Klyuchnikov, R. Ya. Deberdeev, Al. Al. Berlin // Doklady Physical Chemistry. – 2004. – Т. 398. – № 1–3. – С. 199–202.
47. Ключников, Я. О. Квантовохимическое исследование реакции присоединения нитрозоаренов к 3-хлор-2-пентену / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – Вып. XIII. – Ч. 1. – С. 414–417.
48. Оценка токсичности *n*-динитрозобензола / Ж. Я. Лопатнева // Каучук и резина. – 1985. – № 11. – С. 38–39.

49. ТУ 6-09-11-2151-94. Эфир хиноловый ЭХ-1 (0,0-Бис(1,3,5-три-*прет*-бутил-4-оксо-2,5)-циклогексадиенил-*п*-бензохинондиоксим).

## Глава 4

1. Nietzki, R. Über Chinondioxim und Dinitrosobenzol / R. Nietzky, F. Kherman // Chemischen Berichte. – 1887. – V. 20. – S. 613–616.
2. Ruggli, P. Über p-Dinitrosoverbindungen, ihre Molekulargrosse und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen / P. Ruggli, G. Bartush // Helvetica Chimica Acta. – 1944. – V. 27. – S. 1371–1384.
3. А. с. 395360 СССР, МКИ2 С07С 81/02. Способ получения *п*-динитрозобензола / Гареев Г. А., Черкашина Н. А., Хищенко Ю. С. – Заявл. 02.12.71. – Оpubл. 26.12.73.
4. О новых методах получения *п*-динитрозобензола / Ю. С. Хищенко [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1969. – Т. 42. – № 10. – С. 2384–2387.
5. Ермаков, О. А. Сопряженное окисление *п*-хинондиоксима в смеси перекись водорода – соляная кислота / О. А. Ермаков, Ю. Ф. Комкова // Журнал органической химии. – 1984. – Т. 20. – № 10. – С. 2252–2253.
6. А. с. 999477 СССР, МКИ2 С07С 81/02. Способ получения *п*-динитрозобензола / В. И. Владыкин, В. И. Марковский, С. И. Трахтенберг, Н.А. Сафиева, В.С. Матыгуллин, И. Г. Гах. – 4 с.
7. Патент РФ 2266897. МПК С07С 207/02. Способ получения *пара*-динитрозобензола / В. И. Владыкин, С. И. Трахтенберг. Оpubл. 27.12.2005. Бюл. № 36.
8. А. с. 2039038 РФ. МПК6 С07С 207/00. Способ получения *п*-динитрозосоединений / Беляев Е. Ю., Субоч Г. А., Шпинель Я. И., Мельников Е. Б., Кадрик Н. И., Мирошниченко С. В. Капранова А. И., Спорыхин А. И., Борисова Т. В., Конашенков А. И. Заявл. 20.04.92. Оpubл. 09.07.95; Бюл. №19.
9. US Patent 6600005 B1, Class: 528-220; 528/397; 528/422; 528/425; 528/482; Intern'l Class: C08G 10/00. Method for producing poly-(1,4-phenylenazine-N,N-dioxide) by oxidizing p-benzoquinonedoxime / Dehnicke Stefan; List Ernst; Krtsch Bernhardheim; Zellner Adolf; Rullman Helmut. –Jul.29, 2003.
10. US Patent 3455971, Class: 260-396; Intern'l Class: C07C 131/00. Metall salts of quinoiin nitroximes / N. E. Boyer, W. V. Parkersburg. – July 15, 1969.

11. Товбис, М. С. Окисление *n*-бензохинондиоксимо персульфатом калия / М. С. Товбис, М. Е. Савицкая, Е. Ю. Беляев // ВИНТИ. Деп. науч. раб. – 1986. – № 11. – С. 142.
12. А. с. 1374735 СССР, МКИ4 C07C 81/02. Способ получения *n*-динитро-*п*-толензола / О. Р. Ключников, Г. А. Гареев, З. А. Добронравова. – Заявл. 14.05.86; зарегистр. 15.10.87. – 2 с.
13. Ключников, О. Р. Способ получения *пара*-динитро-*п*-толензола / О. Р. Ключников, Г. А. Гареев, З. А. Добронравова, // Передовой производственный опыт. – М., 1987. – № 8. – С. 13.
14. Ключников, О. Р. Термораспад производных N-оксидов и ароматических C-нитрозосоединений: дис. ... канд. хим. наук / Ключников Олег Романович. – Казань, Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1990. – С. 47–48.
15. Химия нитро- и нитрозогрупп. Т. 1 / под ред. Г. Фойера [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1972. – 536 с.
16. Кумбе, Р. Д. Свойства нитрозосоединений / Р. Д. Кумбе; под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса; Т. 3. под. ред. И. О. Сазерленда [пер. с англ.]. – М. Химия, 1982. – С. 372–399.
17. Кинетика и механизм вулканизации непредельных каучуков бензофуросанами / О. Р. Ключников [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Вып. XI. Ч. 1. – Казань: Изд-во КГУ, 2004. – С. 172–174.
18. Ключников, О. Р. Производные бензофуросанов – энергоемкие вулканизующие агенты композиционных систем на основе непредельных каучуков / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов // Материалы II Всеросс. конф. Энергетические конденсированные системы. Черноголовка, 9–12 ноября 2004 г. – М.: Янус-К, 2004. – С. 112–113.
19. Ключников, О. Р. Кинетика и механизм вулканизации бензофуросанами композиционных систем на основе непредельных каучуков / О. Р. Ключников, Р. Я. Дебердеев, А. А. Берлин // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 400. – № 4. – С. 491–493.
- Klyuchnikov, O. R. Kinetics and mechanism of vulcanization of composite systems based on unsaturated rubbers with benzofuroxans / O. R. Klyuchnikov, R. Ya. Deberdeev, Al. Al. Berlin // Doklady Physical Chemistry. – 2005. – Т. 400. – № 1–4. – С. 7–9.
20. Nietzki, R. Ueber Tetranitrobenzol, Dinitrosodinitrobenzol und Trinitrophenylhydroxylamin / R. Nietzki, R. Dietschy // Ber. 1901. – Bd. 34. – S. 55–60.

21. Хмельницкий, Л. И. Химия фуроксанов (реакции и применение) / Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
22. Механизм образования фуроксанового цикла в реакции Ниецки-Дичи / О. Р. Ключников [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 1996. – № 3. – С. 428–429.
23. Возможность образования фуроксанового цикла в реакции Nietzki-Dietschy / О. Р. Ключников [и др.] // Матер. докладов 1-й Всеросс. конф. по химии гетероциклов памяти А. Н. Коста, 19–23 сент. 2000 г. – Суздаль, 2000. – С. 215.
24. Синтез конденсированных нитрофуроксанов гидроксилламинным методом / О. Р. Ключников [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 5. – С. 858–859.
- Synthesis of condensed nitrofuroxanes using hydroxylamine / O. R. Klyuchnikov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2004. – Т. 77. – № 5. – Р. 853–854.
25. Образование фуроксанового цикла при взаимодействии 3,5-динитро-4-гидроксиламинопиридина с пикрилхлоридом / О. Р. Ключников [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 2000. – № 8. – С. 1143–1144.
- Formation of a furoxan ring in reaction of 3,5-dinitro-4-hydroxylaminopyridine with picryl chloride / O. R. Klyuchnikov [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2000. – Т. 36. – № 8. – Р. 1003–1004.
26. Образование фуроксанового цикла при взаимодействии 2,3,4,6-тетранитроанилина с гидроксилламином / О. Р. Ключников [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 2003. – № 1. – С. 142–143.
- Furoxan ring formation in the reaction of 2,3,4,6-tetra-nitroaniline with hydroxylamine / O. R. Klyuchnikov [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2003. – Т. 39. – № 1. – Р. 135–136.
27. А.с. 2182147 СССР, МПК7 С 06 D 5/06, С 06 В 29/22 / Газогенерирующее термостойкое топливо для скважинных аппаратов / А.П. Талалаев, Э.Ф. Охрименко, И.В. Панов, Л.М. Поносова, Л.Б. Знаменская (РФ). -№ 200108518/02; -Заявл. 04.05.2000; -Опубл. 05.10.2002.
28. А.с. № 1818773 СССР, МПК В24D3/22 / Абразивно-полимерная композиция / А. А. Агич, Н. Я. Окладская, Г. Н. Рипко, Н.Г. Рогов, В.Н. Мартынов, Ю.В. Крыльников, И.Я. Калягина, В.З. Гузель, Э.И. Кремень, Б.А. Ларкин, Е.М. Федосов. -Опубл.27.09.1995.

29. Müller, E. К вопросу существования так называемых кислородных радикалов / E. Müller, L. Kurt // Z. Naturforsch. – 1953. – N. 11. – S. 694–695.
30. А. с. 558907 СССР, МКИЗ С07С 131/00 / Способ получения О,О'-бис-(1,3,5-тритретбутилциклогексадиен-2,5-он-4-ил)-п-бензохинондиоксима / З. А. Добронравова, Л. Г. Ардатова, Е. В. Руднев. Заявл. 07.06.73. Оpubл. 04.08.77.
31. Усовершенствованный способ получения хинолового эфира / О. Р. Ключников [и др.] // Передовой производственный опыт. – 1987. – № 8. – С. 13.
32. А. с. 1658600 СССР от 11.02.89, МКИ4 С07С 249/04. Способ получения вулканизирующего агента для непредельных каучуков / Ключников О. Р., Шарнин Г. П., Гареев Г. А., Добронравова З. А., Сайфуллин И. Ш.
33. Ключников, О. Р. Реакция 2,4,6-три-трет-бутилфенола с 2-метил-5-изопропил-1,4-динитрозобензолом / О. Р. Ключников, К. П. Брыляков, П. В. Поплаухин // Известия Вузов. Хим. и хим. технол. – 1996. – Т. 39. – Вып. 1–2. – С. 98–99.
34. Строение и реакционная способность хиноловых эфиров в реакции вулканизации каучука СКИ-3 / О. Р. Ключников [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Вып. X. Ч. 3. – Казань: Изд-во КГУ, 2003. – С. 251–254.
35. Механизм вулканизации непредельных каучуков хиноловыми эфирами / О. Р. Ключников [и др.] // Известия Вузов. Хим. и хим. технол. – 2004. – Т. 47. – Вып. 2. – С. 25–27.
36. З. А. Добронравова, В. И. Мещеряков, Ю. Е. Прищенко, Л. Д. Гаврилов, Л. И. Верещагин // Журн. орг. химии. – 1980. – Т. 16. – № 5. – С. 1034–1039.
37. А. с. 827482 СССР, МКИ С07С 131/00. Способ получения тимохинондиоксима / Беляев Е. Ю., Гах И. Г., Сакович Г. В., Гареев Г. А., Добронравова З. А., Данилова Т. А. (СССР). Оpubл. 07.05.81. Бюл. № 17.
38. Ruggli, P. Über p-Dinitrosoverbindungen, ihre Molekulargrosse und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen / P. Ruggli, G. Bartush // Helvetica Chimica Acta. – 1944. – V. 27. – S. 1371–1384.
39. Ключников, О. Р. Строение и прогноз реакционной способности ди- и три- нитрозоаренов / О. Р. Ключников // Матер. Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы», 28–31 окт. 2002 г., Черноголовка. – М.: Янус-К, 2002. – С. 94–95.

40. Rehner, J. Vulcanization Reaction in Butyl Rubber / J. Rehner, P. J. Flory // Industrial and Engineering Chemistry. – 1946. – V. 38. – № 5. – P. 500–506.
41. Tokura, N. The Reactions of 1,2-Cyclopentanedione Dioxime and of 1,2,3-and 1,3,5-Cyclohexane Trioximes in Liquid Sulfur Dioxide / N. Tokura, I. Shirai, T. Sugahara // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1962. – V. 35. – N. 5. – P. 723–725.
42. Ключников, О. Р. Синтез, свойства и вулканизирующая активность 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов // Материалы II Всеросс. конф. Энергетические конденсированные системы. Черноголовка, 9–12 ноября 2004 г. – М.: Янус-К, 2004. – С. 114–115.
43. Ключников, О. Р. Синтез 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – № 5. – С. 1087–1088.
- Klyuchnikov, O. R. Synthesis of 1,3,5-trinitrosobenzene / O. R. Klyuchnikov, F. G. Khairutdinov // Russian Chemical Bulletin. – 2004. – T. 53. – № 5. – P. 1133–1134.
44. Ключников, О. Р. Способ получения и вулканизирующие свойства 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Ф. Г. Хайрутдинов, Я. О. Ключников // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 8. – С. 1395–1397.
- Klyuchnikov, O. R. Preparation and vulcanizing properties of 1,3,5-trinitrosobenzene / O. R. Klyuchnikov, F. G. Khairutdinov, Ya. O. Klyuchnikov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2004. – T. 77. – № 8. – P. 1382–1385.
45. Патент 2243962 РФ. 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. – 3 с.
46. Ключников, О. Р. Исследование структуры и механизма образования 1,3,5-тринитрозобензола / О. Р. Ключников, Я. О. Ключников // Сб. тез. докл. и сообщ. на XII Всеросс. конф. Структура и динамика молекулярных систем, 27 июня – 2 июля 2005 г. – Йошкар-Ола–Уфа–Казань–Москва. – МарГТУ, 2005. – С. 99.
47. Ключников, Я. О. Механизм образования 1,3,5-тринитрозоструктур / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников // Сб. статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – Вып. XIII. Ч. 1. – С. 411–414.

48. Кумбе, Р. Д. Свойства нитрозосоединений / Р. Д. Кумбе; под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса; Т. 3. под ред. И. О. Сазерленда [пер. с англ]. – М. Химия, 1982. – 736 с.
49. Бур, Дж. Г. Методы введения нитрозогруппы, реакции нитрозосоединений / Дж. Г. Бур; Т. 1. под общ. ред. Г. Фойера [пер. с англ.]. – М. Мир, 1972. – 536 с.
50. Ключников, Я. О. Перспективы применения 1,3,5-тринитрозобензола при разработке эластомерных композиционных материалов / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2012. – № 15. – С. 195–199.
51. Baeyer, E. // Ber. Deutsch. Chem. Ges. – 1886. – Bd. 19. – S. 159.
52. ГОСТ 14863-69. Резина: Метод определения прочности связи резина – корд (Н-метод).
53. Ключников, О. Р. Термораспад производных N-оксидов и ароматических C-нитрозосоединений: дис. ... канд. хим. наук / Ключников Олег Романович. – Казань, Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1990. – С. 70, 108 с. – Свободный доступ в отделе редких книг и рукописей КНИТУ-КХТИ с 2002 г.
54. А.с. 1359288 СССР, МКИ4 С 09 К 3/10. Герметик / В.Д. Походенко, А.П. Баглай, В.Н. Чернышев, В.А. Карпенко, В.А. Хижный, В.В. Беглецов, Г.З. Головерда, И.Г. Гавриленко, В.Г. Кушнир, Т.А. Данилова, З.А. Добронравова (СССР). – N 4032417/23-05; Заявл. 07.03.87; Опубл. 15.12.87; Бюл. № 46.,
55. А.с. 1557152 СССР, МКИ5 С 09 J 111/00. Адгезионная композиция / В.А. Глаголев, Л.Р. Люсова, А.Е. Корнев, П.Н. Спиридонов, Н.Н. Комарова. (СССР). – № 4309204/23-05; Заявл. 25.00.87; Опубл. 15.04.90; Бюл. № 14..
56. А.с. 1816783 СССР, МКИ5 С 09 J 115/02. Клеевая композиция / В.А. Глаголев, А.А. Делекторский, Л.Р. Люсова, А.Б. Новикова, Г.Б. Германова, Г.В. Леонова, М.Б. Кузьмин, С.П. Редчук, А.Г. Хмелевский, Э.А. Чеперигин. (СССР). – № 4931328/05; Заявл. 26.04.91; Опубл. 23.05.93; Бюл. № 19.
57. Пат. 2078108 РФ, МКИ6 С 09 J 109/02 // 115:02, 161:10. Клеевой состав / Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев, И.С. Норкин, В.А. Гуськов, Л.Д. Гальперина, В.П. Жуковская, Л.А. Исламова, В.В. Скалецкая, Л.З. Роговина, В.Ф. Берлев (РФ). – № 940047/04; Заявл. 10.02.94; Опубл. 27.04.97; Бюл. № 12.
58. Люсова, Л. Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2007.



59. Патент РФ 2212395. МПК C06B 21/00, C06D 5/00. Способ изготовления зарядов смесового ракетного твердого топлива / Метелёв А.И., Самойленко А.Ф., Меркулова Л.П., Кошелева Т.А. Оpubл. 20.09.2003. Бюл. № 26.
60. Патент РФ 2209806. МПК C06B 25/34, 29/22, 31/28, 33/14. Взрывчатая композиция многофакторного действия повышенной мощности / Конашенков А.И., Спорыхин А.И., Вареных Н.М., Воронков С.И. Оpubл. 10.08.2003. Бюл. № 22.
61. Патент РФ 2374213. МПК C06B 21/00, C09D 175/04, C06D 5/06. Способ изготовления прочноскрепленного с корпусом ракетного двигателя заряда смесового ракетного твердого топлива / Сидоров О.И., Поисова Т. П., Хайруллин З. Я., Паршина Е. И., Метелёв А. И., Самойленко А. Ф., Милёхин Ю. М., Меркулов В. М., Банзула Ю. Б., Капитонов А. В., Парфёнова Н. Н. Заявл. 18.07.2008. Оpubл.: 27.11.2009, Бюл. № 33.
62. Патент РФ. 2415831. МПК C06B 25/34, C06B 29/22. Взрывчатая композиция многофункционального действия / Конашенков А. И., Спорыхин А. И., Вареных Н. М., Воронков С. И., Колганов Е. В., Ильин В.П., Кожевников В.Г. Оpubл. 10.04.2011. Бюл. № 10.
63. Патент РФ 2475467. МПК C06B 25/00, C06B 45/36. Взрывчатая композиция многофункционального действия с повышенной стабильностью эксплуатационных свойств / Конашенков А.И., Спорыхин А.И., Вареных Н.М., Воронков С.И. Оpubл. 20.02.2013. Бюл. № 5.
64. Патент РФ 2621789. МПК C06D 5/06, C06B 21/00. Способ изготовления смесового ракетного твердого топлива / Певченко Б.В., Сидоров В.В., Машковцев В.Н., Корчагин А.А. Оpubл. 07.06.2017. Бюл. № 16.
65. Патент РФ 2291776. МПК B29C35/08, B44C3/04, C08L21/00. Отверждаемый пластилин Ключниковых / Ключников О. Р., Ключников Я. О., Ключников И. О. Оpubл. 20.01.2007. Бюл. № 2.
66. Патент РФ 2575652. МПК B29C35/08, B44C3/04, C08L21/00. Отверждаемый пластилин Ключниковых / Ключников О. Р., Ключников Я. О., Ключников И. О., Ключникова В. С. Оpubл. 2016, Бюл. № 5.
67. Ключников, О. Р. / Исследования теплофизических и эксплуатационных свойства, условий переработки исходного сырья в эластомерные композиционные материалы холодной вулканизации для промышленности, художественного творчества и быта / О. Р. Ключников, Я. О. Ключников, И. О. Ключников, В. С. Ключникова // Отчет по контракту с фондом содействия предприятий в научно-

- технической сфере по программе СТАРТ-1 № 11881p/21596 от 13.05.2013. -Рег. № НИОКТР 01201365796 от 04.07.2013. – Рег. № ИКРБС АААА-Б16-216052070038-0 от 20.05.2016. – 80 с.
68. Патент РФ 2637711. МПК C08L 9/00, C08L 23/08, C08L 91/06, B44C 3/04. Пластичная полимерная композиция для детского творчества / Булкина А. К., Кулаченкова З. А., Курлянд С. К., Румянцева А. В., Григорян Г. В. Опубл. 06.12.2017. Бюл. № 34.
69. Ершов, В. В. Пространственно затруднённые фенолы / В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин. – М. Химия, 1972. – С. 328–338.
70. Ключников, Я. О. Исследование механизма присоединения С-нитрозоаренов к изопреновому звену DFT B3LYP 6-31G(d) / Я. О. Ключников, О. Р. Ключников // Сб. статей. Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. – Вып. XV. Ч. 3. – С. 36–39.
71. Ключников, О. Р. Механизм присоединения *n*-динитрозобензола к поли-1,2-бутадиену / О. Р. Ключников, Я. О. Ключников // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей XIX Всеросс. конф. – М.: ИФХЭ РАН, 2012. – Т. 2. – С. 12–13.
72. Ключников, О. Р. С-нитрозные системы вулканизации и новые эластомерные композиционные материалы / О. Р. Ключников // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 3. – С. 135–178.
73. Ключников, О. Р. Защитное покрытие на основе этилен-пропилендиенового эластомера холодной вулканизации для локального ремонта, гидро- и электроизоляции / О. Р. Ключников, И. А. Закирова // Энергетика Татарстана. – 2010. – № 4. – С. 21–24.
74. Ключников, О. Р. О влиянии тонкого резинового покрытия наружной изоляции трубопроводов тепловых сетей на изменение плотности тепловых потоков / О. Р. Ключников, И. А. Закирова // Энергетика Татарстана. – 2011. – № 3. – С. 65–66.
75. Ключников, О. Р. Термо- и гидростойкое изолирующее покрытие на основе каучука СКЭПТ (EPDM) холодной вулканизации / О. Р. Ключников, И. А. Закирова // Материалы Междунар. научно-технической конф. «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2013» и Форума «Повышение конкурентоспособности и энергоэффективности машиностроительных предприятий в условиях ВТО». Казань, 11–13 сентября 2013 г. – Казань: Фолиант, 2013. – Ч. 2. – С. 309–311.

76. Ключников, О. Р. Сравнение методов исследования и эффективности теплоизолирующих свойств жидкокерамических и резиновых покрытий на основе каучука СКЭПТ / О. Р. Ключников, М. А. Иго-нина // Труды XIV Международного симпозиума «Энергоресурсоэф-фективность и энергосбережение в Республике Татарстан». Казань, 18–20 марта 2014 г. – Казань, 2014. – С. 679–680.
77. Ключников, О. Р. Энергосберегающие пленочные покрытия // Нано-материалы и нанотехнологии в энергетике // под. ред. Э.В. Шамсут-динова и О.С. Зуевой. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. – Т. II. – Ч. 9.9. – С. 318–343.
78. Ключников, И.О. Термостойкие резиновые покрытия на основе СКЭПТ холодной вулканизации / И. О. Ключников, О. Р. Ключни-ков, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического универ-ситета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 224–225.
79. Ключников, И. О. Исследование эластомерного покрытия на ос-нове СКЭПТ холодной вулканизации / И.О. Ключников, О.Р. Ключников, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 1. – С. 25–28.
- Klyuchnikov, I. O. A study of an elastomeric coating based on EPDM of cold vulcanization / I. O. Klyuchnikov, O. R. Klyuchnikov, O.V. Stoyanov // Polymer Science Series D. – 2016. – V. 9. – Is. 2. – P. 157–160.
80. Ключников, О. Р. Изучение ИК-отражающей способности материа-лов и покрытий / О. Р. Ключников, И. О. Ключников, М. В. Астраха-нов // Поволжский научный вестник. – 2017. – № 1. – С. 79–83.
81. Ключников, О.Р. Исследование лучистых составляющих теплопо-терь материалов и покрытий / О. Р. Ключников, М. В. Астраханов // Энергетические системы: сб. трудов II Междунар. науч.-техн. конф. БГТУ им В.Г. Шухова; отв. Ред. П.А. Трубаев. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – С.47–49.
82. Ключников, О. Р. ИК-отражающая способность тонких резиновых покрытий / О. Р. Ключников, И. О. Ключников, М. В. Астраханов // Материалы Международной научно-технической конференции «Ин-новационные машиностроительные технологии, оборудование и ма-териалы – 2016» (МНТК «ИМТОМ–2016»). Ч. 1. – Казань, 2016. – С. 92–95.
83. Ключников, О. Р. Изучение конвективных и радиационных состав-ляющих теплопотерь материалов и конструкций / О. Р. Ключников, М. В. Астраханов // Материалы VIII Международной научно-техни-ческой конференции «Инновационные машиностроительные

технологии, оборудование и материалы – 2017» (МНТК «ИМТОМ–2017»). Ч. 1. – Казань, 2017. – С. 81–84.

84. Мasticные составы кровельного назначения на основе эластомеров, вулканизирующихся на холоде / Т. В. Макаров [и др.] // Труды НТК «Производство и применение эластомерных материалов в строительстве». – Казань: Изд-во УНИПРЕСС, 2003. – С. 48–50.
85. Термическое старение резин на основе СКЭПТ и бутилкаучука. / Т. В. Макаров [и др.] // Каучук и резина. – 2004. – № 1. – С. 15–17.
86. Получение, свойства и применение резин низкотемпературной вулканизации / Т. В. Макаров [и др.] // Тезисы докладов Международной конференции по каучуку и резине «International Rubber Conference». – М., 2004. – С. 151–152.
87. Использование резиновой крошки в системе неперекисный каучук-*л*-бензохинондиоксид-окислитель / О. Р. Ключников // Известия Вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48. – Вып. 6. – С. 81–83.
88. Синтез, свойства и применение жидких бутилкаучуков и полиизобутиленов / Т. С. Кабина [и др.]. – М.: ЦНИИИТЭИ нефтеперераб. нефтехим. промышленности, 1986. – 51 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения и сокращения .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. С-НИТРОЗНЫЕ СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ .....	6
1.1. Особенности строения ароматических N-оксидов и нитрозоаренов .....	6
1.2. Классификация С-нитрозных систем вулканизации .....	9
1.3. Реакционная способность нитрозоаренов в реакции вулканизации непредельных каучуков .....	20
1.4. Вулканизация непредельных каучуков моно-нитрозоаренами .....	22
1.5. Вулканизация непредельных каучуков <i>n</i> -динитрозобензолом .....	26
1.6. Механизм деполимеризации полимерного <i>n</i> -динитрозобензола в реакции вулканизации непредельных каучуков .....	31
1.7. Вулканизация непредельных каучуков хиноловыми эфирами .....	39
1.8. Начальные стадии вулканизации этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-ЭНБ С-нитрозными системами .....	52
1.9. Исследование механизма начальных стадий С-нитрозной вулканизации и термостабильности вулканизатов СКЭПТ-ДЦПД .....	56
1.10. Исследование механизма реакции присоединения С-нитрозоарена к изопреновому звену методом DFT B3LYP 6-31/G(d) .....	58
1.11. Начальные стадии вулканизации бутадиеннитрильного каучука С-нитрозными системами .....	63

1.12. Квантовохимическое исследование реакции присоединения нитрозоаренов к 3-хлор-2-пентену .....	67
1.13. Теоретическое исследование реакции 1,4-динитрозобензола и 1,3,5-тринитрозобензола с полиэтиленом и полипропиленом .....	70
<b>2. ВУЛКАНИЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИДОВ .....</b>	<b>71</b>
2.1. Вулканизация непредельных каучуков производными N-оксидами .....	71
2.2. Вулканизация непредельных каучуков производными динитрил-N,N'-диоксидами .....	71
2.3. Вулканизация непредельных каучуков пиразин- и хиноксалин-N,N'-диоксидами .....	76
2.4. Вулканизация бензофуроксанами композиционных систем на основе непредельных каучуков .....	79
<b>3. РЕАКЦИИ ТЕРМОРАСПАДА C-НИТРОЗНЫХ СИСТЕМ ВУЛКАНИЗАЦИИ .....</b>	<b>84</b>
3.1. Термораспад ароматических азо-N,N'-диоксидов, димеров-нитрозоаренов .....	84
3.2. Термораспад нитрозоаренов .....	86
3.3. Термическое разложение димеров C-нитрозосоединений в твердой фазе .....	88
3.4. Анализ термического разложения димеров нитрозоаренов .....	89
3.5. Термораспад нитрозоаренов в жидкой фазе (расплаве) .....	92
3.6. Анализ термического разложения нитрозоаренов в жидкой фазе .....	98
3.7. Термораспад C-нитрозоаренов в газовой фазе .....	101
3.8. Масс-спектрометрическое исследование пиролиза <i>n</i> -динитрозобензола в газовой фазе .....	107

3.9. Масс-спектрометрическое и квантовохимическое исследование распада нитрозоаренов под действием электронного удара .....	109
3.10. Чувствительность к удару у нитрозоаренов .....	111
3.11. Оценка токсичности п-динитрозобензола и хинолового эфира ЭХ-1 .....	115
 4. СИНТЕЗ С-НИТРОЗО-N-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ВУЛКАНИЗАЦИИ И РАЗРАБОТКА РЯДА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ .....	117
4.1. Способы получения и некоторые характеристики конденсированных 1,4-динитрозоаренов .....	117
4.1.1. Способ получения п-динитрозобензола при использовании водного раствора хлорной извести .....	118
4.1.2. Композиционные системы на основе <i>n</i> -динитрозобензола .....	120
4.2. Разработка безазидного, гидроксиламинного способа получения конденсированных нитрофуруксанов .....	125
4.3. Синтез и применение хиноловых эфиров <i>n</i> -бензохинондиоксима .....	129
4.3.1. Разработка способа получения хинолового эфира ЭХ-1 при использовании в качестве окислителя хлорной извести .....	129
4.3.2. Способ получения хинолового эфира ЭХ-10 при реакции 2,4,6-три-трет-бутилфенола с 2-метил-5-изопропил- <i>n</i> -динитрозобензолом .....	132
4.4. Синтез и механизм образования 1,3,5-тринитрозобензола... ..	134
4.4.1. Механизм образование 1,3,5-тринитрозобензола.....	138
4.4.2. Использование 1,3,5-тринитрозобензола в качестве компонента адгезионного состава резина–субстрат .....	141

4.4.3. Использование нитрозоаренов в качестве ускорителей отверждения композиций с хиноловым эфиром ЭХ-1 .....	143
4.4.4. Разработка нового пластичного материала – отверждаемого в резину пластилина .....	144
4.4.5. Теоретическое исследование нового каучука СКЭПТ с третьим сополимером на основе 1,2-бутадиена .....	146
4.6. Покрытие на основе СКЭПТ холодной С-нитрозной вулканизации для локального ремонта и изоляции .....	148
4.7. Исследование эффекта энергосбережения от внешнего тонкого эластомерного покрытия СКЭПТ-ЭНБ холодной вулканизации на теплоизоляцию трубопроводов .....	150
4.8. Исследование термостабильности С-нитрозных вулканизатов СКЭПТ методом дифференциально-термического анализа .....	151
4.9. Проведение физико-механических испытаний и исследование ускоренного термостарения С-нитрозных вулканизатов СКЭПТ .....	155
4.10. Вторичные реакции С-нитрозной вулканизации .....	156
4.11. Исследование сопротивления теплопередаче от нанесения резинового внешнего покрытия на теплоизоляцию с закрытыми порами из пенополиэтилена и стеклопластика марки РСТ-250.....	163
4.12. Исследование влияния резиновых покрытий СКЭПТ отвержденных ПДНБ на ИК-излучательную способность поверхности теплоизоляции теплотрассы .....	166
4.13. Сравнение методов исследования и эффективности теплоизолирующих свойств жидкокерамических и резиновых покрытий на основе каучуков СКЭПТ .....	167
4.14. Исследование композитов на основе С-нитрозных систем вулканизации неопредельных каучуков .....	173
4.15. Использование резиновой крошки в системе неопредельный каучук – п-бензохинондиоксид – окислитель .....	180
Список литературы .....	183



НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

*Олег Романович Ключников*

# С-НИТРОЗО-Н-ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ

*Ответственный за выпуск Р. М. Гаринов*

Подписано в печать 29.12.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

12,56 усл. печ. л.

13,5 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68