

*На правах рукописи*



**ГОНЧАРОВ ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ**



003468763

**НИТРОЗОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
МОДИФИКАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

14 МАЯ 2009

Красноярск – 2009

*На правах рукописи*



**ГОНЧАРОВ ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ**

**НИТРОЗОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
МОДИФИКАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Красноярск – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» (г. Красноярск)

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Субоч Георгий Анатольевич**

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор **Колесников Алексей Алексеевич**

Доктор химических наук, профессор **Твердохлебов Владимир Павлович**

Ведущая организация:

Алтайский государственный технический университет имени И.И.Ползунова,  
г. Барнаул

Защита состоится « 8 » июня 2009 г. в \_\_\_\_ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «24» 04 2009 г.

Ученый секретарь  
совета Д 212.063.03



Шарнина Л.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Большое число ингредиентов в одном рецепте, обеспечивая те или иные средние технические свойства, одновременно снижает однородность качественных характеристик. Поэтому создание многоцелевых ингредиентов полифункционального действия, которые позволяют решать новые технические задачи, является важнейшей научно-технической задачей в области химической технологии резины.

Выпускаемые в настоящее время типы технического углерода не могут удовлетворить все возрастающие требования к свойствам резин различного назначения, поэтому преобразование его адсорбционной и химической активности путем модификации поверхности малыми добавками реакционноспособных соединений представляется наиболее актуальным и перспективным.

**Цель работы.** Поиск и изучение эффективных модификаторов, обладающих хорошей совместимостью с эластомерами. Исследование влияния способа и условий введения химических промоторов на структуру и свойства эластомерных композиций.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение особенностей формирования структуры и свойств эластомерных композиций при введении в их состав химических промоторов;
- поиск и разработка основ применения перспективных модификаторов эластомерных композиций;
- изучение закономерностей влияния концентрации новых модификаторов на физико-химические свойства вулканизатов;
- рассмотрение возможности применения нитрозо-модификаторов с целью преобразования химической и адсорбционной активности технического углерода.

**Научная новизна.** Изучен ряд перспективных нитрозогетероциклических соединений в качестве модификаторов и выявлен наиболее эффективный модификатор полифункционального действия – 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол. Установлено, что при введении 4-нитрозо-3,5-диметилпиразола в эластомерные композиции увеличивается интенсивность взаимодействия эластомера с техническим углеродом, улучшается физико-механические свойства вулканизатов и увеличивается прочность связи резина-металлокорд.

Установлено, что предварительная адсорбция нитросоединений на поверхности технического углерода увеличивает его взаимодействие с полимером, при этом снижает структурирующую активность модификатора.

Впервые показано стабилизирующее действие 3-нитрозо-4-метил-5-циано-2,6-пиридиндиола и 4-нитрозо-3-метил-5-гидроксипиразол, повышающих термоокислительную устойчивость полимерных композиций.

**Практическая значимость.** Показано, что нитрозопиразолы являются более эффективными модификаторами полифункционального действия по сравнению с рядом известных в промышленности.

Найденные модификаторы могут найти применение в составе рецептур брекерных и покровных резин пневматических шин, что повысит эксплуатационные характеристики и прежде всего увеличит срок эксплуатации. Модифицированные нитрозосоединения марки технического углерода могут найти свое применение в рецептурах для получения резинотехнических изделий с повышенными прочностными свойствами.

**Автор защищает.** Ряд нитрозогетероциклических соединений в качестве модификаторов эластомерных композиций. Модификатор полифункционального действия – 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол. Возможность получения модифицированных марок технического углерода предварительной адсорбцией нитрозосоединений на его поверхности. Новые стабилизаторы 3-нитрозо-4-метил-5-циано-2,6-пиридиндиола и 4-нитрозо-3-метил-5-гидроксипиразол.

**Личный вклад автора.** В получение изложенных в диссертации результатов является значительным на стадиях планирования, проведения и обсуждения эксперимента, при написании литературного обзора и обработке экспериментальных данных, оформлении результатов эксперимента и поиске библиографических источников.

**Публикации.** По теме диссертационного исследования опубликовано 10 печатных работ, в том числе 2 статьи и 8 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях и форумах.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 118 листах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературных данных, обсуждения результатов исследования, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (113 наименования). Работа содержит 50 рисунков и 19 таблиц.

### **Основное содержание работы**

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы. В литературном обзоре проведен анализ публикаций по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований по применению химических модификаторов. В экспериментальной части описаны методики получения модификаторов и используемые в работе методы исследования.

## **I. Исследование влияния способа и условий введения С-нитрозоароматических модификаторов на структуру и свойства резин**

В настоящее время в резиновой промышленности в качестве промоторов усиления эластомерных композиций техническим углеродом широко используются С-нитрозоароматические (СНА) соединения.

Предполагалось, что предварительное нанесение промотора на поверхность технического углерода обеспечит лучшее распределение модификатора в резиновой смеси, увеличит концентрацию его на поверхности раздела фаз "полимер-наполнитель" и тем самым позволит повысить эффективность химического промотирования взаимодействия эластомера с техническим углеродом.

В качестве модификаторов эластомерных композиций исследовались: п-нитрозодифениламин (ПНДФА) и бис(4-нитрозо-фенил)-1,4-пиперазин (промотор 127), которые наносили на технический углерод из ацетоновых растворов в лабораторном смесителе-грануляторе в количестве 0,2-1,2 мас.% от массы наполнителя.

В общем случае, количество адсорбированного СНА, практически пропорционально, возрастает с увеличением удельной адсорбционной поверхности технического углерода (рис. 1). Однако величина адсорбции СНА, рассчитанная на единицу поверхности, при этом уменьшается.

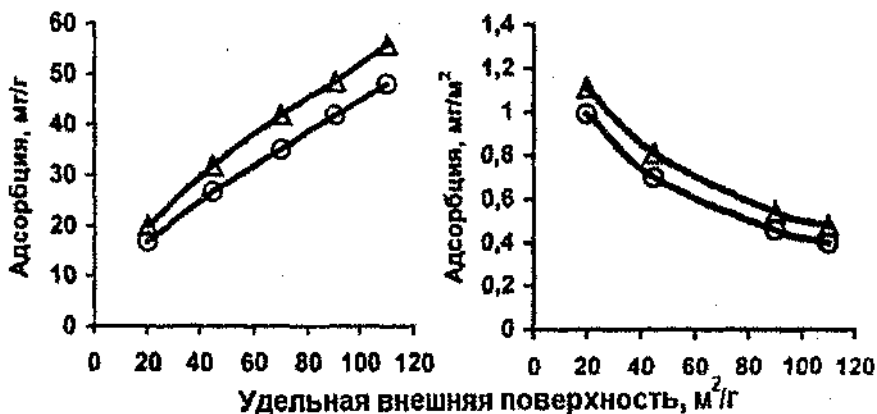


Рис. 1 Влияние удельной внешней поверхности технического углерода на адсорбцию СНА: — Δ — ПНДФА; — ○ — промотор 127.

Данный факт указывает на то, что специфическая адсорбция СНА на техническом углероде определяется не только величиной удельной поверхности наполнителя, но и ее энергетическим состоянием, а также размером и морфоструктурой дисперсных единиц.

Одной из возможных причин повышенной адсорбции ПНДФА на техническом углероде является его меньшая в сравнении с промотором 127 молекулярная масса (198 и 296 соответственно), которая обеспечивает большую вероятность его проникновения в поверхностные микро- и макропоры наполнителя.

На это также указывает уменьшение разницы общей и внешней удельной поверхности — по мере насыщения поверхности технического

углерода ПНДФА и меньшая величина его десорбции после экстракции горячим ацетоном (рис. 2).

Образцы технического углерода П 245 модифицированные СНА испытывали в резиновых смесях на основе 1,4 цис-полиизопренового каучука СКИ-3 стандартного состава в сравнении с аналогичными системами, содержащими эквивалентные количества модификаторов, предварительно введенные в эластомер на вальцах.

С целью оценки влияния температурных условий изготовления и переработки резиновых смесей на различном технологическом оборудовании композиции подвергали дополнительной термообработке в интервале 50-110°C.

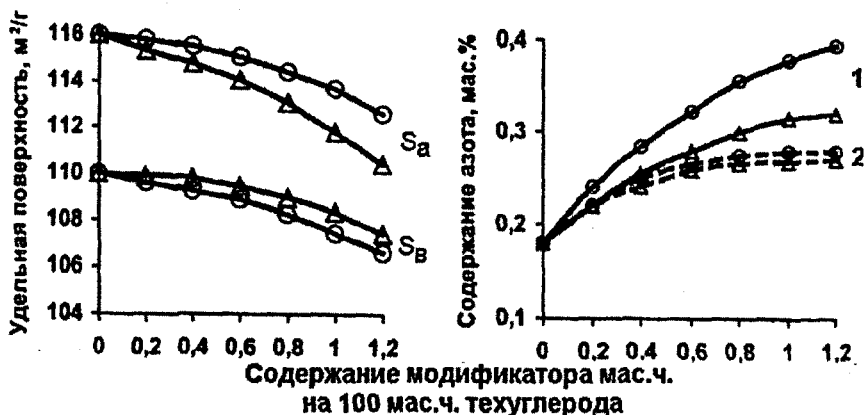


Рис. 2 Изменение удельной поверхности технического углерода и содержания азота от концентрации модификатора:  $\Delta$ — ПНДФА;  $\circ$ — промотор 127;  $S_a$  — общая удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота;  $S_b$  — внешняя удельная поверхность по адсорбции ПАВ; 1 — до экстракции; 2 — после экстракции ацетоном.

Введение СНА приводит к повышению интенсивности взаимодействия технического углерода с эластомером, которая возрастает с увеличением функциональности модификатора и температуры обработки резиновой смеси.

Наибольшую промотирующую активность проявляет бифункциональный модификатор — промотор 127. Кроме того, данный модификатор предварительно сорбированный на поверхности технического углерода в большей мере способствует улучшению диспергирования наполнителя в эластомерной матрице. Однако при данном способе введения промотор 127 менее активен в процессах структурообразования эластомерной матрицы. Это выражается в том, что, несмотря на увеличение содержания УКГ, вязкость резиновых смесей мало изменяется.

Введение СНА существенно увеличивает скорость и энергию вулканизации резиновых смесей, что подтверждает их активность в процессах структурирования эластомеров, которая выше при введении модификаторов в каучук.

Выявлено, что нанесение СНА на поверхность технического углерода способствует улучшению диспергирования наполнителя в резиновой смеси, особенно при высокотемпературном смешении, в результате чего увеличивается содержание прочно связанного каучука. Однако, несмотря на более интенсивное взаимодействие модифицированного технического углерода с эластомером, вулканизаты характеризуются меньшей величиной условного напряжения при заданном удлинении, чем в случае введения СНА по обычной технологии. Вероятно, это обусловлено адсорбцией значительной части модификатора наполнителем при нанесении СНА на поверхность технического углерода, а оставшаяся часть локализуется на границе раздела фаз. Это приводит к более высокому расходу СНА на увеличение молекулярной массы эластомера в индукционном периоде вулканизации, а также снижается его количество в граничном слое. В то же время локализация СНА на границе раздела фаз увеличивает вероятность его участия в процессах сшивания макромолекул, непосредственно прилегающих к поверхности агломератов технического углерода, способствуя их разрушению и затрудняя реагломерацию при снятии сдвиговых напряжений.

Таблица 1  
Влияние способа введения СНА (0,5 масс. %) на свойства смесей и резин на основе СКИ-3 (термообработка 110°C)

Показатели	Без модификатора	Способ введения			
		промотор 127		п-НДФА	
		в смесь	на ТУ	в смесь	на ТУ
<b>Свойства смесей</b>					
Время начала вулканизации, мин	9,1	5,7	6,8	6,3	7,2
Оптимальное время вулканизации, мин	16,0	10,8	12,0	12,2	13,4
Скорость вулканизации, %/мин	14,57	19,68	19,23	16,83	16,26
Энергия активации, кДж/моль	90,3	118,3	112,1	102,4	99,8
<b>Свойства вулканизатов</b>					
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	12,7	17,5	16,4	15,2	15,1
Условная прочность при разрыве, МПа	23,6	22,9	23,7	23,0	24,2
Относительное удлинение, %	510	420	460	450	480
Усталостная выносливость, тыс. циклов	26,3	32,3	37,5	40,8	46,2



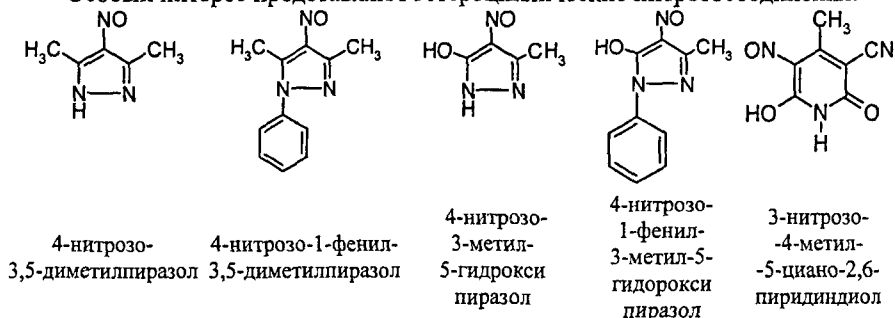
Таким образом, нанесение СНА на поверхность технического углерода повышает собственно промотирующее действие последних, снижает их расход на структурирование полимера, изменяет структурно-механические характеристики резиновых смесей. При этом эластомерные композиции, содержащие модифицированный наполнитель, характеризуются улучшенным комплексом технологических и технических свойств в сравнении с резинами, в которых СНА введены по обычной технологии приготовления смесей.

Однако для нанесения промотора на поверхность технического углерода необходимо применение органического растворителя, требующего соблюдения особых технологических требований.

В связи с этим представляется целесообразным расширить поиск новых нитрозопроизводных, выступающих в качестве эффективных модификаторов эластомерных композиций, с повышенной совместимостью с эластомерами и растворимостью в воде.

## II. Исследование влияния гетероциклических нитрозоароматических соединений на структуру и свойства резин

Особый интерес представляют гетероциклические нитрозосоединения:



Из предварительных исследований было установлено, что введение 4-нитрозо-3,5-диметилпиразола (НДМП) в эластомерную композицию увеличивает интенсивность взаимодействия эластомера с техническим углеродом, повышает когезионную прочность резиновых смесей, улучшает физико-механические свойства вулканизатов, а 3-нитрозо-4-метил-5-циано-2,6-пиридиндиол и 4-нитрозо-3-метил-5-гидроксипиразол проявляют стабилизирующие действие. Это дало основание предполагать целесообразность дальнейших исследований данных гетероциклических нитрозосоединений.

### II.1 Оценка стабилизирующего действия соединений

Введение 4-гидроксиимино-3-метилпиразолон-5 и 3-нитрозо-4-метил-5-циано-2,6-пиридиндиола в эластомерные композиции на основе НК

приводит к некоторому повышению когезионной прочности, что указывает на наличие у исследуемых соединений структурирующей активности.

В тоже время, их использование приводит к замедлению скорости вулканизации и увеличению времени до начала деструкции вулканизатов (табл. 2). Это указывает на способность блокировать развитие деструкционных процессов за счет взаимодействия с перекисными радикалами каучука, т.е. проявлять функции стабилизаторов. Подтверждением тому служит увеличение сопротивления резин термоокислительному старению.

Важно отметить, что введение ГЦНС не оказывает существенного влияния на исходные прочностные свойства резин.

Таблица 2

Влияние концентрации стабилизаторов на свойства эластомерных композиций

Показатели	Без стабилизатора	Ацетонанил Р + Диафен ФП	Содержание стабилизатора, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука							
			3-нитрозо-4-метил-5-циано-2,6-пириндиол				4-нитрозо-3-метил-5-гидрокси-пирозол			
			0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
<b>Свойства резиновых смесей</b>										
Оптимальное время вулканизации, мин	13,3	12,12	15,8	23,5	28,5	27,0	18	23,3	24,8	28,3
Скорость вулканизации, %/мин	11,4	11,75	8,5	5,3	4,3	4,5	7,2	5,6	4,9	4,1
Время начала реверсии, мин	51,3	46,75	52,9	69,8	93,3	88,3	59,0	82,8	95,5	97,5
<b>Свойства вулканизатов (температура вулканизации 143°С)</b>										
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	16,6	16,2	15,8	14,8	14,4	14,1	17,3	16,6	16,2	15,8
Условная прочность при разрыве, МПа	20,9	23,0	20,8	20,2	20,2	19,3	23,1	20,9	20,8	20,3
Относительное удлинение при разрыве, %	370	410	390	390	400	390	360	360	370	380
<b>Коэффициент старения, % при 100°С в течение</b>										
48 часов	7,6	47,8	7,8	14,5	38,0	49,9	9,0	17,8	23,1	30,2
72 часов	7,4	27,6	7,6	12,7	14,1	24,0	8,5	13,8	17,3	18,4
96 часов	7,2	12,7	7,4	9,3	12,2	12,7	8,0	12,9	16,0	15,4

Исследуемый 3-нитрозо-4-метил-5-циано-2,6-пиримидиндиол не уступает традиционной системе стабилизаторов, а проявление структурирующей активности дает основание утверждать о выполнении роли пришивающегося стабилизатора.

## П.2 Исследование модифицирующего действия 4-нитрозо-3,5-диметилпиразола

Модифицирующую способность НДМП исследовали в резинах стандартного состава на основе натурального (НК) и бутадиен-метилстирольного (СКМС-30АРК) каучуков.

НДМП вводили в эластомерные композиции двумя способами:

- непосредственно в каучук при изготовлении резиновых смесей на вальцах;
- путем предварительной адсорбции модификатора на поверхности технического углерода N330 из водного раствора при температуре 80°C.

При введении НДМП в резиновую смесь на основе натурального каучука взаимодействие на границе раздела фаз каучук-наполнитель несколько возрастает, и, фактически, не зависит от концентрации модификатора, одновременно существенно возрастает когезионная прочность резиновых смесей, что указывает на концентрацию модификатора преимущественно в эластомерной матрице и проявления структурирующего действия, подобно бифункциональным соединениям.

В случае введения НДМП, предварительно адсорбированного на поверхности технического углерода, его действие существенно отличается. При значительном росте углерод-каучукового геля, когезионная прочность с увеличением концентрации НДМП возрастает в меньшей степени.

При введении НДМП в резиновую смесь на основе метилстирольного каучука взаимодействие на границе раздела фаз каучук-наполнитель также несколько возрастает, но при этом, в отличие от натурального каучука, когезионная прочность практически не изменяется, что, по всей видимости, связано с затруднением образования дополнительных поперечных связей в эластомерной матрице за счет стерических препятствий и меньшего содержания двойных связей в макромолекуле каучука.

Установленные особенности в формировании структуры эластомерных композиций находят свое отражение в физико-механических свойствах вулканизатов (табл. 3).

Введение НДМП положительно влияет на сопротивление резин термоокислительному старению, причем при введении модификатора на поверхность технического углерода сопротивление на 40-50% выше, чем при введении непосредственно в каучук, что вероятно связано с лучшим (равномерным) распределением НДМП по эластомерной матрице.

Таким образом, 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол является новым эффективным модификатором эластомерных композиций обладающим полифункциональными свойствами. Хорошая растворимость 4-нитрозо-3,5-диметилпиразола в воде делает возможным его применение для получения модифицированных марок технического углерода на стадии "мокрой" грануляции.

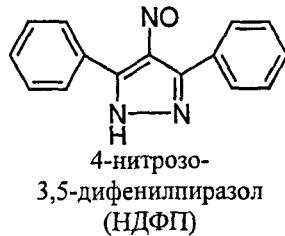
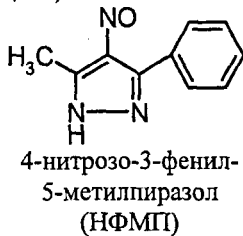
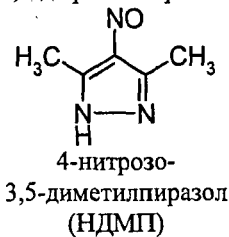
Таблица 3

## Влияние концентрации НДМП на физико-механические свойства резин

Показатель	Содержание НДМП масс.ч. на 100 масс.ч. каучука							
	вулканизаты на основе натурального каучука				вулканизаты на основе СКМС-30АРК			
	0,0	1,0	1,5	2,0	0,0	1,0	1,5	2,0
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	17,6 (16,4)	21,3 (18,3)	22,1 (19,6)	21,2 (19,3)	13,9 (13,6)	14,3 (13,6)	15,6 (13,7)	14,9 (13,8)
Условная прочность при разрыве, МПа	24,4 (24,2)	26 (25,1)	26,5 (25,3)	25,2 (24,9)	16,5 (16,6)	19,0 (18,1)	17,4 (17,2)	16,9 (16,8)
Относительное удлинение при разрыве, %	380 (420)	370 (400)	370 (400)	370 (400)	340 (420)	320 (440)	330 (410)	330 (410)
Сопротивление раздиру, кН/м	86,4 (86,6)	88,3 (89,2)	124,6 (107,1)	118,6 (134,5)	55,0 (57,0)	77,0 (79,0)	78,2 (83,6)	77,9 (82,6)
Динамическая выносливость при многократном растяжении ( $\epsilon=150\%$ ), тыс. циклов	8,8 (9,1)	11,6 (12,4)	11,7 (17,3)	10,9 (11,1)	5,5 (6,0)	8,7 (14,1)	4,6 (6,8)	3,1 (2,7)

Примечание – в скобках указаны значения при нанесении НДМП на поверхность технического углерода.

Для определения влияния на модифицирующую способность строения нитрозопиразолов, были изучены 3,5- диалкил (алкил, арил) замещенные нитрозопиразолы, а именно: 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол (НДМП), 4-нитрозо-3(5)-метил-5(3)-фенилпиразол (НФМП) и 4-нитрозо-3,5-дифенилпиразол (НДФП)



Использование вибрационной реометрии позволило выявить ряд особенностей действия нитрозопиразолов различного строения (рис. 3).

НФМП и НДФП проявляют двухступенчатый характер вулканизации, что указывает на способность данных соединений проявлять структурирующую активность на ранних стадиях вулканизации, тем большую, чем больше их концентрация.

Отличительной особенностью НФМП является отсутствие влияния на основной период вулканизации при увеличении его содержания, а НДФП сдвигает кривую кинетики вправо, тем самым, удлиняя индукционный период.

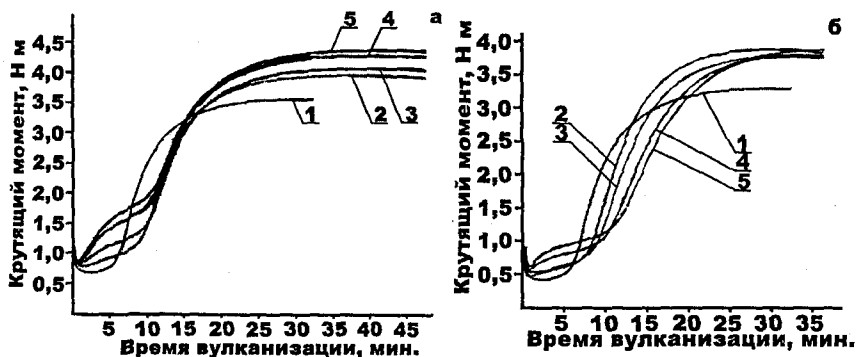


Рис. 3 Влияние концентрации НФМП (а), НДФП (б) на кинетику вулканизации: 1 – исходная смесь; 2 – 0,5 масс.ч.; 3 – 1,0 масс.ч.; 4 – 1,5 масс.ч.; 5 – 2,0 масс.ч.

При введении нитрозопиразолов в эластомерную композицию несколько повышаются основные физико-механические показатели резин (табл. 4).

Таблица 4

Физико-механические показатели резин

Ингредиент		Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Коэффициент старения, % при 100°С в течении 24 часов	Динамическая выносливость при многократном растяжении (ε=150%), тыс. циклов	Прочность связи с металлокордом 13J/35/32/15, Н
наименование	дозировка, масс.ч.							
Исходная смесь	-	11,1	24,5	495	81,1	58,7	17,3	327
Монобонд 680С	1,0	11,9	23,2	470	72,8	42,0	15,6	397
Дисолен К	1,0	11,8	24,1	490	86,3	50,4	13,7	372
НДМП	0,5	16,9	24,9	470	83,8	65,0	22,2	360
	1,0	18,0	25,9	460	86,9	69,7	31,3	391
	1,5	18,5	26,3	455	89,7	72,7	37,2	410
	2,0	19,3	26,6	450	94,3	78,2	51,5	412
НФМП	0,5	16,9	24,6	450	89,6	62,1	21,7	414
	1,0	17,2	25,7	440	95,8	65,5	23,4	422
	1,5	18,5	26,1	430	96,0	69,7	25,9	437
НДФП	2,0	19,5	26,2	420	96,6	72,4	26,3	444
	0,5	13,9	25,0	490	93,5	62,2	23,7	372
	1,0	14,2	25,9	480	105,1	66,8	26,1	398
	1,5	14,5	26,5	460	115,2	73,0	26,7	407
	2,0	14,7	26,9	450	91,1	77,0	27,2	420

Все исследуемые соединения оказывают положительное влияние на адгезию эластомерных композиций к латунированному металлокорду, причем превосходят по эффективности действия применяемые в промышленности ингредиенты (Монобонд 680С, Дисолен К).

Предположительно это связано с тем, что молекула модификатора нитрозогруппой пришивается к макромолекуле каучука, а азот пиразольного цикла свободной электронной парой участвует в образовании координационной связи (схема 1).

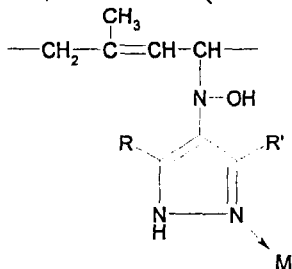


Схема 1

где R, R' – Me, Ph;  
M – металл (Cu, Zn)

Таким образом, 3,5-алкил(арил) замещенные 4-нитрозопиразолы проявляют себя как эффективные модификаторы полифункционального действия в смесях на основе цис-1,4 изопреновых каучуков.

С целью исследования вулканизирующей способности НДМП были изготовлены опытные смеси стандартного состава на основе СКИ-3, из состава которых были исключены: вулканизирующий агент (сера) и ускоритель серной вулканизации (сульфенамид Ц). Смеси подвергались воздействию повышенной температуры (143°C), получаемые при этом вулканизаты не уступают, а в некоторых случаях даже превосходят по показателям резины традиционной серной вулканизации (табл.5).

Таблица 5

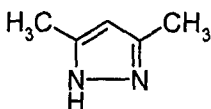
Физико-механические показатели опытных вулканизатов

Показатель	Вулканизирующий агент		
	сера 2,25 масс.ч.	НДМП 2,0 масс.ч.	НДМП 5,0 масс.ч.
Твердость, ед Шора А	66	64	77
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	16,4	15,0	20,9
Условная прочность при разрыве, МПа	23,9	21,6	23,2
Относительное удлинение при разрыве, %	430	420	340
Сопротивление раздиру, кН/м	81,1	132,8	133,1
Коэффициент старения, % при 100°C в течении 48 часов	48	75	74
Динамическая выносливость при многократном растяжении (ε=150%), тыс. циклов	18,2	185,7	82,9

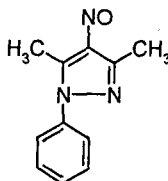
Отличительной особенностью получаемых резин является повышенное сопротивление термоокислительному старению и, особенно, высокие динамические показатели.

### II.3 О взаимодействии 3,5-дизамещенных нитропиразолов с эластомерами

Была проведена серия экспериментов с целью изучения активности 3,5-диметилпиразола (ДМП) и 4-нитрозо-1-фенил-3,5-диметилпиразола (НФДМП) в эластомерных композициях, для определения возможного применения их в качестве модификаторов и уточнения механизма модифицирующего действия НДМП.



3,5-диметилпиразол



4-нитрозо-1-фенил-3,5-диметилпиразол

Учитывая, что в 3,5-диметилпиразоле – нитрозогруппа отсутствует можно было надеяться на проявление функций связанных только с азотом гетероцикла, а в случае с 4-нитрозо-1-фенил-3,5-диметилпиразолом, в котором атом водорода в 1 положении замещен фенилом, проявиться активность только нитрозогруппы.

Поведение 3,5-диметилпиразола и 4-нитрозо-1-фенил-3,5-диметилпиразола сопоставлялось с 4-нитрозо-3,5-диметилпиразолом.

Введение в резиновую смесь ДМП и НФДМП практически не оказывает влияния на процесс вулканизации резиновых смесей.

Установлено, что ДМП не проявляет промотирующего действия, а НФДМП проявляет его в меньшей степени, чем НДМП.

Добавление в эластомерную композицию ДМП и НФДМП приводит к незначительному повышению условного напряжения при заданном удлинении, но на меньшую величину, чем при введении НДМП. Кроме того, увеличивается условная прочность при разрыве, твердость вулканизатов, возрастает сопротивление раздиру. Введение исследуемых веществ практически не сказывается на динамической выносливости при многократном растяжении, но приводит к возрастанию сопротивления резин термоокислительному старению. По видимому в случае ДМП стабилизация происходит по механизму аминных стабилизаторов, а в случае НФДМП за счет реакции перекисных радикалов с реакционно-способной нитрозогруппой. Соответственно, в случае НДМП наблюдаются оба этих процесса, на что указывает несколько повышенные показатели коэффициента старения.

Установленная адгезионная способность нитропиразолов к металлокорду проявляется и в случае введения в эластомерную композицию НФДМП, а при введении ДМП адгезия к металлокорду снижается, причем в последнем случае, по-видимому, на границе раздела фаз резина-металлокорд

образуется пограничный слой из комплексного соединения, несвязанного с эластомерной матрицей.

Полученные данные позволяют заключить, что наличие в структуре НДМП нитрозогруппы отвечает за структурирующую активность данного соединения, а азоты гетероцикла придают модификатору стабилизирующие и адгезионные свойства.

### Выводы

1. Установлено, что на эффективность модифицирующего действия нитрозосоединений существенное влияние оказывает способ и условия их введения в резиновую смесь. Предварительная адсорбция С-нитрозосоединений на поверхность технического углерода увеличивает его взаимодействие с полимером, но снижает структурирующую активность модификатора.
2. Впервые установлено стабилизирующее действие нитрогетероциклических соединений: 3-нитрозо-4-метил-5-циано-2,6-пиридиндиола и 4-нитрозо-3-метилпиразолона-5, повышающих термоокислительную устойчивость полимерных композиций. Показана более высокая стабилизирующая активность нитрогетероциклических соединений в резинах на основе НК в сравнении с применяемой в промышленности стабилизирующей системой (Ацетонанил Р, Диафен ФП).
3. Выявлен новый эффективный модификатор полифункционального действия – 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол, который увеличивает интенсивность взаимодействия эластомера с техническим углеродом, обладает структурирующей активностью, улучшает физико-механические свойства вулканизатов и увеличивает прочность связи резина-металлокорд.
4. В результате изучения влияния на модифицирующую способность ряда 4-нитрозопиразолов, было высказано предположение о взаимодействии модификаторов с эластомерной матрицей.
5. Установлено, что исследуемые 4-нитрозопиразолы являются модификаторами полифункционального действия, которые по ряду показателей превосходят по эффективности традиционно используемые промышленностью модификаторы.
6. Изучен и предложен эффективный стабилизатор эластомерных композиций – 3,5-диметилпиразол и модификатор широкого спектра действия – 4-нитрозо-1-фенил-3,5-диметилпиразол.

### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Гончаров, Е.В. Влияние способа и условий введения нитрозоароматических модификаторов на структуру и свойства



- эластомерных композиций / Е.В. Гончаров, Г.А. Субоч, В.М. Гончаров // Химия и химическая технология. – 2005, Том 48, вып. 8 – С.89-104.
2. Гончаров, Е.В. О применении гетероциклических нитрозосоединений в качестве модификаторов эластомерных композиций / Е.В. Гончаров, Г.А. Субоч, В.М. Гончаров // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: сб.ст. Том 1 – Красноярск, 2005. - С. 195-198.
  3. Гончаров, Е.В. О применении гетероциклических нитрозосоединений в качестве модификаторов эластомерных композиций / Е.В. Гончаров, Г.А. Субоч, В.М. Гончаров // XII международная научно-практическая конференция. Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: сб.ст. – Москва, 2006. - С. 89-91.
  4. Гончаров, Е.В. Исследование влияния гетероциклических нитрозосоединений на термоокислительную устойчивость эластомерных композиций / Е.В. Гончаров, О.Ю. Однолько, В.М. Гончаров// Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: Региональная научно-практическая конференция: сб. ст. Том 2 – Красноярск, 2006. - С. 204-206.
  5. Гончаров, Е.В. Оценка промотирующей активности 4-нитрозо-3,5-диметилпиразола в наполненных резинах / Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: Региональная научно-практическая конференция: сб. ст. Том 2 – Красноярск, 2006. – С. 206-209.
  6. Гончаров, Е.В. Исследование возможности применения гетероциклических нитрозосоединений в качестве модификаторов эластомерных композиций / Е.В. Гончаров, Л.С. Науменко, Г.А. Субоч Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: Сб. ст. Том 2 – Красноярск, 2006. – С. 338-341.
  7. Гончаров, Е.В. О применении гетероциклических нитрозосоединений в качестве модификаторов эластомерных композиций / Е.В. Гончаров, Г.А. Субоч, В.М. Гончаров // Каучук и резина. – 2007. – №1. С.20-22.
  8. Гончаров, Е.В. Сравнительная характеристика эффективности использования 4-нитрозо-3,5-диметилпиразола в эластомерных композициях/ Е.В. Гончаров, Г.А. Субоч // Актуальные проблемы современной науки: Тр. 3-го Международного форума. Естественные науки. Часть 8. Самара: Изд-во СамГТУ, 2007. – С. 22-24.
  9. Гончаров, Е.В. 3,5-диметилпиразол – новый стабилизатор эластомерных композиций / Е.В. Гончаров, Л.А. Гончарова, Г.А. Субоч // Тезисы докладов международной конференции “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV кирпичниковские чтения”: Казань., 2008. С. 105.
  10. Гончаров, Е.В. 3,5-диметил-4-нитрозо-1-фенилпиразол – новый модификатор эластомерных композиций/ Е.В. Гончаров, Л.А. Гончарова, Г.А. Субоч // Тезисы докладов международной конференции “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений –IV кирпичниковские чтения”: Казань: 2008. С. 106.

*Сдано в производство 22.04.09.  
Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 0.  
Изд. № 6.2. Заказ № 460. Тираж 100 экз.*

*Редакционно-издательский центр СибГТУ  
650049, г. Красноярск, пр. Мира, 82  
факс (391) 220-61-56,  
тел. (391) 227-69-90*