

На правах рукописи

**Мухутдинов Эдуард Асгатович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЛИЯНИЯ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ  
НА ОСЛАБЛЕНИЕ СТАРЕНИЯ РЕЗИН**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Иваново – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань).

Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
Дьяконов Герман Сергеевич,

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Бурмистров Владимир Александрович,

доктор химических наук, профессор  
Фурер Виктор Львович,

доктор физико-математических наук, профессор  
Соловьев Михаил Евгеньевич.

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Институт физической химии и электрохимии  
имени А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва).

Защита состоится «6» февраля 2012 г. в 10.00 часов в ауд. Г-205 на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33, факс: (4932) 32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Увеличение долговечности изделий из эластомерных композиций существенно зависит от эффективности подавления процессов их старения, что в условиях ограниченного ассортимента ингибиторов старения возможно лишь при поиске новых подходов.

В этом аспекте большой теоретический и прикладной интерес представляют работы по физико-химической модификации азотсодержащих ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин, осуществляемой с целью повышения эффективности их действия в эластомерных композициях. Структурно-химические изменения, происходящие при физико-химической модификации азотсодержащих ингибиторов в бинарных системах, приводят к образованию молекулярных комплексов, проявляющих высокую эффективность по функциональному назначению.

Интенсивные исследования в области старения и стабилизации полимеров были проведены многочисленными учеными и отражены в монографиях и обзорных статьях Эмануэля Н. М., Денисова Е. Т., Разумовского С. Д., Неймана М. Б., Шляпникова Ю. А., Бучаченко А. Л. и др. В этих работах подробно рассмотрен классический механизм ингибирования радикальных процессов старения, но практически не затронуты вопросы модификации ингибиторов. В то же время, именно физико-химическая модификация приводит к образованию молекулярных комплексов, обладающих значительно большей эффективностью по сравнению с исходными ингибиторами.

Несмотря на определенные достижения в исследовании механизмов реакций при комплексообразовании, работы, посвященные выявлению характера взаимодействия молекул ингибиторов старения при образовании молекулярных комплексов, практически отсутствуют. Большое значение имеет установление взаимосвязи между физическими и химическими явлениями, протекающими при физико-химической модификации бинарных систем ингибиторов в различных фазовых состояниях, и влияние этих явлений на основные свойства получаемых молекулярных комплексов.

На основании вышеизложенного, представляется актуальным выявление характера межмолекулярного взаимодействия в бинарных системах азотсодержащих ингибиторов озонного и теплового старения резин.

Успешное проведение исследований взаимодействия азотсодержащих ингибиторов с образованием молекулярных комплексов зависит от правильного выбора исходных соединений с выявлением закономерностей их взаимодействия. Отметим, что эти закономерности могут быть приемлемы и для соединений других классов. Таким образом формируется физико-химическая основа синтеза комплексных ингибиторов радикальных реакций.

Настоящая работа проведена в рамках ориентированного фундаментального исследования, направленного на увеличение срока службы автомобильных шин. Одним из путей решения этой задачи является исследование взаимодействий между широко применяемыми в промышленности азотсодержа-

щими ингибиторами озонного и теплового старения шинных резин N-изопротил-N'-фенил-*n*-фенилендиамина (ИФФД) и N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина (ДФФД). Молекулы этих соединений содержат аминные, ароматические и алкильные группы, способные взаимодействовать с образованием различных типов водородных связей и  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг эффекта. Также значительный интерес представляет взаимодействие ИФФД со стеаратом цинка. Эти взаимодействия приводят к получению молекулярных комплексов, проявляющих более высокую эффективность, чем исходный ИФФД, в качестве ингибиторов озонного и теплового старения в шинных резинах.

Это определяет актуальность настоящего исследования.

### **Цель работы.**

Разработка физико-химических основ влияния комплексных ингибиторов на ослабление старения шинных резин.

В работе решаются следующие основные задачи:

– создание модели, описывающей физико-химические основы получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин, позволяющей оптимизировать разработку новых высокоэффективных соединений;

– установление преобладающего механизма расходования ингибитора старения с целью выявления путей повышения эффективности ингибирования;

– квантовохимическое моделирование пространственной структуры и электронного строения молекул ИФФД и ДФФД и расчет их термодинамических свойств с целью прогноза активных центров, способных к межмолекулярным взаимодействиям;

– моделирование физико-химическими методами NH...N-, NH... $\pi$ - и SN... $\pi$ -взаимодействий между ИФФД и ДФФД с целью выявления образования молекулярных  $\pi$ -комплексов в их бинарных системах в газовой, жидкой и твердой фазах;

– моделирование взаимодействия ИФФД и стеарата цинка с целью выявления возможности образования  $\sigma$ -комплексов на их основе;

– установление закономерностей образования молекулярных комплексов с целью выявления возможности формирования дефектных молекулярных кристаллов, обладающих улучшенной диспергируемостью;

– исследование диффузии ингибиторов старения и молекулярных комплексов на их основе в шинных резинах и в модельных образцах с целью установления закономерностей процесса диффузии ингибиторов в резине;

– исследование фотохимических превращений молекул ИФФД и ДФФД под действием УФ-лучей и климатических факторов с целью идентификации образующихся нитрозоаминов и нитросоединений.

### **Методы исследования.**

Решение поставленных задач осуществлялось с применением современных физико-химических методов исследования, таких как квантовохимическое моделирование; ИК-Фурье-спектроскопия; электронная спектроскопия; порошковая дифракция; рентгеноструктурный анализ; метод фазовых диа-

грамм; дифференциальная сканирующая калориметрия; микрофотография; методы теории массопереноса в гетерогенных средах; гравиметрический метод; жидкостная хроматография; масс-спектрометрия; физико-механические испытания.

### **Научная новизна.**

Разработаны физико-химические основы ослабления старения шинных резин при использовании комплексных ингибиторов, в том числе:

– предложена модель, описывающая физико-химические основы получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения резин, которая может быть заложена в основу разработки новых экологически безопасных комплексных стабилизаторов;

– показано, что в процессах ингибирования озонного и теплового старения шинных резин преобладающим механизмом расходования ингибитора является его одномерная диффузия из резины;

– установлен характер взаимодействия молекул и взаимосвязь между физическими и химическими явлениями, протекающими при физико-химической модификации азотсодержащих ингибиторов старения эластомерных композиций в бинарных системах в различных фазовых состояниях с выявлением закономерностей образования молекулярных комплексов и проявления ими высокой эффективности по функциональному назначению;

– на основе квантовохимического моделирования установлены пространственная структура, электронное строение, частотные и термодинамические характеристики молекул аминсодержащих ингибиторов старения эластомерных композиций, их радикалов и бирадикалов, что позволяет углубить и расширить представления о реакциях с их участием;

– установлены образование  $\text{NH}\dots\text{N}$ - и  $\text{NH}\dots\pi$ -связей,  $\text{CH}\dots\pi$ - и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между молекулами ИФФД, ДФФД и в их бинарной смеси. Показано существенное влияние межмолекулярных взаимодействий на комплексообразование, а также формирование кристаллической структуры ингибиторов. Методом РСА установлена кристаллическая структура ИФФД и ДФФД с участием этих взаимодействий. Показано, что и в ИФФД, и в ДФФД формируются кристаллы триклинной сингонии, что облегчает образование твердых растворов замещения в бинарных системах этих веществ;

– осуществлена физико-химическая модификация ИФФД и ДФФД в бинарных расплавах с образованием твердых растворов замещения. Выявлены фазовые превращения бинарных систем с проявлением эффекта внутрикристаллической ликвации;

– установлено образование молекулярных  $\sigma$ -комплексов при взаимодействии ИФФД и стеарата цинка. Проведено экспериментальное определение и квантовохимический расчет параметров строения и пространственной структуры молекулярных комплексов. На основе результатов исследований фазовых превращений и экспериментального определения термодинамических характеристик молекулярных комплексов выявлено, что они обладают улучшенным диспергированием в эластомерных композициях;

– выявлены закономерности диффузии ингибиторов и молекулярных комплексов на их основе в резине, получено соответствующее решение, адекватно описывающее экспериментальные данные. Гравиметрическим методом определена скорость миграции ингибиторов старения из модельных образцов резин на основе неполярных каучуков;

– разработана методика исследования продуктов фотохимического превращения ингибиторов после их попадания в окружающую среду. Установлено, что в продуктах фотохимических превращений молекул ингибиторов старения и их бинарных смесей содержатся карбазолы, высокотоксичные нитрозоамины, нитросоединения и свободные радикалы.

#### **Практическая значимость.**

В результате применения комплексных ингибиторов старения согласно предложенной модели, установлено, что их миграция из резин замедляется в несколько раз. При этом озоностойкость шинных резин повышается на 8-12%, сопротивление тепловому старению на 22-37%. Это приводит к возрастанию их срока службы и улучшению некоторых эксплуатационных характеристик.

Важным аспектом применения таких ингибиторов является повышение экологической безопасности процессов производства и эксплуатации изделий из эластомерных композиций. В перспективе они могут представлять интерес в рамках развития программы по созданию «зеленой шины». Предложенная модель позволяет интенсифицировать разработку новых высокоэффективных ингибиторов старения. Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, занимающихся разработкой и проектированием шинных изделий, а также на производстве.

#### **На защиту выносятся:**

– модель получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин;

– результаты квантовохимического моделирования молекул ИФФД и ДФФД в исходном состоянии и в состояниях свободных радикалов, синглетных и триплетных бирадикалов;

– квантовохимический прогноз образования в ИФФД, ДФФД и их бинарных системах межмолекулярных NH...N- и NH...π-связей, а также СН...π- и π-π-взаимодействий, оказывающих существенное влияние на формирование кристаллической структуры ингибиторов;

– физико-химическая модификация ИФФД и ДФФД в бинарных расплавах с получением π-комплексов;

– результаты ИК-Фурье-спектроскопических исследований ингибиторов, свидетельствующие об образовании водородных связей различных типов в бинарных системах ИФФД и ДФФД;

– результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов ИФФД и ДФФД, их значимость для прогноза образования твердых растворов замещения и корреляция с результатами квантовохимического моделирования;

– результаты исследований π-π-взаимодействия молекул ИФФД, ДФФД и их бинарных систем;

- моделирование и прогноз образования  $\sigma$ -комплексов с участием ИФФД и стеарата цинка по данным квантовохимических расчетов;
- определение оптимальных температурных условий получения  $\sigma$ -комплексов на основе ИФФД и стеарата цинка с применением метода ДСК;
- результаты исследования диффузии молекул ингибиторов и молекулярных комплексов в шинных резинах, разработка математической модели, адекватно описывающей процесс диффузии;
- результаты исследования фотохимических превращений ингибиторов старения под действием климатических факторов;
- результаты расширенных физико-механических испытаний опытных шинных резин, подтверждающие проявление  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексными высокой эффективности по функциональному назначению.

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и семинарах:

- отчетные научно-технические конференции КГТУ (Казань, 1996-2010);
- IV конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-96» (Нижекамск, 1996);
- IV Российская научно-практическая конференция резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее» (Москва, 1997);
- Девятая международная конференция молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 1998);
- V юбилейная Российская научно-практическая конференция резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее» (Москва, 1998);
- Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока (Великий Новгород, 1998);
- V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99» (Нижекамск, 1999);
- Вторая Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока (Великий Новгород, 2000);
- Третья Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока совместно со II Симпозиумом по применению компьютера в химических исследованиях (Великий Новгород–Москва, 2001);
- IX научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технология» (Москва, 2002);
- XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003);
- Девятая конференция по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока совместно со II Симпозиумом по теоретической химии им. Ганса Хеллмана (Великий Новгород, 2005);

- Десятая конференция по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока (Казань, 2006);
- Международная научно-техническая и методическая конференция «Современные проблемы специальной технической химии» (Казань, 2006);
- XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007);
- Всероссийская научно-техническая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий» (Тула, 2007);
- Международная юбилейная научно-практическая конференция «Передовые технологии и перспективы развития ОАО "Казаньоргсинтез"» (Казань, 2008);
- Двенадцатая конференция по квантовой и вычислительной химии им. В. А. Фока (Казань, 2009).

#### **Публикации.**

Основное содержание диссертации отражено в 22 научных работах, опубликованных в следующих журналах, рекомендованных ВАК для представления результатов работ на соискание ученой степени доктора химических наук: «Журнал физической химии», «Известия Академии наук. Серия химическая», «Известия вузов. Химия и химическая технология», «Журнал структурной химии», «Каучук и резина», «Экология и промышленность России», «Вестник КГТУ», в том числе получен один патент.

Часть работы выполнялась в соответствии с Федеральной целевой научно-технической программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки, техники и технологии» на 2002-2006 гг.

#### **Личный вклад автора.**

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, выборе объектов и методов исследований, непосредственном участии в проведении основных экспериментов, систематизации и интерпретации полученных результатов, формулировании научных положений и выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы. Соавторы не возражают против использования результатов исследования в материалах диссертации.

Автор благодарен проф. Кузнецову А. М. за полезные консультации на начальном этапе выполнения работы, а также А. Г. Шамову за ценные рекомендации по содержанию диссертации.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка, включающего 422 наименования, и приложения. Работа изложена на 291 листах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 36 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### *1. Особенности расходования ингибиторов старения шинных резин.*

Проблема продления срока службы автомобильных шин является одной из актуальных в современной нефтехимической промышленности. Успешное решение данной проблемы связано с созданием «зеленой шины», характеризующейся высокими эксплуатационными качествами и экологической безопасностью процессов ее хранения и использования. Определяющее влияние на характеристики шинных резин оказывают различные химикаты-добавки. Среди них важную роль играют ингибиторы старения, замедляющие процессы озонного окисления резин и цепных радикальных реакций разрушения макромолекул каучука.

Нами в течение ряда лет проводится ориентированное фундаментальное исследование, направленное на совершенствование ингибиторов старения резин с целью увеличения срока службы автомобильных шин. Среди таких ингибиторов широкое применение находят производные дифениламина, в частности, N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (ИФФД, диафен ФП) и N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин (ДФФД).

Ингибирующее действие производных дифениламина заключается в подавлении реакций, приводящих к разрушению макромолекул каучука, лежащему в основе озонного и теплового старения эластомерных композиций. При этом происходит взаимодействие молекул ингибитора с озоном и пероксидными радикалами и, следовательно, постоянное снижение его концентрации. Одновременно из-за наличия градиента концентрации на границах фаз протекает диффузия ингибитора к ним. В общем случае скорость изменения концентрации ингибитора  $C$  в резине выражается в следующем виде:

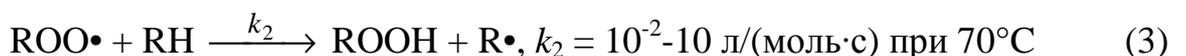
$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = r_T + r_{O_3} + D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где  $r_T$  – скорость расходования ингибитора в процессе подавления теплового старения;  $r_{O_3}$  – скорость расходования ингибитора в процессе подавления озонного старения;  $D$  – коэффициент диффузии ингибитора;  $x, y, z$  – координаты.

Тепловое старение происходит в объеме резины в первоначальный период эксплуатации изделия. Кислород, растворенный в резине на стадии приготовления резиновой смеси, с концентрацией  $C_{O_2} \approx 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л, вступает во взаимодействие с макромолекулами каучука и приводит к образованию пероксидных радикалов:



Пероксидные радикалы продолжают цепной процесс:



и т.д. Скорость расходования кислорода составляет:

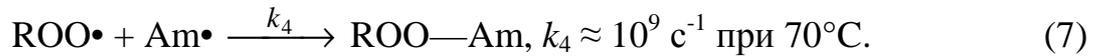
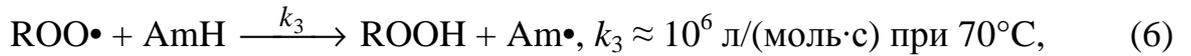
$$r_{O_2} = k_1 C_{O_2} = 10^{-4} \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-7} \left( \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right). \quad (4)$$

При условии, что весь растворенный в резине кислород участвует в образовании радикалов, он полностью израсходуется за время:

$$\tau = \frac{C_{O_2}}{r_{O_2}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-7}} = 10^4 \text{ (с)} \cong 4 \text{ час}, \quad (5)$$

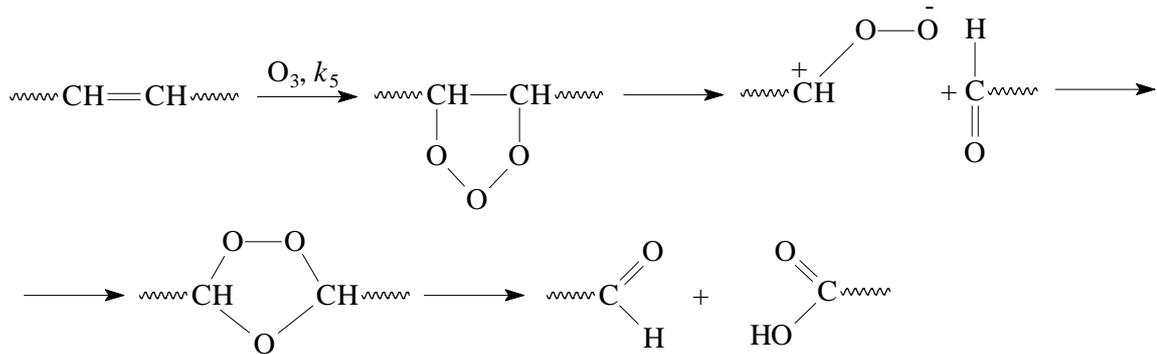
после чего его влияние прекратится.

Защитное действие ингибитора заключается во взаимодействии с пероксидными радикалами:



По стехиометрии цепочки реакций на одну молекулу ингибитора приходится 2 молекулы кислорода. Следовательно, в течение нескольких первых часов эксплуатации изделия израсходуется  $\approx 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л ингибитора. Первоначальная концентрация ингибитора в резине, согласно технологическому рецепту, составляет  $C_{ИФФД} \approx 10 \text{ кг/м}^3 \cong 4,42 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Таким образом, на подавление теплового старения резины будет затрачено менее десятой части от первоначального количества ингибитора. В дальнейшем скорость его расходования на взаимодействие с пероксидными радикалами будет очень мала, т. е.  $r_T \approx 0$ .

Озонное старение происходит за счет взаимодействия озона с макромолекулами каучука:



$$k_5 = 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{с} \text{ при } 20^\circ\text{C}. \quad (8)$$

Постоянным источником озона является окружающая среда. При этом глубина проникновения озона из атмосферы в резину составляет  $80 \pm 30$  нм, его концентрация  $C_{O_3} \approx 10^{-9}$  моль/л. В этом поверхностном слое и происходит озонное старение.

При наличии ИФФД значительно быстрее протекает следующая реакция:



При подавлении озонного старения происходит постоянное расходование ингибитора в поверхностном слое. Скорость расходования определяется следующим выражением:

$$r_{O_3} = k_6 C_{ИФФД} C_{O_3}. \quad (10)$$

Восполнение концентрации ингибитора в поверхностном слое происходит при его диффузии из объема фазы. В свою очередь, диффузия приводит к выделению непрореагировавшего ингибитора в окружающую среду.

Поскольку поверхностный слой характеризуется толщиной  $\approx 80 \cdot 10^{-9}$  м, то диффузию ингибитора через него можно рассматривать как одномерный процесс:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = r_{O_3} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Тогда выражение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial C_{ИФФД}}{\partial \tau} = k_6 C_{ИФФД} C_{O_3} + D_{ИФФД} \frac{\partial^2 C_{ИФФД}}{\partial x^2}. \quad (12)$$

Приближенную оценку значений членов выражения (12) можно осуществить, отбросив операторы и сократив по  $C_{ИФФД}$ , при этом коэффициент диффузии ингибитора  $D_{ИФФД} = 6,92 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Тогда:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = k C_{O_3} + \frac{D}{x^2} &\cong 10^7 \left[ \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right] \cdot 10^{-9} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right] + 10^{-7} \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right] \cdot \frac{1}{(10^{-5})^2} \left[ \frac{1}{\text{см}^2} \right] \cong \\ &\cong 10^{-2} [\text{с}^{-1}] + 10^3 [\text{с}^{-1}] \end{aligned} \quad (13)$$

т. е. расходование ингибитора за счет взаимодействия с озоном пренебрежимо мало по сравнению с диффузией.

Следовательно, выражение (1) сводится ко второму закону Фика и решается при соответствующих краевых условиях. Таким образом, диффузионный фактор является преобладающим при расходовании ингибитора. Замедление диффузии приведет к более длительному сроку нахождения инги-

битора в фазе, увеличивая тем самым продолжительность его действия и способствуя ослаблению старения резины. Здесь величиной, определяющей длительность процесса, является коэффициент диффузии, отражающий эффективность воздействия среды на частицы. Как отмечено в работах Чалыха А.Е и др., коэффициент диффузии полуэмпирически можно выразить через мольный объем соединения. При этом с увеличением мольного объема коэффициент диффузии экспоненциально уменьшается.

Таким образом, для замедления процессов старения необходимо увеличить мольный объем ингибитора. Это может быть достигнуто получением на основе исходных ингибиторов молекулярных комплексов, проявляющих аналогичные функциональные свойства.

## ***II. Модель процесса получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин.***

С учетом вышеизложенного сформулирована следующая модель процесса получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин.

Расходование ингибитора в резине происходит за счет химических взаимодействий и диффузии, при этом определяющее влияние оказывает диффузия.

Продление действия ингибитора обеспечивается замедлением диффузии, этого можно достичь снижением коэффициента диффузии ингибитора за счет увеличения его мольного объема при использовании в составе молекулярных комплексов.

В результате образования молекулярных комплексов температура плавления ингибитора становится ниже, чем температура приготовления резиновой смеси, что приводит к улучшению диспергирования ингибитора. Распределение ингибитора в расплавленном виде способствует уменьшению размеров кристаллических частиц, а следовательно, уменьшению участков локального напряжения и повышению прочностных характеристик резины.

Ниже с применением вычислительных и экспериментальных методов, таких как квантовохимическое моделирование, ИК-Фурье-спектроскопия, РСА, электронная спектроскопия, ДСК и др., рассмотрены возможности получения комплексных ингибиторов старения на основе ИФФД и ДФФД.

## ***III. Исследование образования молекулярных комплексов на основе производных дифениламина.***

С целью анализа возможности образования комплексов на основе ИФФД (рис. 1а) и ДФФД (рис. 1б) проведено квантовохимическое моделирование их молекул методом ВЗLYP в базисе 6-311G(d,p). Смоделированы следующие состояния: основное; после добавления одного электрона (рассчитано для оценки сродства к электрону); после отрыва атома водорода от NH-группы (свободные радикалы ИФФД арильный и изопропильный, а также радикал ДФФД); синглетный и триплетный бирадикалы молекул, образован-

ные отрывом обоих атомов водорода от NH-групп. Основные результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

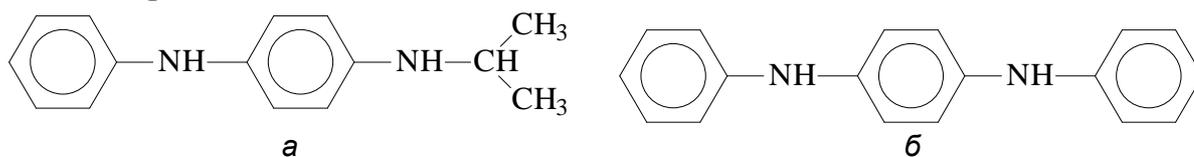


Рис. 1. Структуры молекул N-фенил, N'-изопропил-*p*-фенилендиамина (ИФФД) (а) и N, N'-дифенил, *p*-фенилендиамина (ДФФД) (б).

Таблица 1

Сравнительные характеристики молекул ИФФД в различных состояниях

Характеристики молекул	ИФФД	ИФФД• + Н• (арильный)	ИФФД• + Н• (изо- пропильный)	Бирадикал ИФФД + 2Н• (синглет)	Бирадикал ИФФД + 2Н• (три- плет)
$E_{tot}$ , Хартри	-692,1199323	-692,0811431	-691,9874995	-691,9811113	-691,871345
$\Delta H$ , кДж/моль	–	347,70	364,47	652,67	754,00
Эксперимент $\Delta H$ , кДж/моль	–	340,20	–	–	–
Дипольный момент, D	3,12	5,34	3,36	2,39	4,03
Избыточные заряды на NH группах:					
Ar—NH—Ar—	-0,295	-0,348	-0,271	-0,314	-0,280
—Ar—NH—iPr	-0,232	-0,221	-0,311	-0,302	-0,306

Таблица 2

Сравнительные характеристики молекул ДФФД в различных состояниях

Характеристики молекул	ДФФД (гош)	ДФФД (транс)	Радикал ДФФД + Н•	Бирадикал ДФФД + 2Н• (синглет)	Бирадикал ДФФД + 2Н• (триплет)
$E_{tot}$ , Хартри	-805,253835	-805,2539167	-805,2291844	-805,1190292	-805,005954
$\Delta H$ , кДж/моль	–	-0,22	353,93	650,81	744,20
Эксперимент $\Delta H$ , кДж/моль	–	–	346,90	–	–
Дипольный момент, D	1,902	0,0042	3,60	2,22	3,33
Избыточные заряды на NH-группах	-0,296	-0,294	-0,345; -0,326	-0,316	-0,322

Ингибирующее действие данных соединений основано на радикальном механизме, поэтому представляют интерес энергии образования свободных радикалов. Эти энергии представлены в таблицах, и они хорошо согласуются с данными, представленными в работах Денисова Е.Т. и др. Следует отметить, что образование бирадикалов молекул ИФФД и ДФФД энергетически более выгодно, чем образование двух любых радикалов в отдельности.

В рассматриваемых соединениях присутствуют алифатические, ароматические и вторичные аминные группы, способные взаимодействовать с образованием слабых межмолекулярных связей. С целью выявления межмоле-

кулярного взаимодействия, проявляемого за счет ароматического фрагмента, было проведено квантовохимическое моделирование ассоциатов ИФФД и ДФФД с бензолом. Согласно полученным результатам, ИФФД с бензолом проявляет NH... $\pi$ -взаимодействие, а ДФФД – NH... $\pi$ - и CH... $\pi$ -взаимодействия. При этом взаимодействие ИФФД с бензолом приводит к низкочастотному сдвигу NH-связи на 17,7 см<sup>-1</sup>, а ДФФД с бензолом – к низко- и высокочастотному сдвигам величиной 26,1 и 5 см<sup>-1</sup> соответственно.

Таким образом, взаимодействие молекул ИФФД и ДФФД, имеющих ароматические и аминные фрагменты, также приведет к образованию между ними NH... $\pi$ - и CH... $\pi$ -контактов. Кроме того, наличие аминного фрагмента может привести к образованию NH...N-водородной связи.

Для проверки данных предположений было проведено квантовохимическое моделирование димеров ИФФД и ДФФД, а также их бинарной системы. Моделирование проводилось методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-311G(d,p), результаты представлены на рис. 2 и в табл. 3.

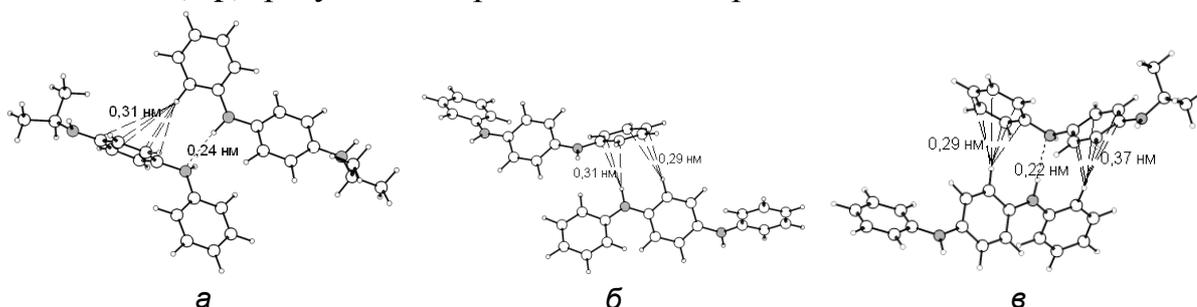


Рис. 2. Пространственная структура водородосвязанных димеров молекул ингибиторов: а – димер ИФФД; б – димер ДФФД; в – ИФФД–ДФФД. Стрелкой указано направление дипольного момента.

Таблица 3

Сравнительные характеристики молекул ИФФД, ДФФД, их димеров и бинарного соединения

Характеристики молекул	Димер ИФФД	Димер ДФФД	ИФФД–ДФФД
$\Delta H$ , кДж/моль	-18,5	-10,5	-15,4
$\Delta v_{\text{низ}} \nu_{\text{NH}}$ , см <sup>-1</sup>	83,8	22,3	128,7
$\Delta v_{\text{выс}} \nu_{\text{CH}}$ , см <sup>-1</sup>	29,0	19,8	22,0; 24,6
Длина связи NH...N, нм	0,24	–	0,22
Длина связи NH... $\pi$ , нм	–	0,31	–
Длина связи CH... $\pi$ , нм	0,31	0,29	0,29; 0,37
Угол $\pi$ -водородной связи, °	162	167; 164	167

Результаты, представленные в таблице 3, свидетельствуют об образовании водородных связей различных типов между молекулами ингибиторов. Кроме того, при взаимодействии между ИФФД и ДФФД важную роль играет сродство к электрону, которое, согласно нашим расчетам, для ИФФД равно 1,05 эВ, для ДФФД – 0,67 эВ. Следовательно, донором электронов будет выступать молекула ИФФД, а донором протона – молекула ДФФД.

В бинарных смесях ИФФД и ДФФД наряду с водородными связями проявляется также  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие (стэкинг-эффект), как представлено на рис. 3а. Его энергия составляет -11 кДж/моль. При этом наблюдается

классическая картина зависимости энергии от расстояния между ароматическими кольцами (рис. 3б).

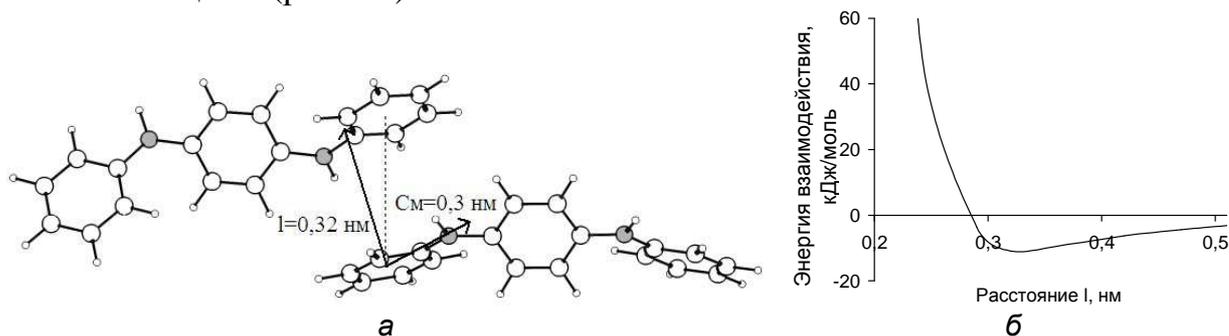


Рис. 3. Схема  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия молекул ДФФД:  $C_m$  – смещение центров ароматических колец;  $I$  – расстояние между кольцами.

Энергия  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия сопоставима с энергией образования ассоциата за счет водородных связей. При этом она проявляется уже на расстоянии 0,5 нм и способствует взаимопротяжению молекул, поэтому может играть важную роль при формировании ассоциата.

Таким образом, результаты квантовохимического моделирования показали, что производные дифениламина, в частности, ИФФД и ДФФД, в результате  $\pi$ - $\pi$ -,  $\text{NH}\dots\pi$ -,  $\text{CH}\dots\pi$ - и  $\text{NH}\dots\text{N}$ -взаимодействий образуют молекулярные  $\pi$ -комплексы. Следует особо отметить, что такие соединения сочетают в себе ароматические, алифатические и вторичные аминные группы. Поэтому их можно использовать в качестве модельных соединений и на их примере прогнозировать характеристики и поведение соединений других классов.

Особенностью квантовохимических методов является то, что они позволяют получать характеристики бинарных взаимодействий в газовой фазе. В конденсированном же состоянии системы наблюдаются многочастичные взаимодействия. Для проверки применимости результатов квантовохимического моделирования к конденсированным фазам необходимо прямое или косвенное подтверждение полученных данных инструментальными методами в этих фазах. Корреляция между данными будет свидетельствовать о возможности такого применения. Например, достоверный результат для такой корреляции может быть получен методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Для получения спектров индивидуальных веществ с отсутствием межмолекулярных взаимодействий были приготовлены разбавленные растворы соединений в  $\text{CCl}_4$ . В этих растворах были выявлены максимумы полос поглощения, соответствующие свободным  $\text{NH}$ -группам. Их значения составили  $3425 \text{ cm}^{-1}$  для ИФФД и  $3432 \text{ cm}^{-1}$  для ДФФД.

Для исследования взаимодействия ИФФД и ДФФД с ароматическим фрагментом приготовлены их растворы в бензоле. Они характеризуются максимумами полос поглощения при  $3407$  для ИФФД и  $3406 \text{ cm}^{-1}$  для ДФФД. Низкочастотные сдвиги  $18$  и  $26 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют образованию  $\text{NH}\dots\pi$ -связей между молекулами ингибиторов и бензола. Эти данные коррелируют с результатами квантовохимического моделирования ассоциатов.

При изучении взаимодействия между молекулами ингибиторов получе-

ны ИК-Фурье-спектры бинарной смеси в различных фазовых состояниях. В спектре присутствуют полосы поглощения, свидетельствующие о наличии NH...N- и NH... $\pi$ -взаимодействий между молекулами. Кроме того, отсутствует полоса при  $3380\text{ см}^{-1}$ , соответствующая водородно-связанной NH-группе между арильными фрагментами ИФФД, что объясняется образованием водородно-связанных цепей ДФФД, содержащих молекулы ИФФД на концах.

Таким образом, результаты исследований методом ИК-Фурье-спектроскопии подтвердили образование  $\pi$ -комплексов между ИФФД и ДФФД в жидкой фазе.

ИФФД и ДФФД в твердой фазе представляют собой молекулярные кристаллы. Известно, что органические молекулярные кристаллы вступают в межмолекулярное взаимодействие, и его интенсивность зависит от кристаллохимических свойств исходных компонентов. Чем ближе параметры кристаллических ячеек, тем более вероятно взаимодействие между ними.

С целью исследования кристаллохимических характеристик ИФФД и ДФФД был проведен рентгеноструктурный анализ их монокристаллов. Оказалось, что для обоих соединений характерна триклинная сингония с близкими параметрами кристаллической ячейки (рис. 4). Подобное сходство кристаллических структур позволяет прогнозировать в бинарных системах этих соединений формирование твердых растворов замещения. При этом замещение частиц в кристаллических решетках частицами с другими размерами приводит к повышению дефектности кристаллической структуры. Это является причиной снижения температуры плавления бинарной системы по сравнению с высокоплавким компонентом. Более низкая температура плавления, в свою очередь, способствует улучшению диспергирования ингибитора старения в резиновой смеси.

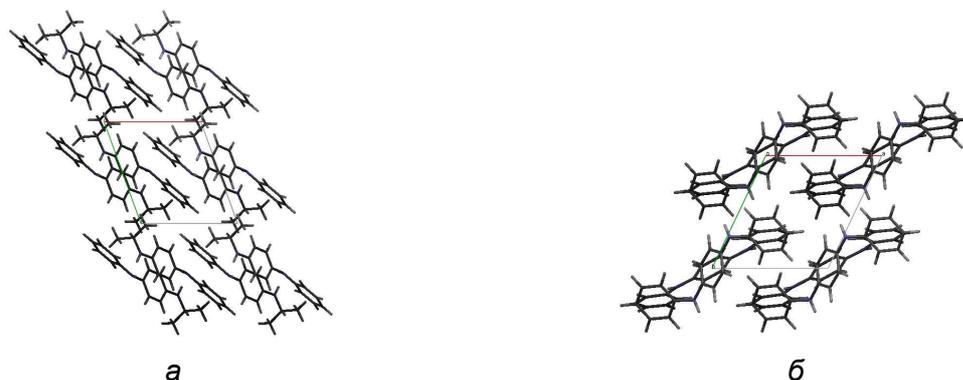


Рис. 4. Упаковка молекул в кристаллах ингибиторов (проекция  $c$ ): а – ИФФД; б – ДФФД. Параметры кристаллической ячейки ИФФД:  $a = 8,622(3)$ ,  $b = 9,516(4)$ ,  $c = 9,893(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 67,838(4)$ ,  $\beta = 64,794(4)$ ,  $\gamma = 63,731(3)^\circ$ ,  $V = 640,5(4)\text{ \AA}^3$ ,  $d(\text{выч}) = 1,173\text{ г/см}^3$ ,  $Z = 2$ , пространственная группа  $P-1$ . Параметры кристаллической ячейки ДФФД:  $a = 7,911(2)$ ,  $b = 8,984(2)$ ,  $c = 11,133(3)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108,56(3)$ ,  $\beta = 94,60(3)$ ,  $\gamma = 112,38(3)^\circ$ ,  $V = 675,0(5)\text{ \AA}^3$ ,  $d(\text{выч}) = 1,28\text{ г/см}^3$ ,  $Z = 2$ , пространственная группа  $P-1$ .

В кристаллах ИФФД существуют NH... $\pi$ -связи длиной  $0,31\text{ нм}$  и углом  $162^\circ$ ; в кристаллах ДФФД – NH... $\pi$ -связи длиной  $0,28\text{ нм}$  и углом  $156^\circ$ , СН... $\pi$ -контакты длиной  $0,29\text{ нм}$  и углом  $140^\circ$ . Данные характеристики близ-

ки к полученным путем квантовохимического моделирования, и, вероятно, будут проявляться также в бинарной системе ИФФД–ДФФД в твердой фазе.

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа ИФФД и ДФФД позволяют прогнозировать образование  $\pi$ -комплексов в твердой фазе.

Как показано выше, взаимодействие между ИФФД и ДФФД может привести к образованию молекулярного комплекса. Весьма вероятными также являются взаимодействия между молекулами ингибиторов и других соединений, присутствующих в эластомерных композициях. Нуклеофильный характер ИФФД и избыточный заряд на аминном фрагменте (-0,295 а.е.) позволяют ему взаимодействовать с другими ингредиентами, проявляющими электрофильные свойства. Рецепты шинных резин включают более десяти ингредиентов, применяемых в качестве активаторов и ускорителей вулканизации, замедлителей подвулканизации и т.д. Среди них высокой электрофильностью обладает стеарат цинка. Можно предположить возможность образования ассоциатов между стеаратом цинка и ИФФД.

С целью подтверждения данного предположения методом ВЗЛУР в базе 6-31G(d,p) проводилось квантовохимическое моделирование стеарата цинка и его ассоциатов с ИФФД. Получено, что на атомах цинка имеется большой положительный заряд (0,94 а.е.), которым объясняется проявление стеаратом цинка весьма интенсивных электрофильных свойств. Это является основным фактором, обуславливающим образование ассоциатов между ИФФД и стеаратом цинка (рис. 5). Оно происходит за счет взаимодействия неподеленной электронной пары аминного фрагмента с вакантными  $p$ -орбиталями атома цинка. Одновременно  $3d$ -электроны атома цинка перекрывают  $\pi^*$ -орбитали ИФФД. В итоге, с одной стороны, происходит стабилизация системы, а с другой – увеличивается активность исходных компонентов и облегчается образование радикала ИФФД.

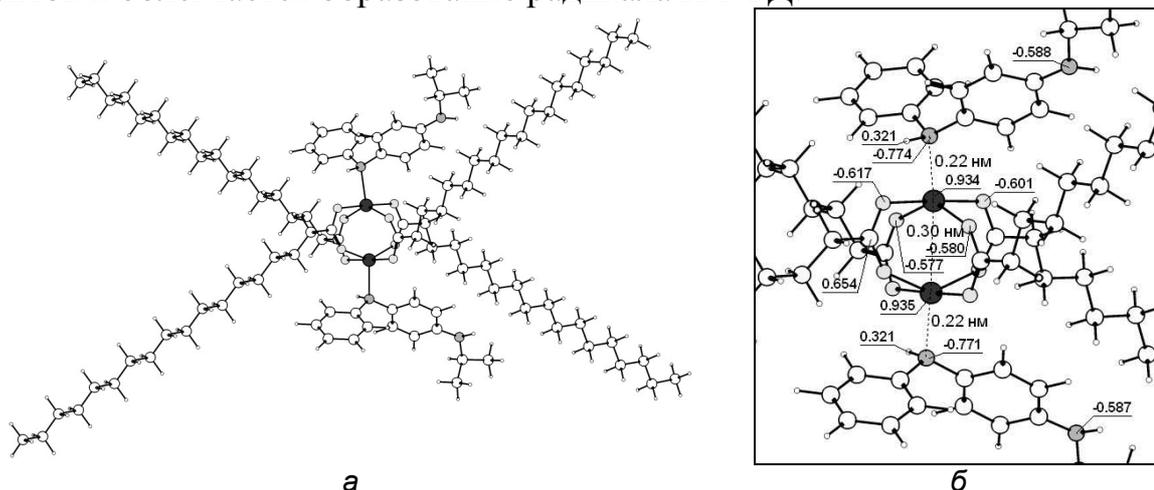


Рис. 5. Образование  $\sigma$ -комплексов ИФФД–стеарат цинка: а – общий вид комплекса; б – центральная часть комплекса.

Подобные ассоциаты представляют собой  $\sigma$ -комплексы. Важной характеристикой таких комплексов является энергия перехода, связанная с переносом заряда. Для  $\sigma$ -комплекса ИФФД–стеарат цинка эта энергия составляет -331 кДж/моль, что согласуется с литературными данными.

Таким образом, в результате квантовохимического моделирования показано, что взаимодействие ИФФД со стеаратом цинка в газовой фазе может привести к образованию  $\sigma$ -комплекса. С целью выявления возможности образования  $\sigma$ -комплекса в жидкой фазе проводилось исследование методом электронной спектроскопии.

Электронная спектроскопия является достоверным методом, доказывающим образование молекулярных комплексов. При этом подтверждающим фактором является степень изменения той или иной спектральной характеристики. Нами были получены электронные спектры для ИФФД, стеарата цинка и их бинарной системы. Спектр ИФФД в видимой области характеризуется широкой полосой поглощения с максимумом при 435 нм, что согласуется с литературными данными. На спектре стеарата цинка присутствует слабая полоса при 417 нм. На спектре бинарной системы появляется широкая полоса с максимумом при 600 нм, что свидетельствует об образовании молекулярного комплекса.

Еще одним методом, свидетельствующим об образовании  $\sigma$ -комплекса, может служить дифференциальная сканирующая калориметрия. На термограмме бинарной смеси ИФФД–стеарат цинка, полученной при скорости нагрева 40°/мин (рис. 6), наряду с эндоэффектами, соответствующими фазовым переходам, проявляется экзоэффект в области 63°С. Он свидетельствует об образовании  $\sigma$ -комплексов ИФФД–стеарат цинка.

ИФФД и стеарат цинка характеризуются значительным различием кристаллических форм (рис. 7). Это обуславливает образование кристаллов с высокой дефектностью при получении  $\sigma$ -комплексов.

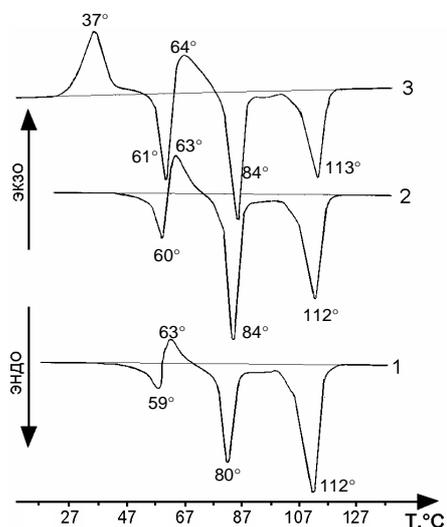


Рис. 6. Термограммы бинарных смесей ИФФД–СтЦ, полученные при скорости нагрева 40°С/мин. Образцы расплавлены при 150°С и резко охлаждены до -50°С. Мольные соотношения компонентов: 1 – 0,61:0,39; 2 – 0,69:0,31; 3 – 0,74:0,26.

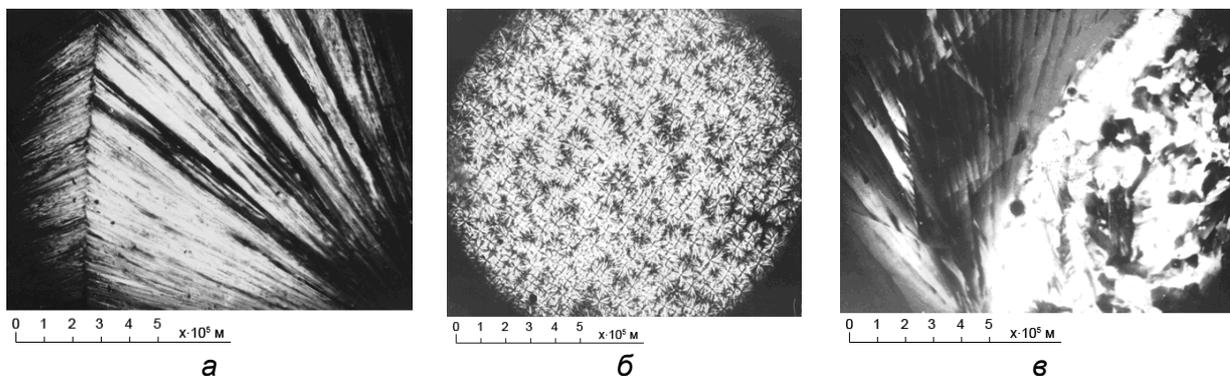


Рис. 7. Фотографии кристаллических форм: а – радиальный сферолит ИФФД; б – мелкокристаллическая форма стеарата цинка; в – бинарная смесь ИФФД–стеарат цинка. (Получены на поляризационном микроскопе МИН-8, кратность  $\times 225$ .)

Определить дефектность кристаллов, образующихся при расплавлении и последующем охлаждении бинарной системы ИФФД–стеарат цинка также можно при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии путем сравнения теоретических и экспериментальных энтальпий плавления (табл. 4).

Проведенные исследования наглядно демонстрируют проявление производными дифениламина межмолекулярных взаимодействий с образованием молекулярных π- и σ-комплексов в газовой, жидкой и твердой фазах. Результаты квантовохимического моделирования систем в газовой фазе подтверждаются их исследованиями в конденсированных фазах совокупностью инструментальных методов.

Таблица 4  
Энтальпии плавления бинарных смесей ИФФД и стеарата цинка и относительная дефектность кристаллов бинарных смесей

Соотношение ИФФД : СтЦ, мас.	$\Delta H_{ад}$ , Дж/г	$\Delta H_{эксп}$ , Дж/г	$\epsilon = \frac{\Delta H_{ад} - \Delta H_{эксп}}{\Delta H_{ад}}$
1,0 : 0,0	123,0	123,0	0,00
0,95 : 0,05	123,6	100,1	0,19
0,90 : 0,10	124,2	83,2	0,33
0,80 : 0,20	125,4	85,3	0,32
0,70 : 0,30	126,6	91,2	0,28
0,60 : 0,40	127,8	95,9	0,25
0,50 : 0,50	129,0	101,9	0,21
0,40 : 0,60	130,2	110,7	0,15
0,30 : 0,70	131,4	116,9	0,11
0,20 : 0,80	132,6	123,3	0,07
0,10 : 0,90	133,8	131,1	0,02
0,0 : 1,0	135,0	135,0	0,00

#### IV. Условия получения комплексных ингибиторов старения.

Для выявления оптимальных условий получения композиций, содержащих молекулярные комплексы, проведены исследования методом фазовых диаграмм. Фазовая диаграмма позволяет определить, сколько и какие фазы образуют систему при данной температуре и составе. Теоретическое и прикладное значение представляет выявление в бинарной системе твердых растворов замещения или эвтектических смесей, образующихся при соотношениях компонентов, применяемых в рецептурах резиновых смесей при производстве автомобильных шин.

На рис. 8 представлены фазовые диаграммы смеси ИФФД–ДФФД.

Характер диаграммы состояния соответствует системе с неограниченно растворимыми друг в друге компонентами в твердом и жидком состояниях. С повышением содержания высокоплавкого компонента в бинарной смеси происходит образование твердого раствора замещения. Это обусловлено тем, что увеличе-

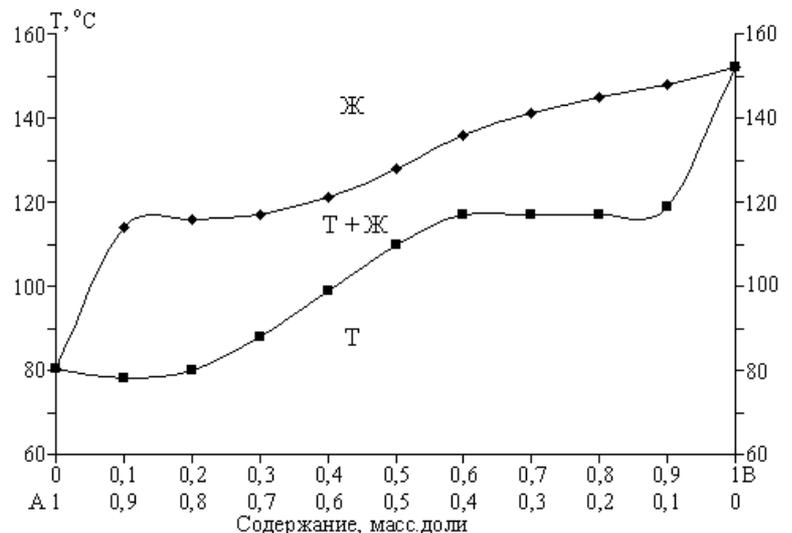


Рис. 8. Фазовая диаграмма бинарной смеси ИФФД–ДФФД: А – ИФФД; В – ДФФД.

ние концентрации ДФФД приводит к внутрикристаллической ликвации – формированию упорядоченных зародышей кристаллов ДФФД, способных обрастать кристаллическими частицами за счет сорбции молекул ИФФД. Такой кристалл будет иметь более высокую температуру плавления, чем кристалл, образованный только из молекул ИФФД, по причине большей упорядоченности его ядра. В результате кристаллические частицы бинарной системы будут иметь бóльшую дефектность и дисперсность, чем ИФФД и ДФФД в отдельности. Температура полного расплавления такой системы при соотношении компонентов 0,5 : 0,5 мас. ч. составляет 127°C.

Анализ диаграммы состояния системы ИФФД–СтЦ (рис. 9) выявил существование одновременно трех фаз, находящихся в равновесии: насыщенный раствор ИФФД в стеарате цинка, насыщенный раствор стеарата цинка в ИФФД и суспензия стеарата цинка в расплаве. Для таких систем характерно наличие не эвтектической точки, а эвтектической горизонтальной линии, расположенной ниже температуры плавления низкоплавкого компонента. Можно предположить, что на поверхности суспензированных частиц стеарата цинка при его взаимодействии с ИФФД при температурах 80-100°C происходит образование  $\sigma$ -комплексов.

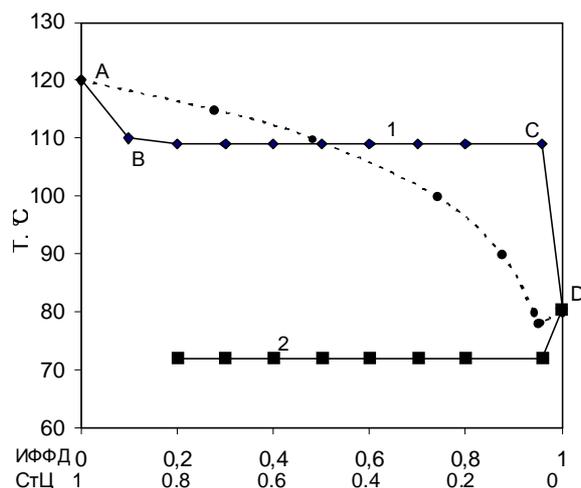


Рис. 9. Диаграмма состояния бинарной смеси СтЦ–ИФФД. Обозначения: компонент 1 – стеарат цинка (СтЦ); компонент 2 – ИФФД. Пунктиром представлена теоретическая диаграмма, сплошной линией – экспериментальная.

Практический интерес при приготовлении резиновых смесей представляет бинарная система ИФФД–стеарат цинка, полученная при соотношении компонентов 0,6 : 0,4 мас., что находится в диапазоне дозировок, приводящих к образованию  $\sigma$ -комплекса. Температура полного расплавления такой композиции составляет 110°C.

Температура приготовления резиновой смеси 145°C, поэтому бинарные системы ИФФД–ДФФД и ИФФД–стеарат цинка при введении в нее полностью расплавляются.

Построение и анализ фазовых диаграмм бинарных систем ингибиторов старения позволяют выявить образование дефектных кристаллов в молекулярных комплексах и определить зависимость температуры плавления от соотношения компонентов. Это дает возможность выбрать оптимальные условия получения гранулируемых композиций ингибиторов, содержащих молекулярные комплексы.

### ***V. Особенности применения комплексных ингибиторов старения.***

Процессы озонного и теплового старения протекают в объеме и поверхностном слое эластомерной композиции. Равномерность ингибирования этих

процессов по всему объему зависит от диспергирования ингибиторов в шинной резине. В свою очередь, диспергирование можно улучшить, если вводить ингибитор в полностью расплавленном виде. Для этого необходимо снизить температуру плавления высокоплавких компонентов. Как показано выше, это достигается увеличением дефектности кристаллических частиц при формировании твердых растворов замещения и эвтектических смесей.

Данный факт подтверждается нашими исследованиями. На рис. 10 представлены фотографии образцов каучука СКИ-3, содержащих 3 мас. ИФФД и молекулярные комплексы ИФФД–стеарат цинка с адекватным содержанием ИФФД.

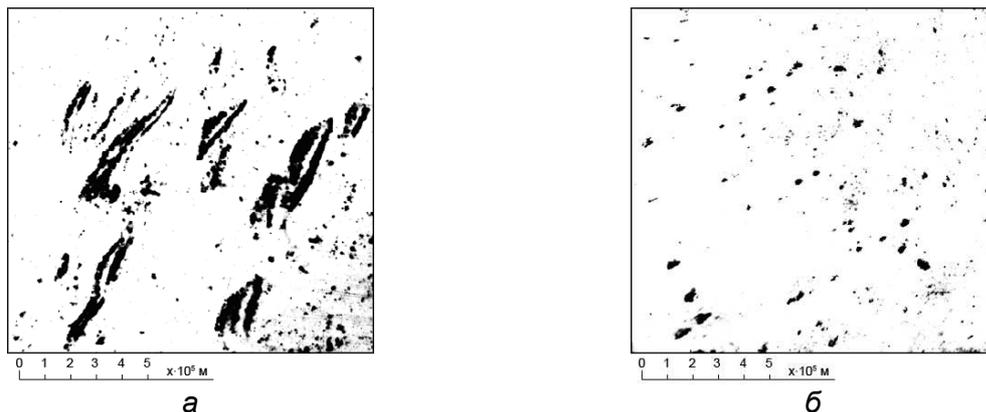


Рис. 10. Фотографии тонких пленок СКИ-3, содержащих ИФФД (а) и молекулярный комплекс (б). Содержание ИФФД в обеих пленках 3,0 мас. на 100 мас. каучука. (Получены на поляризационном микроскопе МИН-8, кратность  $\times 225$ .)

Установлено, что при диспергировании ингибитора в индивидуальном виде размеры частиц достигают 60 мкм, в то время как в составе комплекса не превышают 9 мкм.

Таким образом, введение ингибитора в составе молекулярного комплекса приводит к улучшению его диспергирования и способствует более равномерному ингибированию процессов старения по всему объему фазы.

Кроме того, сокращение размеров кристаллических частиц снижает возможность образования локальных напряжений в резине. За счет этого уменьшается механическое воздействие кристаллических частиц ингибитора на макромолекулы каучука, что приводит к улучшению эксплуатационных характеристик резины.

Автомобильная шина представляет собой гетерогенную систему, состоящую из нескольких твердых фаз, каждая из которых содержит до 10 различных компонентов. После диспергирования ингибитора в резиновой смеси начинается процесс его диффузии к границам раздела фаз, обусловленный наличием градиента концентрации. Как было показано выше, именно за счет диффузии в основном происходит расходование ингибитора. Повышение срока службы шины достигается замедлением этого процесса в результате увеличения мольного объема ингибитора за счет формирования молекулярных комплексов.

Сравнение длительности нахождения ингибиторов старения в шинной резине при введении в индивидуальном и комплексном виде можно провести

следующим образом. Характерные размеры фазы в автомобильной шине составляют  $\approx 3,0 \times 0,10 \times 0,007$  м. Диффузия ингибитора протекает в направлении минимального размера к границам раздела фаз и, в частности, приводит к выделению ингибитора в окружающую среду. Согласно экспериментальным данным, в результате этого через 160 сут. концентрация ИФФД уменьшается в 5 раз. При начальной концентрации ингибитора  $\sim 10$  кг/м<sup>3</sup> (эквивалентно содержанию 1 мас. ингибитора в шинной резине) эта величина составит  $\sim 2$  кг/м<sup>3</sup>.

Для определения концентрации компонента в любой момент времени справедливо решение второго закона Фика для случая неограниченной одномерной диффузии с краевыми условиями первого рода:

$$C(x, \tau) = \frac{C_0}{2} \left( \operatorname{erf} \left\{ \frac{h/2 - x}{2\sqrt{D\tau}} \right\} + \operatorname{erf} \left\{ \frac{h/2 + x}{2\sqrt{D\tau}} \right\} \right), \quad (14)$$

где  $C$  – текущая концентрация;  $C_0$  – исходная концентрация;  $h$  – размер фазы;  $x$  – расстояние до границы раздела;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\tau$  – время хранения.

Согласно (14) получена кривая зависимости концентрации ИФФД при  $h = 7 \cdot 10^{-3}$  м и  $D = 6,92 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с (при 37°C). Среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет 4,8% (рис. 11).

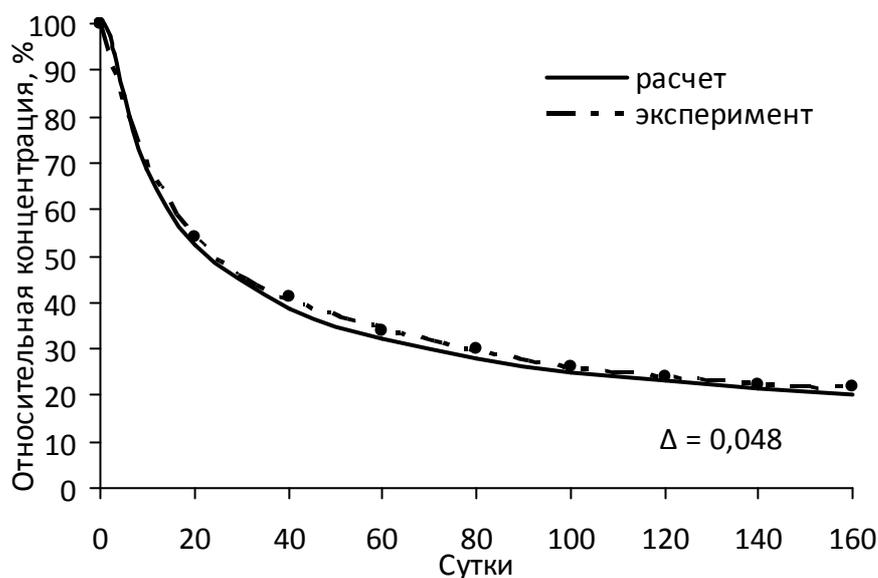


Рис. 11. Относительная концентрация ИФФД в боковине грузовой шины.

Применение ИФФД в составе  $\pi$ -комплекса приводит к увеличению мольного объема ингибитора примерно в 2 раза. Для оценки коэффициента диффузии  $\pi$ -комплекса применимо следующее полуэмпирическое выражение:

$$D = \text{const} \cdot \nu_m^{-d/l}, \quad (15)$$

где  $\text{const}$  – коэффициент, зависящий от свойств среды;  $\nu_m$  – мольный объем;  $d$  и  $l$  – диаметр и длина молекулы. Мольный объем  $\pi$ -комплекса  $\nu_m \approx 4,2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/моль, отсюда  $D \approx 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. В этом случае достижение мини-

мально допустимого уровня концентрации ИФФД наступит через 1000 суток (рис. 12), что примерно в 6 раз больше по сравнению с введением ингибитора в индивидуальном виде.

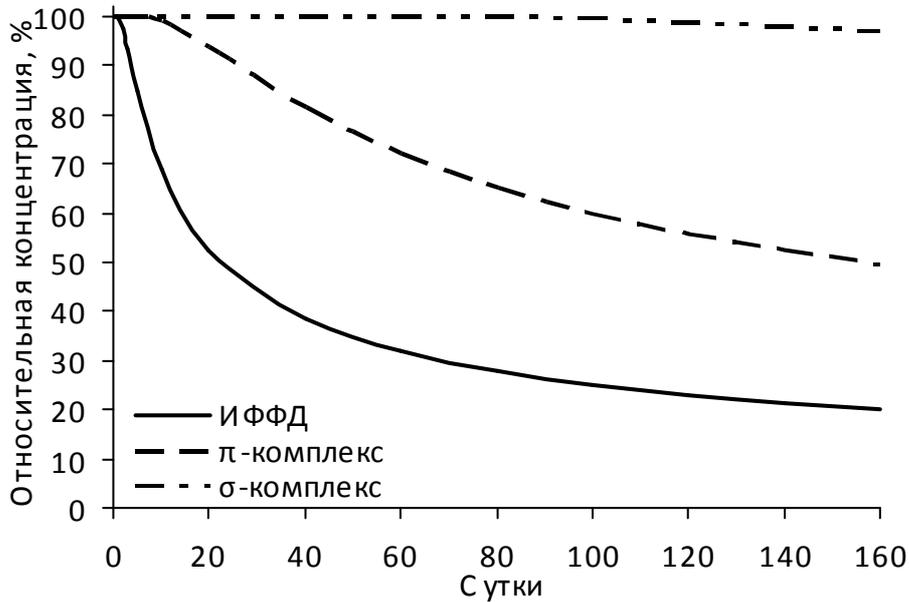


Рис. 12. Расчетная относительная концентрация ИФФД, л-комплекса и σ-комплекса в течение 160 сут.

Оценка коэффициента диффузии для σ-комплекса при значении мольного объема  $v_m \approx 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$  приводит к величине  $D \approx 9,4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ . Зависимость концентрации σ-комплекса от времени показана на рис. 12, снижение концентрации ингибитора до 20% произойдет через  $10^4$  сут.

Еще один подход к оценке коэффициента диффузии заключается в использовании соотношения Эйнштейна:

$$D = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{d\tau} \cong \frac{\delta^2}{\tau}, \quad (16)$$

где  $\delta$  – расстояние, на которое смещается частица за время  $\tau$ .

При диффузии в резине величина  $\delta$  будет близка к размеру частицы. Характерное время смещения  $\tau$  является величиной, обратной частоте диффузионного перескока. Частоту, в свою очередь, можно оценить методами теории активированного комплекса. Если рассматривать элементарный акт смещения частицы во время диффузии (перескок) как процесс, происходящий с преодолением энергетического барьера, то частота  $\nu$  будет связана с энергией активации диффузии  $E_D$  следующим выражением:

$$\nu = \chi \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z} e^{-\frac{E_D}{RT}}. \quad (17)$$

В этом выражении  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность того, что частица, достигнув вершины энергетического барьера,

не вернется в исходное состояние, а завершит перескок. Для большинства процессов  $\chi = 1$ .

При диффузионном движении частицы не происходит изменение ее химического состава, электронного и пространственного строения, поэтому отношение статсуммы частицы, находящейся на вершине барьера, к статсумме исходного состояния  $z^\# / z \approx 1$ . Тогда:

$$v = \frac{kT}{\hbar} e^{-\frac{E_D}{RT}}. \quad (18)$$

Получение точного значения энергии  $E_D$  затруднительно, но ее можно оценить на основе известных свойств соединений с близкими размерами и структурой. Например, коэффициент диффузии бутадиенвинилпиридинового каучука (молярный объем  $1,43 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль) в каучуке СКИ-3 при 70°C составляет  $3,1 \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с. Молярный объем  $\sigma$ -комплекса равен  $1,53 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль, поэтому энергии активации диффузии этих соединений можно считать близкими. Отсюда, получаем коэффициент диффузии  $\sigma$ -комплекса около  $2 \cdot 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с (при 37°C). Это значение меньше, чем оценка, полученная по выражению (15), и дает еще меньшую скорость диффузии комплексного ингибитора.

#### ***VI. Физико-механические испытания шинных резин с комплексными ингибиторами.***

Как видно из представленных выше результатов, образование молекулярных комплексов приводит к увеличению молярного объема ингибитора и, следовательно, замедлению диффузии. В результате ингибитор старения находится в резине более продолжительное время по сравнению с исходными соединениями, что должно привести к более высоким показателям резины по озонному и тепловому старению. Кроме того, как было показано выше, при получении комплексных ингибиторов образуются дефектные кристаллы с низкой температурой плавления, что способствует улучшению диспергирования ингибитора при приготовлении резиновой смеси и должно привести к повышению эксплуатационных характеристик шинной резины.

Для проверки этих предположений проводились расширенные физико-механические испытания контрольных и опытных образцов шинных резин. Они включали такие эксперименты, как сопротивление тепловому старению, температуростойкость, озоностойкость и др. При этом проводилось 3-9 параллельных опытов, погрешность которых не превышала  $\pm 3\%$ .

В табл. 5 представлены результаты расширенных физико-механических испытаний контрольной резины, полученной отдельным введением ИФФД иДФФД, и опытной, полученной при введении их бинарной смеси.

Результаты расширенных физико-механических испытаний контрольной резины, полученной с отдельным введением ИФФД и стеарата цинка, и опытной резины, полученной с введением  $\sigma$ -комплекса на их основе, представлены в табл. 6.

Результаты физико-механических испытаний шинных резин, содержащих ИФФД, ДФФД и их бинарную смесь (вулканизация 143°C×45 мин)

Показатели свойств	Рецепты	
	контрольный	опытный
Постоянная часть рецепта (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)		
Каучук СКИ-3	100,0	
Техуглерод	50,0	
Оксид цинка	5,0	
Стеариновая кислота	2,0	
Дибензтиазолилдисульфид	0,5	
Дифенилгуанидин	0,5	
Сера	2,2	
Переменная часть рецепта (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)		
ИФФД	0,7	–
ДФФД	0,7	–
Бинарная смесь ИФФД–ДФФД (0,5:0,5)	–	1,4
Свойства резиновых смесей		
Подвулканизация по Муни при 130°C, t <sub>5</sub> , мин	19,5	20,7
Свойства вулканизатов		
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	9,8	11,0
Условная прочность при разрыве, МПа	26,8	26,9
Коэффициент теплового старения при 100°C×72 ч	0,66	0,78
Коэффициент озоностойкости по сохранению прочности	0,68	0,76
Относительное удлинение, %	580	580
Сопротивление раздиру, кН/м	78,7	77,7
Изменение прочности при 100°C, МПа	16,6	17,8
Эластичность по отскоку, %:		
20°C	40	40
100°C	58	56

Видно, что при применении ингибиторов в виде молекулярных комплексов происходит улучшение целевых параметров – теплостойкости и озоностойкости резин – на величину от 8 до 37% по различным показателям. Следует также отметить повышение некоторых эксплуатационных характеристик (сопротивление раздиру, выносливость при растяжении и др.), что объясняется повышением качества резин за счет улучшения диспергирования ингибиторов.

### ***VII. Экологические аспекты применения производных дифениламина в качестве ингибиторов старения шинных резин.***

Проведенные исследования позволяют заключить, что кристаллохимические факторы и различные типы межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин приводят к повышению эффективности ингибиторов старения. Это, в свою очередь, способствует увеличению срока службы резиновых изделий и замедлению попадания производных дифениламина в окружающую среду.

Физико-механические свойства контрольной и опытной резин с применением молекулярного комплекса ИФФД–стеарат цинка (вулканизация 155°С×15 мин)

Показатели свойств	Рецепты	
	контрольный	опытный
Постоянная часть рецепта (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)		
Каучук СКИ-3	100	
Техуглерод ПМ-50	50	
Масло ПН-6ш	6	
Оксид цинка	3	
Стеарин	1	
Сера	1,5	
Сульфенамид Ц	1,6	
Альтакс	0,6	
Переменная часть рецепта (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)		
ИФФД	0,6	–
Стеарат цинка	0,4	–
Молекулярный комплекс (ИФФД : стеарат цинка = 0,6 : 0,4 мас. ч.)	–	1,0
Свойства резиновых смесей		
Вязкость, ед. Муни при 100°С	35	38
Свойства вулканизатов		
Напряжение при 300% удлинении, МПа	5,6	5,54
Относительное удлинение при разрыве, %	540	540
Прочность при растяжении, МПа	14,5	15,6
Относительное остаточное удлинение, %	20	20
Сопrotивление раздиру, кН/м	58	75
Твердость, ед. Шор А	55	53
Эластичность по отскоку, %	40	40
Выносливость при многократном растяжении на 150%, тыс. циклов	15,05	17,02
Коэффициент теплового старения (100°С×72 ч):		
по удлинению	0,48	0,65
по прочности	0,63	0,78
Коэффициент температуростойкости при 100°С	0,55	0,63
Коэффициент озоностойкости по сохранению прочности	0,69	0,75

Данный факт имеет немаловажное значение, поскольку ИФФД и ДФФД в результате эмиссии в окружающей среде под действием климатических условий подвергаются фотохимическим превращениям. С целью выявления этого процесса проводилось масс-спектрометрическое исследование ИФФД в течение 30 дней при действии солнечного излучения и паров концентрированной азотной кислоты в качестве нитрозирующего агента. Произошло осмоление и потемнение образца, масса навески увеличилась на 12% по сравнению с исходной, изменилась температура плавления с 80°С у исходного ИФФД до 68°С у полученного вещества. Элементный анализ показал увеличение содержания азота: 13,28% в исходном ИФФД и 16,48% – в облученном.

Масс-спектры электронного удара показали наличие в продуктах фотохимического превращения молекул исходного ИФФД, в том числе с изотопом углерода  $C^{13}$ , радикала дифениламина, нитрозо- и нитропроизводных ИФФД и осколочных соединений, получаемых за счет отрыва метильной группы от ИФФД. Около 60% образца после снятия масс-спектров остается в виде тонкой пленки из полимерных соединений сложного состава.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что молекулы ИФФД и ДФФД в окружающей среде взаимодействуют с фоновыми концентрациями  $\text{NO}_2$  с образованием канцерогенных ароматических нитросоединений. Одним из путей уменьшения эмиссии ИФФД и ДФФД в окружающей среде является их применение в виде гранулированных композиций, содержащих молекулярные комплексы, обладающие замедленной диффузией в шинных резинах. Замедление выхода ИФФД и ДФФД из шинной резины позволяет надеяться на то, что комплексные ингибиторы будут способствовать снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

Проведенное ориентированное фундаментальное исследование позволило сформулировать модель процесса получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин. Данная модель может быть заложена в основу разработки экологически безопасных комплексных стабилизаторов.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ**

К основным результатам и выводам настоящей диссертации можно отнести следующие.

1. В результате проведения ориентированного фундаментального исследования с использованием совокупности физико-химических методов разработаны физико-химические основы и предложена модель получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин.

2. Показано, что в процессах ингибирования озонного и теплового старения шинных резин преобладающим механизмом расходования ингибитора является его одномерная диффузия из резины, и для повышения эффективности ингибирования необходимо снизить скорость диффузии. Это достигается увеличением мольного объема ингибитора при образовании молекулярного комплекса.

3. Различными методами установлено, что молекулярные комплексы могут быть получены физико-химической модификацией ингибиторов. При этом на основе ИФФД и ДФФД образуются  $\pi$ -комплексы, а на основе ИФФД и стеарата цинка –  $\sigma$ -комплексы.

4. Экспериментально установлено, что применение ингибитора в составе молекулярного комплекса улучшает его диспергирование в резиновой смеси.

5. Установлено, что применение ингибиторов старения ИФФД и ДФФД в виде молекулярных комплексов существенно замедляет скорость диффузии и увеличивает срок действия ингибиторов.

6. Разработаны условия получения молекулярных комплексов на основе ИФФД, ДФФД и стеарата цинка. Установлено, что в результате применения ингибиторов старения на основе таких комплексов повышается озоностойкость резин и сопротивление тепловому старению.

7. Методом масс-спектрометрии установлено, что в продуктах фотохимических превращений молекул ингибиторов старения и их бинарных смесей содержатся карбазолы, нитрозоамины, нитросоединения и свободные радикалы. Показана возможность уменьшения количества высокотоксичных продуктов фотохимического превращения за счет использования молекулярных комплексов.

8. Предложенная модель процесса получения и применения комплексных ингибиторов озонного и теплового старения шинных резин может быть использована при разработке новых высокоэффективных комплексных стабилизаторов.

*Расчеты в данной работе осуществлялись с использованием квантово-химического программного пакета Gaussian 98. Для анализа и иллюстрирования результатов применен программный пакет ChemCraft.*

Основное содержание работы изложено в публикациях:

*Публикации в реферируемых профильных журналах:*

1. Мухутдинов, А. А. Фосфорсодержащие полифункциональные соединения и механизмы их действия в эластомерных композициях / А. А. Мухутдинов, Э. А. Мухутдинов // Каучук и резина, 1997. – №1. – С. 34-43.
2. Мухутдинов, А. А. Условия образования и свойства молекулярных комплексов в системе диафен ФП–стеарат цинка / А. А. Мухутдинов, В. И. Коваленко, О. А. Сольяшинова, Э. А. Мухутдинов и др. // Журн. физ. химии, 1998. – Т. 72. – №3. – С. 287-293.
3. Мухутдинов, Э. А. Исследование электронной структуры 10-алкил(арил)-феноксарсинов и механизма их реакций с иодистым метилом / Э. А. Мухутдинов, Ан. М. Кузнецов, А. А. Мухутдинов, В. И. Гаврилов, Ф. Р. Гариева // Изв. Акад. наук. Серия химическая, 1998. – №11. – С. 2369-2371.
4. Мухутдинов, А. А. Фотохимическое превращение N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин / А. А. Мухутдинов, Ф. К. Мирясова, Э. А. Мухутдинов, О. А. Сольяшинова, Ан. М. Кузнецов // Журн. физ. химии, 1999. – Т. 73. – №9. – С. 1673-1678.
5. Ильин, С. В. О роли водородных связей и p-π-сопряжения в проявлении синергизма бинарной смеси диафен ФП–ДФФД / С. В. Ильин, А. А. Мухутдинов, В. И. Коваленко, Э. А. Мухутдинов, О. А. Сольяшинова // Вестник КГТУ, 2003. – №1. – С. 11-20.
6. Ильин, С. В. Масс-спектрометрические исследования продуктов фотохимического превращения стабилизаторов шинных резин и их смесей / С. В. Ильин, О. А. Сольяшинова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов // Каучук и резина, 2004. – №3. – С.40-42.
7. Мухутдинов, Э. А. Исследование кристаллической структуры диафена ФП для выявления возможности его модификации в бинарных смесях / Э. А. Мухутдинов, О. А. Сольяшинова, А. А. Мухутдинов // Вестник КГТУ, 2004. – №1-2. – С. 241-245.

8. Мухутдинов, А. А. Адсорбент из твердого остатка пиролиза изношенных шин / А. А. Мухутдинов, Г. В. Минхайдарова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Акмаева // Экология и промышленность России, 2005. – №2. – С. 37-39.
9. Ильин, С. В. Фотохимические превращения стабилизаторов шинных резин и квантовохимические исследования маршрутов реакций с оксидами азота / С. В. Ильин, Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов // Вестник КГТУ, 2005. – №1. – С. 332-342.
10. Мухутдинов, Э. А. Квантовохимический расчет и экспериментальное исследование водородной связи между молекулами N-изопропил,N'-фенил-*n*-фенилендиамин и N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин / Э. А. Мухутдинов, С. В. Ильин, А. А. Мухутдинов, В. И. Коваленко // Вестник КГТУ, 2005. – №2. – Ч. 2. – С. 27-32.
11. Мухутдинов, Э. А. Квантовохимическое моделирование и расчет термодинамических и частотных характеристик молекулы диафена ФП в различных состояниях / Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов, Г. С. Дьяконов // Вестник КГТУ, 2005. – №2. – Ч. 2. – С. 33-38.
12. Мухутдинов, Э. А. Исследование  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между молекулами ДФФД квантовохимическим методом / Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов // Вестник КГТУ, 2005. – №2. – Ч. 2. – С. 331-334.
13. Мухутдинов, А. А. Применение твердого остатка пиролиза для очистки сточных вод / А. А. Мухутдинов, Г. В. Минхайдарова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Акмаева // Экология и промышленность России, 2006. – №7. – С. 37-39.
14. Мухутдинов, Э. А. Квантово-химический прогноз образования водородных связей между молекулами N-фенил,N'-изопропил-*n*-фенилендиамин и N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин / Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов, В. И. Коваленко, О. А. Сольяшинова // Журн. физ. химии, 2007. – Т. 81. – №5. – С. 864-868.
15. Мухутдинов, Э. А. Квантовохимическое моделирование миграции ингибиторов шинных резин / Э. А. Мухутдинов, Л. Х. Каримова, А. А. Мухутдинов // Каучук и резина, 2007. – №3. – С. 3-7.
16. Мухутдинов, Э. А. Влияние кристаллической структуры и ИК-частотных характеристик диафена ФП и ДФФД на их синергизм / Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов // Каучук и резина, 2007. – №3. – С. 7-12.
17. Мухутдинов, Э. А. Исследование водородной связи между молекулами N-фенил,N'-изопропил-*n*-фенилендиамин и N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин / Э. А. Мухутдинов, С. В. Ильин, А. А. Мухутдинов, Г. С. Дьяконов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2007. – Т. 50. – №10. – С. 114-118.
18. Тарасова, Р. И. Структура и биологическое действие потенциальных психотропных средств – фосеназида и КАПАХ. Сравнительный анализ / Р. И. Тарасова, И. И. Семина, О. В. Воскресенская, М. Л. Ларина, Э. А. Мухутдинов, Э. А. Губайдуллин, И. А. Литвинов // Хим.-фарм. журнал, 2007. – Т. 41. – №2. – С. 11-14.

19. Мухутдинов, Э. А. Квантовохимическое моделирование и прогноз структуры и функциональной активности свободных радикалов и бирадикалов диафена ФП и ДФФД / Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов // Каучук и резина, 2008. – №4. – С. 6-9.
20. Мухутдинов, Э. А. Квантовохимическое моделирование переходного состояния в реакции N,N'-дифенилгуанидина с диметилфосфористой и диэтилфосфористой кислотами / Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2009. – Т. 52. – №1. – С. 33-36.
21. Мухутдинов, Э. А. Физико-химические основы ослабления старения резин на примере комплексных ингибиторов / Э. А. Мухутдинов, Г. С. Дьяконов // Вестник КГТУ, 2010. – №10. – С. 483-504.
22. Мухутдинов, Э. А. Кристаллическая структура N-фенил-N'-изопропил-N-фенилендиамина / Э. А. Мухутдинов, А. Т. Губайдуллин, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, А. А. Мухутдинов // Журн. структ. хим., 2011. – Т. 52. – №1. – С. 209-210.

*Статьи в других научных журналах:*

23. Ахметова, Т. И. Способ определения диметилдиоксана в воздухе. Патент №2004114025/28 от 06.05.2004 / Т. И. Ахметова, Л. Я. Гатиятуллина, А. А. Мухутдинов, Э. А. Мухутдинов, А. Н. Маслий // Бюл. изобр., 2005. – №31.
24. Мухутдинов, Э. А. Квантовохимическое моделирование маршрутов и механизмов реакций образования нитрозоаминов и нитросоединений при фотохимическом превращении ингибиторов шинных резин / Э. А. Мухутдинов, Л. Х. Каримова, С. В. Ильин, А. А. Мухутдинов // Известия ТулГУ. Серия Экология и рациональное природопользование. Тула: Изд-во ТулГУ, 2006. – Вып. 2. – С. 16-22.