

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Известно, что ингибиторы эластомерных композиций представляют собой токсичные и пылящие вещества. Аминсодержащие ингибиторы с алкильными группами могут быть потенциальными источниками канцерогенных нитрозоаминов. В отличие от них фенольные ингибиторы не обладают выраженными токсическими свойствами, однако для них характерны высокая летучесть в процессах переработки резиновых смесей, миграция из готовых изделий так же, как и для аминных ингибиторов, и последующие фотохимические превращения в окружающей среде с образованием высокотоксичных соединений.

В этой связи уменьшение сублимации, летучести и миграции, соответствующее основным принципам «экологизации технологии», является актуальной проблемой. Решение этой проблемы возможно различными способами. Одним из них является физико-химическая модификация аминсодержащих ингибиторов N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (диафена ФП) и N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин (ДФФД) в предварительно сплавленной и закристаллизованной смеси с фенольными ингибиторами, такими как 2,2'-метилден-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (агидол – 2) и 4,4'-метилден-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) (агидол – 23) с получением водородно-связанных молекулярных комплексов. Проведенные в настоящей диссертации исследования подтвердили актуальность темы результатами уменьшения летучести и миграции аминного ингибитора с 33 до 0,3 кг на 1 т ингибитора и с 3 до 1,4 кг на 1 т шинной резины соответственно.

Образование молекулярных комплексов с большим молярным объемом уменьшает сублимацию, летучесть и миграцию ингибиторов, которые являются важными факторами эмиссии. Снижение интенсивности этого процесса способствует уменьшению техногенной нагрузки на атмосферу.

Работа выполнялась в соответствии с приоритетным направлением развития науки, технологий и техники РФ «Экология и рациональное природопользование» в области «Технологии обеспечения безопасности продукции, производства и объектов» (Приказ № 843 от 21.05.2006г.)

Цель работы. Разработать научно обоснованные способы снижения эмиссии фенольных и аминных ингибиторов для уменьшения негативного влияния на окружающую среду процессов производства, эксплуатации и хранения резиновых изделий.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Провести квантовохимическое моделирование пространственной структуры и электронного строения молекул агидола-2, агидола-23, диафена ФП и ДФФД и водородно-связанных молекулярных комплексов на их основе, обладающих малой эмиссией и повысить их экологическую безопасность. Методом ИК-Фурье-спектроскопии подтвердить результаты квантовохимического моделирования и прогноза образования водородно-связанных молекулярных комплексов.

2. Исследовать летучесть исходных ингибиторов и молекулярных комплексов на их основе, предложить способы ее уменьшения. Рассчитать давление насыщенных паров ингибиторов и показать необходимость его учета при их транспортировке и хранении.

3. Исследовать миграцию молекул ингибиторов и их молекулярных комплексов из саженатополненных каучуков. Предложить механизм миграции ингибиторов из шинных резин и дать рекомендации по ее уменьшению.

4. Идентифицировать продукты фотохимического превращения фенольных и аминных ингибиторов, приводящие к вторичному загрязнению окружающей среды в результате их эмиссии в процессах производства и эксплуатации шинных резин.

5. Квантовохимически моделировать фотохимические реакции вторичных аминов с оксидами азота, приводящие к вторичному загрязнению атмосферы.

6. Рассчитать предотвращенный экологический ущерб от предполагаемого снижения эмиссии ингибиторов шинных резин.

Научная новизна. Впервые проведены квантовохимические расчеты параметров пространственной структуры и термодинамических характеристик фенольных и аминных ингибиторов шинных резин, а также молекулярных комплексов на их основе. Показано, что комплексобразование происходит за счет межмолекулярных O...H...O, O-H...π, O-H...N, N-H...O и N-H... π-водородных связей, что подтверждено методом ИК-Фурье-спектроскопии. Сравнением величин сродства к электрону молекул выявлено, что диафен ФП является донором электронов, а агидол-2, агидол-23 и ДФФД – донорами водорода при образовании между ними водородносвязанных комплексов.

Экспериментально установлено, что молекулярные комплексы, полученные физико-химической модификацией ингибиторов в бинарных расплавах, характеризуются относительно низкими летучестью и давлением насыщенных паров, а также слабой миграцией из шинных резин, что является одним из существенных факторов уменьшения эмиссии ингибиторов.

Рассмотрены стадии миграции молекул ингибиторов с учетом величин дипольных моментов и перпендикулярных вектору дипольного момента площадей поперечного сечения молекул ингибиторов и комплексов на их основе.

Получены новые экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что фотохимические превращения фенольных и аминных ингибиторов приводят к образованию более токсичных продуктов.

Практическая значимость работы. На основе экспериментально определенных значений летучести и рассчитанных давлений насыщенных паров порошкообразных и гранулированных ингибиторов разработаны и предложены способы снижения эмиссии в процессах хранения ингибиторов, производства и эксплуатации шинных резин.

Результаты исследований эмиссии ингибиторов могут быть использованы при разработке рецептов «зеленой шины» с минимальной миграцией ингибиторов на поверхность.

Апробация работы. Основные материалы диссертации были доложены на Всероссийской научно-технической конференции «Инженерные науки защите окружающей среды» (Тула, 2006), XVIII Международном Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки» (Москва, 2007); II Межрегиональной конференции «Промышленная экология и безопасность», научно-технических конференциях КГТУ (Казань, 2006-2009), XII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» (Казань, 2008), XII Всероссийской конференции им. В.А. Фока по квантовой и вычислительной химии (Казань, 2009).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 11 научных публикациях, 3 из которых в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ.