

## ТЕПЛОВЫЕ И АКТИВАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА СКЭПТ-ЭНБ *p*-ДИНИТРОЗОБЕНЗОЛОМ

Ключевые слова: вулканизация, непредельный каучук СКЭПТ-ЭНБ, *p*-динитрозобензол, квантово-химический расчет.

Проведено квантово-химическое исследование реакции вулканизации СКЭПТ-ЭНБ *p*-динитрозобензолом. Определены тепловые и активационные эффекты начальных стадий данных процессов.

Key words: vulcanization, unsaturated rubber EPDM-ENB, *p*-dinitrosobenzene, quantum-chemical calculation.

The investigation of vulcanization reaction of unsaturated EPDM-ENB rubbers and *p*-dinitrosobenzene by quantum-chemical calculation had been held. Initial stages thermal and activation effects were determined.

### Введение

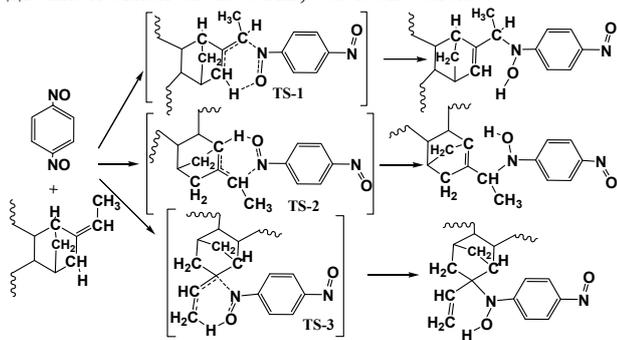
Разработка новых эластомерных материалов низкотемпературной вулканизации на основе непредельных каучуков для нужд промышленности является актуальной задачей. В этой связи, в качестве перспективного объекта исследований, нами был выбран каучук СКЭПТ с третьим сополимером этилиденноборбореном (ЭНБ).

На данный момент остался интересным вопрос теоретической оценки тепловых и активационных эффектов начальных стадий процесса вулканизации СКЭПТ-ЭНБ мономерным *p*-динитрозобензолом (ДНБ), основой ряда динитрозогенерирующих (ДНС) систем [1]. Данная статья является продолжением серии квантово-химических исследований реакции присоединения *S*-нитрозоаренов к модельным реакционным центрам непредельных каучуков [2-5].

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве первого шага в данном направлении нами проведены исследования по поиску переходных состояний при реакции ДНБ с реакционным центром каучука СКЭПТ-ЭНБ - звеном ЭНБ.

Начальные стадии реакции присоединения *S*-нитрозогруппы, или реакции *S*-нитрозовулканизации, потенциально имеют три направления по  $\alpha$ -С-Н атомам водорода при двойной связи звена ЭНБ, согласно схеме:



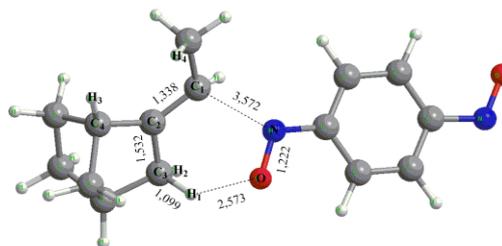
Для поиска наиболее выгодного пути реакции вулканизации нами были проведены

исследования координат трех реакций, поиск переходных состояний и тепловых эффектов присоединения ДНБ к модельному звену ЭНБ, где для упрощения расчета, две углеводородные сополимерные цепи были заменены метиленовыми фрагментами. Расчеты проводились при использовании пакета Gaussian-98, метода DFT B3LYP, базиса 6-31 G(d).

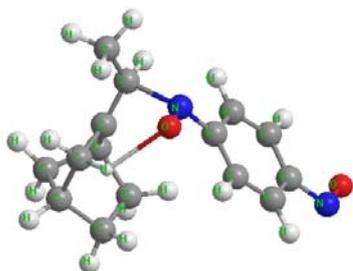
Было найдено, что по первой координате реакции присоединение ДНБ к реакционному центру ЭНБ происходит через два переходных состояния, TS-1-1 и TS-1-2, при этом TS-1-1 имеет несколько больший энергетический барьер.

Оптимизированное геометрическое строение и энергетические характеристики исходных продуктов в виде исходного межмолекулярного комплекса ЭНБ-ДНБ, переходных комплексов TS-1-1 и TS-1-2 и продукта реакции в виде производного вторичного гидросиламина представлены на рис. 1-4.

Расчетные значения энтальпии  $H$  и энергии Гиббса  $G$  представлены в атомных единицах энергии (Хартри).



диаграммой, происходит образование первого переходного состояния TS-1-1, рис. 2, с образованием новой C-N связи.

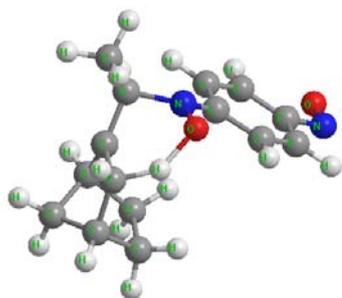


**Рис. 2 - Первое переходное состояние TS-1-1**

$$H_{1-1}^{\ddagger} = -841,8481 \text{ а.е.}, G_{1-1}^{\ddagger} = -841,9091 \text{ а.е.}$$

Колебания мнимой частоты найденного TS-1-1,  $\nu = -353 \text{ см}^{-1}$ , указывает на образование новой связи C-N от углерода ЭНБ при двойной связи и азота нитрогруппы.

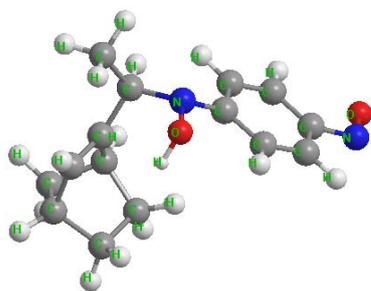
Второе переходное состояние TS-1-2 показано на рис. 3.



**Рис. 3 – Второе переходное состояние TS-1-2**

$$H_{1-2}^{\ddagger} = -841,8512 \text{ а.е.}, G_{1-2}^{\ddagger} = -841,9109 \text{ а.е.}$$

Колебание мнимой частоты найденного TS-1-2,  $\nu = -1015 \text{ см}^{-1}$ , соответствует сигматропному сдвигу протона от  $\alpha$ -метиленового атома водорода ЭНБ к кислороду нитрогруппы.



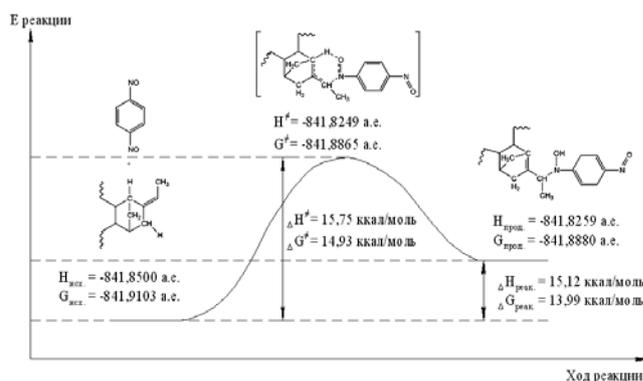
**Рис. 4- Продукт реакции присоединения ЭНБ и ДНБ, производный вторичный гидросиламин**

$$H_{\text{прод}} = -841,8866 \text{ а.е.}, G_{\text{прод}} = -841,9494 \text{ а.е.}$$

Таким образом, полученные расчетные данные позволяют представить начальные акты взаимодействия реакционного центра СКЭПТ-ЭНБ и ДНБ через образование новой C-N связи из переходного состояния TS-1-1 с активационными параметрами  $\Delta H_{1-1}^{\ddagger} = 16 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta G_{1-1}^{\ddagger} = 22,4 \text{ ккал/моль}$ , с последующим образованием новой C-

N связи и второго переходного состояния TS-1-2 с  $\Delta H_{1-2}^{\ddagger} = 14 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta G_{1-2}^{\ddagger} = 21,3 \text{ ккал/моль}$ , в результате которого вследствие сигматропного сдвига протона от  $\alpha$ -метиленового атома водорода ЭНБ к кислороду нитрогруппы образуется конечный продукт присоединения – производный вторичный гидросиламин с экзотермическим эффектом реакции  $\Delta H_{\text{реакц.1}} = -8,2 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta G_{\text{реакц.1}} = -2,9 \text{ ккал/моль}$ , что указывает на возможность самопроизвольного хода реакции, в данном случае на возможность разработки композиций холодной вулканизации на основе каучука СКЭПТ-ЭНБ и ДНС систем.

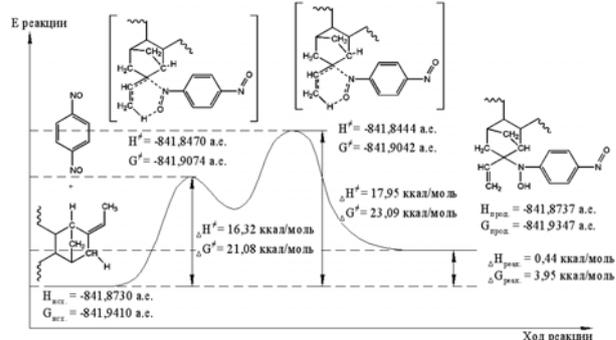
Расчеты координат второго и третьего пути реакции присоединения (вулканизации) ДНБ к ЭНБ показали (рис. 5 и 6), эндотермические эффекты, что говорит о маловероятности данных процессов при нормальных условиях. Из рис. 1, 5 и 6 также видно, что термодинамически более выгодным является образование исходного комплекса ЭНБ-ДНБ по первой реакции.



**Рис. 5 – Координата второй реакции присоединения ДНБ к ЭНБ через TS-2**

В данном случае, вторая реакция оказалась наименее вероятной из трех исследованных процессов, с эндотермичностью почти 14 ккал/моль.

На рис. 6 представлена координата третьей реакции присоединения ЭНБ и ДНБ.



**Рис. 6 – Координата третьей реакции присоединения ДНБ к ЭНБ через TS-3**

Как видно из рис. 6, третий путь присоединения ДНБ к ЭНБ также характеризуется двугорбой координатой реакции, по которой первое переходное состояние обусловлено образованием новой межмолекулярной C-N связи, второе переходное состояние- присоединением  $\alpha$ -

метильного водорода ЭНБ к нитрозогруппе. В целом, такой каскад взаимодействий оказался почти на 4 ккал/моль термодинамически не выгодным.

Интересно было сравнить результаты квантово-химических расчетов с аррениусовскими параметрами процесса вулканизации модельного состава на основе ненаполненного, непластифицированного СКЭПТ-ЭНБ-40 и хиолового эфира ЭХ-1, взятого 5 % от массы каучука и смешенных на холодных лабораторных вальцах. С этой целью на реометре Monsanto-100S, в интервале 100-130°C, нами было проведено исследование кинетики вулканизации. Кинетические кривые удовлетворительно описывались уравнением первого порядка, температурная зависимость эффективной константы скорости вулканизации модельного состава описывается уравнением  $k = 10^{12,5 \pm 1} \exp(-29 \pm 2,5 \text{ ккал/RT})$ , с<sup>-1</sup>, что, на наш взгляд, удовлетворительно согласуется с лимитирующим активационным параметром первой реакции  $\Delta G_{1-1}^\ddagger = 22,4$  ккал/моль.

Следует отметить, что проведенные квантово-химические расчеты моделируют

бимолекулярную газофазную реакцию, и необходимо дальнейшее исследование влияния как полярности среды, так и молекулярных ансамблей (третьих соединений) на расчетные тепловые и активационные характеристики реакции присоединения-вулканизации, что позволит целенаправленно подходить к разработке новых эффективных композиций.

### Литература

1. О.Р. Ключников, Р.Я. Дебердеев, Г.Е. Заиков, *Каучук и резина*, 5, 2-5 (2005).
2. Я.О. Ключников, О.Р. Ключников, Т.В. Макаров, С.И. Вольфсон, *Вестник Казанского технол. ун-та*, 15, 107-110 (2011).
3. Я.О. Ключников, О.Р. Ключников, С.И. Вольфсон, *Вестник Казанского технол. ун-та*, 15, 111-114 (2011).
4. Я.О. Ключников, О.Р. Ключников, С.И. Вольфсон, *Вестник Казанского технол. ун-та*, 15, 195-199 (2012).
5. Я.О. Ключников, О.Р. Ключников, С.И. Вольфсон, *Вестник Казанского технол. ун-та*, 16, 106-108 (2012).