

УДК [665.947.82+678](043.3)

Ассистент К.П. Колногоров, ассистент В.С. Волобуев,
(Белорусский гос. технол. ун-т.) кафедра физико-химических методов сертификации продукции
тел. (+375 17) 327-74-32
профессор О.В. Карманова
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров
тел. (473) 249-92-37
E-mail: karolga@mail.ru

Assistant professor K.P. Kolnogorov, assistant professor V.S. Volobuev,
(Belarusian state technological university) Department of physicochemical methods of product certification
tel (+375 17) 327-74-32
professor O.V. Karmanova
(Voronezh state university of engineering technology) Department of chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing
tel (473)) 249-92-37
E-mail: karolga@mail.ru

Пути получения амидосодержащих солей 3d-металлов на основе талловой канифоли и исследование их влияния на свойства системы «резина-латунированный металлокорд»

Ways to obtain amides containing salts 3d-metals based on tall oil rosin and studying their influence on the properties of the system "rubber - brass metal cord"

Реферат. В статье рассматриваются вопросы получения амидосодержащих солей 3d-металлов на основе талловой канифоли. Разработан способ получения амидосодержащих солей 3d-металлов. Проведен аммонолиз малеопимаровой кислоты и определены технологические параметры процесса. Установлено, что на процесс аммонолиза оказывают влияние следующие управляемые технологические факторы: соотношение компонентов, температура реакционной среды и продолжительность проведения аммонолиза. Представлены результаты исследования влияния полученных добавок на технологические и технические свойства эластомерных композиций, адгезионные и антикоррозионные свойства резинокордных систем. Определены наиболее эффективные промотеры адгезии резино-металлокордных систем для установления возможности их применения в производстве шин. Обеспечение необходимых технологических свойств производственных резиновых смесей достигается при применении в составе эластомерных композиций соли кобальта амида МТК. Установлено, что необходимо производить корректировку состава вулканизирующей системы при использовании синтезированных соединений. Выявлено, что эластомерные композиции, содержащие соль кобальта амида малеинизированной канифоли и нафтенат кобальта в меньшей степени подвержены воздействию кислорода воздуха и повышенной температуры по сравнению с резинами, содержащими соли Mn (II) и Cr (III) амида МТК. Результаты исследования прочности связи резины с металлокордом показали, что адгезионные свойства резинокордных систем с исследуемыми компонентами зависят от их дозировки и состава резиновой смеси. Определено, что введение соли Co (II) на основе амида малеинизированной талловой канифоли в дозировке 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука позволяет получать показатели адгезионных и антикоррозионных свойств на уровне таковых с промышленным модификатором нафтенатом кобальта.

Summary. This article discusses how to obtain amide-containing salts of 3d-metals based on tall rosin. A scheme of obtaining amide containing salts of 3d-metals is presented here. Ammonolysis of maleopimaric acid was carried out, the technological parameters of the process were identified. Found that the process of ammonolysis is affected by the following controlled technological factors: the ratio of the components, the temperature of the reaction medium and the duration of holding ammonolysis. The results of studies of the effect of additives on the received technical and technological properties of the elastomer compositions, adhesion and corrosion resistance of rubber systems are presented. The most efficient promoters are metal-cord-rubber adhesion systems for use in the manufacture of tires. Providing the necessary technological properties of manufacturing rubber compounds is achieved when using elastomeric compositions consisting of a cobalt salt of amide MTC. Found that it is necessary to adjust the composition of the vulcanizing system using the synthesized compounds. It was revealed that the elastomeric composition comprising cobalt salt of amide maleated rosin and cobalt naphthenate are less susceptible to oxygen and air at elevated temperature compared to rubber containing salts of Mn (II) and Cr (III) amide MTC. The results of studies of bond strength of rubber with steel showed that the adhesive properties of rubber systems with the test components depend on the dosage and rubber compound. It was determined that the introduction of salts of Co (II), based on amide maleated tall oil rosin at a dosage of 1.5 wt. parts per 100 wt. phr produces indicators of adhesion and corrosion properties at the level of those with industrial modifier cobalt naphthenate. The results of research of obtained compounds influence on the technical and technological properties of the elastomer compositions, adhesion and corrosion resistance of rubber-cord systems are given.

Ключевые слова: талловая канифоль, амид, синтез, модификатор, адгезия

Keywords: tall oil rosin, amide, synthesis, modifier, adhesion

© К.П. Колногоров, В.С. Волобуев, О.В. Карманова, 2014

Одной из нерешенных актуальных проблем на сегодняшний день является проблема, связанная с приданием продуктам на основе талловой канифоли таких физико-химических свойств, которые позволили бы использовать их в составе резин, применяемых для обрезаживания каркаса и брекера металлокордных шин в качестве модификаторов, обеспечивающих прочность адгезионной связи в системе «резина-латунированный металлокорд».

Современная автомобильная шина, как известно [1], имеет сложную конфигурацию и состоит из основных конструктивных элементов - каркаса, брекера, протектора, боковины, борта, каждый из которых имеет свою конструкцию и выполняет определенную функцию.

Каркас шины выдерживает все нагрузки в процессе эксплуатации шины и является основой, с которой связаны все остальные элементы. Для изготовления каркаса применяется текстильный или металлокорд.

Брекер шин должен соответствовать высоким требованиям безопасности движения, долговечности, а также служить для улучшения связи каркаса с протектором, предотвращать его отслоение под действием внешних и центробежных сил, амортизировать ударные нагрузки и повышать сопротивление каркаса механическим повреждениям. Изготавливают брекеры, главным образом, из обрезаженного металлокорда, что позволяет увеличить его способность к равномерному распределению напряжений, действующих со стороны дороги на каркас.

Прочность адгезионной связи в системе «резина-латунированный металлокорд» определяется содержанием в резиновой смеси модификаторов адгезии, которые позволяют не только повысить исходную прочность связи резины с металлокордом, но и обеспечить стабильность адгезионного соединения при действии на него различных агрессивных факторов (термоокислительного, паровоздушного, солевого старения) [2].

Крепление резин к металлу представляет собой одну из сложнейших задач [3], поскольку в этом случае контактируют совершенно разнородные и не обладающие сродством друг к другу материалы, к тому же значительно различающиеся по модулю.

Наиболее надежным способом создания прочной адгезионной связи резины с армирующим материалом, из всех известных (через клей, слой эбонита и пр.), является метод вулканизационного связывания резин с металлокордом через латунированное (значительно реже оцинкованное или бронзированное) покрытие с использованием промоторов адгезии, со-

держающих катионы 3d-металлов.

Целью работы явилось разработка способа получения амидосодержащих солей 3d-металлов на основе талловой канифоли, а также установление возможности их применения в качестве модифицирующих добавок в составе шинных резиновых смесей, предназначенных для обрезаживания металлокорда каркаса и брекера металлокордных шин.

Амидосодержащие соли 3d-металлов на основе талловой канифоли получали с использованием выделенной малеопимаровой кислоты (МПК). Выбор малеопимаровой кислоты был обоснован тем, что основной реакционной составляющей канифоли являются смоляные кислоты типа абietана, которые подвержены термической изомеризации с образованием левопимаровой кислоты, вследствие чего при химическом взаимодействии смоляных кислот канифоли с малеиновым ангидридом под воздействием высоких температур образуется, как правило, малеопимаровая кислота.

Целесообразность модификации МПК, а далее и талловой канифоли путем введения амидогруппы обусловлена способностью амидосодержащих соединений подавлять коррозию стали за счет образования на ее поверхности изолирующего слоя, а также повышать адгезию резин на различных субстратах, в том числе и металлокорде за счет образования координационных связей амид-металл.

С этой целью был проведен аммонолиз малеопимаровой кислоты и определены технологические параметры процесса.

Амидирующим агентом малеопимаровой кислоты был выбран водный раствор аммиака 25%-ной концентрации ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, далее NH_4OH).

Установлено, что на процесс аммонолиза оказывают влияние следующие управляемые технологические факторы: соотношение компонентов [NH_4OH (в перерасчете на NH_3) и МПК], температура реакционной среды и продолжительность проведения аммонолиза.

Процесс взаимодействия малеопимаровой кислоты с амидирующим агентом проводили при шести температурных режимах (50–100 °C, шаг 10 °C), с разной продолжительностью по времени (1–5 ч, шаг 1 ч) и при изменении стехиометрического соотношения компонентов NH_4OH : МПК от 1 : 1 до 3 : 1. Определение необходимых и достаточных условий получения амида малеопимаровой кислоты осуществляли методом случайного локального поиска с ограничением на зависимые и независимые управляемые переменные. В качестве критерия поиска было выбрано теорети-

чески рассчитанное кислотное число амида малеопимаровой кислоты (268 мг КОН/г).

Решение задачи оптимизации позволило определить следующие технологические параметры получения амида малеопимаровой кислоты: продолжительность реакции 3 ч при температуре $91 \pm 2,0^\circ\text{C}$ и стехиометрическом соотношении $\text{NH}_4\text{OH} : \text{МПК} = 2 : 1$ (при этом кислотное число продукта реакции равно 268–271 мг КОН/г).

Завершающим этапом получения модельных соединений, а далее и технического продукта, являлось введение катиона 3d-металла в структуру амида малеопимаровой кислоты.

Для этого необходимо было провести обменные реакции амида малеопимаровой кислоты и спиртовых растворов ацетатов соответствующих 3d-металлов (кобальта Со (II), никеля Ni (II), марганца Mn (II), хрома Cr (III)). Стоит отметить, что в качестве управляемого технологического параметра являлась температура, которую изменяли от 50 до 90°C . По результатам исследований было выявлено, что получение целевого продукта (амидосодержащей соли 3d-металлов малеопимаровой кислоты) с наилучшим комплексом свойств (таблица 1) необходимо осуществлять при температуре $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 1

Основные характеристики модельных солей 3d-металлов амида малеопимаровой кислоты

Наименование продукта	Содержание металла, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Соль Со (II) амида МПК	6,8–7,5	206–209
Соль Ni (II) амида МПК	6,9–7,2	202–206
Соль Mn (II) амида МПК	6,6–7,0	198–203
Соль Cr (III) амида МПК	6,7–7,2	210–215

Разработанный процесс получения модельных соединений явился основой для разработки способа получения технических продуктов – амидосодержащих солей 3d-металлов на основе малеинизированной талловой канифоли.

Установлено, что для получения малеинизированной талловой канифоли (МТК) с максимальным кислотным числом необходимо обеспечить массовое соотношение талловая канифоль : малеиновый ангидрид 100 : 22.

Для получения амида малеинизированной талловой канифоли достаточно точно перенесены технологические параметры с модельного объекта на реальный.

Что касается третьей стадии синтеза, завершающей образование целевого продукта, то основными критериями являлись содержание металла и температура плавления. Установлено, что чем больше металла содержится в продукте, тем лучше он проявляет свои функцио-

нальные свойства. В результате разработанной технологии были получены амидосодержащие соли 3d-металлов на основе малеинизированной талловой канифоли (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Основные характеристики амидосодержащих солей 3d-металлов малеинизированной талловой канифоли

Наименование продукта	Содержание металла, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Соль Mn (II) амида МТК	6,7–7,2	150–154
Соль Cr (III) амида МТК	5,5–6,2	148–153
Соль Со (II) амида МТК	7,1–7,5	155–160
Соль Ni (II) амида МТК	5,2–5,8	140–146

С целью установления возможности применения синтезированных соединений в качестве модифицирующих добавок в составе шинных резиновых смесей, предназначенных для обрешивания металлокорда каркаса и брекера металлокордных шин, амидосодержащие соли 3d-металлов МТК вводили в дозировках 1,0 и 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука в модельные резиновые смеси на основе СКИ-3 и производственные рецепты резинокордных систем. Образцом сравнения являлся промышленный модификатор – нафтенат кобальта.

На первом этапе был проведен сравнительный анализ поверхности резиновых смесей (с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического микроанализа EDX JED-2201 Jeol), содержащих промышленный модификатор и исследуемые продукты, определены основные физико-механические показатели резин и технологические свойства резиновых смесей (таблица 3).

Т а б л и ц а 3

Физико-механические показатели исследуемых резин

Компонент	Дозировка, мас. ч.	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Без добавки	-	850	28,5
Нафтенат кобальта	1,0	840	28,4
	1,5	890	27,9
Соль Mn (II) амида МТК	1,0	860	27,7
	1,5	830	26,5
Соль Cr (III) амида МТК	1,0	815	27,8
	1,5	800	27,0
Соль Со (II) амида МТК	1,0	835	28,3
	1,5	850	28,0

Соль Ni (II)	1,0	775	17,2
амида МТК	1,5	770	15,4

В результате испытаний модельных ненаполненных эластомерных композиций на основе СКИ-3 были установлены наиболее перспективные соединения модифицированной талловой канифоли для последующих исследований, к которым относятся марганцевая, хромовая и кобальтовая соли амида МТК.

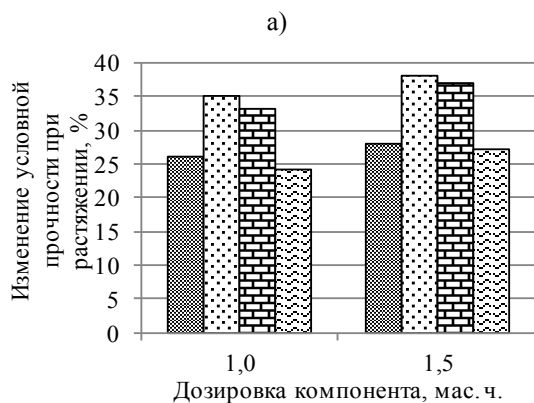
Дальнейшие исследования проводились на основе производственных резиновых смесей, используемых для изготовления брекера и каркаса металлокордных шин. Анализ вязкости по Муни производственных резиновых смесей показал, что введение синтезированных солей повышает значения вязкости эластомерных композиций. Из опытных продуктов меньшее влияние на данный показатель оказывает кобальтовая соль амида МТК (таблица 4).

Т а б л и ц а 4

Вязкость по Муни производственных резиновых смесей, содержащих исследуемые компоненты

Компонент	Дозировка, мас. ч.	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	
		каркасная	брекерная
Без добавки	—	70,5	79,8
Нафтенат Со	1,0	72,1	80,3
	1,5	73,2	80,7
Соль Mn (II) амида МТК	1,0	76,2	85,1
	1,5	78,1	86,3
Соль Cr (III) амида МТК	1,0	77,4	85,6
	1,5	78,6	86,1
Соль Со (II) амида МТК	1,0	74,5	83,9
	1,5	76,3	84,2

Изучение кинетики вулканизации резино-



вых смесей показало, что введение синтезированных солей 3d-металлов на основе амида МТК в эластомерные композиции оказывает неоднозначное влияние на процесс образования пространственной структуры вулканизата. Выявлено, что для получения равномерной степени вулканизации многослойных изделий необходима корректировка состава вулканизирующей системы в случае применения исследуемых добавок.

Стойкость резин к действию повышенных температур обусловлена типом применяемого полимера, количественным и качественным содержанием противостарителей, а также влиянием ингредиентов, входящих в состав резиновой смеси на процессы окисления, протекающие во внутренних слоях автопокрышки.

На основании полученных результатов были рассчитаны показатели изменения свойств брекерных и каркасных (рисунок 1) резин после теплового старения.

Исследования стойкости резин к тепловому старению показали, что эластомерные композиции, содержащие соль Со (II) амида МТК, в меньшей степени подвержены воздействию кислорода воздуха и повышенной температуре по сравнению с резинами, содержащими соли Mn (II) и Cr (III) амида МТК. Эластомерные композиции, содержащие соль Со (II) амида МТК, имеют практически такую же теплостойкость, как и эластомерные композиции с нафтенатом кобальта. Аналогичные зависимости были выявлены и у брекерных резин.

При введении в эластомерную композицию солей Mn (II) и Cr (III) амида МТК происходит некоторое снижение усталостной выносливости брекерных и каркасных резин (рисунок 2) по сравнению с резинами, содержащими нафтенат кобальта.

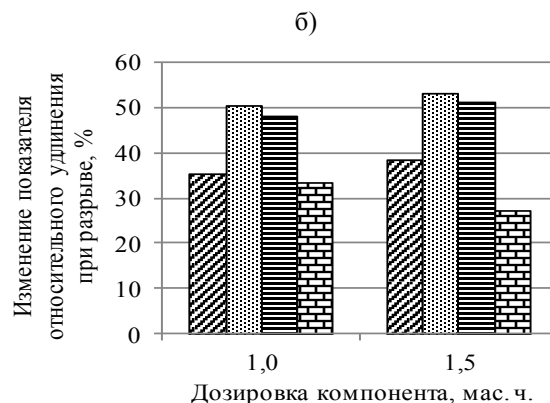


Рисунок 1. Зависимости изменений показателей условной прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) каркасных резин после теплового старения от исследуемых компонентов:

■ – Нафтенат Со; ▨ – Соль Mn амида МТК;
▤ – Соль Cr амида МТК; ▩ – Соль Со амида МТК

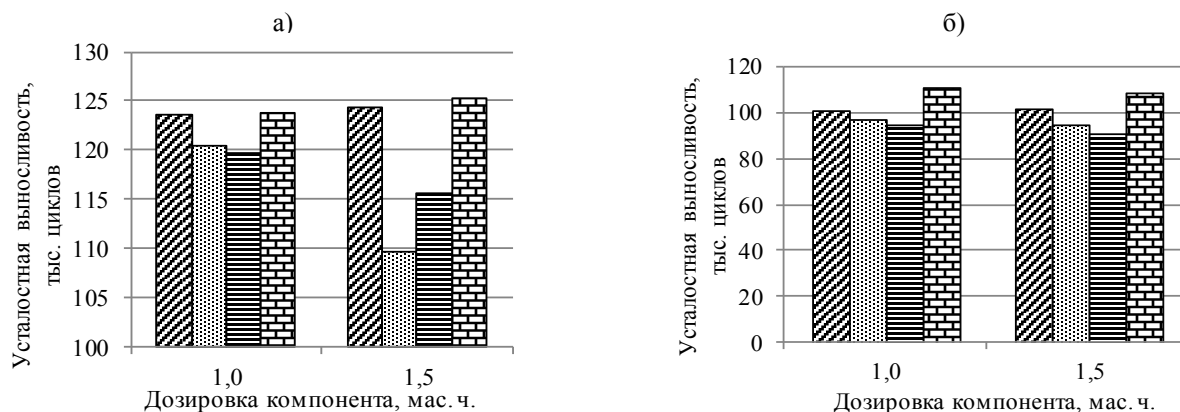


Рисунок 2. Изменение показателей усталостной выносливости каркасной (а) и брекерной (б) резин:

■ – Нафтенат Со; ▨ – Соль Mn амида МТК;

▤ – Соль Cr амида МТК; ▩ – Соль Со амида МТК

Вероятно, данные особенности связаны с взаимодействиями марганца и хрома с полимерной матрицей и ингредиентами резиновой смеси, что способствует ускорению процессов деструкции, протекающих под действием многократных циклических деформаций.

Лучшие показатели усталостной выносливости имеют резины, содержащие соль кобальта на основе амида МТК.

Введение полученных солей 3d-металлов в резиновую смесь существенно повышает стабильность прочности связи в системе «резина-металлокорд» при действии повышенных температур и агрессивной среды (таблица 5).

Резины, содержащие кобальтовую соль амида маленизированной талловой канифоли, имеют показатели прочности связи с металлокордом практически такие же, как и резины, содержащие нафтенат кобальта. Однако в случае увеличения дозировки нафтената показатель прочности связи резины с металлокордом незначительно уменьшается, в то время как увеличение дозировки соли кобальта амида МТК приводит к улучшению адгезионных свойств.

Т а б л и ц а 5

Прочность связи по Н-методу между резиной и латунированным металлокордом марки 3Л30

Компонент	Прочность резины с кордом, Н					
	20±5°C		100°C		5%-ный р-р NaCl	
	Дозировка компонентов, мас. ч.					
	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5
Соль Mn (II) амида МТК	234	318	210	289	227	312
Соль Cr (III) амида МТК	304	320	276	294	295	313
Соль Co (II) амида МТК	359	383	348	373	355	383

Нафтенат Со	369	343	340	312	365	339
-------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

В результате исследований был разработан способ получения амидосодержащих солей 3d-металлов на основе маленизированной талловой канифоли.

На основании полученных данных о совместимости компонентов с эластомерной композицией, пластоэластических и физико-механических свойств определены наиболее эффективные промотеры адгезии резино-металлокордных систем для установления возможности их применения в производстве шин.

Обеспечение необходимых технологических свойств производственных резиновых смесей достигается при применении в составе эластомерных композиций соли кобальта амида МТК, так как при этом вязкость по Муни резиновых смесей изменяется в меньшей степени по сравнению с резиновыми смесями, содержащими соли марганца и хрома амида МТК. Для получения равномерной степени вулканизации во всем объеме изделия, при использовании синтезированных соединений, необходимо производить корректировку состава вулканизирующей системы, так как их введение в эластомерные композиции оказывает влияние на формирование пространственной структуры вулканизата.

Определено, что эластомерные композиции, содержащие соль кобальта амида маленизированной канифоли и нафтенат кобальта в меньшей степени подвержены воздействию кислорода воздуха и повышенной температуры по сравнению с резинами, содержащими соли Mn (II) и Cr (III) амида МТК. Сравнительный анализ усталостной выносливости ис-

следуемых резин показал, что введение соли кобальта амида МТК в эластомерные композиции позволяет получать вулканизаты с высокой стойкостью к действию многократных циклических деформаций.

Результаты исследования прочности связи резины с металлокордом показали, что адгезионные свойства резинокордных систем с иссле-

дуемыми компонентами зависят от их дозировки и состава резиновой смеси. Определено, что введение соли Со (II) на основе амида малеинизированной талловой канифоли в дозировке 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука позволяет получать показатели адгезионных и антикоррозионных свойств на уровне таковых с промышленным модификатором нафтенатом кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

1 Касперович А. В., Шашок Ж.С., Мозгалев В.В. Технология производства шин: учеб.-метод. пособие . Минск : БГТУ, 2011. 147 с.

2 Осошник И. А. , Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Технология пневматических шин. Воронеж : Воронеж. гос. технол. акад., 2004. 908 с.

3 Бобров Ю. А., Кандырин К. Л., Шмурак И.Л. Крепление резин к металлокорду с использованием соединений металлов переменной валентности. // Каучук и резина, 2005. № 2. С. 37–44.

REFERENCES

1 Kaspiarovich A.V., Shashok J.S., Mozgalev V.V. *Texnologiya proizvodstva shin: ucheb.-metod. posobie* [Technology of production of tires] textbook.. allowance. Minsk: Belarusian State Technological University, 2011. 147 p. (In Russ.)

2 Ososhnik I.A., Shutilin Y.F., Karmanova O.V. *Texnologiya proizvodstva shin* [The technology of pneumatic tire] Voronezh: Voronezh. State tehnol. acad., 2004. 908 p. (In Russ.)

3 Bobrov U.A., Kandyrin K.L., Shmurak I.L. Attaching rubber to metal cord with variable valence metal compounds. *Kauchuk i rezina*. [Rubber and rubber]. 2005. № 2. p. 37-44. (In Russ.)