

А. И. Ламоткин, доцент; С. А. Ламоткин, доцент; К. П. Колногоров, аспирант;  
Т. В. Чернышева, науч. сотрудник

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТОВОЙ СОЛИ АМИДА МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

It has been revealed, that melting point and the content of metal in the modifier increases with increase in the charge of an acetic cobalt. The temperature and duration of ammonolysis also affect on the melting point and the content of a cobalt in the modifier. The analysis of the received equations of regression has shown, that the greatest influence on melting point of an end-product and the content of metal renders the charge of an acetic cobalt.

As a result of optimum requirements definition of reception cobaltic salt amide maleopimaric acids, optimum combinations of the basic technological parametres have been found at which the content of metal and melting point have optimum values.

**Введение.** В Республике Беларусь имеются крупные предприятия по производству широкого ассортимента полимерных композиционных материалов. Количество этих материалов во многом зависит не только от исходного сырья, но и от применяемых в их композициях модифицирующих добавок. Однако модифицирующие добавки в Республике Беларусь производятся в незначительном количестве и их необходимо покупать за рубежом. В связи с этим организация производства модифицирующих добавок для получения полимерных композиционных материалов на базе отечественного сырья представляет несомненный интерес и дает возможность снизить импорт из других стран, что приведет к значительной экономии валютных средств.

Модифицирующие химические добавки полифункционального действия позволяют регулировать и улучшать не только свойства резиновых смесей, но и полученных из них резин.

В связи с возрастанием требований к эксплуатационному качеству шин появилась необходимость решения проблемы надежной и стабильной прочности связи в системе резина – металлокорд при разработке новых рецептур шинных резин.

Известно, что наиболее распространенным способом обеспечения прочности связи в этой системе является введение в резиновую смесь промоторов адгезии [1].

В настоящее время ассортимент промоторов адгезии весьма широк. Наибольшее распространение на сегодняшний день имеют продукты, выпускаемые под торговой маркой «Монобонд» (в основном, содержащие бор), характеризующиеся наибольшей эффективностью и значительной ценой, нафтенаты, а также препараты стеарата кобальта, значительно менее эффективные, но сравнительно недорогие и удобные в применении.

Несмотря на большой ассортимент промоторов адгезии, они все в той или иной степени обладают рядом недостатков. Наиболее эффективным типом промоторов адгезии являются

соединения металлов переменной валентности, в первую очередь, соединения кобальта.

**Экспериментальная часть.** Использование кобальтовых солей в качестве промоторов адгезии резин к металлокорду приводит к усилению адгезионной связи в системе резина – латунированный металлокорд. Прочность адгезионной связи максимальна при образовании тонкого и механически прочного слоя сульфида меди на поверхности латуни, который модифицируется соединениями кобальта.

В ряде случаев эффективность кобальтсодержащих промоторов адгезии усиливается введением в резину комплексообразующих добавок, например солей этилендиаминотетрауксусной кислоты, органических эфиров ортофосфорной кислоты и др. В качестве промоторов адгезии эффективны кобальтовые соли смоляных кислот. В присутствии смоляных кислот и их производных повышается и активность традиционных промоторов адгезии, в том числе неорганической природы [2].

Установлено, что совместное применение соединений металлов переменной валентности с канифолью и модифицированными смолами, полученными на ее основе, достаточно эффективно, в том числе при использовании неорганических солей кобальта и даже никеля.

Концентрация кобальта в резиновой смеси играет важную роль, она должна быть оптимальной. Ранее изученное влияние кобальтовых солей в качестве промоторов (борацетата, нафтената, стеарата) показало, что адгезионные свойства резин улучшаются с увеличением концентрации металла до 0,16–0,17 мас. ч. в резиновой смеси, что соответствует содержанию кобальта в модифицирующей добавке 8–9%. При более высоком содержании кобальта (выше 12%) адгезионные свойства резин при старении ухудшаются, что отрицательно сказывается на эксплуатации шин. В производственном нафтенате кобальта содержание его составляет 9,5–10,0%. В то же время важно было учесть и экономический фактор – соединения кобальта являются весьма дорогостоящими.

Необходимым и очень важным требованием, которым должны отвечать все модифицирующие добавки, используемые в различных композициях, является температура плавления, которая не должна превышать 150–160°C, так как процесс вулканизации резиновой смеси протекает при этой температуре.

Таким образом, целью данной работы был выбор оптимальных условий получения промотора адгезии – кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты с заранее заданными технологическими свойствами.

При этом были выдвинуты следующие требования:

- при получении модификатора снизить содержание кобальта на 1–2% в сравнении с производственным нафтенатом кобальта;
- содержание металла в модифицирующей добавке должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить хорошие адгезионные свойства модификатора;
- полученные модифицирующие добавки должны иметь температуру плавления, не превышающую 150–160°C.

Методика получения кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты включает получение малеопимаровой кислоты (МПК). МПК получали по известной реакции Дильса и Альдера взаимодействием канифоли с малеиновым ангидридом; далее проводили аммонолиз МПК с целью получения амида МПК; на заключительном этапе по реакции обмена амида МПК и водного раствора ацетата кобальта получали кобальтовую соль амида МПК [4].

При изучении процесса получения кобальтовой соли амида МПК необходимо было исследовать влияние основных технологических параметров (температура, продолжительность реакции, расход уксуснокислого кобальта) на эффективность процесса аммонолиза и, учитывая

вторую стадию реакции, найти такое их сочетание, которое приводило бы в дальнейшем к заданным параметрам (содержание металла и температура плавления модификатора).

Эксперимент осуществляли с использованием матрицы планирования плана Бокса. Основные факторы варьировали на трех уровнях: температура аммонолиза  $T$  – 60, 80, 100°C, время проведения аммонолиза  $\tau$  – 1,5; 3,0; 4,5 ч, расход уксуснокислого кобальта  $W$  – 0,4; 0,6; 0,8 моль. В качестве выходных величин определяли в конечном продукте температуру плавления и содержание металла, которые в итоге должны удовлетворять заданным требованиям промотора адгезии [3].

Результаты эксперимента представлены в таблице.

Обработку результатов исследований проводили в электронных таблицах Excel. Расчет коэффициентов уравнений регрессии для основных показателей, характеризующих качество полученного продукта, позволил получить следующие уравнения:

– для температуры плавления:

$$Y_1 = -143,4 + 0,068X_1 + 40,42X_2 + 733,0X_3 - 0,47X_1X_2 - 2,88X_1X_3 + 25,0X_2X_3 - 0,02X_1^2 + 1,19X_2^2 - 258,33X_3^2;$$

– для содержания металла:

$$Y_2 = -11,26 + 0,03X_1 - 1,02X_2 - 48,30X_3 + 0,004X_1X_2 - 0,18X_1X_3 - 0,01X_2X_3 + 0,0004X_1^2 - 0,15X_2^2 - 20,14X_3^2.$$

Анализ уравнений регрессии проводили путем построения поверхностей отклика и их двумерных сечений.

На рис. 1 представлена зависимость температуры плавления модификатора от параметров проведения реакции аммонолиза (для температур аммонолиза  $T$  – 60, 80, 100°C).

Таблица

Матрица планирования и результаты эксперимента

Номер опыта	Варьируемые факторы			Показатели, характеризующие полученный продукт	
	температура $X_1$ , °C	время проведения аммонолиза $X_2$ , ч	расход уксуснокислого кобальта $X_3$ , моль	температура плавления $Y_1$ , °C	содержание металла $Y_2$ , %
1	2	3	4	5	6
1	60	1,5	0,4	120	4,48
2	100	1,5	0,4	142	5,58
3	60	4,5	0,4	136	4,42
4	100	4,5	0,4	130	4,97
5	60	1,5	0,8	183	9,70
6	100	1,5	0,8	187	7,84
7	60	4,5	0,8	197	9,52
8	100	4,5	0,8	117	7,32
9	80	3,0	0,4	102	4,35
10	80	3,0	0,8	182	9,06

1	2	3	4	5	6
11	60	3,0	0,6	168	8,76
12	100	3,0	0,6	150	7,41
13	80	1,5	0,6	165	7,53
14	80	4,5	0,6	145	6,98
15	80	3,0	0,6	153	7,98

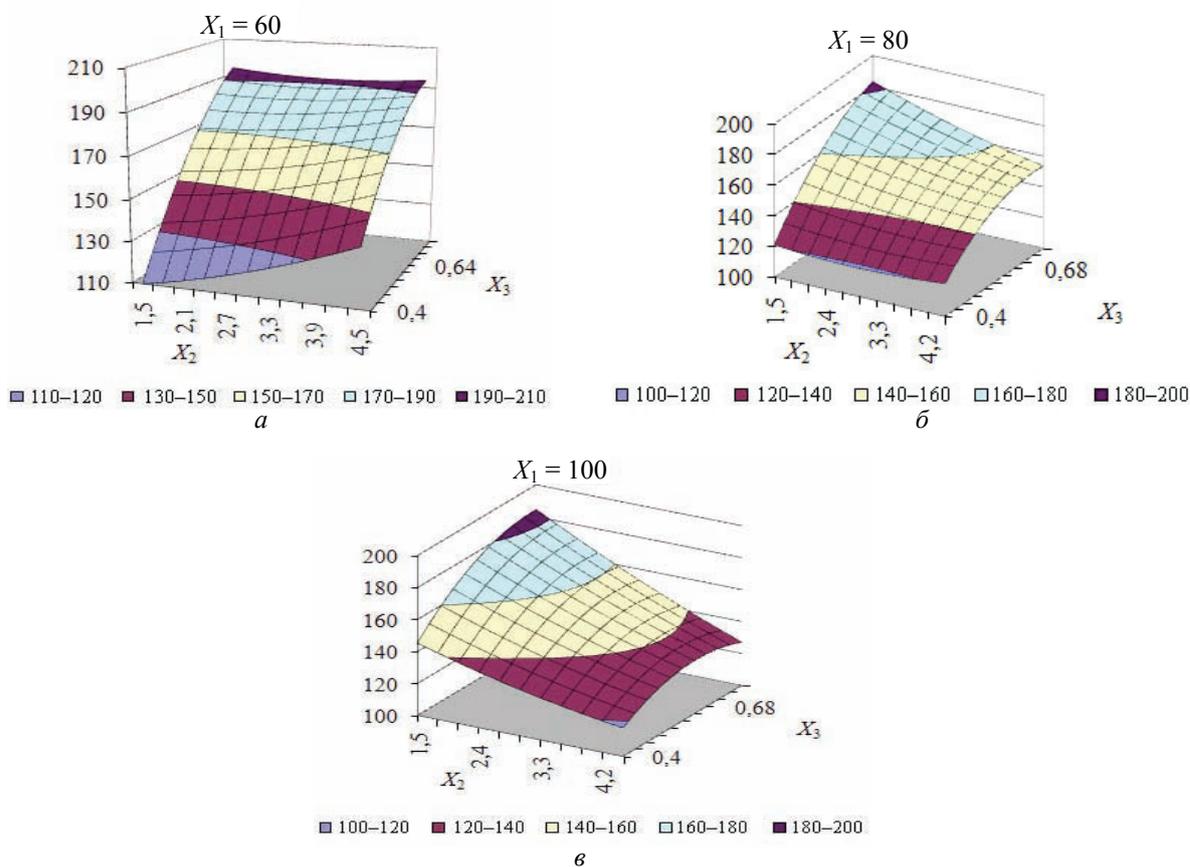


Рис. 1. Зависимость температуры плавления модификатора от параметров проведения реакции аммонолиза:  
 а – при температуре аммонолиза  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  
 б – при температуре аммонолиза  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  
 в – при температуре аммонолиза  $T = 100^\circ\text{C}$

На рис. 2 показана зависимость содержания кобальта в модификаторе от параметров проведения реакции аммонолиза (для времени проведения аммонолиза  $\tau = 3,0$  ч).

Аналогичным образом были построены зависимости для времени проведения аммонолиза  $\tau = 1,5; 4,5$  ч с расходом уксуснокислого кобальта  $W = 0,4; 0,6; 0,8$  моль.

**Обсуждение результатов.** Анализируя полученные данные, можно сказать следующее. С увеличением расхода уксуснокислого кобальта повышается температура плавления и содержание металла в модификаторе.

Температура и продолжительность аммонолиза также оказывают влияние на температуру плавления и содержание кобальта в модификаторе. Так, увеличение температуры реакции аммонолиза приводит к уменьшению температуры плавления модификатора,

повышению содержания кобальта в нем. При увеличении времени проведения реакции аммонолиза происходит снижение температуры плавления, но одновременно отмечается повышение содержания кобальта в модификаторе.

Анализируя полученные уравнения регрессии, необходимо отметить, что среди рассматриваемых факторов наибольшее влияние на температуру плавления конечного продукта и содержание металла оказывает расход уксуснокислого кобальта.

Статистическая обработка результатов эксперимента показала, что полученные уравнения адекватно описывают процесс.

Применение надстройки «Поиск решения» позволило найти оптимальные условия получения кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты.

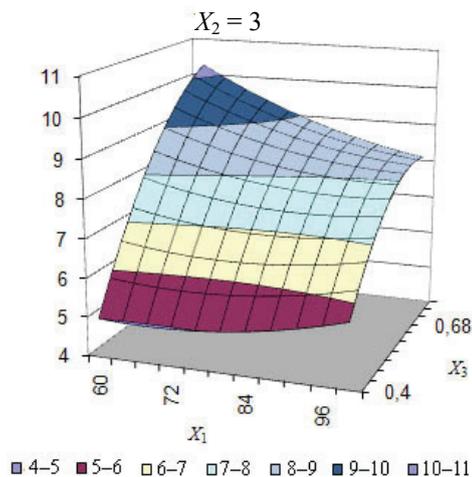


Рис. 2. Зависимость содержания кобальта в модификаторе от параметров проведения реакции аммонолиза

**Заключение.** Таким образом, в ходе работы были определены лучшие сочетания основных технологических параметров, при которых содержание металла и температура плавления имеют оптималь-

ные значения: температура аммонолиза  $T = 100^{\circ}\text{C}$ , время проведения аммонолиза  $\tau = 3,0$  ч, расход уксуснокислого кобальта  $W = 0,6$  моль. При этом температура плавления составила  $151^{\circ}\text{C}$ , а содержание металла –  $7,75\%$ , что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к промоторам адгезии.

### Литература

1. Вакула, В. Л. Физическая химия и адгезия полимеров / В. Л. Вакула, Л. М. При- тыкин. – М.: Химия, 1984. – 321 с.
2. Крепление резин к металлокорду с использованием соединений металлов переменной валентности / Ю. А. Бобров [и др.] // Каучук и резина. – 2005. – № 2. – С. 37–45.
3. Боровиков, В. П. Статистический анализ и обработка данных в среде WINDOWS / В. П. Боровиков, И. П. Борови- ков. – М.: Филинь, 1998. – 600 с.
4. Синтез и исследование свойств поли- функциональной модифицирующей добав- ки на основе малеинизированной канифоли / Т. В. Чернышева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 101–105.