

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК [665.947.82+678](043.3)

КОЛНОГРОВ  
Кирилл Петрович

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ  
ВАЛЕНТНОСТИ НА ОСНОВЕ АМИДА МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ  
КАНИФОЛИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование  
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск 2013

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научный руководитель **Ламоткин Сергей Александрович**, кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Козлов Николай Гельевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией органического катализа государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»;

**Губарева Елена Георгиевна**, кандидат технических наук, начальник научно-исследовательского отдела конъюнктуры рынка республиканского научно-технического унитарного предприятия «Криптотех» Департамента государственных знаков Министерства финансов Республики Беларусь

Оппонирующая организация государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится 26 апреля в 14:00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп. 4.

Тел.: (+37517) 327-63-54 (ученый секретарь), факс: (+37517) 327-57-38.

e-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 25 марта 2013 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук, доцент



Толкач О.Я.

## ВВЕДЕНИЕ

Продукты лесохимических производств нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Значимость этих продуктов в последние годы возрастает в связи с неуклонным сокращением запасов традиционного химического сырья, такого как нефть, уголь и газ.

Для лесохимических производств особый интерес представляет экстрагируемая из древесины хвойных пород канифоль, которая с химической точки зрения, благодаря наличию смоляных кислот абиетинового типа, является весьма реакционноспособной.

Одним из перспективных направлений получения целевых продуктов на основе канифоли является ее модифицирование путем химического взаимодействия с непредельными соединениями, которое позволяет уменьшить ее склонность к кристаллизации, и с амидирующими агентами – с целью расширения области ее применения, например выполнять функцию антисептика или проклеивающей добавки при производстве бумаги.

По нашему мнению, весьма целесообразным является использование модифицированной канифоли как промотора адгезии – в целях обеспечения высокой прочности адгезионного взаимодействия металла с эластомерной композицией в металлокордных резинотехнических изделиях, в особенности при производстве автомобильных и других резиновых шин.

В настоящее время большую долю рынка занимают промоторы адгезии являющиеся продуктами нефтехимического синтеза, которые закупаются за рубежом.

Проведенные диссертационные исследования показали, что функцию промоторов адгезии резины к металлокорду с успехом выполняют соли металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли (полученные нами впервые). Наилучшие результаты в этом качестве достигнуты с солью кобальта амида малеинизированной канифоли, которая, наряду с высокими адгезионными и антикоррозионными свойствами, обладала хорошей диспергируемостью в эластомерной матрице.

Исходное сырье для синтеза этого промотора адгезии, недорогостоящее и доступно для промышленных синтезов, будучи побочным продуктом сульфатцеллюлозного производства – талловой канифолью.

Исследования полученных наполненных резиновых смесей, вулканизатов и резинокордных систем на их основе показали, что соль кобальта амида малеинизированной канифоли способна с успехом заменять импортируемые промоторы адгезии. Это нашло подтверждение промышленными апробациями получения и применения соли кобальта амида малеинизированной канифоли испытаниях.

1695 ар 1

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.** Настоящая работа выполнялась в рамках Государственной программы прикладных исследований «Полимерные материалы и технологии» (2006–2010 гг.), задания «Получение, свойства и применение амидосолей металлов переменной валентности на основе малеинизированной канифоли» (№ гос. регистрации 20062519, 2006–2010 гг.), и в рамках гранта для молодых ученых Министерства образования РБ по заданию «Получение и изучение свойств полифункциональных модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли» (№ гос. регистрации 20114248, 2011 г.).

**Цель исследования** – научно обосновать и разработать способ получения солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли, проявляющих свойства промоторов адгезии резины к металлокорду, позволяющих получать резинокордные системы с высокими адгезионными и антикоррозионными характеристиками.

### **Задачи исследований:**

– определить основные закономерности и изучить механизм взаимодействия реагентов (смоляных кислот канифоли, аммиака водного, ацетатов металлов переменной валентности) при получении солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты;

– установить строение, структуру и физико-химические характеристики целевого и промежуточных продуктов реакций при получении солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты;

– определить оптимальные условия получения солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты, обладающих свойствами промоторов адгезии для систем «резина-металлокорд»;

– научно обосновать и разработать способ получения солей металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Co (II), никеля Ni (II)) на основе амида малеинизированной канифоли, провести его апробацию в промышленных условиях.

– установить влияние солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли в качестве промоторов адгезии на технологические и технические свойства эластомерных композиций, применяемых при производстве металлокордных шин.

**Объекты исследований** – соли металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Co (II), никеля Ni (II)) на основе амида малеинизированной канифоли и полученные с их использованием эластомерные композиции, применяемые в производстве шин.

**Предметы исследований** – процессы, протекающие при получении со-

лей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли, и содержащие их резинокордные системы.

**Положения, выносимые на защиту:**

– разработанный механизм взаимодействия химических реагентов (канифоли, малеинового ангидрида, ледяной уксусной кислоты, аммиака водного, ацетатов металлов переменной валентности), позволяющий получать соли металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты;

– оптимальные параметры (температурно-временные и расходные) получения солей металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Co (II), никеля Ni (II)) моноамида малеопимаровой кислоты необходимые для разработки способа получения солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли;

– способ получения солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли с температурой плавления менее 170°C и содержанием металла переменной валентности более 5%, позволяющие использовать их в качестве промоторов адгезии резины к металлокорду;

– зависимости технологических и технических свойств эластомерных композиций, адгезионных и антикоррозионных свойств резинокордных систем от содержания в них солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли, позволяющие получать резинокордные системы, не уступающие по свойствам импортруемым кобальтосодержащим промоторам адгезии.

**Личный вклад соискателя** заключается в поиске, систематизации и анализе научно-технической литературы по теме диссертации, участии в постановке цели и задачи исследования, планировании и проведении экспериментов, интерпретации и обсуждении основных результатов исследований, проведении необходимых расчетов, формулировке теоретических выводов и подготовке публикаций. Соискатель принимал непосредственное участие в получении опытной партии соли кобальта на основе амида малеинизированной канифоли на ОАО «Лесохимик» (г. Борисов), а также в проведении исследований на базе центральной заводской лаборатории ОАО «Белшина» (г. Бобруйск) по установлению влияния полученного модификатора на технологические и технические свойства производственных резиновых смесей, на адгезионные и антикоррозионные характеристики шинных резин с металлокордом различных марок, применяемых в производстве металлокордного брекера для легковых шин.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на II Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука: реальность и будущее» (Невинномысск, Россия, 3 марта 2009 г.), Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем (Йошкар-Ола, Россия, 29 июня – 4 июля 2009 г., 28 июня – 2 июля 2010 г.), Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосбе-

регающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 19–20 ноября 2008 г.), II Международной научно-технической конференции «Альтернативные источники сырья и топлива» (Минск, 26–28 мая 2009 г.), VI Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и студентов БНГУ «Инженерно-педагогическое образование в XXI веке» (Минск, 22–23 апреля 2010 г.), научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет (Минск, 2008–2010 гг.), International Conference «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» (Saint-Petersburg, June 21–24, 2011 г.).

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 19 печатных работ, в том числе 6 статей в научных журналах, включенных в перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований (1,55 авт. л.), 7 публикаций в сборниках материалов конференций, 6 тезисов докладов, 1 патент Республики Беларусь.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 221 с. Работа включает 42 иллюстрации, 25 таблиц (40 с.), список использованных источников (224 наименования на 20 с.) и 3 приложения (65 с.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена анализу состояния исследований в области модифицирования канифоли с целью получения на ее основе различных лесохимических продуктов с заданными физико-химическими свойствами. Показано, что высокая реакционная способность смоляных кислот канифоли позволяет получать целевые продукты, отличающиеся структурой, физико-химическими свойствами и областью применения. Перспективной областью применения таких соединений является шинная промышленность, где они могут использоваться в качестве промоторов адгезии в составе эластомерных композиций, применяемых при изготовлении шин и резинотехнических изделий. Такие соединения способствуют повышению адгезионных и антикоррозионных свойств системы «резина-металлокорд». Однако существующие технологии получения промоторов адгезии на основе возобновляемого природного сырья, в том числе и канифоли, не позволяют получать продукты, обладающие такими свойствами, как невысокая температура плавления, хорошее диспергирование в эластомерной матрице, а также устойчивое положительное влияние на адгезионные и антикоррозионные свойства резинокордных систем. Как показали результаты анализа научно-технической литературы и патентно-

го поиска, эти свойства могут быть достигнуты модифицированием канифоли введением в ее структуру амидогруппы и металла переменной валентности.

Во второй главе приведено обоснование и описание объектов исследования, изложены использованные методики и оборудование. В качестве объектов исследования применяли талловую канифоль; соли металлов переменной валентности (марганца Mn (II), никеля Ni (II), кобальта Co (II), хрома Cr (III)) моноамида малеопимаровой кислоты и амида малеинизированной канифоли; наполненные и ненаполненные резиновые смеси, содержащие соли металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли; нафтенат кобальта Co (II) в качестве образца сравнения, являющегося широко применяемым промотором адгезии резин к металлокорду.

Получение солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты осуществляли следующим образом (рисунок 1): получение малеопимаровой кислоты (МПК) (I стадия), аммонолиз малеопимаровой кислоты с получением моноамида малеопимаровой кислоты (II стадия) и модифицирование моноамида малеопимаровой кислоты ацетатами металлов переменной валентности (III стадия).

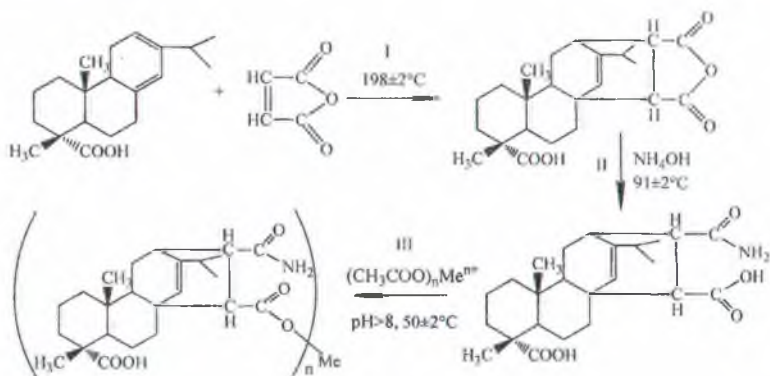


Рисунок 1 -- Схема получения солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты

Для изучения структуры и определения физико-химических характеристик синтезируемых продуктов использовали методы ИК-спектроскопии (спектрометр с Фурье-преобразованием FT-IR NEXUS), ЯМР-спектроскопии (спектрометры BS-587 A, BS-567 A и AVANCE-500), масс-спектрометрии (жидкостной хроматограф "Waters" с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детекторами), а также проводили рентгеноструктурный анализ (дифрактометр рентгеновский общего назначения «ДРОН-3») синтезированных образцов солей. Для определения температуры размягчения и плавления, кислотного числа и плотности

синтезированных нами соединений применяли стандартные методики.

Оценку влияния солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли на технологические и технические свойства эластомерных композиций проводили с использованием стандартной резиновой смеси на основе СКИ-3, изготовленной по ГОСТ 23492–79. Исследование адгезионных и коррозионных характеристик полученных резинокордных систем осуществляли с использованием эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения, традиционно применяемых в производстве автомобильных шин. В качестве образцов сравнения использовали резиновые смеси и вулканизаты на их основе, содержащие промышленный модификатор нафтенат кобальта Со (II) (образец сравнения).

Определение вязкости по Муни резиновых смесей, кинетики вулканизации, физико-механических и адгезионных свойств эластомерных композиций осуществляли по стандартным методикам (ГОСТ 23785.7–89, ГОСТ 261–74, ГОСТ 9.024–74, ГОСТ 270–75, ГОСТ 12535–84, ГОСТ 10722–76). Изучение структуры резиновых смесей с синтезированными компонентами проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-5610 LV.

Полученные экспериментальные данные подвергали статистической обработке с привлечением такого программного обеспечения, как Statistica и MS Office Excel. Относительная ошибка полученных результатов исследований не превышала 5–7%, при доверительной вероятности 0,95.

Определение оптимальных условий синтеза моноамида малеопимаровой кислоты осуществляли путем реализации трехфакторного эксперимента по плану Коно, полученное полиномиальное уравнение регрессии адекватно. Адекватность полиномиального уравнения регрессии оценивали по известным методикам путем сравнения рассчитанного критерия Фишера с его табличным значением.

**Третья глава** посвящена разработке технологии получения солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты, изучению химических процессов, протекающих при модифицировании смоляных кислот канифоли, установлению строения (на основе анализа ИК-, ЯМР- и масс-спектров) и основных физико-химических характеристик целевых и промежуточных продуктов реакций в зависимости от расходных и режимных параметров. Для получения солей металлов переменной валентности малеопимаровой кислоты на первой стадии синтеза была получена малеопимаровая кислота по реакции Дильса-Альдера. Второй стадией получения солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты являлся аммонолиз МПК с получением его моноамида (рисунок 2). Процесс взаимодействия малеопимаровой кислоты и амидирующего агента (аммиака) проводили с целенаправленным изменением стехиометрического соотношения компонентов  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{МПК}$  от 1 : 1 до 3 : 1 ( $X_1$ ), с разной продолжительностью (1–5 ч ( $X_2$ ),



шаг 1 ч), при шести температурных режимах (50–100°C ( $X_3$ ), шаг 10°C).

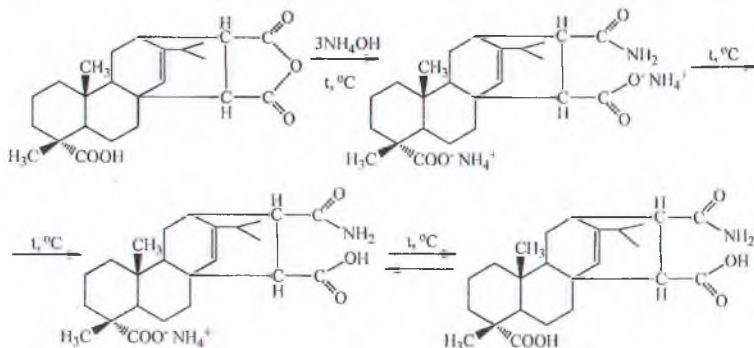


Рисунок 2 – Схема получения моноамида малеопимаровой кислоты

Для определения оптимальных условий получения моноамида малеинизированной канифоли была решена оптимизационная задача, в которой в качестве критерия было выбрано теоретически рассчитанное кислотное число моноамида малеопимаровой кислоты ( $Y = 268,24$  мг  $\text{KOH}/\text{г}$ ). Полученное адекватное полиномиальное уравнение регрессии  $Y = f(X_1, X_2, X_3)$  позволило прогнозировать возможные отклонения в процессе аммонолиза и управлять этим процессом путем изменения температурно-временных и расходных параметров. Установлено, что оптимальными технологическими параметрами получения моноамида МПК являются: соотношение компонентов  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{МПК} = 2 : 1$  ( $X_1$ ), продолжительность реакции 3 ч ( $X_2$ ) при температуре ( $X_3$ )  $91 \pm 2^\circ\text{C}$ . Кислотное число продукта реакции составило 268–271 мг  $\text{KOH}/\text{г}$ . Подтверждением образования моноамида малеопимаровой кислоты явился его масс-спектр (рисунок 3).

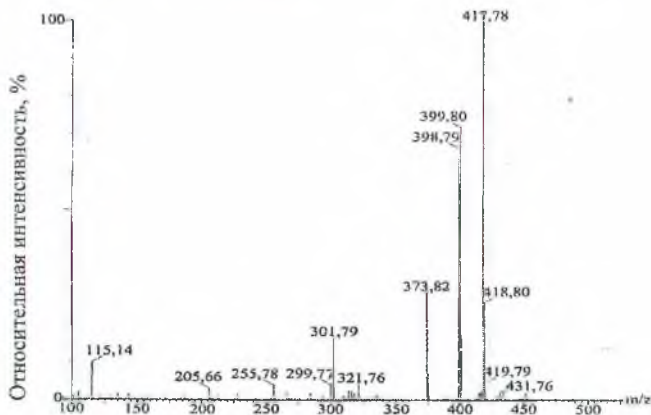


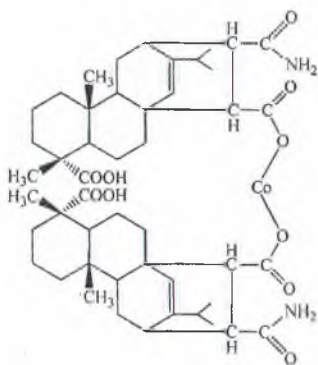
Рисунок 3 – Масс-спектр моноамида малеопимаровой кислоты

Завершающим этапом получения солей металлов переменной валентности малеопимаровой кислоты явилось проведение обменной реакции моноамида малеопимаровой кислоты и 10%-ных спиртовых растворов ацетатов соответствующих металлов (кобальта Co (II), никеля Ni (II), марганца Mn (II), хрома Cr (III)). По результатам исследований было выявлено, что получение целевого продукта (солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты) с высоким содержанием металла переменной валентности (более 5%) необходимо осуществлять в температурном диапазоне 48–52°C (таблица 1).

**Таблица 1 – Основные характеристики солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты**

Наименование продукта	Содержание металла, %	Температура плавления, °C
Соль Co (II) моноамида малеопимаровой кислоты	6,8–7,5	206–209
Соль Ni (II) моноамида малеопимаровой кислоты	6,9–7,2	202–206
Соль Mn (II) моноамида малеопимаровой кислоты	6,6–7,0	198–203
Соль Cr (III) моноамида малеопимаровой кислоты	6,7–7,2	210–215

Строение солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты и промежуточных продуктов реакции устанавливали путем анализа полученных ИК-спектров. Так, например, на ИК-спектрах солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты присутствовали две широкие полосы поглощения в области 1590 и 1400 см<sup>-1</sup>, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона –COO<sup>-</sup>, что свидетельствует о возможности образования соли, а также две полосы поглощения при 1650–1640 см<sup>-1</sup>, характерны группе –CONH<sub>2</sub> в твердом состоянии.



**Рисунок 4 – Структурная формула соли кобальта Co (II) моноамида малеопимаровой кислоты**

Эти данные позволили подтвердить выдвинутое нами предположение о строении целевых продуктов (например, соли кобальта Co (II) моноамида малеопимаровой кислоты, (рисунок 4) и промежуточных продуктов синтеза.

Соли металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Co (II), никеля Ni (II)) моноамида малеопимаровой кисло-

ты растворяются в диметиламиде, диметилсульфоксиде и не растворяются в воде, что имеет важное практическое значение при использовании их в качестве промоторов адгезии.

**Четвертая глава** посвящена разработке способа получения солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли. За основу выбраны разработанные нами механизм и технология получения солей металлов переменной валентности моноамида малеопимаровой кислоты. Получение осуществляли на лабораторной установке, включающей трехгорлую колбу, оборудованную механической мешалкой с гидрозатвором и холодильником, которую помещали в масляную баню, снабженную контактным термометром с терморегулятором.

На первой стадии получали малеинизированную канифоль путем химического взаимодействия талловой канифоли и малеинового ангидрида. Затем получали амид малеинизированной канифоли с учетом оптимальных технологических параметров, установленных для получения моноамида малеопимаровой кислоты (МПК): соотношение компонентов  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{МПК} = 2 : 1$ , продолжительность реакции 3 ч, температура  $91 \pm 2^\circ\text{C}$ . На последней стадии – химическое взаимодействие металла переменной валентности (хрома Cr (III), никеля Ni (II), марганца Mn (II) и кобальта Co (II)) и амида малеинизированной канифоли с получением соли, при температуре  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Процесс получения солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли проводили в соответствии с разработанным нами лабораторным технологическим регламентом. При этом были получены соединения с характеристиками, приведенными в таблице 2.

**Таблица 2 – Основные характеристики солей металлов переменной валентности амида малеинизированной канифоли**

Наименование продукта	Содержание металла, %	Температура плавления, °C
Соль Mn (II) амида малеинизированной канифоли	6,7–7,2	150–154
Соль Cr (III) амида малеинизированной канифоли	5,5–6,2	148–153
Соль Co (II) амида малеинизированной канифоли	7,1–7,5	155–160
Соль Ni (II) амида малеинизированной канифоли	5,2–5,8	140–146

Как видно из таблицы 2, полученные соединения по содержанию металла переменной валентности (более 5%) и температуре плавления (менее  $170^\circ\text{C}$ ) удовлетворяют требованиям к промоторам адгезии.

Эта технология была апробирована на ОАО «Лесохимик» при получении опытной партии соли кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли для

испытания ее в рецептурах шинных резиновых смесей. Основные характеристики полученной опытной партии соли кобальта Со (II) амида малеинизированной канифоли представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Основные характеристики полученной опытной партии соли кобальта Со (II) амида малеинизированной канифоли**

Наименование показателей	Значения показателей	
	полученные	усредненные
Внешний вид	Порошок сиреневого цвета	
Температура плавления продукта, °С	155–160	157,50
Массовая доля кобальта, %	6,7–7,5	7,10
Массовая доля летучих веществ, %, не более	2,8–2,7	2,75

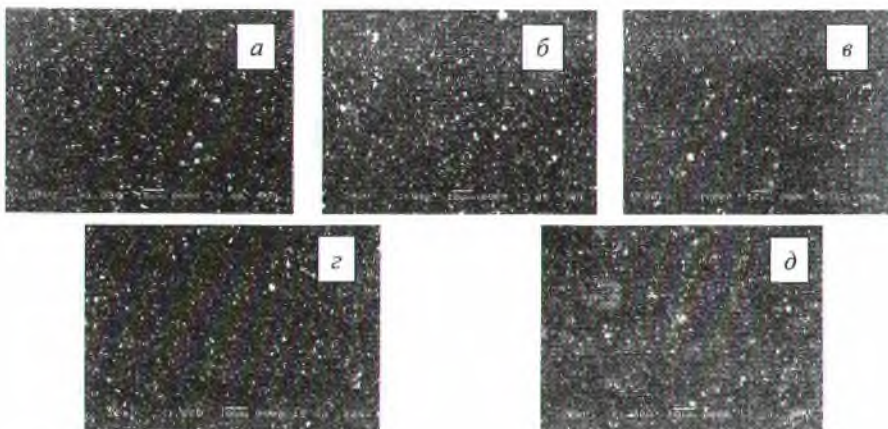
По результатам исследований установлено, что полученная на ОАО «Лесохимик» соль кобальта Со (II) на основе амида малеинизированной канифоли имеет показатели, которые позволяют использовать ее в составе рецептур шинных резиновых смесей и представляет возможность замены импортируемых промоторов адезии резины к металлокорду.

Реализация разработанного нами синтеза (патент 12991 Республики Беларусь) в больших объемах может быть осуществлена с использованием традиционного оборудования лесохимических производств по схеме, включающей: вакуумную систему (73–85 кПа); плавильник (до 200°С); реактор-модификатор, снабженный пропеллерной мешалкой с частотой вращения до 300 мин<sup>-1</sup> и электрообогревом, обеспечивающим температуру реакционной среды до 200°С; реактор, снабженный перемешивающим устройством с частотой вращения более 200 мин<sup>-1</sup>, теплообменником и паровой рубашкой, обеспечивающей поддержку температуры 90–100°С реакционной смеси с помощью глухого пара; емкость для хранения и мерник аммиачной воды; реактор, снабженный мешалкой, мерник воды для приготовления 10%-ного раствора ацетата металла переменной валентности; фильтрующую установку. Для реализации технологического процесса необходимо воспроизвести установленные оптимальные температурно-временные и расходные параметры получения солей металлов переменной валентности амида малеинизированной канифоли по разработанной технологической схеме.

**Пятая глава** посвящена установлению влияния солей металлов переменной валентности амида малеинизированной канифоли на свойства стандартизованных ненаполненных резиновых смесей на основе каучука синтетического цис-изопренового (СКИ-3), а также на свойства наполненных шинных резиновых смесей, вулканизатов и резинкордных систем на их основе. При этом первоначально были рассмотрены ненаполненные резиновые смеси, содержащие нафтенат кобаль-

та Co (II) в качестве образца сравнения и синтезированные нами соли металлов переменной валентности амида малеинизированной канифоли (МК).

На рисунке 6 представлены микрофотографии исследованных образцов неполненных резиновых смесей.



Резиновая смесь: *a* – с нафтенатом кобальта Co (II); *б* – с солью Mn (II) амида МК; *в* – с солью Cr (III) амида МК; *г* – с солью Co (II) амида МК; *д* – с солью Ni (II) амида МК

**Рисунок 6 – Микрофотографии поверхностей резиновых смесей**

Из рисунка 6 видно, что поверхности образцов резиновых смесей, содержащие соли марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли, сопоставимы с поверхностью резиновой смеси, содержащей традиционно используемый промотор адгезии нафтенат кобальта Co (II). В образцах, содержащих соль никеля Ni (II) амида малеинизированной канифоли присутствуют нежелательные агломераты и вкрапления, что указывает на ее плохую диспергируемость в эластомерной матрице. Это явление наряду с увеличением вязкости по Муни резиновых смесей и уменьшением их оптимального времени вулканизации, а также снижением упруго-прочностных свойств резин, содержащих соль никеля Ni (II) амида малеинизированной канифоли, дали основание не использовать ее в дальнейших исследованиях.

Наполненные шинные резиновые смеси, предназначенные для изготовления резино-металлокордных полуфабрикатов автопокрышки (каркаса и брекера) содержат компоненты, обеспечивающие прочность связи резины с металлокордом (промоторы адгезии) за счет наличия в их составе металлов переменной валентности. В связи с этим были проведены исследования по установлению влияния в этом качестве синтезированных солей металлов переменной валентности амида малеинизированной канифоли. Образцами сравнения были рези-

новые смеси и резины, содержащие импортируемый нафтенат кобальта Со (II). Результаты исследований представлены в таблице 4.

**Таблица 4 – Свойства наполненных шинных резиновых смесей и резин в зависимости от природы и дозировки солей металлов переменной валентности амида малеинизированной канифоли**

Наименование компонента	Дозировка компонента, мас. ч.	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни		Оптимальное время вулканизации, мин	
		Резиновая смесь			
		каркасная	брекерная	каркасная	брекерная
На основе амида малеинизированной канифоли					
соль марганца Mn (II)	1,0	76,2	85,1	23,99	18,23
	1,5	78,1	86,3	24,44	18,75
соль хрома Cr (III)	1,0	77,4	85,6	23,85	18,53
	1,5	78,6	86,1	24,06	19,02
соль кобальта Со (II)	1,0	74,5	83,9	22,56	17,80
	1,5	76,3	84,2	22,77	17,43
Образец сравнения					
нафтенат кобальта Со (II)	1,0	72,1	80,3	24,95	17,77
	1,5	73,2	80,7	22,48	16,98

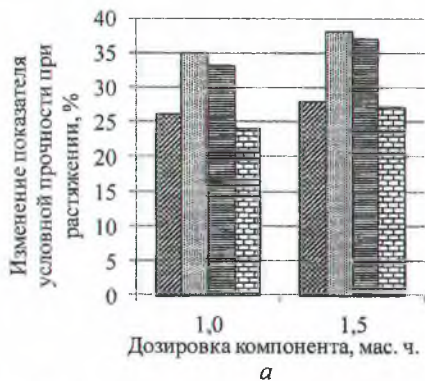
Сопоставительный анализ технологических свойств наполненных резиновых смесей, представленных в таблице 4, показал, что соли металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Со (II)) амида малеинизированной канифоли оказывают модифицирующее действие на технологические свойства наполненных резиновых смесей, которое для синтезированной нами соли кобальта Со (II) амида малеинизированной канифоли близко по своей эффективности применяемому в производстве нафтенату кобальта Со (II).

При эксплуатации автомобильной покрышки внутри ее развивается повышенная температура. Стойкость резин к воздействию этих температур обусловлена типом полимера, количественным и качественным содержанием противостарителей, а также влиянием ингредиентов, входящих в состав резиновой смеси, на процессы окисления, протекающие во внутренних слоях. Результаты исследований влияния синтезированных компонентов на усталостную выносливость каркасных и брекерных резин представлены в таблице 5; на их физико-механические показатели в процессе теплового старения представлены на рисунке 7. Установлено (таблица 5), что усталостная выносливость резин, содержащих соль кобальта Со (II) амида малеинизированной канифоли сопоставима с усталостной выносливостью резин с нафтенатом кобальта Со (II), в то время как вулканизаты, содержащие соли

**Таблица 5 – Усталостная выносливость каркасных и брекерных резин**

Наименование компонента	Дозировка, мас. ч. компонента	Усталостная выносливость, тыс. циклов $\epsilon_{ст}=0\%$ ; $\epsilon_{дин}=100\%$	
		Резина	
		каркасная	брекерная
На основе амида малеинизированной канифоли			
соль марганца Mn (II)	1,0	120,50	96,20
	1,5	109,66	94,50
соль хрома Cr (III)	1,0	119,75	93,80
	1,5	115,50	90,00
соль кобальта Co (II)	1,0	123,75	110,00
	1,5	125,30	108,00
Образец сравнения			
нафтенат кобальта Co (II)	1,0	123,56	100,00
	1,5	124,40	101,00

марганца Mn (II) и хрома Cr (III) амида малеинизированной канифоли, имеют меньшую усталостную выносливость по сравнению с резинами, содержащими нафтенат и соль кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли. Данные рисунка 7 показывают, что каркасные резины, содержащие соль кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли, в меньшей степени подвержены воздействию кислорода воздуха и повышенной температуры по сравнению с резинами, содержащими соли марганца Mn (II) и хрома Cr (III) амида малеинизированной канифоли. Эластомерные композиции с солью кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли, имеют практически такой же характер изменения свойств, как и эластомерные композиции с нафтенатом кобальта Co (II).



■ – нафтенат Co (II); ▨ – соль Mn (II) амида МК; ▤ – соль Cr (III) амида МК; ▩ – соль Co (II) амида МК

**Рисунок 7 – Зависимость изменения показателя условной прочности при растяжении (а) и относительного удлинения (б) при разрыве каркасных резин после теплового старения от дозировки исследуемых компонентов**

Аналогичные зависимости были выявлены и при исследовании теплостойкости бреккерных резин.

Исследования показали, что соль кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли успешно выполняет функцию промотора адгезии резины к металлокорду, которая по своему значению также не уступает импортируемому нафтенату кобальта Co (II), что иллюстрируют данные таблицы 6.

**Таблица 6 – Прочность связи по *H*-методу между резиной и металлокордом**

Наименование промотора адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч.	Прочность связи резины с металлокордом, Н		
		при температуре		при действии
		20±5°C	100°C	5%-ного раствора NaCl
На основе амида малеинизированной канифоли:				
соль марганца Mn (II)	1,0	234	210	227
	1,5	318	289	312
соль хрома Cr (III)	1,0	304	276	295
	1,5	320	294	313
соль кобальта Co (II)	1,0	359	348	355
	1,5	383	373	383
Образец сравнения				
нафтенат кобальта Co (II)	1,0	369	340	365
	1,5	343	312	339

Из таблицы 6 видно, что введение солей металлов переменной валентности в резиновую смесь способствует повышению стабильности прочности связи в системе «резина-металлокорд» при действии повышенных температур и хлористого натрия (так как в их присутствии, возможно, замедляется образование слабых пограничных адгезионных слоев, которые снижают монолитность резинокордной системы).

Необходимо особо отметить, что если с увеличением дозировки нафтената кобальта Co (II), показатель прочности связи для резин, содержащих его уменьшается на 8% (при 100°C) и 7% (при действии 5%-ного раствора NaCl), то для резин, содержащих синтезированную соль кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли он даже увеличивается на 7 и 8% соответственно, что указывает на большую длительность сохранения под ее воздействием адгезионных и антикоррозионных свойств в резинокордных системах в процессе эксплуатации.

В условиях ОАО «Белшина» проведена апробация применения соли кобальта Co (II) на основе амида малеинизированной канифоли (МК) в качестве промотора адгезии резины к металлокорду в составе каркасных и бреккерных шинных резин.



Образцом сравнения являлась соль кобальта в виде ее стеарата, поскольку по своим адгезионным и антикоррозионным свойствам она не уступает нафтенату кобальта, а по стоимости значительно ниже. Введение промоторов адгезии в резиновые смеси с адгезионной системой осуществляли в количестве 0,6 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука (рецептура 1), а также в пересчете на содержание кобальта Со (II) (рецептура 2), то есть дозировка синтезированной нами соли кобальта Со (II) амида малеинизированной канифоли по рецептуре 2 составила 1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, а дозировка стеарата кобальта осталась прежней – 0,6 мас. ч., поскольку в стеарате кобальта Со (II) содержится больше металла, чем в соли кобальта Со (II) амида малеинизированной канифоли. Результаты испытаний представлены в таблице 7.

**Таблица 7 – Результаты промышленных испытаний прочности связи по Н-методу между брекерной резиной с адгезионной системой и металлокордом**

Условия испытания прочности связи резины с кордом	Прочность связи резины с металлокордом, Н			
	Рецептура 1		Рецептура 2	
	Содержание 0,60 мас. ч.		0,60 мас. ч.	1,00 мас. ч.
	стеарата кобальта	соли кобальта Со (II) амида МК	стеарата кобальта	соли кобальта Со (II) амида МК
Температура 20–25°C	349	334	394	374
Температура 100°C	324/0,93	320/0,96	337/0,86	353/0,94
5%-ный раствор NaCl	397/1,14	340/1,02	325/0,82	368/0,98

Сравнительный анализ данных таблицы 7 свидетельствует о том, что адгезионные свойства резинокордной системы, содержащей полученную на ОАО «Лесохимик» соль кобальта Со (II) на основе амида малеинизированной канифоли, не уступают по показателям прочности связи резины с металлокордом системам с промышленным модификатором стеаратом кобальта. Более того, при высокой температуре испытаний – 100°C, достигнутая прочность связи резины, содержащей синтезированный промотор адгезии, к металлокорду даже выше.

Таким образом, промышленные испытания подтвердили результаты проведенных диссертационных исследований: соль кобальта Со (II) амида малеинизированной канифоли может успешно заменять импортируемые, традиционно применяемые, промоторы адгезии резины к металлокорду на основе нефтехимических продуктов в производстве металлокордных автопокрышек.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты

1. Разработан процесс трехстадийного синтеза модельных солей металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Со(II), никеля Ni (II)) малеопимаровой кислоты, включающий получение малеопимаровой кисло-

ты на первой стадии, аммонолиз ее с получением моноамида малеопимаровой кислоты на второй стадии и введение металлов переменной валентности в структуру моноамида малеопимаровой кислоты на третьей стадии [1, 10, 11, 14–16].

2. Определены оптимальные технологические параметры (соотношение компонентов  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{МПК} = 2 : 1$ , продолжительность реакции 3 ч при температуре  $91 \pm 2^\circ\text{C}$ ) обеспечивающие получение моноамида малеопимаровой кислоты с заданным кислотным числом (268–271 мг КОН/г) [19].

3. Разработана технология получения промоторов адгезии, представляющих собой соли металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Co (II), никеля Ni (II)) на основе амида малеинизированной канифоли, с температурой плавления от 140 до  $160^\circ\text{C}$  и содержанием металла переменной валентности от 5,2 до 7,5% [2, 12, 17–19].

4. Установлено, что введение соли кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли в состав наполненных шинных резиновых смесей способствует получению на их основе резин с удовлетворительной стойкостью к тепловому старению и многократным циклическим деформациям [7].

5. Установлено, что введение соли кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли в шинные резиновые смеси для обрезинивания металлокорда (в дозировке 1,0 и 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) позволяет получать резинордные системы с показателями адгезионных и антикоррозионных свойств, не уступающих системам, содержащим импортруемые промоторы адгезии резины к металлокорду [3–9, 13].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Для получения солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли, обладающих свойствами промотора адгезии резины к латунированному металлокорду, необходимо обеспечить химическое взаимодействие компонентов на каждой из трех стадий: на первой для получения малеинизированной канифоли – талловой канифоли и малеинового ангидрида в соотношении 100 : 22 на протяжении 1,5 ч при температуре  $200^\circ\text{C}$ , на второй для получения амида малеинизированной канифоли – аммиачной воды и малеинизированной канифоли в соотношении 2 : 1 на протяжении 3 ч при температуре  $91 \pm 2^\circ\text{C}$ , на третьей для получения солей металлов переменной валентности амида малеинизированной канифоли – 10%-ного раствора ацетата металла переменной валентности (хрома Cr (III), никеля Ni (II), марганца Mn (II), кобальта Co (II)) с эквимолярным количеством амида малеинизированной канифоли при температуре  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  на третьей стадии [1, 7, 19].

Использование соли кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли в качестве промотора адгезии резин к металлокорду рекомендуется при изготовлении каркаса и брекера автопокрышки на предприятиях, выпускающих металлокордные шины традиционным для промоторов способом.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

### Статьи

1. Синтез и исследование свойств полифункциональной модифицирующей добавки на основе малеопимаровой кислоты / Т.В. Чернышева, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин, С.И. Шпак, Ж.С. Шашок, К.П. Колногоров, Н.М. Дрозд, О.Н. Ожог // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 97–101.

2. Контроль получения амидосолей металлов на основе малеинизированной канифоли физико-химическими методами / С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин, К.П. Колногоров, Т.В. Чернышева, Е.Д. Скаковский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических в-в. – 2008. – Вып. XV. – С. 26–29.

3. Свойства эластомерных композиций, содержащих соли малеинизированной канифоли / С.А. Ламоткин, Т.В. Чернышева, Ж.С. Шашок, А.И. Ламоткин, К.П. Колногоров // Каучук и резина. – 2008. – № 3. – С. 5–7.

4. Properties of elastomer composites containing maleinised rosin salts / S.A. Lamotkin, T.V. Chernyshova, Zh.S. Shashok, A.I. Lamotkin, K.P. Kolnogorov // International Polymer Science and Technology. – 2009. – Vol. 36, № 6. – P. 5–8.

5. Влияние модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластозластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей / К.П. Колногоров, Ж.С. Шашок, Т.В. Чернышева, С.А. Ламоткин, С.И. Шпак // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 162–164.

6. Исследование влияния солей малеинизированной канифоли на физико-механические показатели резин / К.П. Колногоров, Ж.С. Шашок, Т.В. Чернышева, С.А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 158–161.

7. Свойства шинных брекерных резин, содержащих амидосоли металлов переменной валентности на основе малеинизированной канифоли / К.П. Колногоров, Ж.С. Шашок // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2011. – Т. 16, № 4. – С. 60–64.

### Материалы конференций

8. Изучение влияния модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на свойства эластомерных композиций / С.А. Ламоткин, Т.В. Чернышева, Ж.С. Шашок, А.И. Ламоткин, К.П. Колногоров // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. науч.-технич. конф., Минск, 19–20 ноября 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 112–115.

9. Влияние кобальтовых солей амида малеопимаровой кислоты на свойства эластомерных композиций / Т.В. Чернышева, Ж.С. Шашок, С.А. Ламоткин, К.П. Колногоров // Молодежь и наука: реальность и будущее: материалы II Международной научно-практической конференции, Невинномысск, 3 марта 2009 г. : в 9 т. / Невинномысский институт экон., упр. и права ; редкол.: В.А. Кузьмишев [и др.]. – Невинномысск, 2009. – Т. 8. – С. 12–14.

10. Получение кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты / К.П. Колногоров, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин, Т.В. Чернышева, Е.Д. Скаковский // Структура и динамика молекулярных систем : сб. статей XVI Всероссийской конференции, Йошкар-Ола, 29 июня – 4 июля 2009 г. в 3 ч. / МарГТУ ; редкол.: Ю.Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – Ч. 3. – С. 163–166.

11. Установление строения и физико-химических свойств кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты / К.П. Колногоров, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин, Т.В. Чернышева, Е.Д. Скаковский // Структура и динамика молекулярных систем : сб. статей XVI Всероссийской конференции, Йошкар-Ола, 29 июня – 4 июля 2009 г. в 3 ч. / МарГТУ ; редкол.: Ю.Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – Ч. 3. – С. 167–170.

12. Изучение динамики процесса малеинизации талловой канифоли методом ЯМР-спектроскопии при получении амидосолей металлов на основе малеинизированной канифоли / К.П. Колногоров, Т.В. Чернышева, Е.Д. Скаковский, С.А. Ламоткин // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. – Вып. XVII, Ч. 2. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – С. 143–146.

13. Влияние новых модифицирующих добавок, полученных на основе малеинизированной канифоли на физико-механические свойства резин / К.П. Колногоров // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке : материалы VI Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и студентов БНТУ, Минск, 22–23 апреля 2010 г. : в 3 ч. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: С.А. Иващенко [и др.]. – Минск, 2010. – Ч. 3. – С. 75–79.

#### Тезисы докладов

14. Изучение термической устойчивости амидосолей кобальта и марганца малеопимаровой кислоты / А.И. Ламоткин, С.А. Ламоткин, Т.В. Чернышева, К.П. Колногоров // Альтернативные источники сырья и топлива : тезисы II Междунар. науч.-технич. конф., Минск, 26–28 мая 2009 г. / ИХНМ НАН Беларуси : редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2009. – С. 64.

15. Получение кобальтовой соли амида малеопимаровой кислоты / К.П. Колногоров, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин, Т.В. Чернышева, Е.Д. Скаковский // Структура и динамика молекулярных систем : тезисы XVI Всероссийской конференции, Йошкар-Ола, 29 июня – 4 июля 2009 г. / МарГТУ ; редкол.: Ю.Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – С. 103.

16. Установление строения и физико-химических свойств кобальтовой соли амида малеопимаровой / К.П. Колногоров, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин, Т.В. Чернышева, Е.Д. Скаковский // Структура и динамика молекулярных систем : тезисы XVI Всероссийской конференции, Йошкар-Ола, 29 июня – 4 июля 2009 г. / МарГТУ ; редкол.: Ю.Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – С. 104.

17. Изучение динамики процесса малеинизации талловой канифоли методом ЯМР спектроскопии при получении амидосолей металлов на основе малеинизированной / К.П. Колногоров, Т.В. Чернышева, Е.Д. Скаковский,

С.А. Ламоткин // Структура и динамика молекулярных систем: тезисы XVII Всероссийской конференции. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – С.102.

18. New modifying multifunctional additives on the maleinised colophony for tire and rubber industry / D.S. Vladykina, K.P. Kolnogorov, S.A. Lamotkin // Renewable wood and plant resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine : abstracts Int. conf. Saint-Petersburg, June 21–24, 2011. – Saint-Petersburg, 2011. – P. 240–241.

#### Патент

19. Способ получения кобальтовой соли на основе модифицированной канифоли : пат. 12991 Респ. Беларусь, МПК7 С 09 F 1/00 / А.И. Ламоткин, Т.В. Чернышева, С.А. Ламоткин, Ж.С. Шашок, С.И. Шпак, К.П. Колногоров; заявитель БГТУ. – № а20081444 ; заявл. 14.11.2008 ; опубл. 30.04.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 2. – С. 102.



Сінтэз і прымяненне соляў металаў зменнай валентнасці  
на аснове аміду малеінізіраванай каніфолі

**Ключавыя словы:** каніфоль, малеапімаравая кіслата, амід малеінізіраванай каніфолі, эластамерная кампазіцыя, праматар адгезіі.

**Мэта працы:** навукова абгрунтаваць і распрацаваць спосаб атрымання соляў металаў зменнай валентнасці на аснове аміду малеінізіраванай каніфолі, якія праяўляюць уласцівасці прамотараў адгезіі гумы да металакорду, а таксама дазваляюць атрымліваць гумакардныя сістэмы з высокімі адгезійнымі і антыкаразійнымі характарыстыкамі.

**Метады даследаванняў і апаратура:** ЯМР- і ІЧ-спектраскапія, мас-спектратрыя, рэнтгенаструктурны аналіз, хімічныя і фізіка-хімічныя метады аналізу прамежкавых і мэтавых прадуктаў сінтэзу прамотараў адгезіі; сканавальная электронная мікраскапія, ратацыйная вісказіметрыя, вібрацыйная рэаметрыя, прыборы і абсталяванне для вызначэння фізіка-механічных уласцівасцяў гумавак сумесяў і вулканізатаў; стомленаснай вынослівасці гум пры шмагразовым расцяжэнні, трываласці сувязі корду з гумай; метады планавання эксперыменту і статыстычнай апрацоўкі вынікаў даследаванняў.

**Атрыманя вынікі і іх навізна:** распрацаваная тэхналогія атрымання соляў металаў зменнай валентнасці (марганцу Mn (II), хрому Cr (III), кобальту Co (II), нікелю Ni (II)) на аснове аміду малеінізіраванай каніфолі заснавана на трохстадыйным сінтэзе (на першай стадыі ажыццяўляецца малеінізацыя каніфолі, на другой – аманоліз малеінізіраванай каніфолі і на трэцяй – увядзенне ў склад аміду малеінізіраванай каніфолі металу зменнай валентнасці (хрому Cr (III), нікелю Ni (II), марганцу Mn (II), кобальту Co (II) )) і дазваляе атрымліваць праматары адгезіі гумы да металакорду.

**Ступень выкарыстання.** Распрацаваная тэхналогія атрымання соли кобальта Co (II) аміду малеінізіраванай каніфолі апрабавана на прадпрыемстве ААТ "Лесахімік" шляхам выпуску даследнай партыі, якая паспяхова прайшла апрацацыю ў складзе шынных гум, прызначаных для вытворчасці металакардных паўфабрыкатаў аўтапакрышкі – каркаса і брекера, на ААТ "Белшына".

**Вобласць прымянення:** прадпрыемствы лесахімічных галіны і шыннай прамысловасці.

## РЕЗЮМЕ

Колногоров Кирилл Петрович

Синтез и применение солей металлов переменной валентности  
на основе амида малеинизированной канифоли

**Ключевые слова:** канифоль, малеопимаровая кислота, амид малеинизированной канифоли, эластомерная композиция, промотор адгезии.

**Цель работы:** научно обосновать и разработать способ получения солей металлов переменной валентности на основе амида малеинизированной канифоли, проявляющих свойства промоторов адгезии резины к металлокорду, позволяющих получать резинокордные системы с высокими адгезионными и антикоррозионными характеристиками.

**Методы исследований и аппаратура:** ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, химические и физико-химические методы анализа промежуточных и целевых продуктов синтеза промоторов адгезии, сканирующая электронная микроскопия, ротационная вискозиметрия, вибрационная реометрия, приборы и оборудование для определения физико-механических свойств резиновых смесей и вулканизатов, усталостной выносливости резин при многократном растяжении, прочности связи корда с резиной, методы планирования эксперимента и статистической обработки результатов исследований.

**Полученные результаты и их новизна:** разработанная технология получения солей металлов переменной валентности (марганца Mn (II), хрома Cr (III), кобальта Co (II), никеля Ni (II)) на основе амида малеинизированной канифоли основана на трехстадийном синтезе (на первой стадии осуществляется малеинизация канифоли, на второй – аммонолиз малеинизированной канифоли и на третьей – введение в состав амида малеинизированной канифоли металла переменной валентности (хрома Cr (III), никеля Ni (II), марганца Mn (II), кобальта Co (II))) и позволяет получать промоторы адгезии резины к металлокорду.

**Степень использования.** Разработанная технология получения соли кобальта Co (II) амида малеинизированной канифоли апробирована на предприятии ОАО «Лесохимик» путем выпуска опытной партии, которая успешно прошла апробацию в составе шинных резин, предназначенных для производства металлокордных полуфабрикатов автопокрышки – каркаса и брекера, на ОАО «Белшина».

**Область применения:** предприятия лесохимической отрасли и шинной промышленности.

SUMMARY  
Kiryl P. Kalnahorau

Synthesis and Use of Variable Valence Metal Salts of Maleinized Rosin Amide

**Keywords:** rosin, maleopimaric acid, maleinized rosin amide, elastomeric composition, adhesion promoter.

**The aim of research:** to substantiate scientifically and develop a method for obtaining the variable valence metal salts of maleinized rosin amide, which has the properties of an adhesion promoter for rubber to steel cord which allowing to obtain rubber-cord system with high adhesion and corrosion properties.

**Methods of investigation and apparatuses:** NMR and IR spectroscopy, mass spectrometry, X-ray structural analysis, chemical and physico-chemical methods of analysis of the intermediate and final products of synthesis of adhesion promoters, scanning electron microscopy, rotational viscosimetry, vibration rheometry, instruments and equipment for determination of physical and mechanical properties of rubber compounds and vulcanizates; fatigue strength rubber at repeated stretching, the bond strength of steel cord with rubber; methods design of experiments and statistical analysis of research results.

**Obtained results and their novelty.** The technology of obtaining variable valence metal salts (manganese Mn (II), chromium Cr (III), cobalt Co (II), nickel Ni (II)) of maleinized rosin amide, which based on a three-step synthesis: at the first stage the maleinization of rosin is carried out, on the second – ammonolysis of maleinized rosin and on the third – addition variable valency metals (chromium Cr (III), nickel Ni (II), manganese Mn (II), cobalt Co (II) ) in maleinized rosin amide. This technology allows to obtain them as adhesion promoters of rubber to steel cord.

**Degree of use.** The developed technology of obtaining variable valence cobalt Co (II) salt maleinized rosin amide has been tested at JSC "Lesohimik. This salt was successfully tested in the tire rubber, intended for semi-metal-cord tires - carcass and breaker at JSC "Belshina".

**Range of application:** the enterprises of wood chemical and the tire industry.



Научное издание

**Колногоров Кирилл Петрович**

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ  
ВАЛЕНТНОСТИ НА ОСНОВЕ АМИДА МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ  
КАНИФОЛИ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.21.03 – технология и оборудование  
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Ответственный за выпуск К.П. Колногоров

Подписано в печать 22.03.2013. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 60 экз. Заказ 96.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.