

На правах рукописи

Веснин Роман Леонидович

«Эластомерные композиции с новым ингредиентом  
полифункционального действия на основе  
имида 2-сульфобензойной кислоты»

Специальность 05.17.06 – технология и переработка  
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Киров – 2009

Работа выполнена на кафедре «Химии и технологии переработки эластомеров» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Вятский государственный университет».

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук, профессор  
Хлебов Георгий Амподистович

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, заслуженный деятель науки  
и техники РФ, профессор Корнев Анатолий Ефимович

кандидат технических наук, доцент  
Фроликова Валентина Георгиевна

**Ведущая организация:**

ОАО «Шинный комплекс «Амтел-Поволжье».

Защита состоится « 30 » марта 2009 года в 16.30 на заседании Диссертационного совета Д 212.120.07 в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова по адресу: г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 117571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова по адресу: г. Москва, пр. Вернадского, д. 86.

Автореферат размещен на официальном сайте Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова: <http://www.mitht.ru>

Автореферат разослан « 27 » февраля 2009 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 212.120.07,  
доктор физико-математических наук, профессор



Шевелев В.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Известно, что в состав эластомерных композиций входит целый ряд дорогостоящих ингредиентов. К таким ингредиентам, в первую очередь, относятся замедлители преждевременной вулканизации, например, Сантогард PVI, борсодержащие промоторы адгезии, такие как Манобонд 680С, а также стабилизаторы, защищающие резиновые смеси и вулканизаты от старения в различных условиях.

Также в настоящее время в резиновой промышленности большое внимание уделяется вопросам экологической безопасности продукции.

Благодаря работам ряда ученых (Блох Г.А., Эйтингон И.И., Каменская С.А., Поливода Е.Н., Харчевников В.М. и др.) существуют подробные описания различных замедлителей преждевременной вулканизации, а также механизмов их действия. В работах, в частности, отмечается, что эффективными замедлителями преждевременной вулканизации резиновых смесей являются вещества, проявляющие кислотные свойства, например, имида карбоновых кислот.

Отечественными исследователями (Эмануэль Н.М., Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н., Кузьминский А.С., Шляпинтох В.Я. и др.) подробно изучен вопрос защиты каучуков, резиновых смесей и готовых изделий от старения. Отмечается, что эффективными стабилизаторами, защищающими резины от старения, являются соединения, содержащие подвижный атом водорода в NH-группе.

Большое внимание в нашей стране уделяется модификации полимеров, в том числе, повышению прочности крепления резин к металлам. Учеными (Шмурак И.Л., Потапов Е.Э., Берлин А.А., Салыч Г.Г., Сахарова Е.В. и др.) отмечается, что в качестве промоторов адгезии могут быть использованы кобальтовые соли слабых кислот, например, стеариновой, олеиновой и других.

Таким образом, в настоящее время расширение сырьевой базы отечественной резиновой промышленности, за счет применения новых экологически безопасных и эффективных ингредиентов резиновых смесей, является актуальной задачей. Данная задача может быть решена за счет использования опыта, полученного в отечественной науке.

**Цель и задачи работы.** Целью работы являлось создание эластомерных композиций на основе ненасыщенных карбоцепных каучуков с новым ингредиентом полифункционального действия на основе имида 2-сульфобензойной кислоты, обладающих повышенной стойкостью к преждевременной вулканизации и тепловому старению, а также прочностью крепления к латунированному металлокорду.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) изучение стойкости к преждевременной вулканизации эластомерных композиций различного состава, содержащих имид 2-сульфобензойной кислоты;

2) изучение процессов деструкции и определение стойкости к тепловому старению эластомерных композиций различного состава с имидом 2-сульфобензойной кислоты;

3) изучение влияния кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в составе эластомерных композиций на прочность их крепления к латунированному металлокорду.

**Научная новизна.** Впервые в эластомерных композициях на основе ненасыщенных карбоцепных каучуков исследован в качестве ингредиента полифункционального действия имид 2-сульфобензойной кислоты и показана эффективность его действия как замедлителя преждевременной вулканизации и стабилизатора теплового старения.

Показано, что кобальтовая соль имида 2-сульфобензойной кислоты в изученных эластомерных композициях выполняет роль промотора адгезии и по эффективности действия сопоставима с манобондом 680С.

Изучено взаимодействие имида 2-сульфобензойной кислоты с дифенилгуанидином и 2-меркаптобензтиазолом, на основании чего предложен механизм его действия в качестве замедлителя преждевременной вулканизации, заключающийся во взаимодействии предложенного имида с ускорителями вулканизации в начальный период времени вулканизации.

**Практическая значимость.** Предложен ингредиент эластомерных композиций, обладающий полифункциональным действием.

Расширен ассортимент замедлителей преждевременной вулканизации, стабилизаторов теплового старения и промоторов адгезии, за счет использования в составе эластомерных композиций имида 2-сульфобензойной кислоты и его кобальтовой соли.

На ОАО «Кировский комбинат искусственных кож» проведены успешные испытания имида 2-сульфобензойной кислоты в качестве ингредиента полифункционального действия. На ОАО «Шинный комплекс «Амтел-Поволжье» и ЗАО «Чайковский завод РТД» проведены испытания с положительным результатом кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в качестве промотора адгезии.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология» (Киров, 2003, 2004, 2007, 2008), VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007), XIII и XIV международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология» (Москва, 2007, 2008), IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Modern problems of polymer science» (Санкт-Петербург, 2008), Всероссийской научной студенческой конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008).

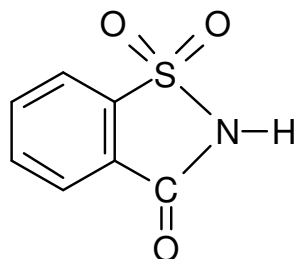
**Публикации.** Результаты диссертации опубликованы в 18 печатных работах, среди них две статьи в журналах («Каучук и резина», «Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева») и патент на изобретение РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, включающей три раздела, выводов, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 17 таблиц и 25 рисунков, библиографический список включает 170 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

С целью создания новых ингредиентов эластомерных композиций были проанализированы имида органических сульфокислот различного строения. Среди них наилучшим образом в качестве замедлителя преждевременной вулканизации и стабилизатора теплового старения проявил себя, не использовавшийся ранее в резиновой промышленности, имид 2-сульфобензойной кислоты, эффективность действия которого обуславливается его строением:

6



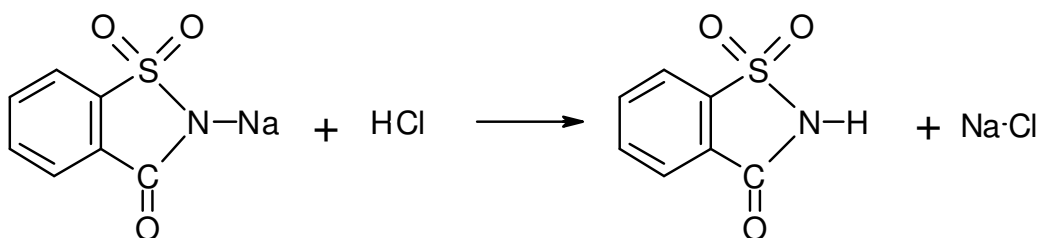
Известно, что замедлителями преждевременной вулканизации резиновых смесей являются соединения, проявляющие кислотные свойства, а также различные производные имидов. Имид 2-сульфобензойной кислоты обладает слабыми кислотными свойствами и относится к упомянутому классу, поэтому на основании теоретических представлений он должен оказывать влияние на замедление преждевременной вулканизации.

Отмечается, что эффективными стабилизаторами теплового старения являются соединения, содержащие подвижный атом водорода в NH-группе. Имид 2-сульфобензойной кислоты содержит такую группу, поэтому было сделано предположение, что он может проявлять свойства стабилизатора, защищая резины на основе ненасыщенных карбоцепных каучуков от старения.

Также известно, что в качестве промоторов адгезии резин к латунированному металлокорду используются кобальтовые соли слабых кислот. Предложенный ингредиент является слабой кислотой, поэтому есть основания считать, что его кобальтовая соль может оказывать влияние на адгезию резин к латунированному металлокорду.

### **1 Исследование эластомерных композиций различного состава, содержащих имид 2-сульфобензойной кислоты**

Имид 2-сульфобензойной кислоты получали в виде нерастворимого в воде осадка при взаимодействии раствора натриевой соли данного имида с соляной кислотой по следующей реакции



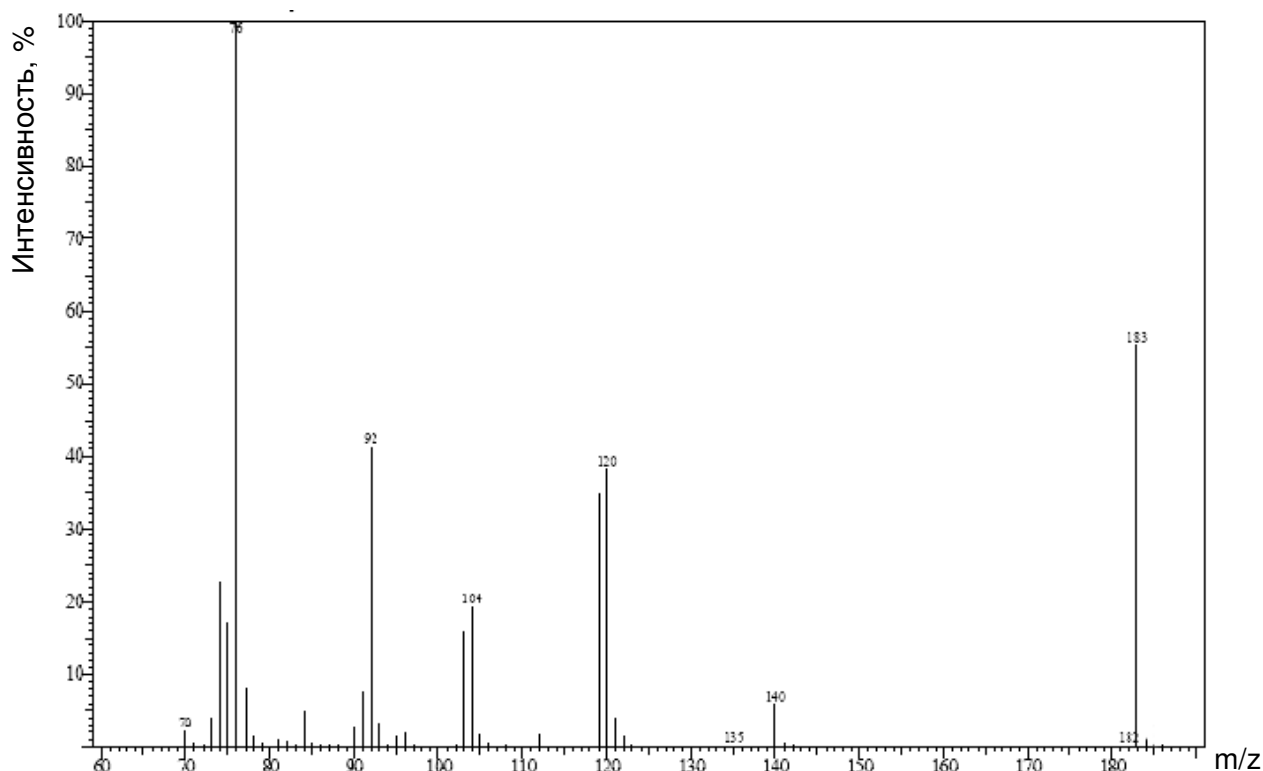
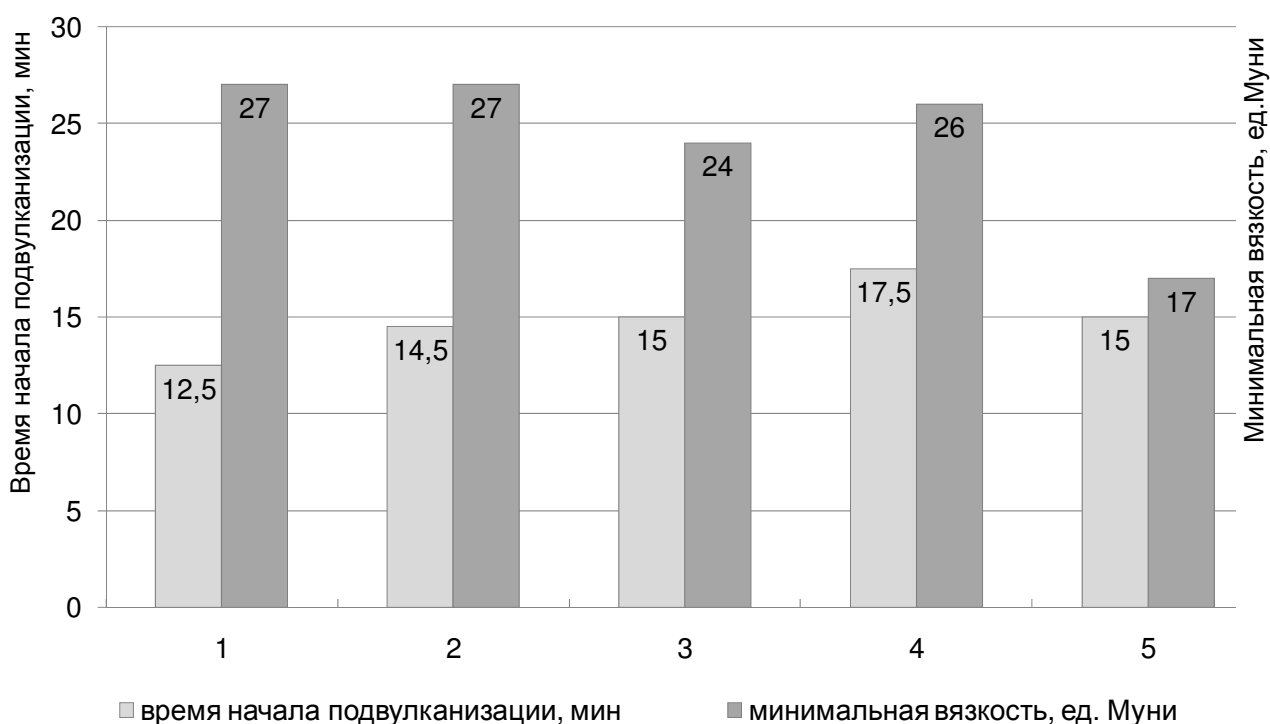


Рисунок 1 – Масс-спектр имида 2-сульфобензойной кислоты

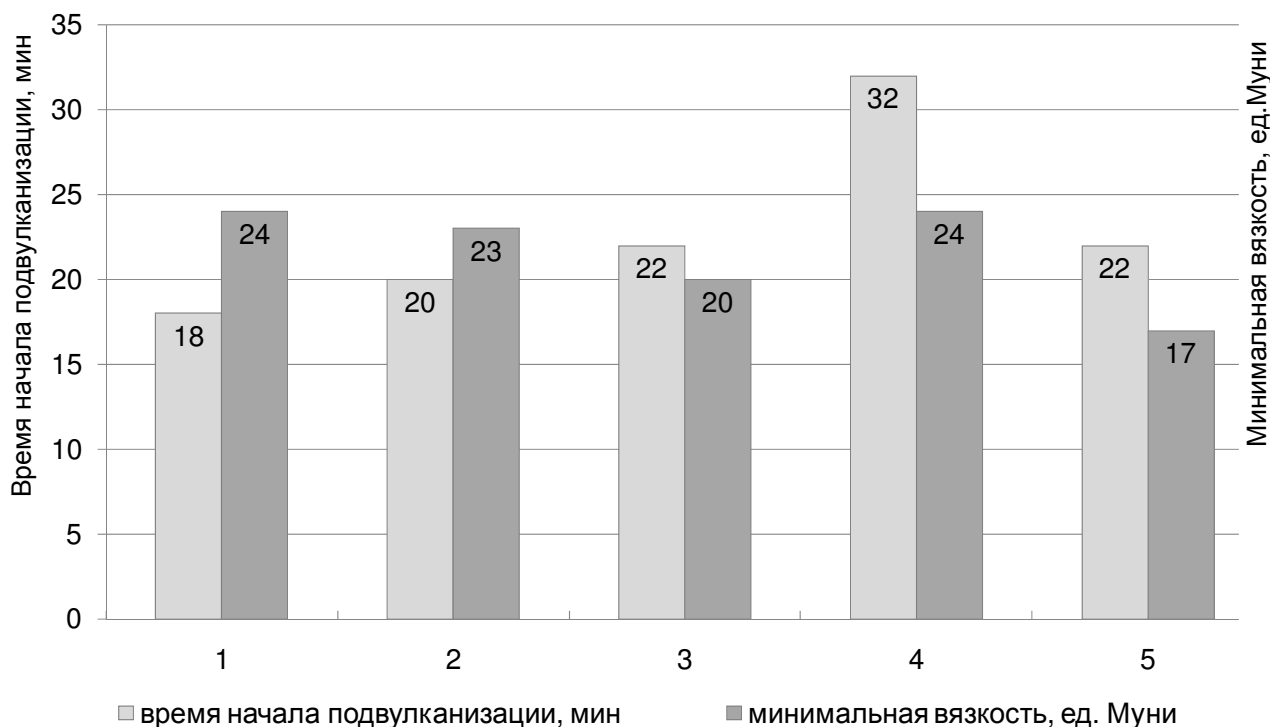
Для подтверждения состава полученного продукта использовался метод хроматомасс-спектрометрии. В результате анализа на хроматограмме был получен один пик соответствующий соединению, масс-спектр которого представлен на рис. 1. Масс-спектр полученного соединения сравнивался с масс-спектрами, находящимися в базе данных прибора. В результате анализа было показано, что полученное соединение – это индивидуальный имид 2-сульфобензойной кислоты.

На первом этапе работы изучали влияние имида 2-сульфобензойной кислоты на склонность резиновых смесей к преждевременной вулканизации. Для этого изготавливали резиновые смеси на основе бутадиен-метилстирольного каучука. В качестве ускорителей вулканизации использовали каптакс или сульфенамид Ц. В изготовленные резиновые смеси вводили различные замедлители преждевременной вулканизации в дозировке 0,5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Для оценки эффективности замедлителей подвулканизации использовали методику определения склонности резиновых смесей к преждевременной вулканизации на сдвиговом ротационном вискозиметре типа Муни (ГОСТ 10722-76). Полученные данные представлены на рис. 2 и 3.



Обозначения: 1 – без добавок, 2 – фталевый ангидрид, 3 – N-нитрозодифениламин, 4 – N-циклогексилтиофталимид, 5 – имид 2-сульфобензойной кислоты.

Рисунок 2 – Влияние замедлителей подвулканизации на свойства резиновых смесей, в качестве ускорителя содержащих каптакс



Обозначения: 1 – без добавок, 2 – фталевый ангидрид, 3 – N-нитрозодифениламин, 4 – N-циклогексилтиофталимид, 5 – имид 2-сульфобензойной кислоты.

Рисунок 3 – Влияние замедлителей подвулканизации на свойства резиновых смесей, в качестве ускорителя содержащих сульфенамид Ц

Из данных, представленных на рис. 2 и 3 видно, что наиболее эффективным замедлителем подвулканизации, является N-циклогексилтиофталимид, следующими по эффективности являются широко используемый в промышленности N-нитрозодифениламин и предлагаемый имид 2-сульфобензойной кислоты. Фталевый ангидрид показал наименьшую эффективность.

Имид 2-сульфобензойной кислоты проявляет кислотные свойства, поэтому, было сделано предположение, что он может взаимодействовать с ускорителями основного характера. Для проверки этого предположения исследовали его влияние на скорость подвулканизации резиновой смеси, содержащей дифенилгуанидин.

Изготавливали резиновую смесь на основе бутадиен-метилстирольного каучука, а также смесь, дополнительно содержащую ускоритель основного характера дифенилгуанидин. Определяли время начала преждевременной вулканизации данных смесей, вводили в смеси имид 2-сульфобензойной кислоты и повторяли испытания.

Было установлено, что при введении исследуемого продукта в резиновую смесь, изготовленную по рецепту, время начала преждевременной вулканизации увеличивается на 15 %. Для смеси, дополнительно содержащей дифенилгуанидин, это увеличение составляет 33 %.

Таким образом, в смесях, содержащих ускоритель основного характера, имид 2-сульфобензойной кислоты показывает более высокую эффективность. Это свидетельствует о том, что кислый имид 2-сульфобензойной кислоты взаимодействует с дифенилгуанидином, являющимся соединением основного характера.

Далее исследовали взаимодействие имиды 2-сульфобензойной кислоты с 2-меркаптобензтиазолом. Параллельно изучали взаимодействие 2-меркаптобензтиазола с N-нитрозодифениламином и фталевым ангидридом. Количество 2-меркаптобензтиазола определяли титрованием растворов нитратом ртути (II) в присутствии индикатора дифенилкарбазона.

В качестве показателя характеризующего степень взаимодействия замедлителей преждевременной вулканизации с 2-меркаптобензтиазолом использовали коэффициент  $K_{\Delta v}$ , рассчитываемый по формуле

$$K_{\Delta V} = \frac{V_{2-МБТ} + V_{3П} - V_{ПР}}{V_{2-МБТ} + V_{3П}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $K_{\Delta V}$  - коэффициент, характеризующий степень взаимодействия с 2-меркаптобензтиазолом, %;  $V_{2-МБТ}$  - объём нитрата ртути (II), пошедший на титрование 2-меркаптобензтиазола, мл;  $V_{3П}$  - объём нитрата ртути (II), пошедший на титрование замедлителей преждевременной вулканизации, мл;  $V_{ПР}$  - объём нитрата ртути (II), пошедший на титрование растворов после взаимодействия, мл.

Реакцию проводили в течение 3 часов при температуре 70 °С, после чего определяли количество 2-меркаптобензтиазола, не вступившего во взаимодействие. Полученные данные представлены на рис. 4.

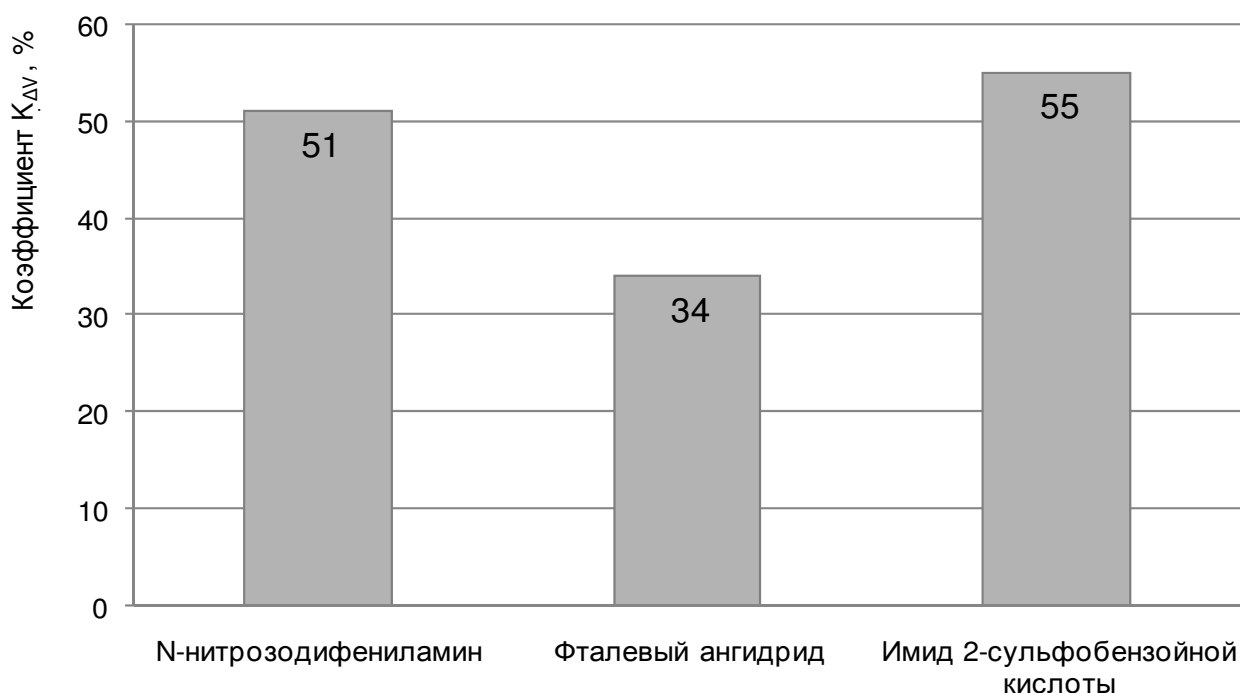


Рисунок 4 – Коэффициенты взаимодействия замедлителей преждевременной вулканизации с 2-меркаптобензтиазолом

Из данных рис. 4 видно, что имид 2-сульфобензойной кислоты проявляет свойства замедлителя преждевременной вулканизации, вступая в реакцию с 2-меркаптобензтиазолом. Коэффициент, характеризующий степень взаимодействия имида 2-сульфобензойной кислоты с 2-меркаптобензтиазолом, близок к аналогичному коэффициенту для N-нитрозодифениламина и превышает коэффициент, полученный для фталевого ангидрида.

Имид 2-сульфобензойной кислоты взаимодействует с ускорителем, поэтому необходимо было изучить его влияние на физико-механические показатели получаемых резин. Для этого изготавливали резиновую смесь на основе бутадиен-метилстирольного каучука, в которую дополнительно вводили имид 2-сульфобензойной кислоты, а также, для сравнения, известные замедлители преждевременной вулканизации в дозировках 0,5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Физико-механические показатели определяли в соответствии с ГОСТ 270-75. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-механические показатели резин, содержащих различные замедлители преждевременной вулканизации

Наименование показателя	Фталевый ангидрид	N-нитрозо-дифенил-амин	N-цикло-гексилтио-фталимид	Имид 2-сульфо-бензойной кислоты
Напряжение при удлинении 100%, МПа	3,1	3,3	2,7	2,8
Напряжение при удлинении 300%, МПа	12,0	13,0	11,0	13,0
Условная прочность при растяжении, МПа	16,0	16,3	18,0	18,1
Относительное удлинение при разрыве, %	400	400	480	430
Остаточное удлинение, %	12	14	14	14

Из данных табл. 1 видно, что при введении имида 2-сульфобензойной кислоты в резиновые смеси физико-механические показатели данных резин находятся на уровне одноименных показателей резин, содержащих известные замедлители подвулканизации. Это позволяет сделать вывод, что предложенный продукт, введенный в смеси в небольших дозировках, не влияет на процессы вулканизации в основном периоде, а взаимодействует с ускорителями лишь в начальном периоде вулканизации.

Таким образом, показано, что имид 2-сульфобензойной кислоты проявляет свойства замедлителя преждевременной вулканизации. Физико-механические показатели резин, содержащих имид 2-сульфобензойной кислоты, находятся на уровне одноименных показателей резин, содержащих такие известные замедлители подвулканизации как фталевый ангидрид, N-нитрозодифениламин и N-циклогексилтиофталимид.

На втором этапе работы оценивали эффективность имида 2-сульфобензойной кислоты в качестве стабилизатора, для защиты эластомерных материалов от теплового старения.

Изучали изменение молекулярной массы изопренового каучука при окислении. Определение молекулярной массы проводили по времени истечения раствора полимера при помощи капиллярного вискозиметра. В каучук дополнительно вводили известный стабилизатор ионол (4-метил-2,6-ди-трет-бутифенол) и имид 2-сульфобензойной кислоты.

Было установлено, что в процессе окисления, независимо от введения добавок, происходит уменьшение молекулярной массы каучука. При введении в каучук имида 2-сульфобензойной кислоты процесс снижения молекулярной массы при окислении протекает несколько медленнее, чем при введении ионола.

Изготавливали резиновые смеси на основе бутадиен-метилстирольного каучука. В смеси дополнительно вводили ионол и имид 2-сульфобензойной кислоты в различных дозировках.

Для исследования стабилизирующей способности добавок проводили испытания резин на тепловое старение в воздушной среде. Старение образцов проводили при температуре 100°C в течение 24 часов. В качестве характеристических показателей были взяты условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Полученные данные представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что введение имида 2-сульфобензойной кислоты повышает стойкость резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука к термическому старению в воздушной среде на большую величину, чем введение ионола.

В литературе отмечается, что имид 2-сульфобензойной кислоты может оказывать влияние на протекание радикальных реакций, именно этим, на наш взгляд, можно объяснить его активность в качестве стабилизатора для защиты резин от теплового старения.

Таблица 2 – Физико-механические показатели резин, содержащих различные стабилизаторы, до и после старения

Наименование показателя	Без добавки		Ионол		Имид 2-сульфобензойной кислоты			
			2,0 масс.ч.		0,5 масс.ч		2,0 масс.ч.	
	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Условная прочность при растяжении, МПа	17,9	13,7	17,6	15,1	17,1	15,3	17,5	15,7
Относительное удлинение при разрыве, %	680	460	650	500	650	520	620	570
Коэффициент старения по условной прочности при растяжении, %	- 23		- 14		- 11		- 10	
Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве, %	- 32		- 23		- 16		- 12	

Таким образом, показано, что при использовании имида 2-сульфобензойной кислоты повышается стойкость резин к тепловому старению в воздушной среде, а также замедляется деструкция каучуков при окислении.

Сравнивали свойства эластомерных композиций, содержащих известные стабилизаторы и замедлители преждевременной вулканизации, со свойствами композиций, содержащих имид 2-сульфобензойной. Для этого изготавливали смесь на основе бутадиен-метилстирольного каучука и разделяли ее на две части. В одну часть вводили диафен ФП (1 масс.ч.) и N-нитрозодифениламин (0,5 масс.ч.), в другую часть вводили имид 2-сульфобензойной кислоты (1,5 масс.ч.).

Определение склонности резиновых смесей к преждевременной вулканизации проводили на сдвиговом ротационном вискозиметре типа Муни (ГОСТ 10722-76). Вулканизацию смесей проводили при температуре 155°C в течение 20 минут. Старение образцов проводили при температуре 100°C в течение 24 часов. Определение физико-механических показателей проводили в соответствии с ГОСТ 270-75. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-метилстирольного каучука

Наименование показателя	Смесь без добавок		Смесь, содержащая диафен ФП и N-нитрозо-дифениламин		Смесь, содержащая имид 2-сульфо-бензойной кислоты	
	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Время начала подвулканизации, мин	6,2		7,7		11,8	
Условная прочность при растяжении, МПа	19,2	16,4	20,1	17,9	19,8	18,6
Относительное удлинение при разрыве, %	350	160	420	160	480	180
Коэффициент старения по условной прочности при растяжении, %	- 15		- 11		- 6	
Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве, %	- 54		- 62		- 62	

Из данных табл. 3 видно, что резиновая смесь, содержащая имид 2-сульфобензойной кислоты, более устойчива к преждевременной вулканизации, чем резиновая смесь без добавок и смесь, содержащая диафен ФП и N-нитрозодифениламин.

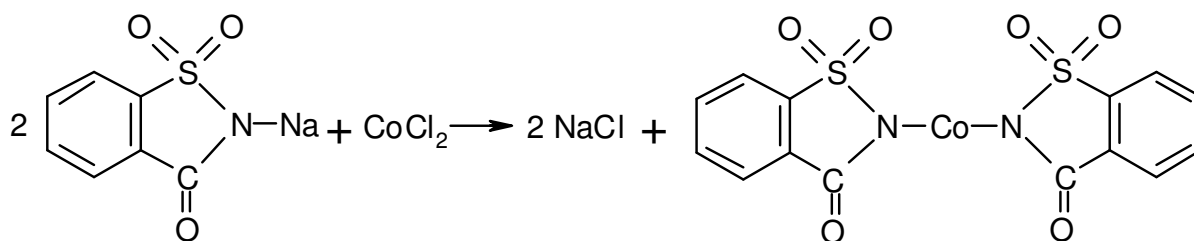
Из данных табл. 3 видно, что физико-механические показатели и коэффициенты старения вулканизатов, содержащих имид 2-сульфобензойной кислоты, находятся на уровне одноименных показателей и коэффициентов старения вулканизатов, содержащих диафен ФП и N-нитрозодифениламин.

Таким образом, показано, что использование имида 2-сульфобензойной кислоты приводит к повышению стойкости резиновых смесей к преждевременной вулканизации, а также увеличивает стойкость вулканизатов к тепловому старению.

## 2 Изучение влияния кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в составе эластомерных композиций на прочность их крепления к латунированному металлокорду

На заключительном этапе работы исследовали влияние кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в составе эластомерных композиций на их прочность крепления к латунированному металлокорду.

Кобальтовую соль имида 2-сульфобензойной кислоты получали в виде нерастворимого в воде осадка при взаимодействии водных растворов натриевой соли данного имида и хлорида кобальта по следующей реакции



С помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии было показано, что в полученном продукте отсутствуют ионы натрия, а наличие кобальта и серы позволяет судить о том, что полученное соединение – это кобальтовая соль имида 2-сульфобензойной кислоты.

Известно, что многие соли кобальта существуют в виде кристаллогидратов. Поэтому, предположительно, в состав полученной соли могло входить определенное количество воды. Это количество определяли при помощи дифференциальной термогравиметрии. Рассчитано, что количество молекул воды, входящих в кристаллогидрат, равно шести. В литературе сообщается, что для повышения эффективности кобальтсодержащих систем крепления резины к латунированному металлокорду, в резиновые смеси могут дополнительно вводиться соли, содержащие небольшое количество влаги в виде кристаллогидратов. Предварительные испытания также подтвердили это, поэтому кобальтовую соль имида 2-сульфобензойной кислоты в дальнейшем использовали в виде гексагидрата.

Для определения оптимальной дозировки кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в качестве промотора адгезии изготавливали резиновые смеси на основе изопренового каучука, в которые дополнительно вводили исследуемую соль в различных дозировках. Также изготавливали смеси, содержащие известный промотор адгезии манобонд 680С. После этого определяли свойства полученных резиновых смесей и вулканизатов, а также прочность крепления резин к латунированному металлокорду.

Было установлено, что введение кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в резиновые смеси не приводит к существенному изменению времени начала подвулканизации, а также не снижает физико-механические показатели и коэффициенты старения вулканизатов. При введении исследуемой соли в резиновые смеси повышается прочность крепления данных резин к латунированному металлокорду.

Установлено, что наиболее целесообразно использовать кобальтовую соль имида 2-сульфобензойной кислоты в дозировках от 0,5 до 1,5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Роль кобальтовых солей слабых кислот в повышении адгезионных свойств заключается в модификации сульфидов меди сульфидом кобальта, при этом увеличиваются механическая прочность и стабильность межфазного сульфидного слоя.

Имид 2-сульфобензойной кислоты является слабой кислотой, поэтому механизм действия его кобальтовой соли можно объяснить аналогичным образом.

Далее кобальтовую соль имида 2-сульфобензойной кислоты, а также известный промотор адгезии манобонд 680С исследовали в составе брекерной резиновой смеси ОАО «Шинный комплекс «Амтел-Поволжье». По рецепту изготавливали смесь, содержащую манобонд 680С в дозировке 0,5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, а также смесь, содержащую имид 2-сульфобензойной кислоты в аналогичной дозировке. Вулканизацию смесей проводили при температуре 155°C в течение 20 минут. Старение образцов проводили при температуре 100°C в течение 24 часов. Определение физико-механических показателей проводили в соответствии с ГОСТ 270-75. Полученные данные представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что физико-механические показатели и коэффициенты старения вулканизатов, содержащих кобальтовую соль имида 2-сульфобензойной кислоты и манобонд 680С, находятся на одном уровне.

Определение прочности крепления резины к металлокорду проводили при помощи Н-метода. Для проведения испытаний использовали металлокорд марки 9Л15/27. Вулканизацию проводили при температуре 143°C в течение 45 минут. Старение образцов для испытаний на термическое старение в воздушной среде проводили при температуре 100°C в течение 72 часов. Старение образцов для испытаний на влажное термическое старение в воздушной среде проводили при температуре 90°C в течение 72 часов. Полученные данные представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5 видно, что введение кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в брекерную резину приводит к повышению её прочности крепления к латунированному металлокорду на большую величину, чем введение манобонда 680С. Прочность крепления после различных видов старения резин, содержащих имид 2-сульфобензойной кислоты, находится на уровне прочности крепления резин, содержащих манобонд 680С.

Таким образом, показано, что при использовании кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты происходит увеличение прочности крепления резин к латунированному металлокорду, а также повышение стабильности адгезионного соединения в условиях различных видов старения, также как при использовании известного промотора адгезии манобонда 680С.

Таблица 4 – Физико-механические показатели брекерной резины, содержащей различные промоторы адгезии, до и после старения

Наименование показателя	Манобонд 680С		Кобальтовая соль имида 2-сульфобензойной кислоты	
	до старения	после старения	до старения	после старения
Условная прочность при растяжении, МПа	19,4	10,5	20,8	12,0
Относительное удлинение при разрыве, %	410	120	430	170
Коэффициент старения по условной прочности при растяжении, %	- 46		- 42	
Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве, %	- 71		- 61	

Таблица 5 – Прочность крепления брекерной резины, содержащей различные промоторы адгезии, к латунированному металлокорду

Наименование показателя	Манобонд 680С	Кобальтовая соль имида 2-сульфобензойной кислоты
Прочность крепления резины к металлокорду до старения, Н	310	330
Прочность крепления после термического старения в воздушной среде, Н	280	280
Прочность крепления после влажного термического старения, Н	300	280

Таким образом, в ходе исследований показано, что имид 2-сульфобензойной кислоты является полифункциональным ингредиентом эластомерных композиций, сочетающим функции замедлителя преждевременной вулканизации и стабилизатора теплового старения, а его кобальтовая соль проявляет свойства промотора адгезии, повышая прочность крепления резин к латунированному металлокорду.

## **ВЫВОДЫ**

1. Для проведения детальных исследований были синтезированы имид 2-сульфобензойной кислоты и его кобальтовая соль, что было подтверждено с помощью методов хроматомасс-спектрометрии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

2. Впервые показана эффективность имида 2-сульфобензойной кислоты в качестве замедлителя преждевременной вулканизации в резиновых смесях, содержащих различные типы ускорителей вулканизации.

3. На основании проведенных модельных исследований предложен механизм действия имида 2-сульфобензойной кислоты как замедлителя преждевременной вулканизации.

4. Установлено, что введение имида 2-сульфобензойной кислоты в резиновые смеси на основе различных каучуков приводит к повышению стойкости данных резин к термическому старению в воздушной среде.

5. Показано, что введение кобальтовой соли имида 2-сульфобензойной кислоты в шинные резиновые смеси приводит к повышению прочности крепления данных резин к латунированному металлокорду и повышению стабильности адгезионного соединения в условиях различных видов старения до уровня известного промотора адгезии манобонда 680С.

6. Предложенный полифункциональный ингредиент резиновых смесей и его кобальтовая соль прошли успешные испытания в промышленных условиях в качестве промотора адгезии, стабилизатора и замедлителя преждевременной вулканизации. Данное решение защищено патентом РФ на изобретение.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Шилов И.Б., Хлебов Г.А., Веснин Р.Л., Шипицын А.В., Макаров В.В. Создание замедлителей преждевременной вулканизации // Сбор. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология», Киров, 2003. Т.3. С.34.

2. Шилов И.Б., Хлебов Г.А., Веснин Р.Л. Исследование возможности замены N-нитрозодифениламина в резиновых смесях // Сбор. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология», Киров, 2004. Т.3. С.190.

3. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А., Стариков А.А., Кузьмин В.И. Создание модификаторов для повышения прочности крепления резины к металлокорду // Сбор. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология», Киров, 2007. Т.2. С.139–141.

4. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А. Создание нового полифункционального ингредиента резиновых смесей // Сбор. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология», Киров, 2007. Т.2. С.145–149.

5. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А., Чупракова О.А., Пушкарева М.В., Кичигина Е.А. Создание модификатора для повышения прочности крепления резин на основе фторкаучуков к металлу // Сбор. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология», Киров, 2007. Т.2. С.142–144.

6. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А. Создание нового полифункционального ингредиента резиновых смесей // Сбор. материалов Всероссийской научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых», Йошкар-Ола, 2007. С.87.

7. Веснин Р.Л., Хлебов Г.А., Шилов И.Б. Исследование взаимодействия имида 2-сульфобензойной кислоты с 2-меркаптобензтиазолом // Тез. докл. VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2007. С.110.

8. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А. Использование имида 2-сульфобензойной кислоты в качестве полифункционального ингредиента резиновых смесей // Тез. докл. VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2007. С.111.

9. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А. Новый полифункциональный ингредиент резиновых смесей // Тез. докл. XIII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология», Москва, 2007, С.166–169.

10. Веснин Р.Л., Хлебов Г.А., Шилов И.Б. Новый полифункциональный ингредиент резиновых смесей // Сбор. материалов Международной молодежной научной конференции «XV Туполевские чтения», Казань, 2007. С.107-109.

11. Патент – 2307133 РФ, МПК C08L 21/00, C08K 13/02. Резиновая смесь на основе ненасыщенного карбоцепного каучука/ Шилов И.Б., Фомин С.В., Хлебов Г.А., Веснин Р.Л. – № 2006113268/04; Заяв. 19.04.2006; Оpubл. 27.09.2007. Бюл. №27.

12. Шилов И.Б., Хлебов Г.А., Веснин Р.Л., Поленов А.С., Городилов Р.И. Исследование прочности крепления резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков к металлу // Сбор. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология», Киров, 2008. Т.1. С.115–116.

13. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А. Новый промотор адгезии для бреккерных резин // Тез. докл. XIV Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология», Москва, 2008, С.118–120.

14. Vesnin R.L., Shilov I.B., Khlebov G.A. 2-Benzoicsulphimide – new polyfunction ingredient for rubber mixes // Modern problems of polymer science, 4th Saint-Petersburg Yong Scientists Conference, Saint-Petersburg 2008, P.49.

15. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А. Новые модификаторы для повышения прочности крепления резины к металлокорду // Тез. докл. XXVIII Российской школы по проблемам науки и технологии «Наука и технология», Миас, 2008. С.40.

16. Шилов И.Б., Хлебов Г.А., Веснин Р.Л. Использование имида 2-сульфобензойной кислоты для повышения стойкости полимеров к окислению // Тез. докл. III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 2008, С.389–391.

17. Шилов И.Б., Хлебов Г.А., Веснин Р.Л. Исследование имида 2-сульфобензойной кислоты в резиновых смесях // Каучук и резина. – 2008. – № 2. – С.15–16.

18. Веснин Р.Л., Шилов И.Б., Хлебов Г.А. Исследование взаимодействия имида 2-сульфобензойной кислоты с 2-меркаптобензтиазолом // Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева. – 2008. – №4. – С.103-104.