

сополимерах стирола с ДВБ. Получаемые данным методом макросетчатые каркасы обладают значительно большей набухаемостью, чем стандартные сополимеры стирола с ДВБ при одинаковом суммарном содержании кросс-агента.

С использованием описанного в данном сообщении принципа синтеза макросетчатых полистирольных каркасов нами были получены структуры, обладающие значительной объемной набухаемостью в таких растворителях, как гептан и метанол, структуры с высокоразвитой внутренней поверхностью, а также сульфокатиониты, обладающие исключительно высокой проницаемостью по отношению к крупным органическим ионам. Эти свойства полистирольных каркасов будут описаны в последующих сообщениях.

Экспериментальная часть

ХМДФ получали по методике, описанной в [1]. Набухаемость спицких гелей в толуоле определяли методом центрифугирования.

Реакция растворимого полистирола с ХМДФ. К раствору 1,04 г (10 ммолей) полистирола в 5 мл сухого ДХЭ добавляли растворы 0,251 г (1 ммоль) ХМДФ в 2 мл ДХЭ и 0,0521 г (0,2 ммоля) SnCl_4 в 1 мл ДХЭ. Смесь тщательно перемешивали и нагревали при 60° в течение 4 час. Образующийся темный гель измельчали, промывали последовательно ацетоном, смесями ацетона с 0,5 н. HCl в соотношении 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 0,5 н. HCl и водой.

Реакция сополимера стирола с 1% ДВБ с ХМДФ. К 1,04 г гранульного сополимера стирола с 1% технического ДВБ добавляли раствор 0,251 г ХМДФ в 5 мл сухого ДХЭ и смесь оставляли при комнатной температуре на 12 час. для достижения равновесного набухания. Затем к предварительно охлажденной до 0° смеси добавляли 0,0521 г SnCl_4 в 1 мл ДХЭ, реакционную смесь выдерживали при этой температуре при перемешивании 30 мин., а затем нагревали при 60° в течение 4 час. и при 80° — 1 час. Сополимер промывали, как описано выше, и высушивали.

Выводы

Сшиванием 4,4'-бис-хлорметилдифенилом линейного полистирола или набухших в дихлорэтане гранул сополимера стирола с дивинилбензолом получены равномерно спицкие макросетчатые каркасы для ионообменных смол.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 2, 799, 1957.

УДК 541.64:546.3

О МЕХАНИЗМЕ СВЯЗИ АДГЕЗИВА С МЕТАЛЛОМ

*E. С. Деркачева, Л. В. Гинзбург, С. С. Волоцкий,
А. М. Медведева*

Механизм образования связи на границе адгезив — металл остается до сих пор невыясненным, хотя он имеет большое прикладное и теоретическое значение. Предположения относительно возникновения химических связей, которые высказывались многими исследователями, не подтверждены экспериментально (за исключением случая крепления резины к латуированной поверхности [1]).

Алкилфенолформальдегидные олигомеры (АФФО) широко применяются в качестве основных компонентов kleев, предназначенных для склеивания металлов [2, 3]. АФФО содержат гидроксильные группы фенола и метиольные группы, а также диметиленэфирные связи (для олигомеров

резольной структуры). При взаимодействии АФФО с некоторыми окислами металлов реакция идет с участием как тех, так и других функциональных группировок [4]. Однако остается неясной их роль в адгезии к металлическому субстрату.

Данная работа посвящена исследованию природы взаимодействия АФФО с металлической поверхностью.

В качестве металлического субстрата использовали алюминий. В реальных условиях поверхность металла всегда покрыта окисной пленкой. Поверхностные свойства твердых тел (адгезионные, адсорбционные и др.) определяются структурой и химическим составом очень тонкого поверхностного слоя [5]. Поэтому поверхность алюминия при исследовании ее взаимодействия с АФФО успешно может быть моделирована окисью алюминия. Известно [6–8], что именно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по своим поверхностным свойствам близка окисной пленке, образующейся на алюминии.

АФФО различного молекулярного строения синтезировали путем нагревания 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола при 120 и 180° [4]. АФФО I ($M = 720$) содержал как гидроксильные группы фенола, так и диметиленэфирные связи между фенольными ядрами. Он является аналогом *n*-трет.бутилфенолформальдегидных олигомеров, выпускаемых в промышленности (например, смол 101, широко применяемых в kleевых композициях). АФФО II ($M = 820$) отличался от АФФО I отсутствием диметиленэфирных связей и имел между фенольными ядрами метиленовые связи. АФФО III ($M = 860$) синтезировали путем ацилирования АФФО I уксусным ангидридом в среде пиридина [9]. По данным ИК-спектроскопии он содержал приблизительно в 3 раза меньше фенольных гидроксильных групп, чем АФФО I.

Хотя не всегда удается связать адсорбцию полимеров из раствора с их адгезией к твердым поверхностям [10], результаты работ [11, 12] свидетельствуют о возможности получения определенной корреляции между адсорбцией полимеров и адгезионной прочностью соединения.

Нами была исследована адсорбция АФФО различного молекулярного строения из раствора в CCl_4 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (с удельной поверхностью 85,5 $\text{m}^2/\text{г}$) при комнатной температуре. При этом на 1 вес. ч. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в систему вводили от 0,019 до 0,27 вес. ч. АФФО.

Адсорбированное количество олигомеров определяли по изменению в ИК-спектре олигомеров интенсивности полосы 1375 cm^{-1} , относимой к деформационным колебаниям связи C—H в трет.бутильном радикале [13].

Изотермы адсорбции олигомеров представлены на рис. 1. В интервале малых и средних концентраций изотермы подчиняются уравнению Фрейндлиха

$$\Gamma = a \cdot c^{1/n},$$

где Γ — количество адсорбированного вещества на единицу поверхности твердого тела, моль/ cm^2 ; c — концентрация олигомера в растворе, моль/ cm^3 ; a — постоянный коэффициент, характеризующий адсорбируемость, равный для АФФО I — $4,10 \cdot 10^{-6}$, АФФО II — $3,80 \cdot 10^{-6}$, АФФО III — $1,08 \cdot 10^{-6}$; n — постоянный коэффициент, характеризующий приближение изотермы к прямой, равный для АФФО I — 1,32; АФФО II — 1,31; АФФО III — 1,35.

Коэффициенты a и n определены графически; $1/n$ — наклон прямой, построенной в координатах $\lg \Gamma$ — $\lg c$, a — антилогарифм отрезка оси ординат, отсекаемой этой прямой.

Согласно уравнению Фрейндлиха, количество адсорбированного вещества должно неограниченно возрастать с увеличением концентрации. Поэтому уравнение Фрейндлиха не применяется для высоких заполнений поверхности. Подчинение уравнению Фрейндлиха свидетельствует о неоднородности поверхности и об экспоненциальном распределении активных центров поверхности по энергиям адсорбции [14–16]. При этом адсорбция на каждом из типов адсорбционных центров подчиняется уравнению Лэнгмиора. При суммировании результирующая изотерма имеет вид изотермы Фрейндлиха.

Значительное снижение адсорбируемости АФФО с уменьшением содержания фенольных гидроксилов указывает на то, что взаимодействие АФФО с окисью алюминия происходит при участии фенольных гидроксильных групп олигомеров. Содержание диметиленэфирных связей в АФФО практически не сказывается на их адсорбируемости.

Насыщение поверхности окиси алюминия наступает после адсорбции $\sim 6 \cdot 10^{13}$ молекул АФФО I и АФФО II на 1 см² поверхности, что соответствует общему количеству кислотных центров на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17, 18]. Следует отметить, что повышение температуры от 20° до 72° не влияет на степень заполнения поверхности (рис. 1, кривая 1').

Рис. 1. Изотермы адсорбции АФФО I (1), АФФО II (2), АФФО III (3) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 20° и АФФО I при 71° (1')

Рис. 2. ИК-спектры свободной пленки АФФО I (1) и АФФО I, адсорбированного на поверхности алюминия (2)

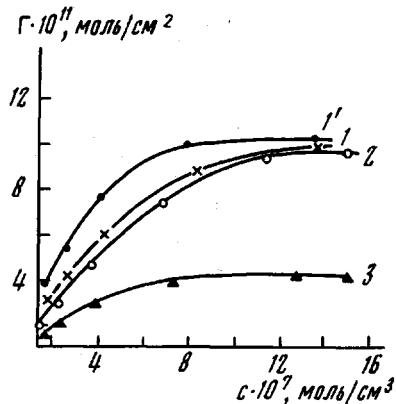


Рис. 1

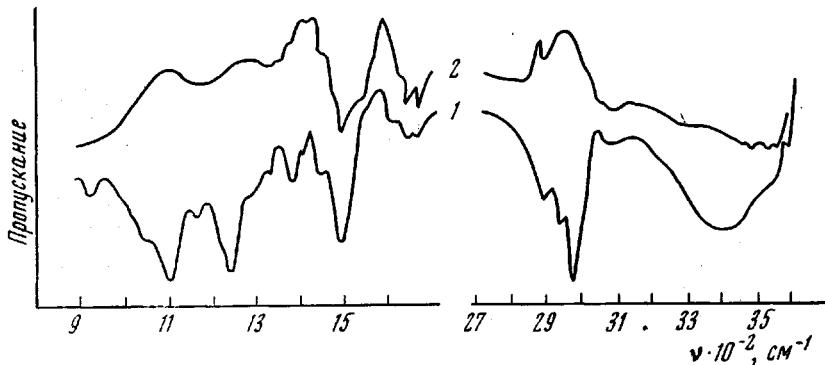


Рис. 2

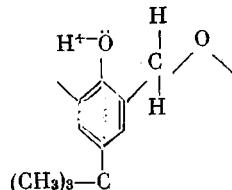
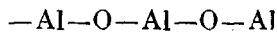
Обработка окиси алюминия с адсорбированными АФФО I и АФФО II чистым CCl_4 не приводит к появлению АФФО в растворителе ни при комнатной температуре, ни при температуре кипения CCl_4 . Это указывает на необратимый характер адсорбции АФФО на поверхности окиси алюминия.

Зависимость адсорбируемости АФФО от содержания в них гидроксильных групп и соответствие количества адсорбированных молекул АФФО I и АФФО II количеству кислотных центров на поверхности окиси алюминия заставляет предположить взаимодействие фенольных гидроксильных групп АФФО с поверхностью окиси алюминия по кислотным центрам, которые могут иметь льюисовский или бренстедовский характер.

С целью изучения структуры продуктов присоединения АФФО I к поверхности алюминия были исследованы ИК-спектры адсорбированного олигомера. АФФО I наносили из раствора в CCl_4 , на зеркала, полученные напылением алюминия в вакууме на стекло с последующим окислением полученной поверхности на воздухе при комнатной температуре. После адсорбции зеркала отмывали чистым растворителем и вакуумировали. Спектры адсорбированного олигомера были получены методом многократного отражения ИК-луча от двух зеркал [19–21]. В луче сравнения находилась такая же отражающая система, но без адсорбированного олигомера. Полученный спектр адсорбированного олигомера приведен на рис. 2 в сравнении со спектром свободной пленки олигомера.

В случае молекул, адсорбированных на плоской поверхности металла, колебания, приводящие к изменению дипольного момента параллельно поверхности, слабо взаимодействуют с отраженным от поверхности пучком ИК-излучения и дают слабые полосы поглощения. При использовании метода отражения колебания, обусловливающие изменение дипольных моментов перпендикулярно поверхности, дают интенсивные полосы [21]. В результате взаимодействия АФФО I с поверхностью алюминия в ИК-спектре адсорбированного олигомера сохраняются следующие полосы поглощения: 1498 см^{-1} , относимая к валентным колебаниям скелета ароматического кольца [13]; 3037 см^{-1} , связанная с симметричными валентными колебаниями связей C—H при ароматическом кольце [13]; 2870 см^{-1} , относимая к симметричным валентным колебаниям связей C—H метиленовых групп [13]. Кроме того, в спектре адсорбированного олигомера появляются полосы поглощения в области 1110 — 1250 и 1300 — 1350 см^{-1} , которые можно отнести к поглощению поверхностного соединения типа Al—O—C— [22, 23]. Колебания указанных выше связей приблизительно нормальны к поверхности. Колебания же остальных связей олигомера, очевидно, происходят в плоскостях, приблизительно параллельных поверхности, и поэтому дают очень слабые полосы поглощения.

Полученные данные могут быть объяснены следующим образом. В результате взаимодействия АФФО с кислотным центром льюисовского типа образуется поверхностное соединение типа



При такой ориентации адсорбированных молекул АФФО отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения, обусловленной колебаниями связанныго фенольного гидроксила, можно объяснить только взаимодействием гидроксидов олигомера с координационно ненасыщенными атомами алюминия и образованием поверхностных соединений указанной структуры.

В случае взаимодействия АФФО с кислотным центром бренстедовского типа образование такой структуры может сопровождаться дегидратированием поверхности.

Таким образом, при взаимодействии АФФО с реальной (окисленной) металлической поверхностью образуются ориентированные поверхностные структуры, связанные с поверхностью химической связью донорно-акцепторного типа.

С целью подтверждения полученных данных металлические кольца были склеены kleями, содержащими АФФО I, II, III и полихлоропрен (ПХ) в качестве связующего (на 100 вес. ч. АФФО вводили 20 вес. ч. ПХ). Склейные кольца были испытаны на сопротивление кручению [24]. Для kleев с АФФО I, II разрушающее усилие было практически одинаково — $1,75$ и $1,9 \text{ кГ/см}^2$ соответственно. При использовании в клее АФФО III разрушающее усилие составило $0,25 \text{ кГ/см}^2$, а характер разрушения образцов для kleев с АФФО I и II из когезионного (по kleевой пленке) перешел в адгезионный.

Выводы

- Показано, что алкилфенолформальдегидные олигомеры (АФФО), применяемые в качестве адгезивов, адсорбируются на кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изотерма адсорбции достаточно хорошо описывается уравнением Фрейндлиха.

2. С помощью ИК-спектров многократного отражения изучена структура поверхностного соединения, образующегося при взаимодействии АФФО с реальной металлической поверхностью.

3. Установлена корреляция между адсорбционной и адгезионной способностями АФФО.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
11 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Buchan, Rubber to Metal Bonding, London, 1959; J. Malden, Trans. J.R.J., 27, 175, 1951.
2. W. H. Luttmann, Concise Guide to Structural Adhesives, N. Y., 1961.
3. Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, «Химия», 1965.
4. Л. В. Гинзбург, Е. С. Деркачева, А. И. Малышев, А. М. Муромцева, А. Ф. Медведева, Е. Е. Ростовцева, Высокомолек. соед., Б10, 534, 1968.
5. А. Я. Королев, Адгезия и прочность адгезионных соединений, Сб. 1, МДНП, 1970, стр. 15.
6. D. A. Dear, D. D. Eley, B. C. Johnson, Trans. Faraday Soc., 59, 513, 1963.
7. H. Cochran, R. Rudham, Trans. Faraday Soc., 61, 2246, 1965.
8. D. D. Eley, R. Rudham, Adhesion fundamentals and practice, London, 1969, стр. 91.
9. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттиса, том. I, «Мир», 1967.
10. Ю. С. Липатов, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 117.
11. H. Alter, W. Söller, Industr. and Engng Chem., 50, 923, 1958.
12. Mrs L. Ter. Minassian-Sagag, Rev. gen. caoutchouc Plast., 47, 1043, 1970.
13. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1958.
14. I. Zeldowitsch, Acta Physicochim., 1, 961, 1934.
15. E. Cremier, S. Flugge, Z. phys. Chem., 41, 453, 1939.
16. B. P. Gyanji, J. Indian Chem. Soc., 21, 79, 1944.
17. H. Pines, W. O. Haag, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2471, 1960.
18. L. H. Little, H. E. Klause, C. H. Amberg, Canad. J. chem., 39, 42, 1961.
19. А. А. Бабушкин, Ж. физ. химии, 38, 1843, 1964.
20. А. А. Бабушкин, А. И. Горин, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 3, 142.
21. I. A. Francis, A. H. Ellison, J. Opt. Soc. America, 49, 131, 1959.
22. А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, Докл. АН СССР, 110, 581, 1956.
23. R. C. Greenler, J. Chem. Phys., 37, 2094, 1962.
24. С. Р. Ясовский, А. С. Фрейдин, Заводск. лаб., 34, 478, 1968.

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОКТАФТОРДИФЕНИЛЕНОКСИДНЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Е. Б. Джоховская
А. В. Харламова

Показана возможность получения силоксановых полимеров с октафтордифениленоксидными группами в основной цепи путем поликонденсации 4,4'-бис-(оксидиметилсилил)октафтордифенилоксида (т. пл. 98,5°) или его совместной поликонденсации с тетраметилдисилоксан-1,3-диолом (т. пл. 64°). Поликонденсацию осуществляли при 90—180° в массе или в растворе в толуоле. В качестве катализаторов поликонденсации были использованы перфторкарбоновая, соляная, серная кислоты, алкилсульфокислоты и ацетилацетонат железа. Более высокомолекулярные полимеры ($[\eta]_{\text{толуол}}^{25^\circ} = 0,65$) были получены при применении в качестве катализатора перфторкарбоновой кислоты.

Гомополимер $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ представляет собой кристаллический продукт с т. пл. ~80°. Так же как и силоксановый гомополимер с перфторфениленовыми группами в основной цепи [1], он хорошо растворим в ароматических углеводородах, но в отличие от перво-