

УДК 541.64:547.561

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ФЕНОЛА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ*Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А.*

С целью выяснения влияния различных функциональных групп в фенолформальдегидных олигомерах на их адсорбционные и адгезионные свойства синтезирован ряд модельных соединений, метилольных производных фенола, и рассмотрено их взаимодействие с металлической поверхностью в условиях, приближающихся к реальным условиям образования адгезионной связи между металлом и полимерным связующим. Изучена адсорбция метилольных производных фенола на порошке γ -окиси алюминия в растворе этанола и исследовано их взаимодействие с поверхностью алюминия методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Адсорбируемость *o*-метилолфенола на γ -окиси алюминия и более интенсивное взаимодействие его с металлической поверхностью по сравнению с *para*-производным объясняется способностью *o*-метилолфенола образовывать устойчивый шестичленный комплекс с координационно-ненасыщенными атомами алюминия. Для *n*-метилолфенола и 2,2'-диоксидифенилметана отмечено лишь слабое взаимодействие с поверхностью алюминия как при комнатной, так и при повышенной температурах.

Конденсационные олигомеры на основе фенолов и альдегидов широко применяются в адгезивах, в том числе в kleях для крепления резин к металлам в процессе вулканизации [1]. Наибольшее распространение в этих целях получили фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) новолачного и резольного типа. Однако до сих пор отсутствует корреляция между структурой и типом функциональных групп ФФО и их адгезионными свойствами. В связи с этим становится важным установление и исследование элементарных актов, ответственных за образование адгезионной связи.

Формирование kleевых соединений резины с металлом при вулканизации представляет собой сложный комплекс физико-химических явлений, в котором немаловажную роль играет адсорбция полимерных связующих на склеиваемой поверхности металла, предшествующая адгезионному взаимодействию. Характер адсорбции может в значительной мере определять прочность адгезионной связи полимера с подложкой и структуру пограничных слоев [2]. Подобная взаимосвязь процессов адсорбции и адгезии была отмечена в работе [3], авторы которой показали влияние адсорбционной способности фенолоспиртов и новолачной смолы на их адгезию к углеродным волокнам.

С целью установления корреляции между структурой ФФО и их адсорбируемостью на металле нами была изучена адсорбционная способность ряда модельных соединений, аналогичных олигомерам по типу функциональных групп.

Поскольку в резинометаллических деталях часто в качестве металла применяется алюминий, обладающий к тому же высокой отражательной способностью в ИК-области, в данной работе методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения [4] было исследовано взаимодействие модельных соединений с поверхностью алюминиевой фольги, деформация которой обеспечивала хороший оптический контакт с элемен-

том нарушенного полного внутреннего отражения. Также была проверена способность этих соединений адсорбироваться на порошке γ -окиси алюминия, которая хорошо моделирует поверхность алюминия с существующей на ней пленкой окисла [5].

В качестве модельных соединений были выбраны *o*- и *n*-метилолфенолы, 2,2'-диоксидифенилметан (т. пл. 85, 110 и 119° соответственно), синтезированные по методикам работ [6–8], а также *o*- и *n*-крезолы, бензиловый спирт, фенол.

Исследовали адсорбцию этих соединений в статических условиях на порошке γ -окиси алюминия с удельной поверхностью 114 m^2/g из растворов в этиловом спирте при 25°.

Изменение концентрации данных веществ в растворе определяли, измеряя оптическую плотность полосы поглощения ароматических соединений в УФ-области спектра (270–280 нм). Спектры снимали на приборе «Specord UV-VIS». Также изучали взаимодействие *o*- и *n*-метилолфенолов и 2,2'-диоксидифенилметана непосредственно с поверхностью алюминия. Для этого образцы алюминиевой фольги погружали в 3%-ный раствор названных соединений в хлороформе, затем извлекали их и сушили от растворителя (толщина нанесенной пленки составляла 5 мкм). Полученные таким образом образцы фольги нагревали при температурах 150, 175 и 200° в течение 30 и 60 мин, моделируя условия образования адгезионного соединения. Структуру пограничных слоев модельных веществ, адсорбированных на алюминиевой подложке, и изменения в ней в ходе термообработки исследовали при помощи ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры регистрировали на приборе UR-20. Использовали приставку нарушенного полного внутреннего отражения с элементами из кристаллов KRS-5 (размеры 49×25×3,5 mm^3 , угол между гранями 45°, внутренний угол отражения 45°, коэффициент отражений 14). Для сравнения снимали ИК-спектры пропускания модельных веществ, нанесенных из растворов в хлороформе на кристаллы NaCl и прогретых на кристалле в тех же условиях, что и на алюминиевой фольге.

В отдельных случаях порошок γ -окиси алюминия до и после адсорбции модельных соединений спрессовывали в пластинку и снимали ИК-спектры пропускания.

При исследовании адсорбции *o*- и *n*-метилолфенолов, бензилового спирта, фенола, *o*- и *n*-крезолов оказалось, что на γ -окиси алюминия в данных условиях адсорбируется только *o*-метилолфенол (рис. 1). Установ-

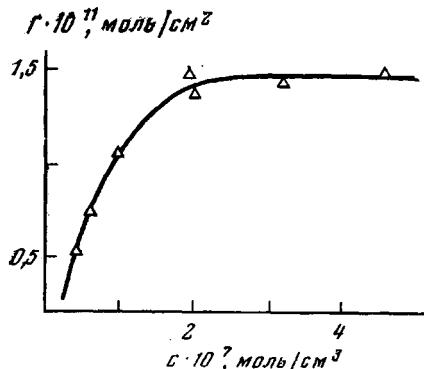


Рис. 1. Изотерма адсорбции *o*-метилолфенола на γ -окиси алюминия из раствора в этаноле при 25°



Рис. 2. ИК-спектр порошка γ -окиси алюминия после адсорбции *o*-метилолфенола

лено, что в области средних концентраций с изотермой адсорбции *o*-метилолфенола подчиняется уравнению Фрейндлиха [2]: $G = 2,1 \cdot 10^{-6} \cdot C^{1/1.4}$.

При обработке порошка окиси алюминия после адсорбции чистым растворителем при 25° примерно 50% вещества десорбируется, но остальное количество *o*-метилолфенола не удается десорбировать даже при обработке окиси алюминия кипящим этанолом в аппарате Сокслетта в течение 6 час. Это свидетельствует о том, что взаимодействие *o*-метилолфенола с окисью алюминия примерно наполовину носит характер хемосорбции. Количество хемосорбированных молекул составляет $5 \cdot 10^{12}$ молекул на 1 cm^2 поверхности, что соответствует числу активных льюисовских кислотных цен-

тров [9] и взаимодействию каждой молекулы *o*-метилолфенола с одним активным центром.

Способность к адсорбции *o*-метилолфенола и отсутствие таковой у перечисленных выше соединений позволяет предполагать, что адсорбируемость *o*-метилолфенола связана с хелатообразованием, проявляющимся в том, что кислородные атомы обеих гидроксильных групп (фенольной и метилольной), находящихся в *ортоположении* по отношению друг к другу, оказываются способными предоставлять избыточную электронную

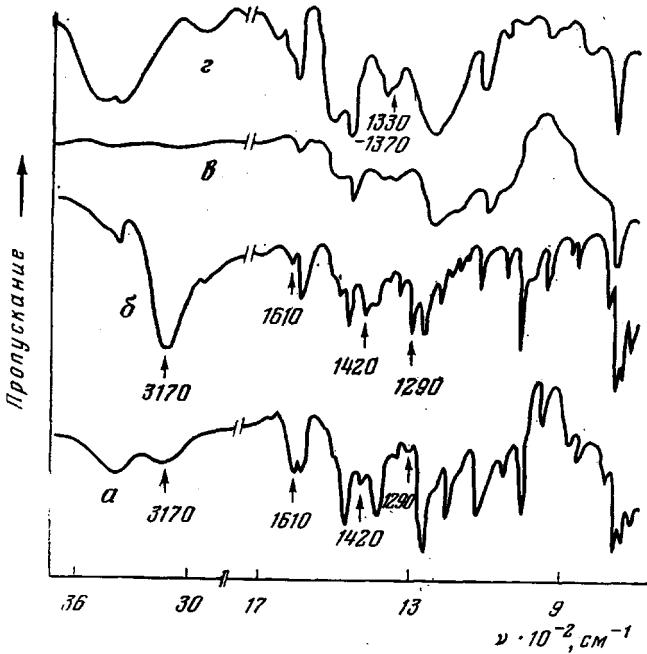
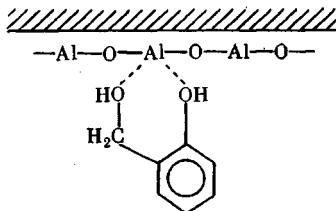


Рис. 3. ИК-спектры *o*-метилолфенола: на алюминиевой фольге (*a*, *b*) и кристалле NaCl (*b*, *g*) до (*a*, *b*) и после прогревания (*b*, *g*). Здесь и на рис. 4 и 5 образцы фольги нагревали при 200° в течение 30 мин

плотность координационно-ненасыщенному атому алюминия. По-видимому, при этом образуется шестичленное координационное соединение следующей структуры:



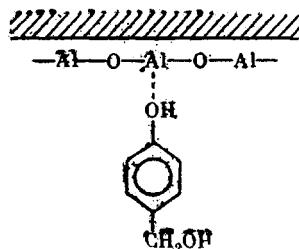
Подтверждением образования такого соединения можно считать появление в ИК-спектре порошка γ -окиси алюминия после адсорбции новой полосы поглощения в области 1300 см^{-1} , отнесенной по лит. данным [10, 11] к поглощению поверхностного соединения со связями Al—O—C (рис. 2).

Следует отметить, что кроме *o*-метилолфенола, на окиси алюминия адсорбируется также и 2,2'-диоксидифенилметан, но его адсорбционная способность очень низка (в ~10 раз меньше, чем *o*-метилолфенола) вследствие невозможности образования устойчивого шестичленного комплекса с атомами алюминия, как это наблюдалось для *o*-метилолфенола.

Установление адсорбционной способности данных модельных соединений было дополнено изучением их взаимодействия непосредственно с поверхностью алюминиевой фольги методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения.

Оказалось, что в спектре исходного *o*-метилолфенола на алюминиевой фольге по сравнению со спектром на кристалле NaCl (рис. 3) заметно ниже интенсивности полос валентных (3170 см^{-1}) и плоскостных деформационных (1420 см^{-1}) колебаний фенольных гидроксильных групп, связанных различными типами водородной связи, в том числе сильной внутримолекулярной водородной связью между фенольным гидроксилом и метилольной группой, а также полосы 1290 см^{-1} , которая, по-видимому, является результатом взаимодействия валентных колебаний C—O и деформационных колебаний O—H [12]. Это свидетельствует о том, что уже при комнатной температуре *o*-метилолфенол взаимодействует с координационно-ненасыщенными атомами алюминия на поверхности фольги, в результате чего в его молекулах разрушается часть внутри- и межмолекулярных водородных связей и освобождающиеся гидроксили образуют с атомами алюминия шестичленное поверхностное соединение такой же структуры, как и при адсорбции *o*-метилолфенола на порошке γ -окиси алюминия в растворе этанола.

При этом адсорбирующийся на фольге *o*-метилолфенол определенным образом ориентируется на поверхности, в результате чего, по-видимому, в спектре на фольге проявляется полоса валентных колебаний C=C ароматического кольца при 1610 см^{-1} [13], наблюдаемая в спектре на кристалле NaCl лишь в виде плеча на полосе с максимумом при 1590 см^{-1} . При аналогичном сравнении ИК-спектров *n*-метилолфенола (рис. 4) также следует отметить наблюдающееся на алюминиевой фольге перераспределение и уменьшение интенсивностей полос валентных колебаний связанных фенольных гидроксильных групп в области 3100 и 3400 см^{-1} , но эти различия в спектрах не так заметны, как в случае *ортого*-производного. По-видимому, вследствие невозможности образования прочного шестичленного хелата с алюминием *n*-метилолфенол способен лишь слабо связываться с поверхностными атомами алюминия, образуя неустойчивый линейный комплекс



Этим же, по-видимому, объясняется и отсутствие адсорбируемости *n*-метилолфенола на порошке окиси алюминия в растворе этанола, когда *пара*-производное фенола в отличие от *ортого*-производного не может конкурировать по адсорбционной способности с растворителем.

Такое же слабое взаимодействие с поверхностью алюминия можно отметить и для 2,2'-диоксидифенилметана при комнатной температуре: в ИК-спектре на фольге (рис. 5) также уменьшается интенсивность полос валентных колебаний связанных гидроксильных групп в области 3300 см^{-1} .

Далее было интересно рассмотреть механизм взаимодействия модельных веществ с поверхностью металла при повышенных температурах, соответствующих реальным условиям получения адгезионных соединений с металлом при помощи kleев горячего отверждения на основе ФФО. При нагревании *o*-метилолфенола на алюминиевой фольге и на кристалле NaCl

при 150, 175 и 200° наряду с наблюдаемым в обоих случаях процессом конденсации метилольных групп за счет взаимодействия их друг с другом и с активными атомами водорода бензольного ядра (исчезновение полосы валентных колебаний С—О метилольных групп при 1000 см^{-1} ; уменьшение интенсивности полосы внеплоскостных деформационных колебаний С—Н для орто-замещенных бензольных колец при 760 см^{-1} ; появление полосы ароматических эфиров при 1240 — 1250 см^{-1} и конденсационной

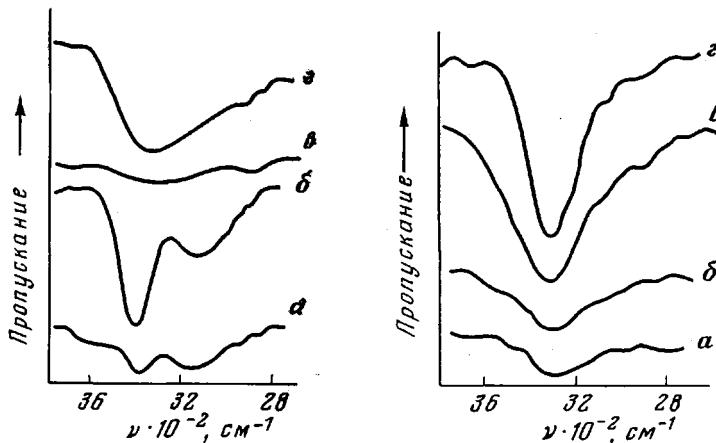


Рис. 4. ИК-спектры *o*-метилолфенола на алюминиевой фольге (*a*, *b*) и на кристалле NaCl (*δ*, *ε*) до (*a*, *δ*) и после прогревания (*b*, *ε*)

Рис. 5. ИК-спектры 2,2'-диоксидифенилметана на алюминиевой фольге (*a*, *b*) и на кристалле NaCl (*δ*, *ε*) до (*a*, *δ*) и после прогревания (*b*, *ε*)

воды при 1645 см^{-1}) одновременно происходит разрушение внутри- и межмолекулярных водородных связей между фенольными гидроксилами и гидроксилами метилольных групп. Освобождающиеся фенольные гидроксилы в отличие от метилольных не участвуют в процессах конденсации при данных температурах, и при прогреве на кристалле NaCl образуют между собой полимерные и димерные водородные связи (появление размытых полос поглощения валентных и деформационных колебаний связанных фенольных гидроксилов в области 3300 — 3600 и 1330 — 1370 см^{-1} соответственно) [14]. При нагревании же на фольге освобождающиеся гидроксилы предпочтительно взаимодействуют не между собой, как на кристалле NaCl, а с координационно-ненасыщенными атомами металла на поверхности алюминиевой фольги (исчезновение полос в области 3200 — 3600 и 1330 — 1370 см^{-1}).

Следует отметить, что расход гидроксилов в *o*-метилолфеноле при комнатной температуре и при нагревании в результате взаимодействия с алюминием наблюдается в ИК-спектрах нарушенного полного внутреннего отражения лишь при толщине пленки вещества на фольге порядка 5 мкм , в то время как эффективная толщина слоя, соответствующая глубине проникновения излучения в образец и рассчитанная по известной формуле [4] для данного элемента нарушенного полного внутреннего отражения, составляет при частоте 3000 см^{-1} около 30 мкм . Поэтому можно утверждать, что исследованный нами граничный слой *o*-метилолфенола вблизи поверхности алюминия обладает пониженным содержанием гидроксильных групп вследствие их взаимодействия с поверхностными атомами алюминия с образованием шестичленного координационного соединения. С увеличением толщины слоя *o*-метилолфенола на фольге выше 5 мкм в ИК-спектре нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали изменения, связанные с термическими превращениями *o*-метилолфенола в массе вещества и аналогичные его превращениям при нагревании на кристалле NaCl.

Прогрев *n*-метилолфенола в аналогичных условиях на алюминиевой фольге также приводит к разрушению существующих в нем межмолекулярных димерных и полимерных водородных связей, и концентрация гидроксильных групп заметно уменьшается (рис. 4), по-видимому, вследствие взаимодействия их с атомами алюминия, но это взаимодействие слабее, чем у *o*-метилолфенола, так как полоса гидроксильных групп в области 3300–3400 cm^{-1} все же сохраняется, а в случае *o*-метилолфенола она исчезала полностью.

При прогревании 2,2'-диоксидифенилметана на алюминиевой фольге и на кристалле NaCl в спектрах не отмечалось (рис. 5) заметного различия в области валентных колебаний связанных гидроксильных групп, что является подтверждением слабого взаимодействия этого соединения с поверхностными атомами алюминия и при повышенных температурах.

Таким образом, нам кажется, что наиболее существенным фактором, влияющим на адсорбируемость метилольных производных фенола и определяющим интенсивность их взаимодействия с металлической поверхностью, является строение данных соединений. Наличие в них *o*-метилольных групп обуславливает возможность образования устойчивых шестичленных комплексов с координационно-ненасыщенными атомами металла и объясняет более интенсивное взаимодействие метилолфенола *ортого*-структур с активными центрами на поверхности металла по сравнению с *n*-метилолфенолом.

Научно-исследовательский институт
реактивной промышленности

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Медведева, Л. В. Гинзбург, Г. С. Польсман, Каучук и резина, 1970, № 3, 23.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 4.
3. Е. И. Цвелиховский, Р. М. Асеева, А. А. Берлин, С. Н. Никонова, А. И. Бавер, Пласт. массы, 1976, № 11, 64.
4. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
5. D. J. A. Dear, D. D. Eley, B. C. Johnson, Trans. Faraday Soc., 59, 513, 1963.
6. M. Brink, Acta Univ. Lundensis, 1965, № 16, 1.
7. С. Сэто, Х. Хоригути, Когё Кагаку Даасси, 57, 235, 1954.
8. D. Fraser, R. Hall, K. Lankins, A. Raun, J. Appl. Chem., 7, 689, 1957
9. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, «Мир», 1969, стр. 231.
10. А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, Докл. АН СССР, 110, 581, 1956.
11. R. G. Greenler, J. Chem. Phys., 37, 2094, 1962.
12. Дж. Пиментелл, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. Л. И. Комарова, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. В. Козлов, Б. В. Локшин, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 501, 1967.

THE STUDY OF ADSORPTION OF METHYLOLPHENOL DERIVATIVES ON METAL SURFACE

Zaporozhskaya Ye. A., Ginzburg L. V., Dontsov A. A.

Summary

In order to make clear the effect of various functional groups in phenol formaldehyde oligomers on their adsorptive and adhesional properties, a number of model combinations of methylophenol derivatives has been synthesized and their interaction with metal surface has been considered under conditions that are approaching to real ones for adhesional bond formation between a metal and a polymeric binder. The adsorption of the methylophenol derivatives on the powder of aluminum γ -oxide in ethanol solution was studied and their interaction with the aluminum surface was investigated using IR-spectroscopy of infringed total internal reflection. The adsorptivity of *o*-methylophenol on aluminum γ -oxide as well as the more intensive (comparatively with *p*-derivatives) its interaction with metal surface are explained by an ability of the *o*-methylophenol to form the stable 6-member complex with the coordinately-unsaturated aluminum atoms. Only weak interaction was noticed between the aluminum surface and *p*-methylophenol as well 2,2'-dioxydiphenylamine at either the room temperatures and at elevated ones.