

УДК 541.64:539.2:546.621

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ НА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С γ -ОКИСЬЮ
АЛЮМИНИЯ**

*Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А.,
Романова Т. В., Фокин А. Г.*

При формировании клеевых соединений резины с металлом в процессе вулканизации большое значение может иметь адсорбция полимерных связующих на поверхности металла, предшествующая адгезионному взаимодействию. В этом случае характер адсорбции в значительной мере определяет прочность адгезионной связи полимера с подложкой и структуру пограничных слоев. В работе были синтезированы фенолформальдегидные олигомеры новолачного и резольного типа различной структуры и исследована их адсорбируемость на порошке γ -оксида алюминия, моделирующей поверхность алюминиевой подложки.

При креплении резин к металлам в процессе вулканизации важную роль в образовании адгезионных связей на границе адгезив — металл может играть адсорбция адгезива на металлической поверхности. Для установления корреляции между структурой фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) и их адсорбируемостью на металле нами была изучена адсорбционная способность ряда модельных соединений, аналогичных ФФО по типу функциональных групп, и некоторых новолачных и резольных ФФО, синтезированных из фенола и формальдегида в присутствии различных катализаторов.

Характеристики резольных и новолачных фенолформальдегидных олигомеров

Олигомер, №	Условия синтеза		Данные ИК-спектроскопии D_{760}/D_{830}	Содержание CH_2OH - групп, %	\bar{M}_w исходного ФФО	\bar{M}_w после адсорбции
	T°	катализатор				
1	110	NaOH	1,6	6,0	1650	1490
2	110	MgO	5,8	12,5	660	220
3	110	Ацетат Zn	19,3	17,3	240	190
4	120	Ацетат Zn	5,9	5,0	950	440
5	120-180	HCl (10% от фенола)	1,0	—	730	480
6	120-180	HCl (1% от фенола)	1,0	—	580	500
7	120-180	Ацетат Zn	3,5	—	700	490
8	120-180	На первой стадии — ацетат Zn на второй — HCl	1,5	—	1340	680
9	120	HCl	0,88	—	1560	820

Резольные ФФО синтезированы при исходном мольном соотношении фенола и формальдегида 1:1,2 при температуре 110° в присутствии в качестве катализаторов NaOH, MgO, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ (1% от веса фенола). По лит. данным [1] природа катализатора в значительной степени определяет структуру образующихся олигомеров, влияя на соотношение *орто*- и *пара*-замещенных фенольных ядер. Изомерный состав ФФО определяли с помощью ИК-спектроскопии. Содержание *орто*- и *пара*-замещенных фенольных колец оценивали по соотношению оптических плотностей полос поглощения при 760 и 830 см^{-1} , относящихся к внеплоскостным деформационным колебаниям связи C—N ароматического кольца в *орто*- и *пара*-положениях соответственно [2]. Резольные ФФО, полученные в этих условиях, содержат свободный фенол, низкомолекулярную фракцию, состоящую в основном из метилольных производных фенола, и более высокомолекулярные ФФО с метилольными группами. Фракционный состав ФФО определяли методом ГПХ на приборе «Waters-200», растворитель — ТГФ, скорость элюирования 1,25 мл/мин, разделение на колонках, заполненных стирогелем 250 и 10³ Å. Содержание метилольных групп в резольных ФФО

определено по методике работы [3]. Новолачные ФФО 5 и 6 синтезированы при исходном мольном соотношении фенола и формальдегида 1,2:1 по методике работы [4], а новолачи 7 и 8 — по методике работы [5]. Также в работе использовали промышленную новолачную смолу СФП 0116 (ОСТ 6-05-441-78) (олигомер 9).

Характеристики ФФО представлены в таблице.

В качестве низкомолекулярных модельных соединений были выбраны *o*- и *n*-метиллолфенолы, диметиллол-*n*-крезол, триметиллолфенол [6].

В резинометаллических изделиях в качестве материала арматуры часто используют алюминий, поэтому адсорбцию ФФО и низкомолекулярных соединений изучали на порошке γ -оксида алюминия, которая хорошо моделирует поверхность алюминия с существующей на ней пленкой окисла. Методика адсорбционных исследований описана в работе [6].

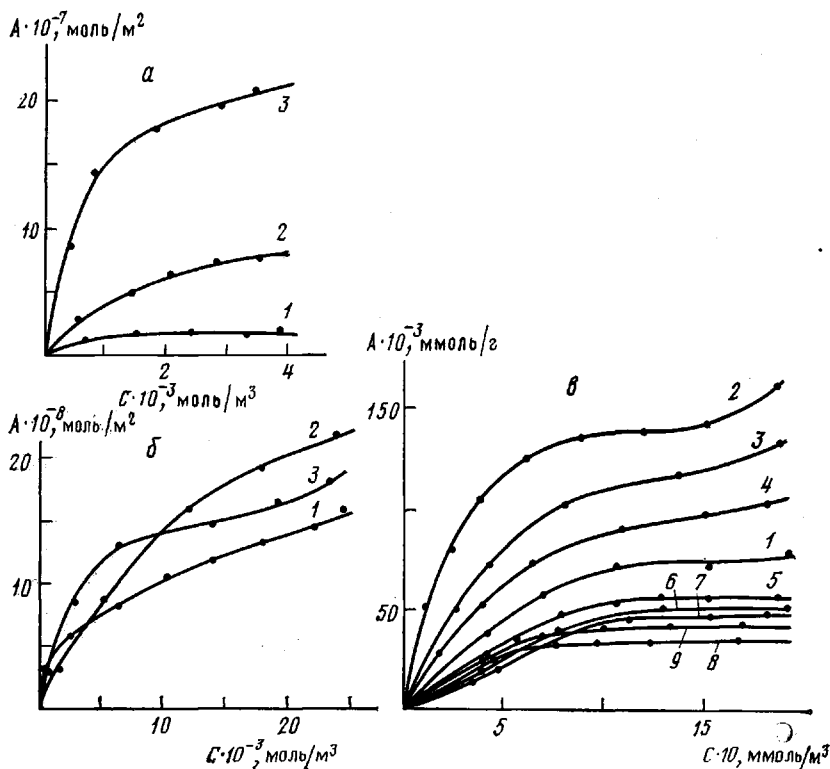


Рис. 1. Изотермы адсорбции метиллолфенолов (а), резольных ФФО (б), резольных и новолачных ФФО (в). а: 1 — *o*-метиллолфенол, 2 — диметиллол-*n*-крезол, 3 — триметиллолфенол; б, в — здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам олигомера в таблице (C — равновесная концентрация раствора)

Ранее нами была исследована [6] роль метилольной группы и ее положения в молекуле метиллолфенолов на взаимодействие их с металлом и установлена высокая адсорбируемость *o*-метиллолфенола на γ -окиси алюминия и более интенсивное взаимодействие его с металлической поверхностью по сравнению с *n*-метиллолфенолом. Введение в молекулу фенола двух и трех метилольных групп увеличивает адсорбируемость соединений по сравнению с *o*-метиллолфенолом: на рис. 1, а представлены изотермы адсорбции диметиллол-*n*-крезола, триметиллолфенола и *o*-метиллолфенола, причем для триметиллолфенола насыщения поверхности адсорбента не наблюдали, что свидетельствовало об образовании полимолекулярного слоя адсорбированного вещества. Аналогичный характер имеют изотермы адсорбции резольных ФФО из разбавленных растворов в этаноле (рис. 1, б).

Различие в адсорбционной способности модельных соединений (*o*- и *n*-метиллолфенолов, диметиллол-*n*-крезола, триметиллолфенола, бензилового спирта, фенола, 2,2'- и 4,4'-диоксидифенилметанов) качественно пытались оценить с помощью метода тонкослойной хроматографии на незакрепленной окиси алюминия, подбирая самые различные системы растворителей для элюирования. Методика разделения и количественного определения данной группы соединений в смеси была разработана для силикагеля [7].

Но провести разделение метилольных производных фенола и диоксидифенилметанов на окиси алюминия нам не удалось вследствие сильного хемосорбционного взаимодействия молекул данных веществ с адсорбентом, подтверждаемого видом хроматограмм (длинные размытые хвосты за пятном вещества, размытый фронт растворителей, большая часть вещества остается в виде пятна в точке введения пробы).

Наиболее ярко такая хемосорбция выражена у соединений с метилольными группами. Порядок расположения пятен частично элюированных *о*- и *п*-метилолфенолов также свидетельствует о лучшей адсорбируемости метилолфенола *орто*-структуры. Взаимодействие хемосорбционного типа

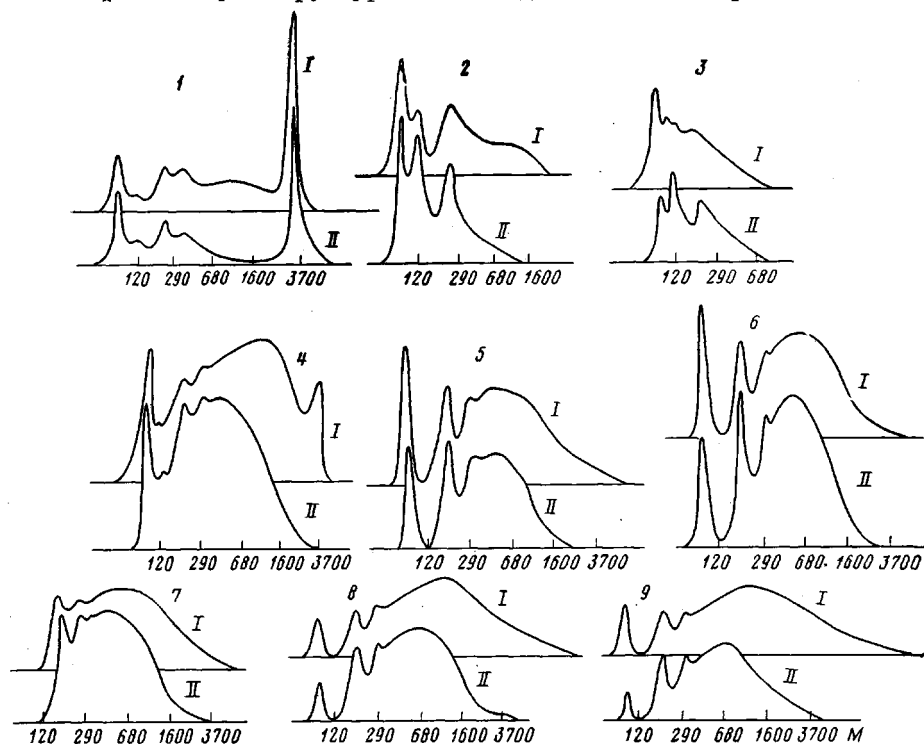


Рис. 2. Кривые ММР резольных (1–4) и новолачных ФФО (5–9) до (I) и после адсорбции (II)

метилольных производных фенола с окисью алюминия подтверждается и неполной десорбцией моделей с поверхности адсорбента: в приборе Сохслетта за 8 ч десорбируется кипящим этанолом 30% адсорбированного триметилолфенола и 50% *о*-метилолфенола и диметил-*п*-крезола. Адсорбцию резольных и новолачных ФФО проводили также из более концентрированных растворов в этаноле (1–3%). Изменение концентрации раствора в результате адсорбции определяли весовым методом. Изотермы адсорбции приведены на рис. 1, *в* и имеют вид, свидетельствующий об образовании полимолекулярного слоя на поверхности адсорбента в случае адсорбции резольных ФФО. По-видимому, уже адсорбированные на наиболее активных центрах поверхности молекулы олигомеров, благодаря образованию межмолекулярных водородных связей с другими, еще не адсорбированными молекулами, приводят к адсорбции последних.

В значительной степени адсорбция ФФО имеет характер хемосорбции, так как удается десорбировать лишь 10–20% адсорбированных окисью олигомеров. Сравнение изотерм адсорбции ФФО свидетельствует о лучшей адсорбируемости олигомеров резольного типа по сравнению с новолачными, обусловленной наличием в резолах двух типов активных групп (фенольных и метилольных ОН-групп), ответственных за адсорбцию. Особенно благоприятно для адсорбции *орто*-строение резольного ФФО, способствующее хелатообразованию с алюминием: олигомеры 2–4 с большим содержанием *орто*-замещенных фенольных колец адсорбируются лучше

олигомера 1 с примерно одинаковым содержанием *орто*- и *пара*-замещенных структур. Кроме изомерного состава адсорбируемость ФФО резольного типа зависит и от содержания в них метилольных групп: в олигомерах 2 и 3 наибольшее содержание этих групп и наиболее высокая адсорбируемость. Третий фактор, влияющий на адсорбционное взаимодействие резольных олигомеров с окисью алюминия, — ММ олигомеров. Изменение ММ олигомеров в результате адсорбции приведено в таблице, а кривые ММР на рис. 2.

ММР низкомолекулярного резола (олигомер 3) после адсорбции почти не меняется, но для более высокомолекулярного *орто*-резольного ФФО-4 наблюдали преимущественную адсорбцию более высокомолекулярных фракций: полностью адсорбируются самые высокомолекулярные фракции с $M=3700-3000$, содержание фракций с $M=3000-1240$ уменьшается с 22 до 3%, а самые низкомолекулярные фракции с $M=94-400$ почти не адсорбируются. Преимущественную адсорбцию высокомолекулярных фракций наблюдали и для ФФО-2, также содержавшего значительное количество *орто*-замещенных фенольных ядер: полностью адсорбируются фракции с $M>1000$. В результате адсорбции олигомера 1 с одинаковым содержанием *орто*- и *пара*-замещенных структур количество фракций с $M=2400-600$ уменьшается с 24 до 4%, но самая высокомолекулярная фракция с $M>3700$ не адсорбируется. По-видимому, в данном случае на адсорбцию начинают влиять такие факторы, как недоступность пор адсорбента для адсорбции больших молекул резольного олигомера и уменьшение вследствие этого доступной для адсорбции поверхности [8].

Для всех изученных резолов содержащийся в них свободный фенол и самые низкомолекулярные фракции не адсорбируются или же в ходе адсорбции вытесняются более высокомолекулярными фракциями, содержащими большее количество активных в адсорбционном взаимодействии с металлом групп.

Адсорбируемость новолачных ФФО связана с наличием в них только фенольных гидроксильных групп, и по адсорбируемости исследованные новолаки с различным изомерным составом практически не отличаются. Уменьшение ММ новолачных ФФО после адсорбции и изменение ММР также свидетельствуют о преимущественной адсорбции более высокомолекулярных фракций, начиная с $M=1600$ и выше (рис. 2).

Таким образом, резольные ФФО характеризуются лучшей адсорбируемостью на окиси алюминия, чем новолачные, связанной с присутствием в них кроме фенольных гидроксильных метилольных групп. Для новолаков изомерный состав практически не влияет на их адсорбционное взаимодействие с металлом, в то время как адсорбируемость резолов определяется их изомерным составом, содержанием метилольных групп. Отмечена более высокая адсорбируемость резольного ФФО *орто*-структуры. Изменение ММР ФФО в результате адсорбции свидетельствует о преимущественной адсорбции более высокомолекулярных фракций. Вид изотерм адсорбции и трудность десорбции ФФО с поверхности адсорбента связаны с тем, что в значительной степени адсорбционное взаимодействие олигомеров с окисью алюминия имеет характер хемосорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силинг М. И. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1977, т. 11, с. 119.
2. Пшеницына В. П., Шабдаш А. Н. В кн.: Пластические массы. М.: Химия, 1970, с. 199.
3. Кастерина Т. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат, 1963, с. 108.
4. Петров Г. С., Роговский Б. Н., Лосев И. П. Технология синтетических смол и пластических масс. М.-Л.: Госхимиздат, 1946, с. 64.
5. Шнюпарек И., Беранова Д. Пласт. массы, 1964, № 8, с. 65.
6. Запорожская Е. А., Гилзбург Л. В., Донцов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1222.
7. Адорова И. В., Ковнер В. Я., Силинг М. И. Пласт. массы, 1968, № 1, с. 60.
8. Комаров В. М., Фомин А. Г., Орлов В. А., Вайнштейн Э. Ф., Энгелис С. Г. РЖХим, 1976, № 16Б, реф. 1482.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
31.III.1984

**INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF PHENOL-FORMALDEHYDE
OLIGOMERS ON THEIR INTERACTION WITH ALUMINIUM γ -OXIDE**

*Zaporozhskaya Ye. A., Ginzburg L. V., Dontsov A. A.,
Romanova T. V., Fomin A. G.*

S u m m a r y

At the formation of adhesive compounds of rubber with metal in the process of vulcanization the adsorption of polymer binders preceding the adhesional interaction is rather important. In this case the strength of adhesional bond of a polymer with a support and the structure of boundary layers depend essentially on the character of adsorption. The phenol-formaldehyde oligomers of novolac and resol type of various structure have been synthesized and their adsorption capacity on the aluminium γ -oxide powder modelling the surface of aluminium support has been studied.
