

## МОДИФИКАЦИЯ АЛКИЛФЕНОЛО-АМИННЫХ СМОЛ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

А. В. Карташов<sup>1</sup>, В. Н. Папков<sup>2</sup>, В. А. Кузнецов<sup>1</sup>, А. Н. Юрьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

<sup>2</sup> Воронежский филиал ФГУП НИИСК

Поступила в редакцию 07.06.2016 г.

**Аннотация.** Конденсацией *n*-нонилфенола с гексаметилентетрамином получены алкилфеноло-аминные смолы, модифицированные олеиновой кислотой, проявляющие свойства эффективных антиоксидантов синтетических каучуков. Методами ИК-, ПМР спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии показано, что в результате взаимодействия образуются продукты олигоконденсации алкилфенола с гексаметилентетрамином и амидирования олеиновой кислоты.

**Ключевые слова:** алкилфеноло-аминные смолы, *p*-нонилфенол, гексаметилентетрамин, олеиновая кислота

**Abstract.** Alkylphenol-amine resins modified with oleinic acid as anti-oxidant for synthetic rubbers are synthesized by *p*-nonyl-phenol with hexamethylentetraamine condensation. It's founded by FTIR, NMR and HPLC that synthesized products are mixture of alkylphenol-amine oligomers and its amide derivatives of oleinic acid.

**Keywords:** alkylphenol-amine resins, *p*-nonyl-phenol, hexamethylentetraamine, oleinic acid

Создание высокоэффективных модифицирующих систем, обладающих широким диапазоном действия на свойства каучуков, смесей и готовых изделий является одним из основных направлений развития производства и использования эластомеров. Разработка и промышленное освоение оптимального ассортимента химических добавок, к которым предъявляются жесткие требования - доступность сырья, высокая эффективность, малая токсичность, удобный товарный вид, экономичность, приводит к существенному прогрессу в промышленности СК и РТИ. Вовлечение в производство эластомеров ингредиентов, получение которых экономически более целесообразно, как по экономическим, так и по экологическим причинам актуально, а использование для этих целей отходов производств, содержащих ценные в химическом отношении продукты, позволяет решать также и экологические вопросы.

Синтетические смолы, полученные конденсацией фенола и его моно- и диалкильных производных с гексаметилентетрамином (ГМТА) представляют собой многочисленную группу, которая в зависимости от способа и условий получения, различающуюся по своему химическому составу и физико-химическим свойствам. Интерес многих исследователей к феноло-аминным смолам обусловлен комплексом практически значимых свойств. В качестве добавок их применяют при получении резино-технических изделий [1,2], для стабилизации синтетических каучуков в условиях термостарения [3] создания термореактивных полимерных композиционных материалов [4] и др.

Известны различные способы получения феноло-аминных смол [5]. Однако их использование в практических целях ограничено способностью к значительному вымыванию из полимерных материалов, приводящее к старению и, соответственно, ухудшению физико-механических свойств при эксплуатации.

Низкомолекулярные и олигомерные соединения на основе фенолов различной структуры и доноров метиленаминых групп приобретают все большее значение для модификации эластомеров. Введение в их структуру алкилфенольного фрагмента, приводящего к лучшей растворимости и распределению соединения в массе эластомера имеет практическую значимость, т.к. многие добавки имеют повышенную летучесть. В связи с этим, расширение круга химических добавок для эластомеров, включающих фрагменты алкилированных фенолов, обеспеченных сырьевой базой, также актуально.

Целью настоящей работы было получение *p*-нонилфеноло-аминной смолы, модифицированной олеиновой кислотой для использования ее в качестве невымываемого антиоксиданта и пластификатора при получении бутадиен-нитрильных каучуков.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*p*-Нонилфенол использовали коммерческий (Россия) без дополнительной очистки. Тпл. = 41-42 °С.

Гексаэтиленetetрамин (1,3,5,7-тетраазотрицикло[3,3,1,1]-декан) использовали коммерческий (Россия) без дополнительной очистки. Ткил. = 280 °С (с разл.).

Олеиновую кислоту использовали коммерческую (Россия) без дополнительной очистки.

*p*-Нонилфеноламинная смола (октофор) синтезирована по методике, аналогичной [3].

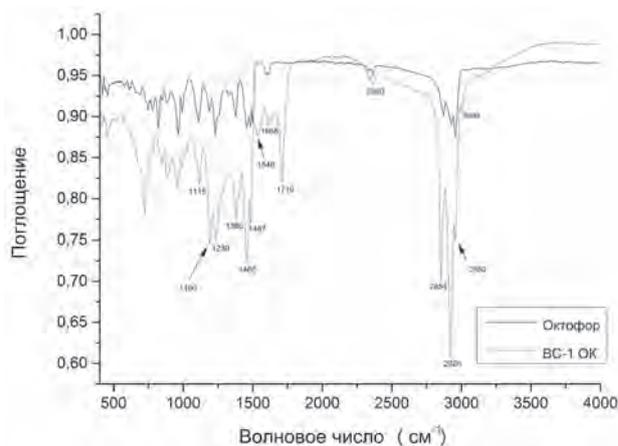


Рис. 1. ИК-спектры *p*-нонил-феноло-аминной смолы (1) и продукта ее модификации олеиновой кислотой (2).

*p*-Нонилфеноламинная смола, модифицированная олеиновой кислотой. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружают 1 массовую часть гексаметилентетрамина, 4 массовых частей *p*-нонилфенола и 6 массовых частей олеиновой кислоты. Реакционную смесь нагревают до 110-120 °С на воздушной бане. Перемешивание ведут в присутствии азота. Время реакции 4 часа. Остаточное содержание алкилфенола составило 1%.

ИК-спектры регистрировали в диапазоне частот 4400-400 см⁻¹ на спектрофотометре Bruker Vertex 70 с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения.

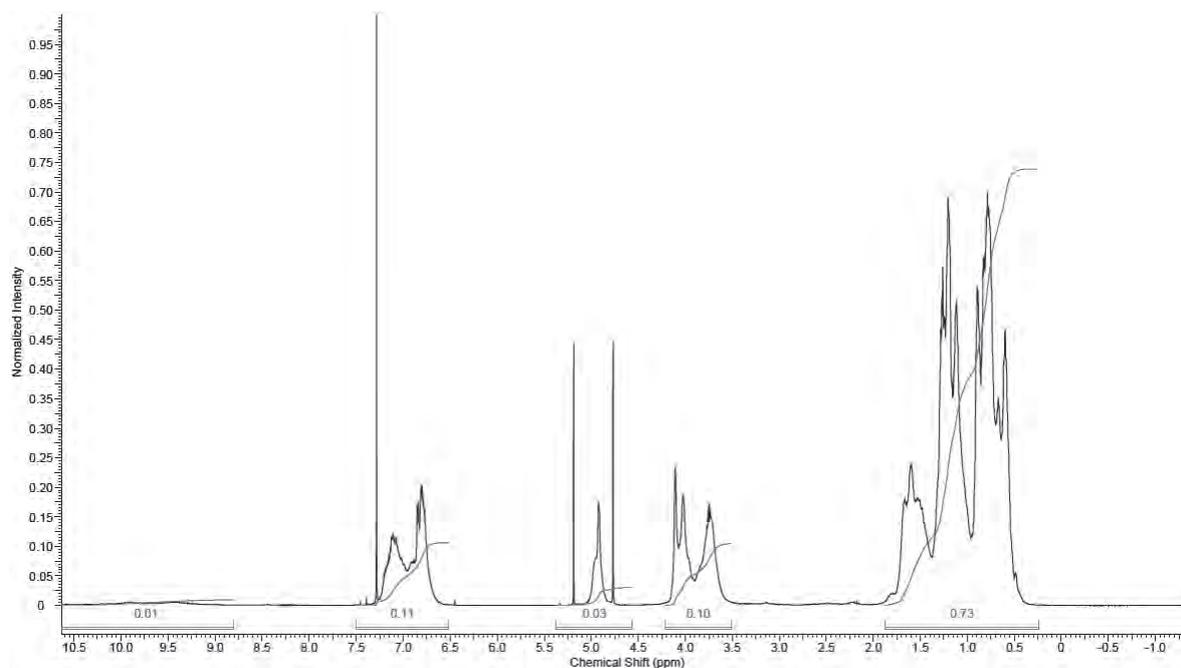


Рис. 2. ПМР-спектр *p*-нонил-феноло-аминной смолы.

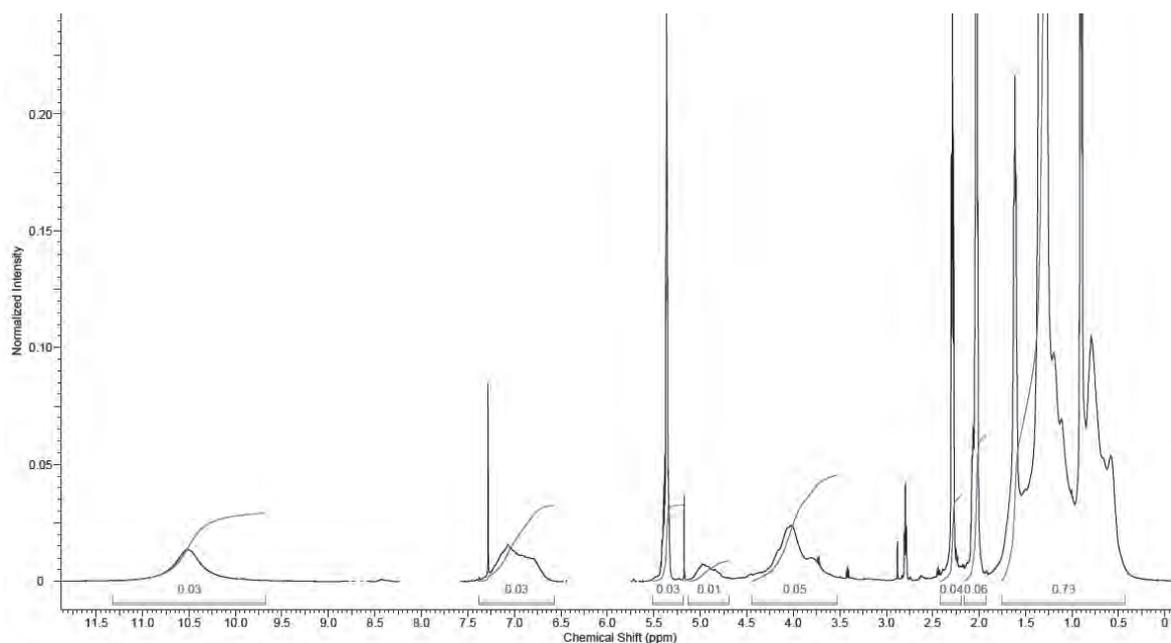


Рис. 3. ПМР-спектр *p*-нонил-феноло-аминной смолы, модифицированной олеиновой кислотой.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Bruker AM-400 в  $\text{CDCl}_3$  при  $30^\circ\text{C}$ . В качестве стандарта использованы сигналы остаточных протонов растворителя в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ .

Хроматограммы синтезированных соединений получены с помощью комплекса-ВЭЖХ системы с время-пролетным масс-спектрометром Agilent 6230.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время существует множество подходов к получению феноло-аминных смол. Впервые они получены путем взаимодействия фенола и гексаметилентетрамина (ГМТА) в 1909 году [6]. Систематические же исследования данного класса соединений начаты в 1926 г. [6]. Среди большого разнообразия синтетических подходов к получению феноло-аминных смол следует вы-

делить конденсацию алкилзамещенных фенолов с ГМТА. Наличие алкильных заместителей фенола способствует лучшей совместимости с каучуками и, соответственно, улучшению их физико-механических свойств.

Синтез *p*-нонил-феноло-аминных смол осуществлен конденсацией *p*-нонил-фенола с ГМТА. Состав и строение полученного продукта конденсации (октофор) подтверждены данными ИК-, ПМР-спектроскопии и ВЭЖХ. ИК-спектры (рис. 1) содержат полосы поглощения [7] в области  $770\text{ cm}^{-1}$ , характеризующие деформационные колебания фенольного гидроксила,  $1115\text{ cm}^{-1}$  – деформационные колебания NH-группы  $1200\text{ cm}^{-1}$  – валентные колебания ароматической группы –C–O-,  $1380\text{ cm}^{-1}$  валентные колебания ароматической группы,  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

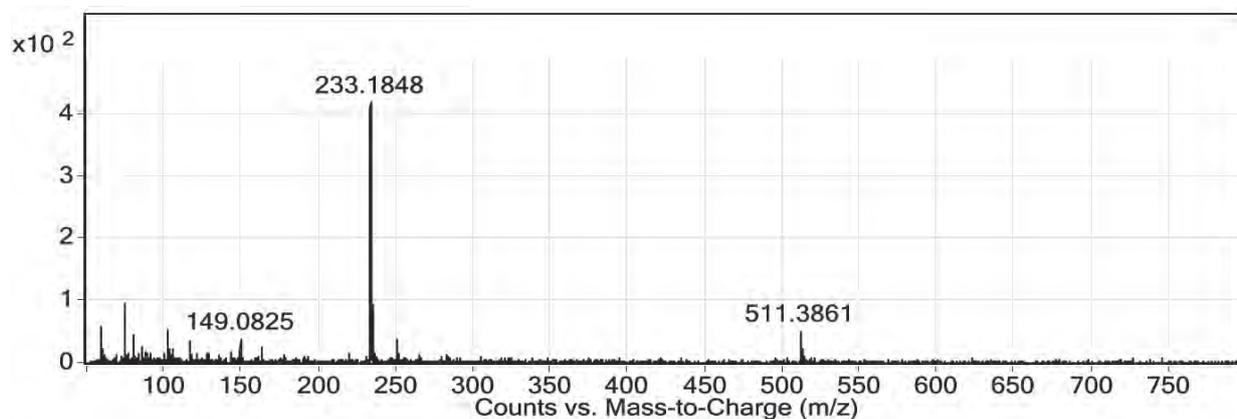


Рис. 4. Хроматограмма *p*-нонил-феноло-аминной смолы.

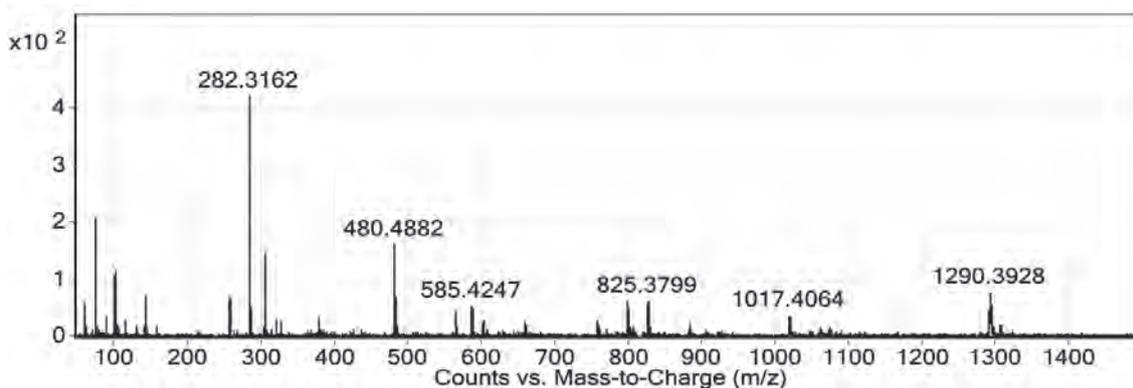


Рис. 5. Хроматограмма *p*-нонил-феноло-аминной смолы, модифицированной олеиновой кислотой.

С целью модификации *n*-нонилфеноло-аминных смол проведено получение его аналога с олеиновой кислотой. В изученных условиях проведена конденсация *n*-нонилфенола, ГМТА и олеиновой кислоты. Анализ полученных данных методами ИК- и ПМР спектроскопии продуктов конденсации (ВС-1 ОК) показал, что характер взаимодействия сложен. Одновременно в изученных условиях протекают реакции амидирования олеиновой кислоты ГМТА, сопровождающееся раскрытием цикла и конденсации с *n*-нонилфенолом. На это указывают данные ИК- и ПМР-спектроскопии. Так, ИК-спектры полученного продукта (рис.1, кривая 2) содержит полосы поглощения, характерные для октофора (рис. 1, кривая 1). В тоже время в спектре ВС-1 ОК появляются дополнительные полосы поглощения в области  $1710\text{ см}^{-1}$ ,  $1540\text{ см}^{-1}$  и  $3000\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания карбонильной группы, двойной связи углеводородной цепи олеиновой кислоты и связи  $=\text{C}-\text{H}$ , соответственно. ПМР спектры (рис.3) в сравнение с октофором (рис. 2) содержит интенсивную полосу при химическом сдвиге 5.5 м.д., что соответствует наличию двойной связи, указывающее на неучастие в химическом взаимодействии ненасыщенной связи в углеводородном радикале олеиновой кислоты.

На сложный характер взаимодействия указывают данные ВЭЖХ (рис.4,5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, осуществлена химическая модификация *n*-нонилфеноло-аминных смол олеиновой кислотой. Установлен сложный характер взаимодействия компонентов реакционной смеси в результате которой получен набор продуктов

амидирования олеиновой кислоты и конденсации *n*-нонилфенола с ГМТА. Двойная  $\text{C}=\text{C}$  углеводородного радикала олеиновой кислоты при этом не затрагивается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения феноламинных смол (варианты). Патент РФ №: 2146685. А.Г. Лиакумович, Б.Е. Иванов, С.С. Крохина, Ф.Г. Насыбуллина, Е.М. Готлиб, Л.В. Верижников, Л.П. Гринберг, А.А. Петров, Н.П. Сафина. Оpubл. 20.03.2000.
2. Хмара В.А. Алкилфеноламинные смолы в качестве полифункциональных компонентов резиновых смесей / В. А. Хмара, А.Г. Лиакумович, Р.С. Ильясов, Р.А. Ахмедьянова, Е.Г. Мохнаткина // Каучук и резина. — 2004. — №2. — С.42-50.
3. Способ стабилизации синтетического каучука Патент РФ №: 2071482 Моисеев В.В., Полуэктов И.Т., Гуляева Н.А., Молодыка А.В., Привалов В.А., Ненахов В.С. Оpubл.: 10.01.1997.
4. Способ получения феноламинных смол. Патент РФ № 2089562. Г.К. Корнейчук, А.М. Олейник, Г.К. Стибло, А.И. Шуман. Оpubл. 10.09.1997
5. Костюченко В.М. Получение алкилфеноламинной смолы на основе промышленных алкилфенолов / В. М. Костюченко, Г.В.Фатева, Е.П.Панов // Пластификаторы и воски: труды Нижневолжск. филиала ГрозНИИ. — М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим, 1978. — С. 4146.
6. Архипов М. И. Феноло-аминные смолы / М. И. Архипов // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1963. — № 2. — С. 78-83.
7. Преч Э., Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афольтер. — М.: Мир, 2006. — 307 с.

*Карташов А. В., Папков В. Н., Кузнецов В. А., Юрьев А. Н.*

*Воронежский государственный университет  
Карташов А. В., аспирант кафедры химии вы-  
сокомолекулярных соединений и коллоидов  
E-mail: vms159@mail.ru  
Тел.: +79518640568*

*Кузнецов В. А., профессор кафедры химии вы-  
сокомолекулярных соединений и коллоидов Воро-  
нежского государственного университета,  
E-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com,  
тел.: +79204523733*

*ВФ ФГУП НИИСК  
Папков В. Н., заместитель директора по на-  
уке,  
E-mail: vms159@mail.ru  
Тел.: +79601082912*

*Юрьев А. Н., старший научный сотрудник*

*Voronezh State University  
Kartashov A. V., post-graduate student, dept. of  
chemistry of macromolecules compounds and colloids  
E-mail: vms159@mail.ru  
Ph.: +79518640568*

*Kuznetsov V. A., professor of department of  
chemistry of macromolecules compounds and  
colloids, Voronezh State University,  
E-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com  
tel.: +79204523733*

*VF FGUP NIISK  
Papkov V. N., science vice-director  
E-mail: vms159@mail.ru  
Ph.: +79601082912*

*Yurev Alexander N., senior researcher*