

присутності як ПВБ, так і ПВП, залежно від об'ємного співвідношення розчин силікату натрію – бутанол зменшується в ряду 1:1, 1:2, 2:1. У цей самий час для співвідношення розчин силікату натрію – ацетон повнота осадження є більшою у випадку 1:2 порівняно з 1:1. Встановлено, що процес осадження НРС в присутності макромолекул функційноактивних полімерів характеризується високою швидкістю з утворенням силікатних частинок з рівномірно розподіленими макромолекулами полімеру.

1. Ганчо А.В. Закономірності одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів з водних розчинів / А.В. Ганчо, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2010. – № 667. – С. 448 – 451. 2. Ганчо А.В., Лудина І.В., Левицький В.Е. Фізико-хімічні процеси в водорозчинних силікатах под воздействием поливинилпирролидона в кислой среде // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2010”. – М., 2010. – С.217. 3. Ганчо А.В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноконпозиційних матеріалів / А.В. Ганчо, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С.55 – 60. 4. Конторович С.И. О влиянии электролитов на поликонденсацию кремниевой кислоты и процесс синирезиса / С.И. Конторович, Л.Н. Соколова и др. // Коллоид. журн. – 1991. – Т.53, № 1. – С. 126–129. 5. Тарасевич Ю.И. Гидрофильные центры на поверхности кремнезема, модифицированного из газовой и жидкой фаз / Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко и др. // Коллоид. журн. – 2001. – Т.63, № 2. – С. 249–253. 6. Тихомирова И. Н. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов / И.Н. Тихомирова, Т. В. Скорина // Строительные материалы. – 2009. – №12. – 4 с. 7. Айлер Р.К. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч.2. – 712 с. 8. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с. 9. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролідон и другие поли-*N*-виниламиды: Синтез и физико-хімічні свойства. – М.: Наука, 1988. – 252 с. 10. Лисичкин Г.В., Фадеєв А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

УДК 668.395.6+678.029.5:669:666

В.В. Красінський, Й.М. Шаповал, К.І. Целюх
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ФІЗИЧНА МОДИФІКАЦІЯ НОВОЛАКОВИХ ФЕНОЛО- ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ ПОЛІМЕРНИМИ ДОДАТКАМИ

© Красінський В.В., Шаповал Й.М., Целюх К.І., 2011

Представлено метод фізичної модифікації новолікових феноло-формальдегідних смол. Досліджено фізико-механічні та теплофізичні характеристики новолікових смол, модифікованих полівінілпіролідон і полівінілбутиралем.

Ключові слова: феноло-формальдегідна смола, модифікація, полівінілпіролідон, адгезійні властивості, наповнювачі.

The method of physical modification novolac phenol-formaldehyde resin is presented. Investigate physico-mechanical and thermal characteristics phenol-formaldehyde resin, modified polyvinylpyrrolidone and butyral resin.

Key words: phenol-formaldehyde resin, modification, polyvinylpyrrolidone, adhesive properties, fillers.

Вступ. Феноло-формальдегідні смоли є основною складовою частиною багаточисленних клейових композицій, що мають комплекс виключно цікавих властивостей і широко вико-

ристовуються у багатьох галузях народного господарства. Широко застосовуються феноло-формальдегідні смоли у процесах склеювання скла і металу [1], зокрема в електроламповій промисловості для з'єднання металевого цоколя жарівки із скляною колбою використовується клейова мастика на основі новолакової ФФС. Однак феноло-формальдегідна смола, яка використовується у клейовій композиції, поряд з великими перевагами (дешевизна, доступність, легкість виготовлення лаку, добрі діелектричні властивості та хімічна стійкість) має й істотні недоліки: висока крихкість, низька адгезійна міцність [2].

Аналіз останніх досліджень. Для одержання клеїв конструкційного призначення феноло-формальдегідні смоли суміщають з термопластичними полімерами або еластомерами. При цьому істотно збільшується видовження, пружність і еластичність смоли, особливо в умовах знижених температур [3]. Найширше в промисловості застосовуються клеї БФ, які являють собою спиртові розчини феноло-формальдегідної смоли резольного типу, суміщеної з полівінілбутиралем (ПВБ). Клеї БФ мають високу адгезію до металу і велику кількість неметалевих матеріалів [4].

Враховуючи те, що основою клейової композиції, яка використовується для склеювання металевого цоколя із скляною колбою електричної жарівки, є феноло-формальдегідна смола новолакового типу, то було запропоновано модифікувати її введенням до складу полівінілбутиралю.

Для модифікації ФФС також використовували полівінілпіролідон (ПВП). Перспективність його застосування зумовлена комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей ПВП – це висока здатність до комплексоутворення, добрі адгезійні властивості, висока поверхнева активність та йонізаційна здатність [5].

Мета роботи – здійснити фізичну модифікацію новолакових феноло-формальдегідних смол полівінілбутиралем і полівінілпіролідонем та встановити вплив цих додатків на фізико-механічні та теплофізичні характеристики композитів, а також наповнених мармуровою крихтою матеріалів.

Методики досліджень. Полімерні композиції готували так. Одержували ідітоловий лак розчиненням за температури 40–50 °С необхідної наважки новолакової ФФС в етиловому спирті. Відповідну наважку ПВБ (ПВП) розчиняли в етиловому спирті і ретельно змішували з ідітоловим лаком. Як затверджувач композиції використовували гексаметилентетрамін (уротропін). Реакцію затвердження композиції здійснювали за температури 160–180 °С впродовж 25–30 хв.

Для зняття фізико-механічних характеристик зразки стандартних розмірів 50×6×4 мм у вигляді брусків прямокутного перерізу одержували у фторопластових формах.

Адгезійну міцність клейових з'єднань «метал-скло» визначали на зсув за ГОСТ 14759-69. Дослідження проводились на розривній машині марки 050/RT-601U японської фірми “KIMURA MACHINERY”. Поверхневу твердість визначали на консистометрі Хеплера втискуванням у зразок сталевого конуса з кутом 53°08' за навантаження 50 Н протягом 60 с. Ударну в'язкість визначали за ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі марки 2083KM - 0.4. Теплостійкість визначали за методом Віка згідно з ГОСТ 15065-69.

Результати досліджень та їх обговорення. Результати досліджень впливу концентрації ПВБ на фізико-механічні властивості затверджених матеріалів на основі ФФС новолакового типу наведено в табл. 1.

Як бачимо, введення малих концентрацій (0,1–1 % мас.) ПВБ у ФФС значно покращує механічні властивості композицій, в той час, як теплостійкість системи істотно знижується. Це пов'язано насамперед із нижчою теплостійкістю полівінілбутиралю порівняно з ФФС.

Для модифікації ФФС також використовували полівінілпіролідон. Фізико-механічні характеристики модифікованих полівінілпіролідонем ФФС наведено у табл. 2.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості модифікованих ПВБ феноло-формальдегідних композицій

Вміст модифікатора, % мас.	Адгезійна міцність, МПа	Поверхнева твердість, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Теплостійкість за Віка, °С
0	1,76	10,2	4,05	105
0,1	2,02	50,3	4,21	102
0,5	2,11	79,4	4,73	96
1,0	1,83	82,3	4,96	90

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості модифікованих ПВП феноло-формальдегідних композицій

Вміст модифікатора, % мас.	Адгезійна міцність, МПа	Поверхнева твердість, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Теплостійкість за Віка, °С
0	1,76	10,2	4,05	105
0,1	2,12	74,1	4,38	105
0,5	2,19	102,8	5,06	110
1,0	2,42	125,3	5,28	115
2,5	1,64	69,5	4,13	108

На відміну від ПВБ полівінілпіролідон покращує не лише механічні властивості ФФС, але й теплостійкість за Віка. Однак за концентрацій ПВП у композиції більше як 1 % мас. фізико-механічні показники композицій погіршуються.

Покращання механічних властивостей ФФС під час введення ПВБ і ПВП можна пояснити утворенням додаткових міжмолекулярних водневих (-O...H-) зв'язків в процесі утворення просторової структури.

Таблиця 3

Залежність властивостей модифікованих новолакових феноло-формальдегідних смол від кількості мармурової крихти

Модифікатор	Вміст наповнювача, % мас.	Адгезійна міцність, МПа	Поверхнева твердість, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Теплостійкість за Віка, °С
0,5 % мас. ПВБ	0	2,11	79,4	4,73	96
	1	2,30	88,3	4,89	102
	10	2,44	116,9	5,31	118
	50	2,70	228,5	6,65	154
	70	2,85	314,2	7,25	166
1 % мас. ПВП	0	2,42	125,3	5,28	105
	1	2,58	156,4	5,61	113
	10	2,88	238,6	6,35	138
	50	3,65	365,2	7,15	170
	70	3,86	427,8	8,10	186

Склеювання матеріалів, які дуже відрізняються коефіцієнтами лінійного розширення, наприклад металу і скла, призводить до утворення внутрішніх напружень, які викликають

послаблення клейового з'єднання. Щоб зменшити ці напруження, до клею додають наповнювачі. За допомогою наповнювачів зменшують усадження в клеях на основі термореактивних полімерів, покращують заповнення порожнин, регулюють в'язкість, електро- і теплопровідність і зменшують витрату смоли та вартість клею, підвищують термостійкість [6].

У промисловій мастиці [7], яка використовується для склеювання металевого цоколя електричної жарівки із скляною колбою, як наповнювач використовують мармурову крихту. Вона має добру адгезію до штучної смоли і надає мастиці здатність легко наноситись на цоколь. Мармуровий порошок запобігає усадженню смоли під час затвердження смоли, оберігаючи горло лампи від розтріскування, підвищує механічну міцність, електроізоляційні властивості і термостійкість мастики [7]. Тому для наповнення модифікованої ФФС використали саме мармурову крихту з розміром зерен 0,21–0,315 мм.

Для дослідження впливу концентрації мармурової крихти на фізико-механічні властивості модифікованої ФФС використовували композиції з оптимальним вмістом ПВБ – 0,5 % мас. і ПВП – 1 % мас. Одержані результати наведено в табл. 3.

Введення інертного мінерального наповнювача, мармурової крихти, значно покращує фізико-механічні характеристики модифікованих феноло-формальдегідних смол незалежно від її вмісту у композиції. Це можна пояснити доброю змочуваністю зерен наповнювача лаком, а також зменшенням усадження смоли під час затвердження. Композиції з ПВП характеризуються вищими механо-термічними показниками порівняно з композиціями з ПВБ.

Висновок. Отже, введення полімерних модифікаторів, таких як полівінілбутираль і полівінілпіролідон, у новолакову феноло-формальдегідну смолу значно покращує механічні властивості затверджених матеріалів. При цьому композити з ПВБ характеризуються нижчою теплостійкістю за Віка порівняно з немодифікованою композицією, у той час як невелика кількість ПВП у композиції підвищує теплостійкість на 10 °С. Також варто зазначити, що композиції з ПВП характеризуються вищими фізико-механічними показниками за рівних умов і концентрацій порівняно з композиціями з ПВБ. Наповнення модифікованих композицій мармуровою крихтою у кількості близько 70 % мас. сприяє поліпшенню фізико-механічних показників затверджених матеріалів.

1. Кардашов Д.А. Полимерные клеи / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 256 с. 2. Феноло-формальдегидные смолы и клеи на их основе. – Таллин: Изд. ТПИ, 1974. – 354 с. 3. Кноп А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб; пер. с англ.; под ред. Ф.А. Шутова. – М.: Химия, 1983. – 280 с. 4. Кардашов Д.А. Синтетические клеи: 3-е изд., перераб. и доп. / Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1976. – 503 с. 5. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилтирролидона и его полимеров / Ф.П. Сидельковская. – М.: Наука, 1970. – 150 с. 6. Удалов Ю.П. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения / Ю.П. Удалов, А.М. Германский, В.А. Жабрев, В.Г. Казаков, С.А. Молчанов, Э.Я. Соловейчик. – СПб., 2001. – 428 с. 7. Денисов В.П. Технология и оборудование производства электрических источников света: учебник для техникумов / В.П. Денисов, Ю.Ф. Мельников. – М.: Энергия, 1983. – 384 с.