

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

## **РЕОЛОГІЧНІ ТА ТИКСОТРОПНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

© Красінський В.В., Шаповал Й.М., 2009

**Досліджено реологічні та тиксотропні властивості новолакових феноло-формальдегідних смол, модифікованих полівінілпіролідом і епоксидіановою смолою. Проведено порівняльний аналіз тиксотропних властивостей розробленої епоксидно-новолакової композиції та новолаку. Епоксидно-новолакова композиція характеризується високим показником тиксотропності, на відміну від ФФС затвердженої уротропіном.**

**Investigate reologic and thixotropic properties novolac phenol-formaldehyde resin, modified polivinylpyrrolidone and epoxy resin. The comparative analysis of thixotropic properties of developed epoxy-novolac composition and phenol-formaldehyde resin is carried out. Epoxy-novolac composition is characterized by higher thixotropic properties than phenol-formaldehyde resin.**

**Постановка проблеми.** Розвиток галузі полімерних клеїв та захисних покриттів вимагає створення нових полімерних матеріалів із заданим поєднанням властивостей, насамперед з підвищеною адгезійною міцністю, водо- та хімічною стійкістю, термостійкістю. Композиційні матеріали на основі епоксидно-новолачних смол посідають значне місце серед полімерів відповідального призначення завдяки комплексу цінних властивостей, які дають змогу використовувати їх у різних умовах експлуатації. Однією з основних галузей, де використовуються епоксидно-новолачні полімери, є лакофарбова промисловість. Універсальність застосування епоксидно-новолачних лакофарбових матеріалів зумовлена широким температурним інтервалом їх затвердження і можливістю одержання різноманітних експлуатаційних характеристик матеріалів залежно від призначення. Композиційні матеріали на основі епоксидно-новолачних смол характеризуються високими фізико-хімічними та механічними властивостями.

**Аналіз досліджень.** Широко застосовуються новолаки як зв'язне у клейовій композиції під час виготовлення електричних лампочок для з'єднання скляної колби з металевим цоколем [1]. Фенол-формальдегідна смола (ФФС), яка використовується у клеєвій композиції, поряд з великими перевагами (дешевизна, доступність, легкість виготовлення лаку, добрі діелектричні властивості, добра хімічна стійкість) має і істотні недоліки: малу механічну міцність, низьку теплостійкість, низьку адгезію до металу [2]. Перелічені недоліки призводять до великої кількості бракованих деталей під час склеювання металевого цоколя електричної лампочки і скляної колби. Зміна будови, складу і властивостей феноло-формальдегідних композицій досягається як структурним різноманіттям затверджувачів для них, так і легкістю їх хімічної модифікації завдяки наявності реакційно здатних груп.

Під час нагрівання суміші епоксидних і новолачних смол за температури 120–140 °C одержують тверді, крихкі, плавкі і розчинні матеріали, які зберігають свої властивості за тривалого зберігання і здатні затверджуватися за температури 160–200 °C [3]. Продукти їх затвердження мають цінні фізико-механічні властивості: високі межі міцності за стиснення і згину, мале усадження, стійкість в агресивних середовищах і підвищену термостійкість.

Основною реакцією при затвердженні епоксидних смол (ЕС) новолаками є взаємодія фенольних гідроксилів з епоксидними групами [3].

Як модифікатор феноло-формальдегідних смол також використовували полівінілпіролідон (ПВП). Перспективність його застосування зумовлена комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей. Це висока здатність до комплексоутворення, добрі адгезійні властивості, розчинність у воді та більшості органічних розчинників [4]. Окрім традиційних напрямків застосування ПВП в медицині, фармацевтичній та текстильній промисловості, велика увага приділяється розробленню і дослідженню властивостей нових матеріалів на його основі. Сьогодні відомості про поєднання феноло-формальдегідних смол та ПВП в полімерних композиціях та зокрема в клейових композиціях в літературних джерелах відсутні. Це, очевидно, можна пояснити значною відмінністю галузей їх застосування. Ми вперше підтвердили позитивну роль ПВП у модифікації новолачних ФФС [5 – 7].

У попередніх роботах [5 – 7] досліджували вплив ПВП на властивості модифікованих феноло-формальдегідних композицій. Клеї на основі такої композиції характеризуються високими фізико-механічними [5] та адгезійними властивостями [6, 7].

**Мета роботи** – вивчити технологічні характеристики розроблених феноло-формальдегідних композицій, зокрема реологічні та тиксотропні властивості.

**Методики досліджень.** В'язкість 20 % розчинів в ізопропіловому спирті вихідних сумішей ФФС, ЕД-20 та ПВП визначали за допомогою віскозиметра ВПЖ-2. Внутрішній діаметр капіляра становив 0,99 мм. Кінематичну в'язкість визначали за формулою

$$v = gTK / 9,807, \quad (1)$$

де  $g$  – прискорення вільного падіння,  $m/c^2$ ;  $T$  – час витікання рідини із віскозиметра,  $c$ ;  $K$  – стала віскозиметра ( $0,1017 \text{ мм}^2/c^2$ ).

Часові характеристики в'язкості композицій з каталізатором затвердження ДМА визначали за допомогою віскозиметра з використанням скляної пробірки і металеві кульки. Пробірку з нанесеними на неї кільцевими мітками встановлювали у гнізді штатива під кутом  $80^\circ$ . Штатив з пробірками поміщали у повітряний термостат за температури  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ . За секундоміром фіксували тривалість проходження кулькою відстані між мітками у початковий момент часу одразу після змішування компонентів ( $\tau_0$ ) і потім через певні проміжки часу витримки матеріалу ( $\tau_i$ ). За результат вимірювання життєздатності приймали час, за якого відносна в'язкість ( $\tau_i / \tau_0$ ) становить 1,15.

Тиксотропні властивості композицій досліджували на ротаційному віскозиметрі РЕОТЕСТ 2.1 з використанням конусо-пластинчастого вимірювального пристрою.

Динамічну в'язкість ( $\eta$ ) визначали за відношенням напруження зсуву до швидкості зсуву:

$$\eta = \tau / D, \quad (2)$$

де  $D$  – швидкість зсуву ( $c^{-1}$ );  $\tau$  – напруження зсуву (Па), яке визначали за формулою

$$\tau = z \cdot a, \quad (3)$$

де  $z$  – константа приладу;  $a$  – покази шкали приладу.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Реологічні дослідження 20 % розчинів в ізопропіловому спирті сумішей ФФС, ЕД-20 та ПВП, проведені в інтервалі температур  $20 - 60^\circ \text{C}$  і концентрацій ЕД-20 25 % мас., ПВП – 0,5-5 % мас., ДМА – 1 % мас., показали, що із збільшенням концентрації ПВП в'язкість розчинів зростає (рис. 1). Зрозуміло, що за зростання температури в'язкість розчинів зменшується.

Зі збільшенням часу приготування композиції за температури  $70^\circ \text{C}$  понад 30 хв кінематична в'язкість зростає дуже мало. За подальшої витримки розчинів за кімнатної температури їх в'язкість не змінюється впродовж 30 днів. Отже, готову композицію складу ФФС:ЕД-20:ПВП:ДМА = 73,5:25:0,5:1 можна зберігати впродовж тривалого часу без втрати її властивостей.

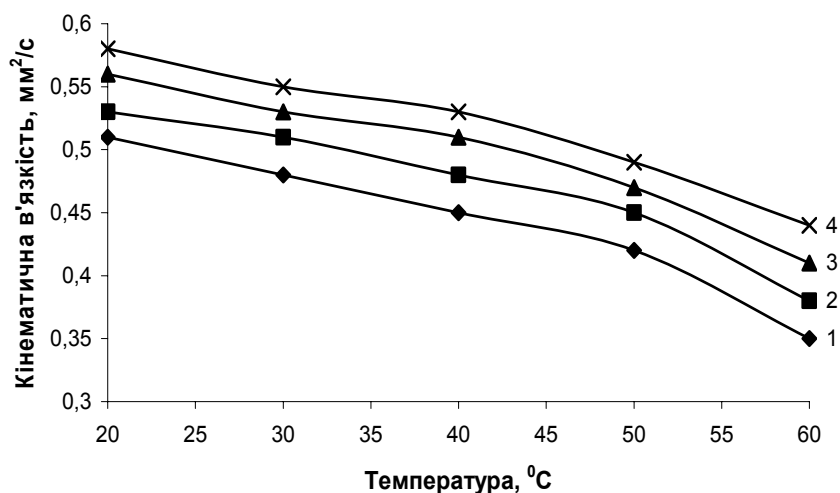


Рис. 1. Залежність кінематичної в'язкості від температури розчинів композицій\* на основі ФФС, ЕД-20 і ПВП за різного вмісту останнього: 1 – 0,5 % мас., 2 – 1 % мас., 3 – 2,5 % мас.; 4 – 5 % мас.; \*ФФС:ЕД-20 = 75:25 % мас.

Оскільки одержані композиції потрібно затверджувати за високих температур (150–160 °С) для досягнення відмінних показників фізико-механічних та адгезійних властивостей, то важливою характеристикою є зміна в'язкості у процесі затвердження композицій. Як бачимо з рис. 2, на кінетичній кривій зміни в'язкості у процесі затвердження феноло-формальдегідних композицій можна виділити три ділянки, які характеризуються різним характером зміни швидкості наростання в'язкості. Впродовж перших 8 хв в'язкість системи фактично не змінюється. На другій ділянці (8–18 хв) спостерігається зростання в'язкості з постійною швидкістю. На наступній ділянці (18–22 хв для кривої 2 і 18–26 хв для кривої 1) в'язкість змінюється із зростаючою швидкістю, що приводить до втрати плинності матеріалу. Як бачимо, для модифікованої композиції (крива 2) швидкість зростання в'язкості на усіх ділянках кривої є вищою, ніж для немодифікованої ФФС. Отже, і час затвердження модифікованої композиції є меншим, ніж немодифікованої композиції, що значно підвищить продуктивність виробництва виробів.

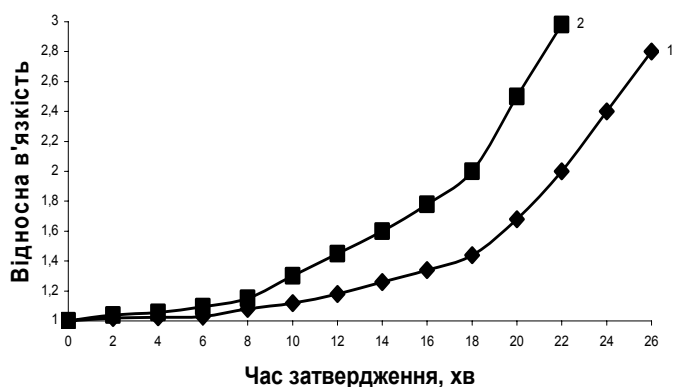


Рис. 2. Зміна відносної в'язкості у процесі затвердження феноло-формальдегідних композицій: 1 – ФФС:уротропін = 96:4; 2 – ФФС:ЕД-20:ПВП:ДМА = 73,5:25:0,5:1

Оскільки композиційні матеріали на основі ФФС широко використовуються для одержання клеїв та різноманітних покриттів, то усе частіше виникає проблема створення композицій з підвищеними тиксотропними властивостями. Це дало б змогу спростити процес нанесення клею чи покриття, наприклад при одержанні його на вертикальній поверхні. Тому під час аналізу

розроблених композицій важливим етапом є дослідження залежності їх реологічних характеристик від швидкості деформації.

На рис. 3 показано криві течії для розробленої композиції. Як бачимо, зворотне відновлення структури відбувається дуже швидко. Тобто криві 1 і 2, які одержали за збільшення напруження зсуву і за зменшення навантаження, фактично збігаються. Така композиція характеризується високим показником тиксотропності, на відміну від ФФС, затвердженої уротропіном. Утворення тиксотропних структур відбувається внаслідок фізико-хімічної взаємодії активних функційних груп феноло-формальдегідного олігомеру з активними функційними групами ЕД-20 та ПВП з утворенням водневих зв'язків.

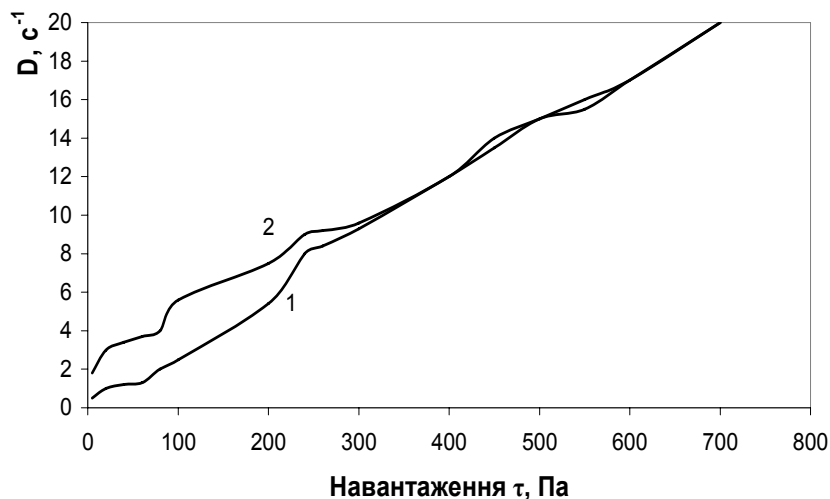


Рис. 3. Криві течії композиції ФФС:ЕД-20:ПВП:ДМА = 73,5:25:0,5:1:  
1 – рівноважна крива, 2 – нерівноважна крива

**Висновки.** Отже, проведені дослідження показали, що введення ЕД-20 та ПВП у новолакову ФФС, поряд з підвищенням фізико-механічних та адгезійних властивостей клейових матеріалів на їх основі покращує тиксотропні властивості. Інші технологічні характеристики не зазнають істотних змін.

1. Денисов В.П., Мельников Ю.Ф. *Технология и оборудование производства электрических источников света*. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 384 с. 2. Тетевосьян Г.О., Кузнецова И.Б. *Технология синтетических смол, пластических масс и изделий из них*. – М.: Высш. шк., 1967. – 411 с. 3. Николаев А.Ф., Тривно М.С., Крыжановский В.К., Барсова В.В., Петрова Н.М. Влияние некоторых факторов на свойства отвержденных эпоксиноволачных блоксополимеров // *Пластические массы*. – 1969. – №8. – С. 48 – 50. 4. Сидельковская Ф.П. *Химия N-винилпирролидона и его полимеров*. – М.: Наука, 1970. – 150 с. 5. Суберляк О.В., Шаповал Й.М., Красінський В.В. Особливості одержання модифікованих феноло-формальдегідних смол. Фізико-хімічні властивості // *Хімічна промисловість України*. – 2007. – №2. – С. 45 – 48. 6. Суберляк О.В., Шаповал Й.М., Красінський В.В. Клейові композиції на основі феноло-формальдегідних смол. Адгезійні властивості // *Хімічна промисловість України*. – 2007. – №6. – С. 36 – 38. 7. Красінський В.В., Шаповал Й.М. Дослідження механічних властивостей клеєвого шва на основі модифікованої полімерної складової // *Вісник НУ „Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика”*. – 2006. – №553. – С. 311–314.