

2	80	20	100	92,6	7,4	68	7	31,1	0,032
3	80	20	400	92,6	7,4	68	7	33,0	0,030
4	70	30	300	84,7	15,3	58	15	39,9	0,025

$f$  – ефективність прищеплення;  $P$  – ступінь прищеплення;  $M_c$  – молекулярна маса відрізка ланцюга між сусідніми вузлами сітки;  $v$  – густина зшивання.

Як бачимо з поданих результатів, склад кополімеру значною мірою визначається співвідношенням ГЕМА – ПВП у вихідній композиції і практично не залежить від вмісту води. Із збільшенням вмісту ПВП з 10 до 30 % ефективність прищеплення зменшується з 74 до 58 %, а ступінь прищеплення зростає з 3 до 15 %. Очевидно, що не весь ПВП бере участь у прищепленій кополімеризації і незв'язана його частина вимивається за гідратації кополімеру у воді. Це, своєю чергою, викликає розрихлення структури кополімеру, що виявляється у зменшенні густоти просторової сітки (збільшенні міжвузлової маси фрагмента сітки).

Така зміна у структурі кополімерів безперечно відбивається на їх властивостях (табл. 2).

Таблиця 2

### Фізико-механічні властивості гідрогелів

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.			H, МПа	E, %	P, %
	ГЕМА	ПВП	H <sub>2</sub> O			
1	90	10	300	0,112	91	9
2	80	20	100	0,101	87	13
3	80	20	400	0,097	86	14
4	70	30	300	0,089	84	16

H – твердість; E – число пружності; P – число пластичності.

За збільшення вмісту полівінілпіролідону в композиції твердість і пружність кополімеру зменшується, відповідно зростає пластичність. Отже, змінюючи умови синтезу і склад композицій, можна регулювати фізико-механічні властивості кополімерів.

**Висновок.** Досліджено полімеризацію з перенесенням заряду з поверхні металу композицій полівінілпіролідону з ГЕМА. Встановлено вплив основних чинників на кінетику полімеризації, формування структури та властивості синтезованих (ко)полімерів. Доведено, що полімеризація перебігає з перенесенням заряду за участю полівінілпіролідону за використання пари електродів мідь – залізо.

1. Скорохода В., Семенюк Н., Суберляк О. Структура та сорбційна здатність кополімерів оксіетиленметакрилату з полівінілпіролідонем // Полім. журн. – 2004. – №2. – С. 86–91.  
2. Шаповал Г.С., Іпатова Т.Є. Електрохімічне ініціювання полімеризації. – М., 1977.  
3. Гриценко О.М., Скорохода В.Й., Шаповал П.Й. Дослідження прищепленої полімеризації на ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2000. – С. 82–85.  
4. Суберляк О., Скорохода В., Гриценко О. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП та метакрилатів // Вопр. хімії и хім. техн. – 2000. – №1. – С. 236–238.

УДК 668.395.6+678.029.5:669:666

**В.В. Красінський, Й.М. Шаповал**

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

# ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЛЕЄВОГО ШВА НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СКЛАДОВОЇ

© Красінський В.В., Шаповал Й.М., 2006

**Встановлено можливі шляхи модифікації фенол-формальдегідної смоли. Досліджено вплив різних модифікаторів, а також концентрації і природи наповнювача на адгезійні властивості клейового шва на основі модифікованої фенол-формальдегідної композиції.**

**Possible ways of modification of phenol – phormaldehyde of resin were determined. It was studied influencing of different modifiers, and concentration, nature of filler on adhesive properties of glue stitch on the basis of the modified phenol – phormaldehyde composition.**

Фенол-формальдегідні смоли (ФФС) характеризуються унікальними експлуатаційними властивостями і невичерпними можливостями їх модифікації, тому їх широко застосовують у багатьох галузях промисловості. Широке застосування знайшли новолаци як зв'язуюче у клеєвій композиції під час виготовлення електричних жарівок для з'єднання скляної колби з металевим цоколем [1]. Фенол-формальдегідна смола, яка використовується в клеєвій композиції, поряд з великими перевагами (дешевизна, доступність, легкість виготовлення лаку, добрі діелектричні властивості і хімічна стійкість), має і істотні недоліки: малу механічну міцність, низьку теплостійкість, низьку адгезію до металу [2]. Перераховані недоліки призводять до великої кількості бракованих деталей під час склеювання металевого цоколя електричної жарівки і скляної колби. Тому виникла необхідність модифікувати заводську композицію і отримати матеріал, що має комплекс необхідних властивостей, які б задовольняли виробника. Для дослідження використовували речовини, наведені в табл. 1.

## Мета роботи:

- розробка композиції з покращаними адгезійними властивостями;
- вивчення зміни адгезійних властивостей композиції від співвідношення компонентів, природи та концентрації наповнювача.

Для модифікації клеєвої композиції з метою підвищення адгезійних властивостей були використані спиртові розчини полівінілбутиралю (ПВБ) [3], полівінілпіролідону (ПВП) [4], епоксидну смолу ЕД-22 [5], поліефірну смолу ПН-1 [6].

Відомо, що фенол-формальдегідні олігомери резольного типу суміщаються з полівінілбутиралем для одержання полімерів з високою адгезією до шкіри, скла, металу, дерева тощо. Такі полімери використовують як клеї у промисловості і побуті. Вони випускаються під різними марками (БФ-1, БФ-2, БФ-3 тощо), які відрізняються співвідношенням фенол-формальдегідного олігомеру і полівінілбутиралю [7, 8]. Однак наведені композиції неможливо використати для склеювання металевого цоколя електричної жарівки із скляною колбою.

Таблиця 1

## Речовини, що використовувалися в роботі

Речовини, що використовувалися в роботі	Призначення
1. Смола фенол-формальдегідна СФ – 0112 (ГОСТ 18694-73)	Полімерна основа
2. Спирт етиловий ректифікований (ГОСТ 5962-67)	Розчинник
3. Уротропін (ГОСТ 18704-78)	Твердник
4. Кислота борна технічна (ГОСТ 18704-78)	Стабілізатор
5. 0,5 % розчин брильянтового зеленого	Термоіндикатор
6. Каніфоль (ГОСТ 797-64)	Пластифікатор
7. Полівінілбутираль (ТУ 6-05-506074)	Модифікатор
8. Полівінілпіролідон (МРТУ 8457-79)	Модифікатор
9. Епоксидна смола ЕД-22 (ГОСТ 10587-72)	Модифікатор
10. Поліефірна смола ПН-1 (ТУ 6-05-1082-79)	Модифікатор

11. Порошок мармуровий (ГОСТ 23672-79)	Мінеральний наповнювач
12. Кварцовий пісок (розмір зерен 1 мм), (ГОСТ 22551-77)	Мінеральний наповнювач
13. Аеросил (А-300), (ГОСТ 22554-77)	Мінеральний наповнювач
14. Деревна мука (ГОСТ 24458-77)	Органічний наповнювач

Мастика, що використовується для склеювання цоколя і колби, не повинна втрачати своїх властивостей не менше 8 год під час зберігання. Вона повинна мати необхідну в'язкість для намазування цоколів на автоматах. Складові мастики повинні бути за можливості недорогі і недефіцитні.

З метою встановлення ефективності запропонованих модифікуючих доданків визначали границю міцності клеєвих з'єднань “метал – метал” і “метал – скло” на зсув за ГОСТ 14759-69 та на відрив за ГОСТ 14760-69. Дослідження проводились на розривній машині марки 050/RT – 601U японської фірми “KIMURA MACHINERY”. Зразки отверджували за температури 160 °С протягом 30 хвилин.

Таблиця 2

**Вплив концентрації модифікатора на адгезійну міцність  
за зсуву клеєвого з'єднання “метал – скло”**

Полівінілбутираль (ПВБ)		Полівінілпіролідон (ПВП)		Епоксидна смола (ЕД-22)		Полефірна смола (ПН-1)	
Вміст в композ., % мас.	Граничне напруж., МПа	Вміст в композ., % мас.	Граничне напруж., МПа	Вміст в композ., % мас.	Граничне напруж., МПа	Вміст в композ., % мас.	Граничне напруж., МПа
0	1,761	0	1,761	0	1,761	0	1,761
0,05	0,859	0,05	1,468	0,1	2,119	0,1	3,708
0,1	2,016	0,1	2,116	1	4,303	1	1,58
0,5	2,113	0,5	2,185	10	4,619	10	1,11
-	-	-	-	50	6,042	50	0,705

Дослідження показали, що найкращі міцнісні характеристики має клеєвий шов на основі композиції, модифікованої епоксидною смолою (табл. 2, рис. 1). Причому вже за вмісту ЕД-22 1 мас. % міцність з'єднання зростає приблизно в 2 рази. Це можна пояснити високою адгезією ЕД-22 до скла і металу, а також тим, що вона добре суміщається з ФФС. Адгезійна міцність композиції, модифікованої ПН-1, зростає різко лише до вмісту ПН-1 0,1 мас. %. Далі міцність падає. Міцнісні характеристики композицій, модифікованих ПВБ і ПВП, практично не відрізняються і найкращі результати міцності одержані за вмісту полімерної складової 0,5 мас. %. Зростання міцності клейового шва під час введення в лак ПВБ і ПВП можна пояснити утворенням додаткових міжмолекулярних водневих (-О...Н-) зв'язків в процесі утворення просторової структури.

Дослідження впливу природи, концентрації і розміру зерен наповнювача на адгезійні властивості проводились на основі композицій, що містять 0,5 мас.% ПВБ і 1 мас.% ЕД-22 (табл. 3). Мінеральні наповнювачі з великим розміром зерен (кварцовий пісок) знижують адгезійну міцність шва через погану взаємодію клею з поверхнею підкладки [9]. Аеросил, який має з кварцовим піском однакоvu природу, але значно менший розмір зерен, теж знижує міцність клеєвого шва за вмісту його більше 1 мас.%. Це пояснюється тим, що аеросил, маючи велику вільну поверхню, вступає в контакт з функціональними групами ПВБ і ЕД-22 завдяки SiOH групам, тобто проходить зв'язування полярних груп і чим більше цих груп, тим менша міцність шва [9].

У досліджуваній композиції як інертний мінеральний наповнювач використовують мармуровий порошок ( $CaCO_3$ ). Мармуровий порошок надає мастиці здатність намазуватись на цоколь. Він запобігає усадженню смоли за отвердження, оберігаючи горло лампи від розтріскування, підвищує механічну міцність, діелектричні властивості і термостійкість мастики [10].

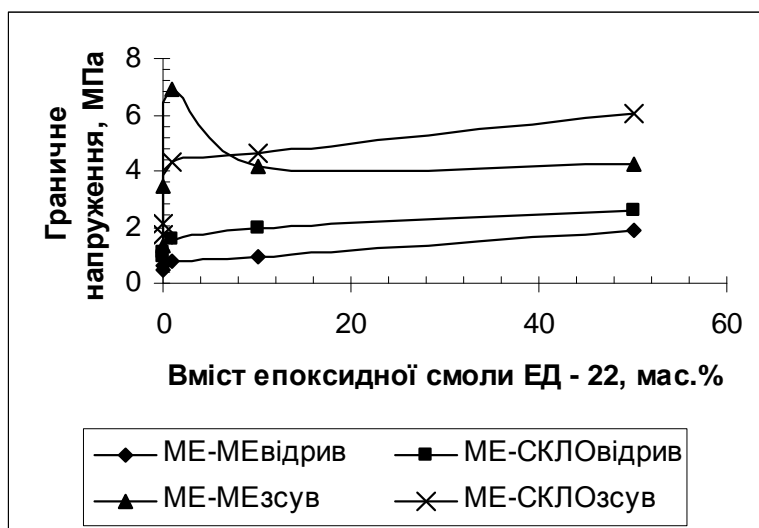


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності композиції від вмісту епоксидної смоли ЕД-22

Мармуровий порошок як інертний наповнювач за вмісту його в мастиці 50 мас.% (рис. 2) майже не впливає на міцнісні характеристики композицій і з ПВБ, і з ЕД-22 (міцність за відриву дещо знижується, а за зсуву – трохи зростає). Це можна пояснити інертністю наповнювача, а також повною змочуваністю його зерен лаком і доброю адгезією до смоли [10]. Збільшення кількості мармурового порошку в композиції ускладнює приготування мастики та її нанесення на цоколь.

Таблиця 3

**Вплив вмісту наповнювача на адгезійну міцність за зсуву клеєвого з'єднання “метал – скло” на основі композиції, що містить 0,5 % мас. ПВБ**

Кварцовий пісок (1 мм)		Аеросил (0,05 мм)		Мармуровий порошок (0,07 мм)		Деревна мука	
Вміст в композ., %мас.	Граничне напруж., МПа	Вміст в композ., %мас.	Граничне напруж., МПа	Вміст в композ., %мас.	Граничне напруж., МПа	Вміст в композ., %мас.	Граничне напруж., МПа
0	2,113	0	2,113	0	2,113	0	2,113
1	1,778	0,1	2,197	1	2,296	1	1,864
10	1,670	1	1,993	10	1,535	10	3,238
50	1,358	10	1,719	50	2,702	50	4,140
70	1,230	-	-	70	2,845	-	-

Деревна мука як органічний наповнювач впливає на низку фізико-механічних властивостей мастики, тому залежно від її кількості в композиції міцність з'єднання є різною. Найкращі результати одержані за вмісту деревної муки 10 мас. % – міцність на зсув зросла майже вдвічі, а на відрив – практично не зменшилась. Причиною цього явища є анізотропна будова частинок наповнювача, що викликає ефект орієнтації. За великих ступенів наповнення внутрішні напруження за величиною наближаються до значення міцності полімеру на розрив [9]. Єдиним обмеженням використання деревної муки у виробництві електричних жарівок є низька термостійкість целюлози.

З одержаних результатів можна зробити висновки:

– найкраще використовувати для з'єднання металевого цоколя жарівки із скляною колбою композицію на основі ФФС, що містить 1 мас. % епоксидної смоли; це не призведе до значного подорожчання вартості мастики, проте істотно знизить кількість браку під час виробництва жарівок;

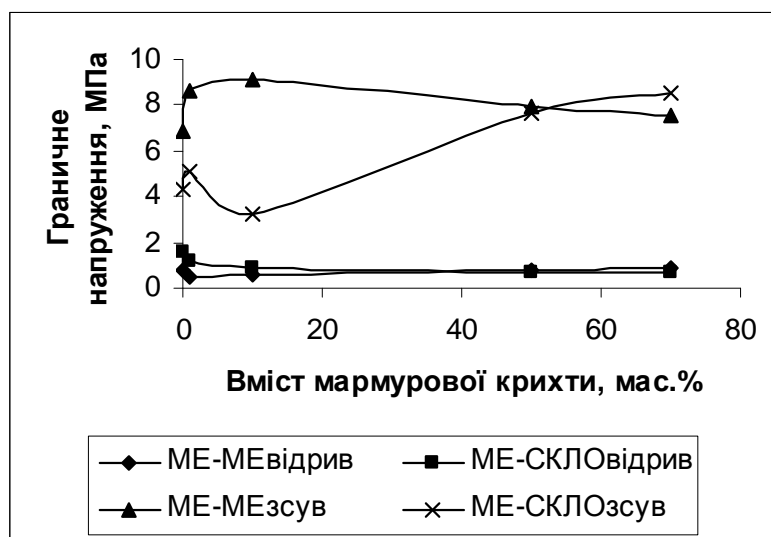


Рис. 2. Залежність адгезійної міцності композиції, модифікованої епоксидною смолою, від вмісту мармурового порошку

– оскільки міцнісні характеристики композицій з ПВБ і ПВП (табл. 2) майже не відрізняються, то доцільніше використовувати ПВБ, який є значно дешевшим;

– мармуровий порошок за вмісту в композиції 50 мас.% майже не впливає на міцнісні характеристики, тому можна рекомендувати використовувати композицію з вмістом мармурового порошку 50 мас. %, що значно знизить вартість мастики.

Отже, можна рекомендувати використовувати у виробництві електричних жарівок мастику на основі фенол-формальдегідної смоли новолачного типу, що містить 1 мас.% епоксидної смоли і 50 мас. % мармурового порошку.

1. Ульмишек А.Г. Производство электрических ламп накаливания. – М., 1966. – С. 387–392. 2. Фенол-формальдегидні смоли і клеї на їх основі. – К., 1974. – С. 5. 3. Технологія пластичних мас: Навч. посібник / Ян Піліховський, Анджей А. Пушинський – К., 1995. – С. 119–120. 4. Сборник трудов по синтетическим смолам и пластическим масам. – М., 1947. – С. 369. 5. Энциклопедия полимеров: В 3 т. – М., 1977. – Т. 3. – С. 1152. 6. Технология пластических мас / Под ред. В.В. Коршака. 3-е изд., перераб. и доп. – М., 1985. 7. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. – М., 1983. 8. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. 3-е изд., перераб. и доп. – М., 1976. 9. Патуроев В.В. Испытание синтетических клеев. – М., 1969. – С. 78. 10. Денисов В.П., Мельников Ю.Ф. Технология и оборудование производства электрических источников света. – М., 1983.

УДК 542.91.952.6:661.185

О.В. Федорова, Р.О. Петріна, В.П. Новіков,  
Я.М. Станішевський\* І.О. Грицкова\* М.І. Прокопов\*

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології,  
\*Московська державна академія тонкої хімічної технології ім. М.В. Ломоносова,  
кафедра хімії і технології високомолекулярних сполук

## СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ СУСПЕНЗІЙ ДЛЯ БІОАНАЛІТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ