

Й.М. Шаповал, О.М. Гриценко, Я.А. Когут, Т.І. Римар, В.В. Кочубей  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## КОМПОЗИЦІЇ З ПОКРАЩАНИМИ АДГЕЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ НОВОЛАЧНИХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

© Шаповал Й.М., Гриценко О.М., Когут Я.А., Римар Т.І., Кочубей В.В., 2005

**Одержано клесві композиції та мастики на основі новолачної фенолоформальдегідної соли, модифікованої полівінілбутиралем, та встановлено оптимальні умови їх приготування.**

**It was obtained the adhesive compositions and mastics on the basis of novolacs phenol-formaldehyde resinse, modified by polyvinylbutyraldehyde, and optimal conditions of their preparing are determined as well.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Високонаповнені полімерні композиції на основі синтетичних смол знаходять широке застосування у різних галузях народного господарства. В першу чергу до них відносять синтетичні клеї, різноманітні мастики, замазки, шпаклівки, литтєві композиції і т. д. Як правило, нові клеї та мастики відрізняються від давно відомих не лише складом, технологією приготування і склеювання, а також своїми фізико-механічними властивостями. Наприклад, мастика на основі новолачної феноло-формальдегідної смоли (ФФС), яка використовується для склеювання металевого цоколя електричної жарівки із скляної колбою, поряд з перевагами (дешевизна, доступність, простота приготування, хороші діелектричні властивості), володіє і суттєвими недоліками: низька адгезія до скла, недостатня теплостійкість, низька здатність заповнювати зазори, схильність до руйнування під час дії вібрації і т. д. [1]. Тому проблема покращання експлуатаційних властивостей таких матеріалів є актуальною сьогодні.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомі клеї під маркою БФ, які являють собою спиртові розчини резольної ФФС і полівінілбутиралю (ПВБ)[2]. Ці клеї мають хороші фізико-механічні властивості. Типові значення міцності клесвих з'єднань при склеюванні металів становлять: межа міцності при зсуві 1400–3500 Н/см<sup>2</sup>, межа міцності при рівномірному відриві 700–2800 Н/см<sup>2</sup> [1].

Необхідно відмітити, що технологічний процес склеювання з використанням клеїв марки БФ є складним і тривалим в часі (15–30 хв), а також вони мають високу в'язкість, тому такі клеї неможливо використати для склеювання металевого цоколя і скляної колби електричної жарівки.

**Мета роботи.** У літературі відсутні дані про використання новолачних ФФС і полівінілбутиралю для приготування клеїв та мастик. Тому метою роботи є дослідження адгезійних властивостей лаку на основі новолачної ФФС і полівінілбутиралю, і на його основі приготування мастики для склеювання металевого цоколя і скляної колби електричної жарівки.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Для вивчення впливу концентрації ПВБ на технологічні та експлуатаційні властивості лаку, який є основою мастики, були приготовлені композиції із різним вмістом ПВБ (0; 0,01; 0,1; 1; 2 мас. % ПВБ)

Міцність клейових з'єднань залежить від температури тверднення. При температурі тверднення  $T_{\text{тв}} = 160...175$  °С одержуються з'єднання з максимальною міцністю, вище  $T_{\text{тв}} = 175$  °С проходить різке її зниження [2]. Тому першочерговим завданням було дослідження міцності з'єднань залежно від температури тверднення та встановлення оптимального температурного режиму.

Для досліджень було обрано композицію із вмістом ПВБ 1 мас. %. Отвердження композиції здійснювали у сушильній шафі за різних температур тверднення (130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 °С) протягом 20 хв. Як видно з результатів досліджень (рис. 1), найміцніші з'єднання для зразків “залізо-скло” отримуються за температури 160 °С, а для зразків “алюміній-скло” – 150 °С, тобто оптимальна температура, при якій спостерігається максимальне значення руйнівного напруження, є 160 °С.

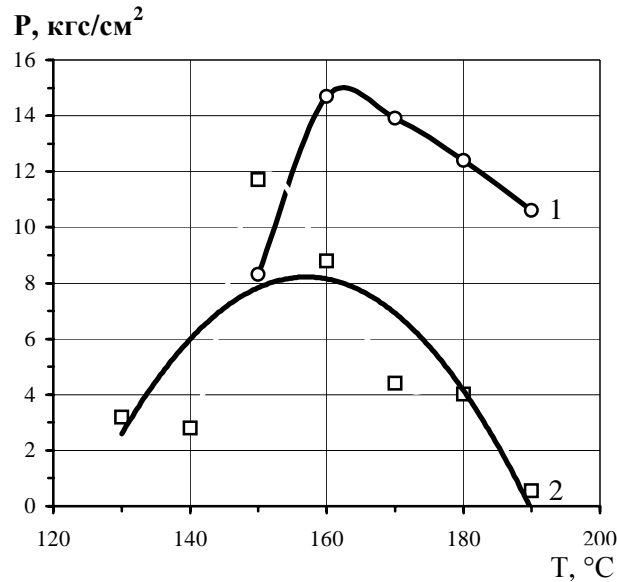


Рис. 1. Залежність міцності клейових з'єднань зразків від  $T_{мс}$  клею ([ПВБ] = 1 мас. %):  
1 – Fe – Si; 2 – Al – Si

Наступні дослідження були спрямовані на визначення впливу концентрації ПВБ в композиції на величину руйнівного напруження при  $T_{тв} = 160$  °С. Отримані результати подано на рис. 2.

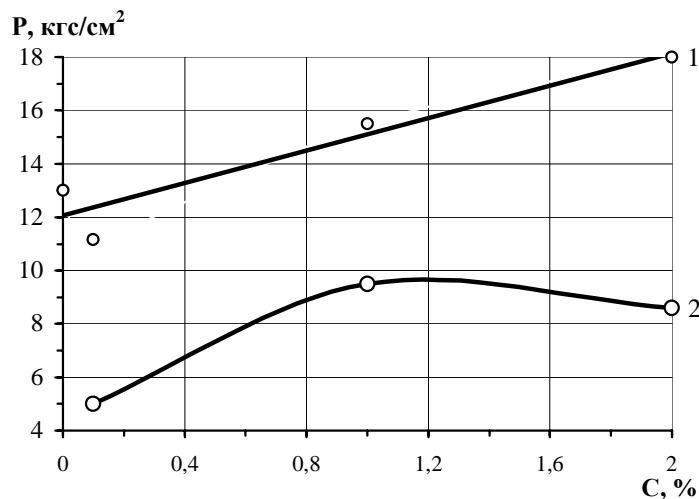


Рис. 2. Залежність міцності клейових з'єднань зразків при розриві від вмісту ПВБ ( $T_{мс} = 160$  °С):  
1 – Fe – Si; 2 – Al – Si

Як бачимо з результатів досліджень, адгезійна міцність склеєного шва із збільшенням у композиціях вмісту ПВБ зростає. Відмічено вплив природи досліджуваних поверхонь на міцність склеєних зразків, так міцність склеєних зразків “залізо-скло” є більшою, ніж міцність склеєних зразків “алюміній-скло” за однакових умов дослідження.

З наведених залежностей випливає, що руйнівне напруження склеєних зразків “залізо–скло” зростає із збільшенням ПВБ. У випадку зразків “алюміній–скло” ця залежність має екстремальний характер у досліджуваному інтервалі температур. Максимальне руйнівне напруження для склеєних зразків “залізо–скло” спостерігається при концентрації ПВБ в лаку 2 мас. %, а для зразків “алюміній–скло” – 1 мас. %.

З метою вивчення термічної стійкості отриманих матеріалів були проведені ТГ та ДТА дослідження. Зразки аналізували на дериватографі системи Паулік–Паулік–Ердей у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 град /хв. Еталонною речовиною був оксид алюмінію. Маса зразків становить 100 мг; чутливість каналу ДТА 250 мкВ.

За даними термогравіметричного аналізу (рис. 3) випливає, що руйнування зразків відбувається впродовж трьох стадій. Для фенолоформальдегідної смоли перша стадія відбувається в температурному інтервалі 120–181 °С, а для модифікованого зразка (ФФС+ПВБ) – 100–250 °С і супроводжується незначною втратою маси, що становить для ФФС – 5 %, а для модифікованої композиції – 6 %. Втрату маси на цій стадії можна пояснити тим, що у композиції закінчуються доотвердження і структуризація, що супроводжується виділенням низькомолекулярних продуктів (вода, мономери) і початком розпаду низькомолекулярних продуктів [3, 4].

Температурний інтервал другої стадії термоокисної деструкції досліджених композицій суттєво відрізняється. Для фенолоформальдегідної смоли друга стадія відбувається в температурному інтервалі 315–503 °С і супроводжується втратою маси на 47 %, а для модифікованого зразка (ФФС+ПВБ) – 330–635 °С, який суттєво зміщений в діапазон високих температур. При цьому втрата маси становить 55 %. На цій стадії відбувається руйнування метиленових містків, відщеплення алкільних радикалів заміщених фенолів і формування поліциклічних структур [4].

Кінетичні параметри другої стадії термоокисної деструкції зразків, розраховані на основі даних кривої ТГ (рис. 3) із застосуванням програми Mat CAD 8 подано у таблиці.

#### Кінетичні параметри другої стадії термоокисної деструкції досліджуваних композицій

Композиція	Температурний інтервал	Енергія активації E, кДж/(моль·К)	Порядок реакції n	Передекспоненціальний множник z	Константа швидкості реакції k
ФФС	315–503	76	0,67	$2,45 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
ФФС+ПВБ	330–630	45	0,249	$0,23 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

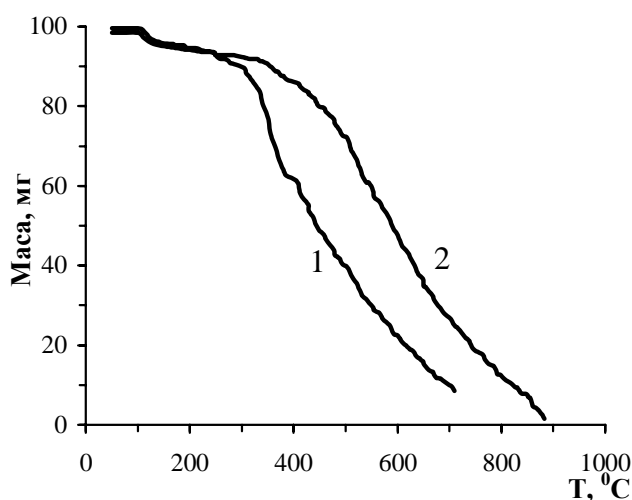


Рис. 3. Крива ТГ розкладу досліджуваних композицій:  
1 – ФФС; 2 – ФФС+ПВБ

Модифікований зразок ФФС характеризується вищою термічною стійкістю, про що свідчать величини констант швидкості розкладу на другій стадії термоокисної деструкції та вигляд кривих ТГ (рис. 3). Константа швидкості розкладу немодифікованого зразка ФФС становить  $3,8 \cdot 10^{-2}$ , що у 2,2 раза більша, ніж для модифікованого ФФС зразка.

Підвищення термічної стійкості композиції, що містить ФФС і ПВБ, можна пояснити наступними процесами, які можуть відбуватися:

- 1) відщеплення альдегіду і модифікація ФФС з утворенням резолу, що приведе до виникнення нових міжмолекулярних зв'язків;
- 2) безпосередня взаємодія метилольної і ацетальної групи з утворенням міжмолекулярних зв'язків;
- 3) утворення додаткових міжмолекулярних зв'язків по третинному атому водню.

Третя стадія термоокисної деструкції відбувається з повною втратою маси зразків з утворенням летких кінцевих продуктів. Для немодифікованого ФФС температурний інтервал третьої стадії руйнування знаходиться у межах 503–780 °С, а для модифікованого – 635–890 °С. На цій стадії виділення летких компонентів зменшується, а основним процесом є утворення гексагональних сіток, що складаються із атомів вуглецю [4].

Термоокисна деструкція немодифікованого зразка ФФС супроводжується появою трьох екзотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумом за температур 432 °С, 525 °С, 660 °С. Для модифікованої композиції максимумами цих ефектів присутні за температур 430, 525, 740 °С.

**Висновок.** Отже, в результаті проведеної роботи були одержані клеєві композиції та мастики на основі новолачної ФФС, модифікованої ПВБ, та встановлені оптимальні умови їх приготування. Дослідження показали, що отримані лаки мають кращу термічну стійкість та адгезійні властивості до скла і металу порівняно з існуючими, які використовуються для склеювання металевого цоколя електричної жарівки із скляної колбою. Розробка мастики на основі модифікованої композиції підвищує не тільки значення руйнівного напруження, а й термін експлуатації клейового з'єднання.

1. Шилдз Дж. *Клеящие материалы: Справочник.* – М.: Машиностроение, 1980. – 368 с.
2. Кардашов Д.А. *Синтетические клеи.* – М.: Химия, 1976. – 250 с.
3. Бродский Г.С., Петров Г.С. // *Вестн. техн. и экон. информации.* – 1957. – № 4. – С. 8.
4. Ена А.Б., Слугин В.П. *Термическая стабильность твердых ФФО резольного типа // Пластические массы.* – 1989. – № 3. – С. 17–18.

УДК 541.64:539.2

А.Б. Гарнавський, У.В. Жуковська, В.Є. Левицький  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТІВ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

© Гарнавський А.Б., Жуковська У.В., Левицький В.Є., 2005

**Досліджено фізико-механічні властивості промислових термопластів, модифікованих полівінілпіролідоном у взаємозв'язку з їх надмолекулярною структурою.**

**The physical-mechanical properties of industry thermoplastic modify by polyvinylpyrrolidone have been studied with mutual relation of this molecular structure.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** В останні десятиліття приділяється особлива увага до сумішей полімерів. Це пояснюється тим, що змішування двох або більшої кількості полімерів – найпростіший, доступний, а в деяких випадках найефективніший