

УДК 668.395.6+678.029.5:669.666

ВПЛИВ МЕХАНІЗМУ ТА ПАРАМЕТРІВ ЗАТВЕРДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ НОВОЛАКОВИХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТА

О. В. СУБЕРЛЯК, В. В. КРАСІНСЬКИЙ, Й. М. ШАПОВАЛ, О. М. ГРИЦЕНКО

Національний університет "Львівська політехніка"

Вивчено вплив концентрації компонентів реакційноздатних композицій та умов одержання і затвердження фенолоформальдегідних смол епоксидною смолою в присутності полівінілпіролідону (ПВП) на фізико-механічні, теплофізичні, адгезійні, електроізоляційні та антикорозійні властивості композитів. Позитивний ефект модифікації ПВП та епоксидною смолою проявляється в області концентрацій 0,5...1 mass.% ПВП, 25...30 mass.% ЕД-20 у присутності 1 mass.% N,N-диметиланліну, зокрема адгезійна міцність клею на основі розробленої композиції зростає в 4 рази і становить 5...6 МПа, ударна міцність, міцність за статичного згину, поверхнева твердість та питомий об'ємний електричний опір, затверджених зразків при 150...160°C впродовж 25...30 min, зростають в 1,5–2,5 рази і відповідно становлять 5...6 J/m², 15...17 МПа, 350...420 МПа та 5,5...6,5·10¹⁰ Ω·m. Зміна властивостей суттєво залежить від умов затвердження. Оптимізовано рецептуру модифікованих фенолоформальдегідних композицій, що передбачає одержання матеріалу з прогнозованими властивостями.

Ключові слова: *композиційні матеріали, механізм структурування, адгезійні властивості, клейові матеріали, антикорозійні покриття, фенолоформальдегідна смола, епоксидна смола, полівінілпіролідон, фізико-механічні властивості, математичне планування, рівняння регресії.*

Під час розробки реакційноздатних композиційних матеріалів з прогнозованими властивостями необхідно встановити вплив співвідношення компонентів та умов формування на швидкість і ступінь структурування композицій. Щоб передбачити властивості композитів, важливо також знати хімізми реакцій, які можуть відбуватися в системі залежно від природи компонентів та умов затвердження композицій олігомерного типу під час формування композита на основі мінеральних наповнювачів, який володів би специфічними характеристиками – високими адгезійною міцністю, пластичністю тощо.

У зв'язку з широким застосуванням фенолоформальдегідних смол (ФФС) у промисловості і в побуті сьогодні виникла необхідність одержати нові види фенопластів, які мають високі фізико-механічні показники і універсальний комплекс властивостей, для експлуатації в різних умовах. Універсальність застосування таких матеріалів зумовлена широким температурним інтервалом їх затвердження і можливістю одержати різноманітні експлуатаційні характеристики залежно від призначення.

Фенолоформальдегідні полімери застосовують як клейові матеріали, антикорозійні покриття і як зв'язні для виготовлення прес-порошків. Розвиток галузі полімерних клеїв та захисних покриттів вимагає створення нових полімерних матеріалів із заданим поєднанням властивостей, в першу чергу, з підвищеною адгезійною міцністю, водо-, хім- та термотривкістю.

ФФС широко застосовують під час склеювання скла і металу. Зокрема, для виготовлення електричних ламп розжарювання як зв'язне у клейовій мастиці, якою з'єднують металевий цоколь зі скляною колбою, вживають новолакову ФФС. Клейові композиції на її основі поряд із значними перевагами (доступність сировини, дешевизна, легкість виготовлення лаку, хороші діелектричні властивості, добра хімічна тривкість) мають і суттєві недоліки: висока крихкість наповнених ФФС через пористість, недостатня адгезія до металу і скла. Тому проблема одержання нових і модифікації існуючих полімерних клейових композицій для склеювання металів і скла завжди актуальна.

Одним із напрямків оптимізації властивостей полімерних матеріалів є їх модифікація, яка полягає у керуванні зміні хімічної будови і фізичної структури. Цього досягають як структурним різноманіттям затверджувачів для них, так і легкістю їх хімічної модифікації завдяки реакційноздатним групам.

Модифікація фенолоформальдегідних композицій з використанням епоксидіанової смоли та полімерів N-вінільного ряду забезпечує комплексне поліпшення властивостей “зшитих” фенопластів через утворення додаткових просторових сіток у резиті, а також завдяки полярним функційним групам у макроланцюзі. Підтверджена [1–4] перспективність використання ПВП та епоксидної смоли та їх позитивний вплив на властивості фенолоформальдегідних композицій. Клеї на основі такої композиції мають поліпшені фізико-механічні [2] та адгезійні властивості [3, 4]. Також встановлено механізм хімічної взаємодії між макромолекулами ФФС та ПВП [5], який забезпечує формування матеріалу нової будови.

На цьому етапі головне завдання – вивчити вплив механізму та параметрів затвердження композицій на фізико-механічні та електроізоляційні властивості ФФС, зокрема адгезійну міцність, питомий об'ємний електричний опір, механічну міцність за статичного згинання та поверхневу твердість з композиційним складом вихідної суміші ФФС з епоксидною смолою ЕД-20 та ПВП з молекулярною масою 12600.

Методи досліджень. Для вивчення структурування зразки композицій у вигляді плівок одержували у формах з порожниною діаметром 55 mm з політетрафторетилену марки фторопласт-4 (ГОСТ 10007-80). Плівку від підкладки відділяли за незначного нагріву. Вміст гель-фракції визначали методом екстракції заздалегідь подрібнених плівок етанолом в апараті Сокслета. Для зняття фізико-механічних характеристик (поверхневої твердості, міцності за статичного згину та ударної в'язкості) зразки стандартних розмірів 50×6×4 mm у вигляді брусків прямокутного перерізу одержували у фторопластових формах. Їх питомий об'ємний електричний опір вимірювали згідно з ГОСТ 6433.2–71. Зразки у вигляді дисків діаметром 55 mm і товщиною 2 mm досліджували на тераометрі марки Е6–13А ГОСТ 22261–76 за допомогою прямокутних мідних електродів.

Міцність за статичного згину зразків композицій визначали згідно з ГОСТ 4648-63, адгезійну міцність клейових з'єднань метал–метал і метал–скло на зсув – за ГОСТ 14759-69 та на відрив – за ГОСТ 14760-69. Використовували розривну машину марки 050/RT–601U японської фірми “KIMURA MACHINERY”. Поверхневу твердість полімерного матеріалу визначали на консистометрі Хеплера втискуванням у зразок сталевого конуса з кутом 53°08' під навантаженням 50 N впродовж 60 s. Ударну в'язкість визначали за ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі марки 2083KM-0.4. Теплотривкість – за методом Віка згідно з ГОСТ 15065-69.

Стадії приготування полімерних композицій такі: одержання ідітолового лаку розчиненням при 40...50°C необхідної наважки новолакової ФФС в ізопропіловому спирті; відповідну наважку ПВП (ПВП підсушували впродовж 4 h при 60°C в повітряному термостаті) розчиняли в ізопропіловому спирті і ретельно змішували з ідітоловим лаком та епоксидною смолою; суміш нагрівали при 75...

80°C впродовж 1 h, постійно перемішуючи. Після цього додавали каталізатор затвердження N,N-диметиланілін (ДМА).

Результати досліджень та їх обговорення. Прогнозованої зміни фізико-механічних властивостей, зокрема адгезійної активності ФФС, очікували не стільки від фізичних ефектів, викликаних унікальними властивостями ПВП і ЕД-20, скільки від керованої хімічної взаємодії ПВП з ФФС і ЕД-20 та ФФС з ЕД-20. Оскільки смола твердне при високих температурах (150...180°C) з урахуванням екзоэффекту, можна сподіватись реакції між вільними гідроксильними групами ФФС та лактамними циклами ПВП. Це передбачення підтверджує низка фізичних і хімічних методів досліджень – ДТА аналізу, ІЧ-спектроскопії, хімічного титрування тощо [5].

Формування тривимірної структури в композиціях під час взаємодії новолакової ФФС з епоксидіановою смолою ЕД-20 у присутності ДМА та вплив на цю взаємодію ПВП досліджували методом екстрагування під час визначення вмісту нерозчинної зшитої гель-фракції в плівках [7]. Попередньо на модельних двокомпонентних системах вивчали можливість взаємодії фенолоформальдегідного та епоксидного олігомерів у присутності ПВП. Після введення від 1 до 50 mass.% ПВП до новолакової фенолоформальдегідної і епоксидної смол за нагріву до 150...160°C впродовж 0,5...1 h сітчаста будова не утворюється.

Далі вивчали вплив концентрації компонентів та режимів затвердження на структурування епоксिनволакових композицій (ЕНК) у присутності ДМА. Встановлено, що ступінь затвердження залежить як від вмісту смоли ЕД-20, так і від концентрації каталізатора, і тому вже за вмісту смоли 25 mass.% він становить 99,4% за кількості 1 mass.% ДМА. Якщо у композиції 50 mass.% ЕД-20, ступінь затвердження 99,9%. Однак найраціональніше співвідношення ФФС:ЕС = 3:1, коли спостерігається високий ступінь затвердження композицій за вмісту 1 mass.% ДМА.

Закономірно, що з підвищенням температури затвердження вихід гель-фракції, незалежно від компонентного складу композицій, зростає і оптимальною є температура затвердження 140...160°C. За наявності в композиції 1 mass.% ПВП ступінь затвердження також зростає, хоча з подальшим збільшенням його концентрації вихід гель-фракції дещо зменшується. Це пояснюють вимиванням з рези розчиненої частки ПВП, що не вступила в хімічну взаємодію з ФФС. Отже, ПВП відіграє важливу роль в утворенні розгалуженої просторової структури під час затвердження одержаних ЕНК за його невеликих кількостей у композиції.

Описані чинники суттєво впливають на фізико-механічні властивості композита. Зі збільшенням кількості епоксидної смоли та ДМА зростають його міцність за статичного згину (σ) (рис. 1a) і теплотривкість (табл. 1), а ударна в'язкість a та поверхнева твердість H підвищуються лише за концентрації ЕД-20 (ω_1) до 25...30 mass.% (рис. 1b) та 0,5...1 mass.% ДМА. Це можна пояснити утворенням щільнішої тривимірної сітки під час їх затвердження, причому значення фізико-механічних показників зростають з підвищенням температури затвердження композицій.

Залежність фізико-механічних властивостей досліджуваних композицій від кількості ПВП має екстремальний характер з максимумом за вмісту ПВП (ω_2) 1 mass.%. З його перевищенням теплотривкість (табл. 1), міцність за статичного згину, ударна в'язкість та поверхнева твердість (рис. 2 і 3) знижуються незалежно від режимів затвердження. Це пояснюють тим, що введення ПВП у малих кількостях супроводжується формуванням хімічних вузлів зшивки під час затвердження смоли, а з подальшим збільшенням вмісту ПВП впорядкованість у пакуванні ланцюгів руйнується, що веде до більшої дефектності структури з фізичними зв'язками, а отже, зменшується значення перелічених величин. Тому раціональний вміст 0,5...1,0 mass.% ПВП.

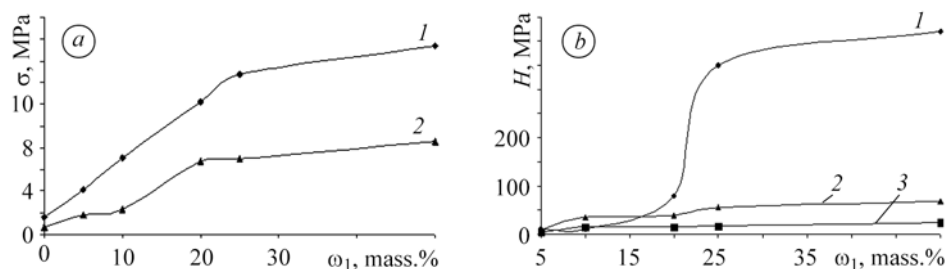


Рис. 1. Вплив вмісту ЕД-20 (ω_1) на міцність за статичного згину (а) та поверхневу твердість (б) зразків композиції (0,5 mass.% ПВП і 1 mass.% ДМА) залежно від режиму затвердження: 1 – 150...160°C; 2 – 70...90°C; 3 – 18...20°C.

Fig. 1. The effect of ED-20 resin (ω_1) content on strength under static bending (a) (0.5 mass.% polyvinylpyrrolidone (PVP) and 1 mass.% dimethylaniline (DMA) and surface hardness (b) of specimens in dependence on hardening conditions: 1 – at 150...160°C; 2 – at 70...90°C; 3 – 18...20°C.

Таблиця 1. Залежність теплотривкості за Віка затверджених композицій від їх складу

Склад композицій, mass.%				Теплотривкість за Віка, T_V , °C	Температура розм'якшення, T_R , °C
ФФС	ЕД-20	ПВП	ДМА		
74,25	25	0,5	0,25	80	–
74	25	0,5	0,5	88	–
73,5	25	0,5	1	120	–
72	25	0,5	2,5	130	–
74	25	0	1	115	–
73,5	25	0,5	1	120	–
73,0	25	1,0	1	125	–
71,5	25	2,5	1	110	130
69,0	25	5,0	1	100	125
97,5	1	0,5	1	86	120
93,5	5	0,5	1	82	120
88,5	10	0,5	1	100	–
73,5	25	0,5	1	120	–
48,5	50	0,5	1	130	–

Аналогічні зміни виявлено під час дослідження впливу кількісного складу композиції на адгезійну міцність клеювого шва на її основі (табл. 2). Встановлено раціональний за адгезійною активністю склад композиції: 70...80 mass.% ФФС, 20...30 ЕД-20, 0,5...1,0 ПВП, 1 mass.% ДМА. Така композиція має також високі фізико-механічні характеристики.

Встановлено, що макромолекули ПВП відіграють важливу роль в утворенні просторової сітки під час затвердження композиції [6–9]. Вони можуть виступати хімічними містками між окремими структурними фрагментами в затвердженому матеріалі. Очевидно, внаслідок утворення структури “змійка в сітці” [10] підвищуються тепло- та термотривкість композицій. Додаткове зв'язування виникає за

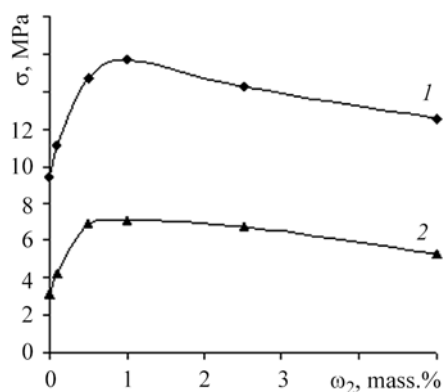


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Вплив вмісту ПВП (ω_2) на міцність за статичного згину (σ) зразків композиції (1 mass.% ДМА і 25 mass.% ЕД-20) залежно від режиму затвердження:
1 – 150...160°C; 2 – 70...90°C.

Fig. 2. The effect of PVP (ω_2) content on strength (1 mass.% DMA) and 25 mass.% ЕД-20 of specimen under static bending strength (σ) independent on hardening conditions:
1 – at 150...160°C; 2 – at 70...90°C.

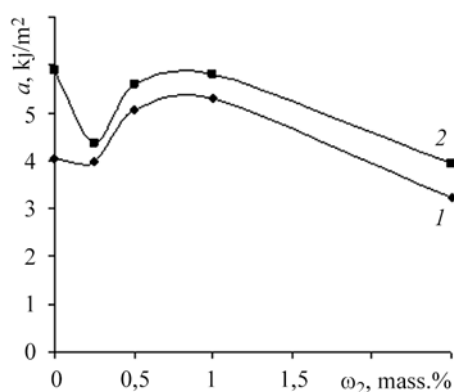


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Вплив вмісту ПВП (ω_2) на ударну в'язкість (a) фенолоформальдегідних композицій, затверджених при 90...100°C: 1 – без ЕД-20, 4 mass.% уротропіну;
2 – 25 mass.% ЕД-20, 1 mass.% ДМА.

Fig. 3. The effect of PVP (ω_2) content on phenol-formaldehyde compositions impact toughness (a), hardened at 90...100°C: 1 – without ED-20, urotropin content 4 mass.%;
2 – 25 mass.% ЕД-20, 1 mass.% DMA.

Таблиця 2. Адгезійна міцність клейових з'єднань метал-скло на основі модифікованих композицій залежно від їх складу*

Склад композицій, mass.%				Адгезійна міцність	
ФФС	ЕД-20	ПВП	ДМА	за зсуву, МПа	за відриву, МПа
74,25	25	0,5	0,25	1,962	0,844
74	25	0,5	0,5	3,825	1,356
73,5	25	0,5	1,0	5,756	1,960
72	25	0,5	2,5	6,613	3,252
74	25	0	1	4,878	1,329
73,5	25	0,5	1	5,756	1,960
73	25	1,0	1	6,428	2,385
71,5	25	2,5	1	4,839	1,425
69	25	5,0	1	3,116	1,087
97,5	1	0,5	1	0,933	0,428
93,5	5	0,5	1	1,612	0,684
88,5	10	0,5	1	2,823	0,952
73,5	25	0,5	1	5,756	1,960
48,5	50	0,5	1	7,532	2,114

* Зразки затверджували при 150...160°C впродовж 25...30 min.

відповідного співвідношення компонентів та режиму затвердження композиції (під час нагрівання до 150...160°C). Окрім того, така структура передбачає підвищену механічну міцність та зменшення крихкості затвердженого матеріалу: адгезійна міцність зростає в 4 рази, ударна міцність, міцність за статичного згину, поверхнева твердість та питомий об'ємний електричний опір – в 1,5–2,5 рази. Але максимально кожен параметр змінюється за інших чинників впливу. Тому для полегшення пошуку композиційних складів термостійких клейових матеріалів на основі ФФС з наперед заданими властивостями здійснено математичне планування за методом симплекс-решіткових планів Шеффе.

Вивчали вплив співвідношення компонентів полімерної суміші (ФФС, ЕД-20, ПВП – фактори X_1, X_2, X_3) на такі властивості композицій, як адгезійна міцність за зсуву, теплотривкість за Віка та вихід гель-фракції. Співвідношення інших компонентів системи вважали сталими. Встановлено, що факторний простір суміші, властивості якої залежать тільки від трьох компонентів, є правильний двовимірний симплекс – рівносторонній трикутник (рис. 4). Для системи виконується співвідношення

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1, \quad (1)$$

де $X_i \geq 0$ – концентрація i -го компонента в суміші.

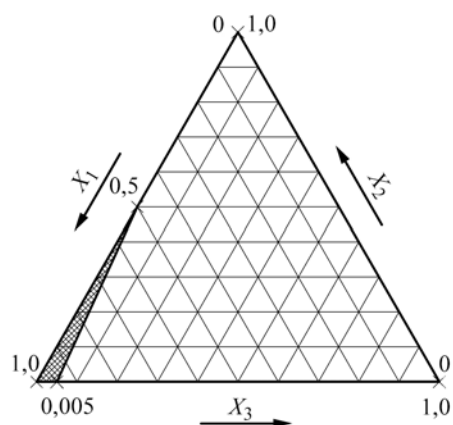


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Область дослідження властивостей композиції.

Fig. 4. The field of composition characteristics investigation.

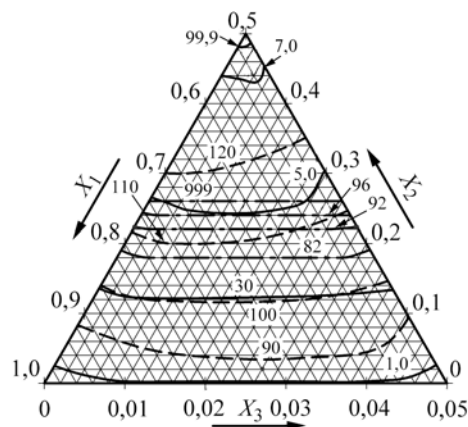


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Лінії рівних значень характеристик композиції: суцільна лінія – адгезійна міцність за зсуву, y_1 , МПа; штрихова лінія – теплотривкість за Віка, y_2 , °С; штрих-пунктирна лінія – вміст гель-фракції, y_3 , %.

Fig. 5. The lines of composition characteristics equal values: solid line – adhesion strength under shear, y_1 , МПа; dashed line – Vik's heat resistance, y_2 , °С; dashed-dotted line – content of gel-fraction, y_3 , %.

Вершини трикутника відповідають чистим речовинам, сторони – подвійним системам. Оптимізували для найважливіших властивостей композицій – адгезійної міцності за зсуву, σ_a (МПа), теплотривкості за Віка, T_V (°С), гель-фракції, G (%).

Досліджували не весь концентраційний трикутник, а тільки його локальну частину, що представляє собою симплекс з вершинами A_1 (100% ФФС; 0% ЕД-20; 0% ПВП); A_2 (50% ФФС; 50% ЕД-20; 0% ПВП); A_3 (95% ФФС; 0% ЕД-20; 5% ПВП) (рис. 4). Верхня межа вмісту ПВП (5%) викликана технологічними ускладненнями – за більшого вмісту ПВП зростає тривалість приготування та вартість компо-

зиції, підвищується її в'язкість, погіршуються експлуатаційні властивості. За вмісту ЕД-20 понад 50% різко збільшується вартість композиції порівняно з незначним поліпшенням властивостей. Умови і результати дослідів подано в табл. 3.

Таблиця 3. Умови і результати дослідів у вигляді псевдокомпонент і в натуральному масштабі

№ з/п	Псевдокомпоненти			Натуральні змінні			y'_{1exp}	y'_{2exp}	y'_{3exp}
	Z_1	Z_2	Z_3	X_1	X_2	X_3			
1	1	0	0	1	0	0	0,69	75	1,65
2	0	1	0	0,5	0,5	0	7,53	130	99,9
3	0	0	1	0,95	0	0,05	0,78	80	1,80
4	1/2	1/2	0	0,75	0,25	0	4,88	115	98,4
5	1/2	0	1/2	0,975	0	0,025	0,93	85	2,05
6	0	1/2	1/2	0,725	0,25	0,025	4,84	110	98,5
7	2/3	0	1/3	0,983	0	0,017	0,97	83	2,28
8	2/3	1/3	0	0,833	0,167	0	3,18	105	78,2
9	0	2/3	1/3	0,8	0,167	0,033	2,95	100	75,6

З допомогою симплекс-решіткового методу Шеффе [11] розраховані коефіцієнти регресії та виведені рівняння залежності властивостей композиції від композиційного складу:

$$y_1 = 0,69 + 19,84X_2 + 17,4X_3 - 44,8X_2X_3 - 12,32X_2^2 - 312X_3^2; \quad (2)$$

$$y_2 = 75 + 210X_2 + 700X_3 - 2400X_2X_3 - 200X_2^2 - 12000X_3^2; \quad (3)$$

$$y_3 = 1,65 + 577,5X_2 + 29X_3 - 48X_2X_3 - 762X_2^2 - 520X_3^2, \quad (4)$$

де X_1, X_2, X_3 – відповідно концентрації ФФС, ЕД-20, ПВП (1 mass.% ДМА); y_1, y_2, y_3 – відповідно дослідні значення адгезійної міцності за зсуву, теплотривкості за Віка, вмісту гель-фракції. Ці рівняння дають можливість визначити такі властивості композиції, як адгезійна міцність за зсуву, теплотривкість за Віка, вихід гель-фракції за будь-якого складу вихідної композиції. За результатами розрахунків побудовані лінії рівних значень характеристик (рис. 5), що передбачає розроблення процесу з одержанням матеріалу з прогнозованими властивостями (дані для отримання ліній рівних значень характеристик знаходили за програмою MathCad 14.0).

ВИСНОВКИ

Показано, що модифікація новолакових ФФС полівінілпіролідом та епоксидною смолою створює умови затвердження композиції без уротропіну, що сприяє підвищенню адгезійних, міцнісних та електроізоляційних характеристик. Позитивний ефект такої модифікації проявляється за 0,5...1 mass.% ПВП, 25...30 mass.% ЕД-20 в присутності 1 mass.% ДМА, зокрема адгезійна міцність зростає в 4 рази, ударна міцність, міцність за статичного згину, поверхнева твердість та питомий об'ємний електричний опір – в 1,5–2,5 рази. Зміна властивостей суттєво залежить від умов затвердження. Методом математичного планування виведені лінії рівних значень характеристик залежно від композиційного складу та визначені коефіцієнти регресії, що передбачає одержання матеріалу з прогнозованими властивостями.

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние концентрации реакционноспособных компонентов композиций и условий получения и отверждения фенолоформальдегидных смол эпоксидной смолой в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) на физико-механические, теплофизические, адгезионные, электроизоляционные и антикоррозионные свойства композитов. Позитивный эффект модификации ПВП и эпоксидной смолой проявляется в области концентраций ПВП 0,5...1 mass.%, ЭД-20 – 25...30 mass.% в присутствии 1 mass.% N,N-диметиланилина, в частности адгезионная прочность клея на основе разработанной композиции возрастает в 4 раза и составляет 5...6 МПа, ударная прочность, прочность при статическом изгибе, поверхностная твердость и удельное объемное электрическое сопротивление, отвержденных образцов при 150...160°C на протяжении 25...30 min, возрастают в 1,5–2,5 раза и соответственно составляют 5...6 кДж/м², 15...17 МПа, 350...420 МПа и 5,5...6,5·10¹⁰ Ω·м. Изменение свойств в значительной степени зависит от условий отверждения. Оптимизировано рецептура феноло-формальдегидных композиций модифицированных ПВП и эпоксидной смолой, которая предусматривает получение материала с прогнозируемыми свойствами.

SUMMARY. The effect of composition components concentration and conditions of phenol-formaldehyde resins preparation and hardening by epoxy resin with polyvinylpyrrolidone (PVP) presence on physico-mechanical, thermophysical, adhesive, insulating and anticorrosion characteristics of composites is investigated. The positive effect of modification by PVP and epoxy resin is revealed in PVP concentrations range 0.5...1 mass.%, ED-20 – 25...30 mass.% in 1 mass.% N,N-dimethylaniline. The adhesion strength of glue on the base of developed composition increases in four times, being 5...6 MPa, impact strength, static bending strength, surface hardness and specific volume electrical resistance of hardened samples at 150...160°C for 25...30 min increase in 1.5...2.5 times and are accordingly 5...6 kJ/m², 15...17 MPa, 350...420 MPa and 5.5...6.5·10¹⁰ Ω·m. The change of characteristics significantly depends on hardening conditions. The formula of phenol-formaldehyde compositions modified by PVP and epoxy resin, suggesting the obtaining of material with predicted properties, is optimized.

1. Пат. 82171 Україна, МПК С 08 К 5/09, С 08 L 61/00. Полімерна композиція для склеювання сталі зі склом / О. В. Суберляк, Й. М. Шаповал, В. В. Красінський. – Опубл. 11.03.2008; Бюл. № 5.
2. Суберляк О. В., Шаповал Й. М., Красінський В. В. Особливості одержання модифікованих фенолоформальдегідних смол. Фізико-хімічні властивості // Хім. пром-сть України. – 2007. – № 2. – С. 45–48.
3. Суберляк О. В., Шаповал Й. М., Красінський В. В. Клейові композиції на основі фенолоформальдегідних смол. Адгезійні властивості // Там же. – 2007. – № 6. – С. 36–38.
4. 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.
5. Вплив хімічної модифікації полівінілпіролідом на фізико-механічні властивості фенолоформальдегідної смоли / О. В. Суберляк, В. В. Красінський, В. В. Кочубей, Й. М. Шаповал // Доп. НАН України. – 2009. – № 2. – С. 148–153.
6. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.
7. Вплив полівінілпіролідону на структурування епоксидних композицій / Т. В. Гуменецький, О. І. Лавренюк, О. В. Молчан, О. В. Суберляк // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2002. – № 447. – С. 71–73.
8. Цейтлин Г. М., Зеленская М. В. Особенности синтеза эпоксиноволачных олигомеров // Лакокрасочные материалы. – 1993. – № 5. – С. 8–10.
9. Лавренюк О. І. Модифіковані полівінілпіролідом епоксидні композиції для захисних покриттів: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів, 2006. – 20 с.
10. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий на основе эпокси-фенольных композиций / З. А. Кочнова, С. Ю. Тузова, А. О. Баранов, Э. В. Прут // Пластические массы. – 2002. – № 8. – С. 11–12.
11. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высш. шк., 1978. – 319 с.

Одержано 06.04.2010