

УДК 544.016:661.651

С.М. ЗИБАЙЛО, Ю.Р. ЕБІЧ, Ю.В. ЄМЕЛЬЯНОВ, І.О. ДЕЛОВА

## ОЦІНЮВАННЯ ВПЛИВУ БУДОВИ НІТРОГЕН-, ФОСФОР-, ГАЛОГЕНОВМІСНИХ ОЛІГОЕСТЕРАКРИЛАТІВ В АНАЕРОБНИХ КОМПОЗИЦІЯХ НА МІЦНІСТЬ СКЛЕЮВАННЯ СТАЛЕВИХ ЗРАЗКІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Розраховано значення інкременту ефективної мольної енергії когезії атому фосфору для оцінювання розрахунковими методами основних фізикохімічних характеристик фосфоровмісних олігоестеракрилатів та впливу їх хімічної будови на адгезійну міцність клейових металополімерних з'єднань. Встановлено екстремальну залежність адгезійної міцності клейових з'єднань сталі від поверхневої енергії основного компонента анаеробних композицій – нітроген-, фосфор-, галогеновмісних олігоестеракрилатів.

### Вступ

Однією з головних складових анаеробних композицій є полімеризаційноздатні (мет)акрилати [1–3], серед яких значний інтерес становлять сполуки, що містять крім реакційноздатних подвійних зв'язків додатково атоми хлору (броду), нітрогену і фосфору. Ці групи можуть позитивно впливати на адгезійні властивості при склеюванні металевих зразків за рахунок взаємодії з поверхневими групами металів, а також взаємодіяти з реакційноздатними групами добавок, що входять до складу анаеробних композицій.

В табл. 1 наведено стислу характеристику

промислового (Кауамер РМ-2) та дослідних нітроген-, фосфор-, галогеновмісних олігоестеракрилатів (ОЕА), синтезованих у УкрДержНДПластмас [4] і застосованих в даному дослідженні.

Для попередньої оцінки впливу будови олігоестеракрилатів та інших реакційноздатних сполук на важливі фізикохімічні характеристики (ван-дер-ваальсовий об'єм, ефективну мольну енергію когезії, параметр розчинності, поверхневу енергію та ін.), що впливають на сумісність цих сполук з іншими складовими композицій, адгезійну міцність з'єднань [5], характеризують напрями виконання молекулярного дизайну [6], в останній час широко

використовуються розрахункові методи [7,8]. Метод атомних інкрементів [9] дозволяє досить точно оцінити внесок кожного атома і різних атомних угруповань, що мають специфічну міжмолекулярну взаємодію, в енергію когезії органічних рідин і відповідно впливають на параметр їх розчинності, поверхневу енергію, використовували для оцінювання цих параметрів за хімічною будовою ОЕА.

### Розрахункова частина

Розрахунок ван-дер-ваальсового об'єму  $\Sigma\Delta V_i$  виконували додаванням інкрементів ван-дер-ваальсових об'ємів  $\Delta V_i$  атомів [10]:

$$\Sigma\Delta V_i = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \dots + \Delta V_n, \quad (1)$$

де  $\Delta V_1, \Delta V_2, \Delta V_n$  – ван-дер-ваальсові об'єми інкрементів, значення більшості яких наведені в роботі [9]. Для деяких атомів, що входять до складу розглянутих ОЕА, інкременти ван-дер-ваальсового об'єму  $\Delta V_i$  невідомі. Їх значення розраховували як об'єм сфери атому за відніманням об'ємів шарових сегментів, що відсікаються на цій сфері сусідніми валентно-зв'язаними атомами, за формулою (2) [10]:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum \frac{1}{3}\pi \cdot h_i^2 (3R - h_i), \quad (2)$$

де  $R$  – ван-дер-ваальсовий радіус атома, що розглядається;  $h_i$  – висота сегменту, яка розраховується за формулою (3) [10]:

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}, \quad (3)$$

де  $d_i$  – довжина зв'язку між двома атомами;  $R_i$  – ван-дер-ваальсові радіуси сусідніх з атомом, що розглядається, валентно-зв'язаних атомів [10].

Результати розрахунків необхідних складових та інкрементів ван-дер-ваальсового об'єму  $\Delta V_i$ , які невідомі для атомів, що розглядаються, нітроген-, фосфор-, галогеновмісних ОЕА, наведено в табл. 2. З урахуванням цих складових інкрементів ван-дер-ваальсового об'єму за наведеними в табл. 3 формулами були розраховані значення ван-дер-ваальсового об'єму ОЕА, які розглядаються.

Ефективну мольну енергію когезії (ЕМЕК), що розглядаються, олігоестеракрилатів  $\Sigma\Delta E_i^*$  розраховували додаванням інкрементів  $\Delta E_i^*$ , що характеризують внесок в енергію когезії кожного атома та типу специфічної міжмолекулярної взаємодії [10]:

$$\Sigma\Delta E_i^* = \Delta E_{i1}^* + \Delta E_{i2}^* + \dots + \Delta E_{in}^*, \quad (4)$$

де  $\Delta E_{i1}^*, \Delta E_{i2}^*, \Delta E_{in}^*$  – енергії когезії інкрементів.

При розрахунку фосфоровмісних ОЕА невідомим параметром є значення інкременту ЕМЕК атома фосфора ( $\Delta E_p$ ), розрахунок якого викону-

вали на прикладі ОЕА Каумер РМ-2 з урахуванням його фізико-хімічних характеристик:

$$\Sigma\Delta E_i^* = 12 \cdot \Delta E_C^* + 19 \cdot \Delta E_H^* + 8 \cdot \Delta E_O^* + \Delta E_P^* + 2 \cdot \Delta E_{\neq}^* + 3 \cdot \Delta E_d^* + \Delta E_h^*; \quad (5)$$

$$\Delta E_P^* = \Sigma\Delta E_i^* - (12 \cdot \Delta E_C^* + 19 \cdot \Delta E_H^* + 8 \cdot \Delta E_O^* + 2 \cdot \Delta E_{\neq}^* + 3 \cdot \Delta E_d^* + \Delta E_h^*). \quad (6)$$

Невідоме значення сумарної ЕМЕК  $\Sigma\Delta E_i^*$  розраховували з використанням наступних даних.

Згідно з методом атомних інкрементів [10]:

$$\Sigma\Delta E_i^* = \delta^2 \cdot N_A \cdot \Sigma\Delta V_i, \quad (7)$$

де  $d$  – параметр розчинності,  $N_A$  – число Авогадро (в даному випадку  $N_A=0,6023$ ),  $\Sigma\Delta V_i$  – сумарний ван-дер-ваальсовий об'єм ОЕА.

Невідоме значення параметру розчинності  $\delta$  в формулі (7) розраховували з використанням підходу, запропонованого Смолом [11], виходячи із сумарної енергії взаємодії усіх атомів і груп  $\Sigma F_i$  [12]:

$$\delta = \frac{\Sigma F_i \cdot d}{M}, \quad (8)$$

де  $\Sigma F_i$  – сумарна енергія взаємодії усіх атомів та груп;  $d$  – густина;  $M$  – молекулярна маса.

$$\Sigma F_i = 2 \cdot F_{CH_2} + 2 \cdot F_C + 2 \cdot F_{CH_3} + 2 \cdot F_{CO} + 2 \cdot F_O + 4 \cdot F_{-CH_2-} + F_{-PO_4} + F_H, \quad (9)$$

$$\Sigma F_i = 2 \cdot 190 + 2 \cdot 19 + 2 \cdot 214 + 2 \cdot 275 + 2 \cdot 70 + 4 \cdot 133 + 500 + 80 = 2648 \text{ кал/моль.}$$

Таким чином, підставляючи дані у формули (8), (6) та (5), маємо:

$$\delta = \frac{2648,0 \cdot 1,26}{322,25} = 10,35 \left( \frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{1/2} = 21,19 \left( \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3} \right)^{1/2}.$$

$$\Sigma\Delta E_i^* = 21,19^2 \cdot 0,6023 \cdot 282,48 = 76394,6 \text{ Дж/моль.}$$


$$\Delta E_P^* = 76394,6 - (12 \cdot 550,7 + 19 \cdot 47,7 + 8 \cdot 142,6 - 2 \cdot 323,0 + 3 \cdot 1623,0 + 3929,0) \cdot 4,19 = 5971,1 \text{ Дж/моль} = 1425,1 \text{ кал/моль.}$$

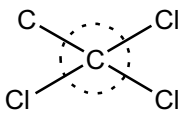
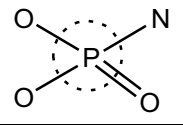
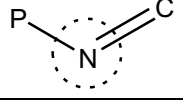
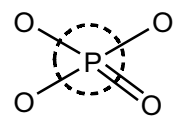
Поверхневу енергію ОЕА РМ-2 розраховували за формулою [13]:

Таблиця 1

Характеристика нітроген-, фосфор-, галогеновмісних ОЕА

Марка, шифр ОЕА	Хімічна формула	Стисла характеристика
Кауамер РМ-2 (Номер 39)		Молекулярна маса 322,25 г/моль; $\rho_{20^0} = 1,26 \text{ г/см}^3$
ХАФ № 1		Молекулярна маса 566,50 г/моль; $\rho_{20^0} = 1,2642 \text{ г/см}^3$
ХАФ № 2		Молекулярна маса 855,60 г/моль; $\rho_{20^0} = 1,2570 \text{ г/см}^3$
ХАФ № 3		Молекулярна маса 1614,00 г/моль; $\rho_{20^0} = 1,4874 \text{ г/см}^3$

Результати розрахунків інкрементів ван-дер-ваальсового об'єму  $\Delta V_i$ , які невідомі для розглядаємих атомів, що розглядаються (  ) олігоестеракрилатів

$X_i$	Інкременти (формула)	Ван-дер-ваальсовий радіус, Å [10]		Середня довжина хімічного зв'язку $d_i$ , Å [10]	Висота сегменту $h_i$ , Å	Ван-дер-ваальсовий об'єм $\Delta V_i$ , Å <sup>3</sup>
		R	$R_i$			
$X_1$		1,80	1,80	1,54	1,03	8,24
			1,78	1,77	0,89	
			1,78	1,77	0,89	
			1,78	1,77	0,89	
$X_2$		1,90	1,36	1,63	0,56	21,02
			1,57	1,65	0,74	
			1,36	1,63	0,56	
			1,36	1,45	0,60	
$X_3$		1,57	1,90	1,65	1,09	6,32
			1,80	1,31	1,21	
$X_4$		1,90	1,36	1,63	0,55	22,18
			1,36	1,63	0,73	
			1,36	1,63	0,55	
			1,36	1,45	0,57	

$$\gamma = \left( \frac{P \cdot d}{M} \right)^4, \quad (10)$$

де  $P$  – сумарне значення парахору;  $d$  – густина;  $M$  – молекулярна маса.

Приблизне значення парахора для ОЕА РМ-2 можна знайти додаванням складових для атомів, груп і зв'язків [14]:

$$P_{ch} = (12 \cdot C + 18 \cdot H + N_{OH} + 7 \cdot O_{эф} + O_{OH} + P + 2_{=}) \quad (11)$$

$$P_{ch} = (12 \cdot 1,6 + 18 \cdot 2,76 + 1,78 + 7 \cdot 9,75 + 3,52 + 7,2 + 2 \cdot 3,4) - 4,19 = 655,44 \text{ см}^3.$$

Однак точність розрахунків поверхневої енергії за формулою (10) при цьому низька, так як через необхідність возведення у четвертій ступінь похибка розрахунків значно збільшується [15]. У роботі [16] все ж рекомендують використовувати формулу (10) для розрахунку поверхневої енергії органічних рідин, які мають водневі зв'язки, при цьому використовувати більш точні методи визначення парахору цих рідин.

Тому сумарне значення парахора розраховували за методом Мак-Гоуана [13], середня похибка якого складає 1,6% [15]:

$$P_{ch} = (\text{сума парахорів складових всіх атомів}) - 19 \cdot (\text{сума числа усіх зв'язків}) \quad (12)$$

$$P_{ch} = (12 \cdot C + 19 \cdot H + 8 \cdot O + P) - 19 \cdot 39 = (12 \cdot 47,6 + 19 \cdot 24,7 + 8 \cdot 36,2 + 73,5) - 741,0 = 662,6 \text{ см}^3.$$

Перевірку знайденого сумарного значення парахора для даного олігоестеракрилату виконували за програмою ACD/ChemSketch Freeware (Version 12.01/03.12.2009). Отримане розрахункове значення парахору  $P=661,5 \text{ см}^3$ .

Відносна похибка значення парахора за зазначеними вище двома методами складала:

$$\Delta = \frac{662,6 - 661,5}{661,5} \cdot 100 = 0,17\%.$$

З урахуванням значення парахора за методом Мак-Гоуана була розрахована поверхнева енергія фосфоровмісного ОЕА РМ-2 за формулою (10):

$$\gamma = \left( \frac{662,6 \cdot 1,26}{322,248} \right)^4 = 45,05 \text{ мДж/м}^2.$$

Перевірку знайденого значення поверхневої енергії ОЕА РМ-2 здійснювали з використанням запропонованої А.А. Аскадським в роботі [17] формули, яка зв'язує розрахункове значення поверхневої енергії з розрахунковим значенням параметра розчинності:

$$\gamma = A_j \cdot \delta^2 \cdot N_A \cdot (\sum \Delta V_i)^{1/3}, \quad (13)$$

де  $A_j$  – коефіцієнт, який залежить від полярності органічної рідини;  $\delta$  – параметр розчинності;  $N_A$  – число Авогадро (у даному випадку  $N_A=0,6023$ );  $\Sigma\Delta V_i$  – ван-дер-ваальсовий об'єм ОЕА.

Значення  $A_j$  для ефірів дорівнює 0,0287, а для кислот – 0,0181 [17]. Однак фосфоровмісний ОЕА РМ-2 є двозаміщеною фосфорною кислотою, тому для нього розраховували коефіцієнт  $A_j$  за формулою:

$$A_j = \frac{\gamma}{\delta^2 \cdot N_A \cdot (\Sigma\Delta V_i)^{1/3}} \quad (14)$$

При цьому:

$$\begin{aligned} \Sigma\Delta V_i = & 2 \cdot \Delta V_{C,17} + 2 \cdot \Delta V_{C,15} + 2 \cdot \Delta V_{C,13} + 2 \cdot \Delta V_{C,47} + 4 \cdot \Delta V_{C,39} + \\ & + 2 \cdot \Delta V_{O,135} + 2 \cdot \Delta V_{O,125} + 2 \cdot \Delta V_{O,133} + \Delta V_{O,138} + \Delta V_{O,132} + \\ & + \Delta V_{P,X4} + 18 \cdot \Delta V_{H,120} + \Delta V_{H,121} = 2 \cdot 17,1 + 2 \cdot 9 + 2 \cdot 17,2 + \\ & 2 \cdot 15,9 + 4 \cdot 16,2 + 2 \cdot 5,9 + 2 \cdot 3,4 + 2 \cdot 3,2 + 5,4 + 6 + \\ & 22,18 + 18 \cdot 2 + 4,7 = 282,48 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Таким чином, підставляючи дані у формулу (14), маємо:

$$A_j = \frac{45,05}{21,19^2 \cdot 0,6023 \cdot (282,48)^{1/3}} = 0,0254.$$

Перевірку розрахунку  $A_j$  виконували за пропорційним співвідношенням:

$$\begin{aligned} A_j = & \frac{2}{3} \cdot A_j^{\text{ефір}} + \frac{1}{3} \cdot A_j^{\text{кислота}} = \\ = & 0,667 \cdot 0,0287 + 0,333 \cdot 0,0181 = 0,0252. \end{aligned}$$

Похибка розрахунку  $A_j$  складає  $\frac{0,0254 - 0,0252}{0,0252} \cdot 100\% = 0,79\%$ , що є допустимою при

розрахунках за методом атомних інкрементів (похибка не перевищує 5%) [4].

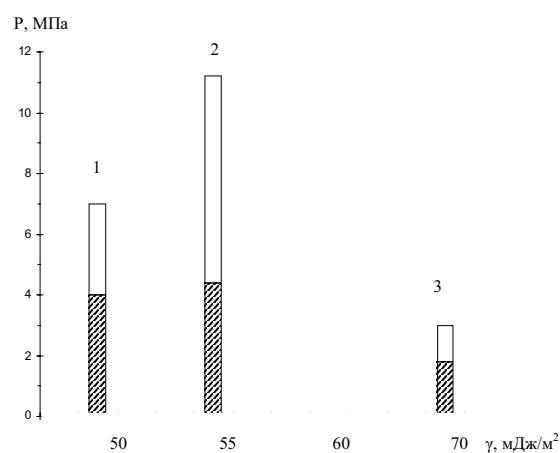
Основні узагальнені розрахункові характеристики нітроген-, фосфор-, галогеновмісних олігоестеракрилатів наведені в табл. 3.

#### Експериментальна частина

Розраховані фізикохімічні характеристики нових нітроген-, фосфор-, галогеновмісних ОЕА і насамперед їх поверхнева енергія стали базисом для попереднього оцінювання впливу хімічної будови олігоестеракрилатів на адгезійну міцність (опір при рівномірному відриві за ГОСТ 14759-69) склеєних анаеробними композиціями при 20°C сталевих (Ст.3) зразків. Анаеробні композиції на основі олігоестеракрилатів отверджували перокси-

дом бензоїлу при 20°C протягом 24 год у присутності амінного прискорювача – N,N-дигліцидиліліну. Поверхню сталевих зразків попередньо обробляли на шліфувальному крузі № 100 для надання поверхні шорсткості, після чого знежирювали бензином марки Нефрас.

Як і очікувалось, з підвищенням поверхневої енергії ОЕА збільшувалась і міцність склеєних сталевих зразків після 1 год (початкова міцність) та після 24 год (кінцева міцність) витримання з'єднань. Але залежність міцності при відриві від поверхневої енергії основи анаеробних композицій – олігоестеракрилатів (рисунок) має екстремальний характер.



Залежність міцності при рівномірному відриві ( $P$ ) склеєних сталевих (Ст.3) зразків анаеробними композиціями на основі нітроген-, фосфор-, галогеновмісних ОЕА від поверхневої енергії ( $\gamma$ ) олігоестеракрилатів: 1 – ОЕА ХАФ№1; 2 – ОЕА ХАФ№ 2, 3 – ОЕА ХАФ№ 3. Термін отвердження при 20°C сталевих зразків:  $\text{■}$  – 1 год;  $\text{□}$  – 24 год

Екстремальна залежність адгезійної міцності склеєних сталевих зразків обумовлена різним вкладом енергетичних і структурних факторів. Зниження адгезійної міцності клейових з'єднань сталі у випадку застосування ОЕА ХАФ № 3 з підвищеною поверхневою енергією обумовлено, вочевидь, тим, що граничні шари з найбільшою поверхневою енергією (у порівнянні з шарами, які знаходяться нижче) можуть негативно впливати внаслідок підвищеної сорбційної здатності граничних шарів відносно об'єму власної фази (формування слабких граничних шарів [18]).

Окрім формування на поверхні субстратів слабких граничних шарів адсорбційна взаємодія більш функціонального ОЕА ХАФ№3 на межі розподілу фаз в анаеробних композиціях [19] призводить до виникнення в отвердженому олігоестеракрилаті структурних неоднорідностей на молекулярному і надмолекулярному рівнях, які визначають механіку деформування та руйнування металополімерних систем [20].

Таблиця 3

Характеристики нітроген-, фосфор-, галогеновмісних ОЕА

Марка, шифр ОЕА	Розрахункові формули	Ван-дер-ваальсовий об'єм $\Sigma \Delta V_1$ , E <sup>3</sup>	Ефективна мольна енергія когезії $\Sigma \Delta E_{\text{ког}}$ , ДЖ/моль	Параметр розчинності $\delta$ , (МДЖ/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Поверхнева енергія $\gamma$ , мДЖ/м <sup>2</sup>
Кауамер РМ-2 (Нумер 39)	$\Sigma \Delta V = 2 \cdot \Delta V_{C,17} + 2 \cdot \Delta V_{C,15} + 2 \cdot \Delta V_{C,13} + 2 \cdot \Delta V_{C,47} + 4 \cdot \Delta V_{C,39} + 2 \cdot \Delta V_{O,135} + 2 \cdot \Delta V_{O,125} + 2 \cdot \Delta V_{O,133} + \Delta V_{O,138} + \Delta V_{O,132} + \Delta V_{P,X4} + 18 \cdot \Delta V_{H,120} + \Delta V_{H,121}$ $\Sigma \Delta E_{\text{ког}} = 12 \cdot \Delta E_{C,17} + 19 \cdot \Delta E_{C,15} + 8 \cdot \Delta E_{C,13} + 10 \cdot \Delta E_{C,47} + 2 \cdot \Delta E_{C,39} + 3 \cdot \Delta E_{O,135} + 2 \cdot \Delta E_{O,125} + \Delta E_{O,133} + \Delta E_{O,138} + \Delta E_{P,X4} + 18 \cdot \Delta E_{H,120} + \Delta E_{H,121}$	282,48	76394,6	21,19	45,05
ХАФ № 1	$\Sigma \Delta V = 3 \cdot \Delta V_{C,17} + 3 \cdot \Delta V_{C,15} + 3 \cdot \Delta V_{C,13} + 3 \cdot \Delta V_{C,47} + 6 \cdot \Delta V_{C,39} + \Delta V_{C,57} + \Delta V_{CCl,Cl1} + 3 \cdot \Delta V_{O,135} + 4 \cdot \Delta V_{O,125} + 2 \cdot \Delta V_{O,133} + \Delta V_{P,X2} + \Delta V_{N,X3} + 3 \cdot \Delta V_{Cl,181} + 27 \cdot \Delta V_{H,120}$ $\Sigma \Delta E_{\text{ког}} = 20 \cdot \Delta E_{C,17} + 27 \cdot \Delta E_{C,15} + 10 \cdot \Delta E_{C,13} + 10 \cdot \Delta E_{C,47} + 6 \cdot \Delta E_{C,39} + \Delta E_{C,57} + \Delta E_{CCl,Cl1} + 3 \cdot \Delta E_{O,135} + 4 \cdot \Delta E_{O,125} + 2 \cdot \Delta E_{O,133} + \Delta E_{P,X2} + \Delta E_{N,X3} + 3 \cdot \Delta E_{Cl,181} + 27 \cdot \Delta E_{H,120}$	481,28	95682,4	18,80	47,89
ХАФ № 2	$\Sigma \Delta V = 4 \cdot \Delta V_{C,17} + 4 \cdot \Delta V_{C,15} + 5 \cdot \Delta V_{C,13} + 4 \cdot \Delta V_{C,47} + 10 \cdot \Delta V_{C,39} + 2 \cdot \Delta V_{C,57} + \Delta V_{CCl,Cl1} + 4 \cdot \Delta V_{O,135} + 6 \cdot \Delta V_{O,125} + 4 \cdot \Delta V_{O,133} + 2 \cdot \Delta V_{P,X2} + 2 \cdot \Delta V_{N,X3} + 3 \cdot \Delta V_{Cl,181} + 43 \cdot \Delta V_{H,120}$ $\Sigma \Delta E_{\text{ког}} = 30 \cdot \Delta E_{C,17} + 43 \cdot \Delta E_{C,15} + 15 \cdot \Delta E_{C,13} + 15 \cdot \Delta E_{C,47} + 2 \cdot \Delta E_{C,39} + 2 \cdot \Delta E_{C,57} + \Delta E_{CCl,Cl1} + 4 \cdot \Delta E_{O,135} + 6 \cdot \Delta E_{O,125} + 4 \cdot \Delta E_{O,133} + 2 \cdot \Delta E_{P,X2} + 2 \cdot \Delta E_{N,X3} + 3 \cdot \Delta E_{Cl,181} + 43 \cdot \Delta E_{H,120}$	720,92	148807	18,93	55,55
ХАФ № 3	$\Sigma \Delta V = 4 \cdot \Delta V_{C,17} + 4 \cdot \Delta V_{C,15} + 6 \cdot \Delta V_{C,13} + 4 \cdot \Delta V_{C,47} + 10 \cdot \Delta V_{C,39} + 2 \cdot \Delta V_{C,57} + 2 \cdot \Delta V_{C,94} + 2 \cdot \Delta V_{C,57} + 2 \cdot \Delta V_{CCl,Cl1} + 2 \cdot \Delta V_{C,38} + 2 \cdot \Delta V_{C,20} + 4 \cdot \Delta V_{O,135} + 6 \cdot \Delta V_{O,125} + 4 \cdot \Delta V_{O,133} + 4 \cdot \Delta V_{P,X2} + 2 \cdot \Delta V_{N,X3} + 4 \cdot \Delta V_{Br,187} + 8 \cdot \Delta V_{Cl,181} + 56 \cdot \Delta V_{H,120}$ $\Sigma \Delta E_{\text{ког}} = 49 \cdot \Delta E_{C,17} + 56 \cdot \Delta E_{C,15} + 18 \cdot \Delta E_{C,13} + 18 \cdot \Delta E_{C,47} + 2 \cdot \Delta E_{C,39} + 2 \cdot \Delta E_{C,57} + 2 \cdot \Delta E_{C,94} + 2 \cdot \Delta E_{C,57} + 2 \cdot \Delta E_{CCl,Cl1} + 2 \cdot \Delta E_{C,38} + 2 \cdot \Delta E_{C,20} + 4 \cdot \Delta E_{O,135} + 6 \cdot \Delta E_{O,125} + 4 \cdot \Delta E_{O,133} + 4 \cdot \Delta E_{P,X2} + 2 \cdot \Delta E_{N,X3} + 4 \cdot \Delta E_{Br,187} + 8 \cdot \Delta E_{Cl,181} + 56 \cdot \Delta E_{H,120}$	1170,52	227923	19,52	69,44

**Висновки**

Розраховано значення інкременту ефективної мольної енергії когезії атому фосфору для оцінки розрахунковими методами основних фізикохімічних характеристик фосфоровмісних олігоестеракрилатів (ван-дер-ваальсовий об'єм, ефективна мольна енергія когезії, параметр розчинності, поверхнева енергія) та впливу їх хімічної будови на адгезійну міцність клейових металополімерних з'єднань. Встановлено екстремальну залежність адгезійної міцності клейових з'єднань сталі Ст.3 від поверхневої енергії основного компонента анаеробних композицій – нітроген-, фосфор-, -галогеновмісних олігоестеракрилатів.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Смылова Р.А. Рецептура, свойства и применение анаэробных герметиков. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 56 с.
2. Loctite. Worldwide design handbook / Wilfred H. Barbeau, John Cocco, Simon Cowdrey and other. – Loctite European Group, 1998. – 452 p.
3. Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. – М.: Химия, 1988. – 176 с.
4. Барановский Л.А., Задонцев Б.Г., Берлин А.А. Хлоразотфосфорсодержащие олигоэфиракрилаты – новые антипирены для эпоксидных композиций // Сб. научных трудов Синтез и исследование эпоксидных олигомеров и полимеров. – М.: НИИТЭхим, 1979. – С.106-110.
5. Вплив основних фізико-хімічних характеристик складових клейових анаеробних композицій на їх адгезійні властивості / О.Ю. Полоз, Ю.М. Ващенко, Ю.В. Емельянов, О.В. Просяник // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 3. – С.119-122.
6. Использование молекулярного дизайна для оценки некоторых свойств кремнийсодержащих алкокси- и гидроксисоединений / Зыбайло С.Н., Эбич Ю.Р., Емельянов Ю.В., Кузьменко А.Н., Бут В.В., Кузьменко Н.Я. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 2 – С.143-148.
7. Расчет физико-химических характеристик алкоксититанатов по их химическому строению / Зыбайло С.Н., Эбич Ю.Р., Емельянов Ю.В., Кузьменко С.Н., Кузьменко Н.Я. // Укр. хим. журн. – 2010. – Т.76. – № 2. – С.81-86.
8. Оценка физико-химических характеристик триалкоксидборатов / С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, Н.Я. Кузьменко, М.В. Бугрым // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 2 – С.45-49.
9. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров: Т.1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
10. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
11. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т.1. – 1224 с.

12. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. — М.: Химия, 1972. — 224 с.
13. Столяров Е.А., Орлова Н.Г. Расчёт физико-химических свойств жидкостей. Справочник. — Л.: Химия, 1976. — 112 с.
14. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. — Л.: Химия, 1977. — 360 с.
15. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Пер. с польск. / Под ред. П.Г. Романкова. — Л.: Химия, 1966. — 536 с.
16. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. / Под ред. Б.И. Соколова. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
17. Аскадский А.А. Количественный анализ влияния химического строения на физические свойства полимеров // Высокомолекул. соед. — 1995. — Т.37Б. — № 2. — С.332-357.
18. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. — К.: Наук. Думка, 1984. — 344 с.
19. Полоз О.Ю. Анаеробні клейові композиції, модифіковані низькомолекулярними каучуками: Дис...канд. техн. наук: 05.17.06. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2007. — 203 с.
20. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. — М.: Химия, 1984. — 224 с.

Надійшла до редакції 4.01.2012