

**ХІМІЯ**  
**ХІМТЕХНОЛОГІЯ**  
**CHEMISTRY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

УДК 66.095.26

Е.А. Бондарева, магістр,  
Ю.Н. Пушкарєв, канд. техн. наук, доц.,  
Б.В. Куншенко, д-р хим. наук, проф.,  
Одес. нац. политехн. ун-т

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ОЛИГОБУТАДИЕНОВ “KRASOL LB”,  
НАПОЛНЕННЫХ КАОЛИНОМ**

*Є.О Бондарєва, Ю.М. Пушкарєв, Б.В. Куншенко.* **Структурно-механічні властивості олигобутадієнів “KRASOL LB”, наповнених каоліном.** Вивчено основні закономірності структурно-механічної поведінки олигобутадієнів KRASOL LB з переважним вмістом винільних 1,2-ланок, наповнених каоліном. На основі експериментальних даних розраховані середні значення величини енергії активації в'язкої течії наповнених композицій. Показано, що наповнені каоліном композиції на основі олигобутадієнів LB-2000 і LB-3000 характеризуються кращими структурними властивостями в порівнянні з більш в'язким олигобутадієном LB-5000.

*Ключові слова:* олигобутадієн, наповнювач, каолін, композиція, в'язкість, реологія, енергія активації.

*Е.А. Бондарєва, Ю.Н. Пушкарєв, Б.В. Куншенко.* **Структурно-механические свойства олигобутадиенов “KRASOL LB”, наполненных каолином.** Изучены основные закономерности структурно-механического поведения олигобутадиенов KRASOL LB с преимущественным содержанием винильных 1,2-звеньев, наполненных каолином. На основе экспериментальных данных рассчитаны средние значения величины энергии активации вязкого течения наполненных композиций. Показано, что наполненные каолином композиции на основе олигобутадиенов LB-2000 и LB-3000 характеризуются лучшими структурными свойствами по сравнению с более вязким олигобутадиеном LB-5000.

*Ключевые слова:* олигобутадиен, наполнитель, каолин, композиция, вязкость, реология, энергия активации.

*Е.А. Bondareva, Yu. N. Pushkarev, B.V. Kunshenko.* **Structural and mechanical properties of kaolin-filled oligobutadienes “KRASOL LB” filled with kaolin.** The basic regularities of structural and mechanical behavior of oligobutadienes KRASOL LB, with the primary content of vinyl 1,2-links filled with kaolin are studied. Average values of activation energy of viscous flow of filled compositions oligobutadienes are calculated on the basis of experimental data. It is shown that the kaolin-filled compositions based on oligobutadienes LB-2000 and LB-3000 are characterized by better structural properties than the more viscous oligobutadiene LB-5000.

*Keywords:* oligobutadiene, filler, kaolin, composition, viscosity, rheology, activation energy.

Олигобутадієни різного строєння и вязкості використовуються в якості зв'язуючої основи наповнених композицій, призначених для отримання антикорозійних покриттів [1].

В процесі виготовлення композицій при змішенні зв'язуючої основи з наповнювачем, а також при їх нанесенні на захищуємі поверхності реалізуються високі швидкості сдвигу. В

связи с этим представляло научный и практический интерес рассмотрение вопросов реологического поведения наполненных систем на основе неизученных с этой точки зрения 1,2-олигобутадиенов KRASOLLBc преимущественным содержанием винильных звеньев (>50 %) и различной молекулярной массой и вязкостью, собственные реологические свойства, которых изучены ранее [2]. В качестве дешевого и доступного наполнителя использовали каолин ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) с размером частиц 0,5...10 мкм и плотностью 2580 кг/м<sup>3</sup>.

Изучение реологических характеристик наполненных композиций проводили на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 с системой коаксиальных цилиндров, при соотношении их радиусов 1,02.

Вязкость наполненных 20 % масс. каолина олигобутадиенов LB-2000 и LB-3000 со значениями величин молекулярных масс соответственно 1962 и 3058 г/моль незначительно изменяется с увеличением скорости сдвига в диапазоне 2,7...40,5 с<sup>-1</sup>, но существенно снижается с увеличением температуры (рис. 1).

Рассчитанные на основе активационной модели и экспериментальных данных значения энергии активации вязкого течения наполненных 20 % масс. каолина олигобутадиенов LB-2000 и LB-3000 близки и составляют 20,8...22,2 кДж/моль, что в 1,17...1,26 раза выше энергии активации ненаполненных олигобутадиенов LB-2000 и LB-3000.

Для наполненного тем же количеством каолина олигобутадиена LB-5000 с молекулярной массой 5050 г/моль характерно существенное влияние на вязкость композиции как температуры, так и скорости сдвига.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости от скорости сдвига олигобутадиена LB-5000 при различной степени его наполнения каолином (20...50 % масс.) и температурах 40...80 °С.

С увеличением скорости сдвига от 2,7 с<sup>-1</sup> до 40,5 с<sup>-1</sup> значения вязкости наполненного каолином LB-5000 снижаются в 1,7...1,9 раза. Увеличение содержания каолина с 20 до 50 % масс. (8...25 % об.) приводит практически к линейной зависимости увеличения вязкости наполненной композиции от объемной доли наполнителя (рис. 3) и удовлетворительно описывается уравнением

$$\eta_{\phi} = \eta_0 + k_t \phi,$$

где  $\eta_{\phi}$  — вязкость наполненной композиции, Па·с;

$\eta_0$  — вязкость олигобутадиена, Па·с;

$\phi$  — объемная доля каолина;

$k_t$  — коэффициент пропорциональности при данной температуре, °С.

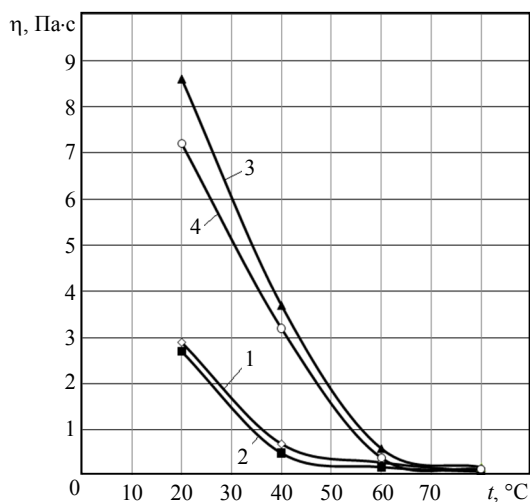


Рис. 1. Зависимость вязкости  $\eta$  от температуры  $t$  олигобутадиенов LB-2000 (1, 2) и LB-3000 (3, 4) наполненных 20 % масс. каолина в пределах скоростей сдвига 2,7 с<sup>-1</sup> (1, 3) и 40,5 с<sup>-1</sup> (2, 4)

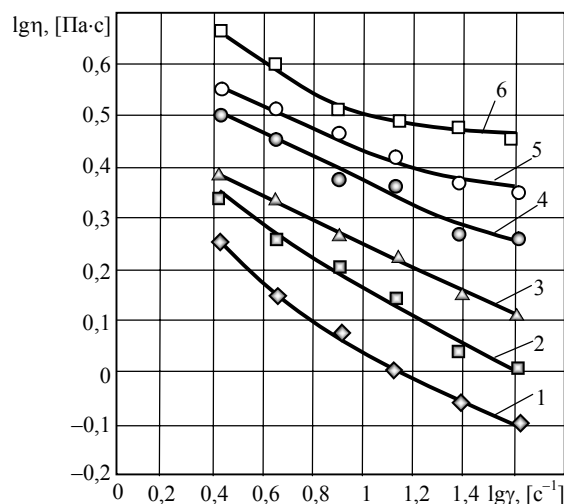


Рис. 2. Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  1,2-олигобутадиена LB-5000, наполненного каолином (% масс.): 20 (1, 4); 33 (2, 5); 50 % (3, 6) при температурах 60 °С (4, 5, 6) и 80 °С (1, 2, 3)

Значения коэффициентов  $k_t$  при температурах 20, 40, 60, 80 °С, а также сравнительные расчетные и экспериментальные данные вязкости наполненного каолином LB-5000 приведены в таблице.

*Вязкость наполненных каолином композиций на основе олигобутадиена KRASOL LB-5000*

| $t, ^\circ\text{C}$ | $k_t$ | Вязкость (Па·с) при объемной доле каолина* |             |           |           |
|---------------------|-------|--|-------------|-----------|-----------|
|                     |       | 0,00                                       | 0,08        | 0,145     | 0,25      |
| 20                  | 49,6  | -/13,7                                     | 17,67/17,70 | 20,89/-   | 26,1/-    |
| 40                  | 14,0  | -/6,1                                      | 7,22/7,25   | 8,13/8,13 | 5,7/6,2   |
| 60                  | 9,0   | -/2,2                                      | 2,92/3,16   | 3,51/3,65 | 4,45/4,57 |
| 80                  | 6,5   | -/1,2                                      | 1,72/1,78   | 2,14/2,19 | 2,83/2,4  |

С точки зрения физико-химической механики дисперсных систем [3] увеличение вязкости олигомера при повышении дозировки наполнителя объясняется постепенным переходом связующего в пленочное состояние и образованием так называемых коагуляционных структур, в которой частицы наполнителя связаны между собой через тонкие слои адсорбированного на их поверхности полимера. Подобные структуры разрушаются под действием однородного сдвига и температуры. При этом, чем выше лиофильность в системе “полимер-наполнитель”, тем более прочные структуры образуются при наполнении.

Практически неполярный олигобутадиен не обеспечивает достаточно высокой адгезионной связи с поверхностью каолина, и прочных пространственно развитых коагуляционных структур.

Повышение температуры до 60...80 °С приводит к потере адгезионной связи в системе “олигобутадиен-каолин”.

Рассчитанные на основе активационной модели и экспериментальных данных значения величины энергии активации вязкого течения LB-5000 наполненного каолином в пределах 0,08...0,25 об.доли практически одинаковы (13,6...15,7 кДж/моль) и несколько ниже, чем для ненаполненного LB-5000 (19,5 кДж/моль)[2], что свидетельствует об ослаблении сил межмолекулярного взаимодействия в олигомере при введении в него каолина.

Увеличение скорости сдвига до 40,5 с<sup>-1</sup> полностью разрушает структуру композиции, вследствие чего наполненная система течет по олигомерной прослойке. При небольших степенях наполнения (до 20 % масс.) вязкость наполненной системы (рис. 2, зависимость 1 и 4) становится равной вязкости ненаполненного олигобутадиена, которая при 60 °С составляет 2 Па·с, а при 80 °С — 0,9 Па·с.

Увеличение содержания каолина повышает устойчивость наполненной системы к действию однородного сдвига. Вместе с тем, увеличение содержания каолина в олигомере LB-5000 не приводит к активному структурообразованию. Зависимости вязкости от объемной доли в пределах наполнения 0,08...0,25 об.доли представляют прямые линии (рис. 3). Резкого повышения вязкости, характерного при использовании активных наполнителей олигобутадиена, таких как, например, технический углерод [1], критической концентрации наполнения не наблюдается.

Таким образом, при наполнении олигобутадиенов KRASOLLB каолином образуются слабые коагуляционные структуры, легко разрушающиеся при действии однородного сдвига и температуры.

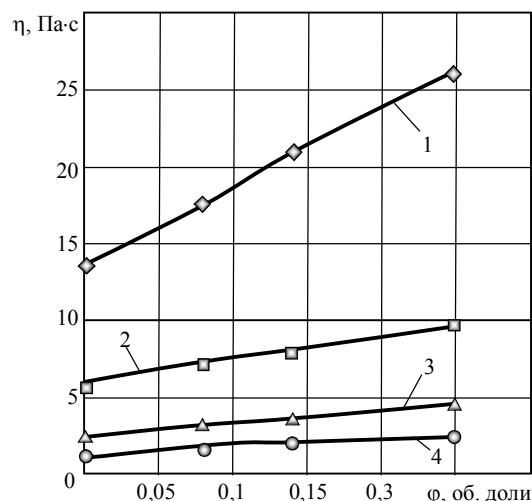


Рис. 3. Зависимость вязкости  $\eta$  LB-5000 от содержания каолина  $\phi$  при температурах: 20; 2 — 40 (2); 60 (3); 80 °С (4)

\* расчет/эксперимент

Полученные данные дают основание полагать, что низковязкие олигобутадиены LB-2000 и LB-3000 обладают лучшей смачивающей способностью и обеспечивают лучшее адсорбционное взаимодействие с каолином, образуя более прочные адсорбционные слои на поверхности наполнителя по сравнению с более вязким LB-5000. Поэтому коагуляционные структуры в системе олигобутадиен-каолин в случае использования в качестве связующей основы низковязких LB-2000 и LB-3000 характеризуются большей устойчивостью к действию температуры.

### Литература

1. Пушкарев, Ю.Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов / Ю.Н. Пушкарев — Харьков: Бурун Книга, 2012. — 172 с.
2. Бондарева, Е.А. Реологические свойства олигобутадиенов с преимущественным содержанием 1,2-звеньев / Е.А. Бондарева, Ю.Н. Пушкарев, Б.В. Куншенко // Тр. Одес. политехн. ун-та. — Одесса, 2011. — Вып. 2(36). — С. 264 — 269.
3. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер / — М.: Химия, 1978. — 544 с.

### References

1. Pushkarev, Yu.N. Ebonitovye kompozitsii i pokrytiya na osnove oligobutadienov [Ebonite Compositions and Coatings Based on Oligobutadiens] / Yu.N. Pushkarev / — Khar'kov, 2012. — 172 p.
2. Bondareva, E.A. Reologicheskie svoystva oligobutadienov s preimushchestvennym sodержaniem 1,2-zven'ev [Rheological Properties of Oligobutadiens with Primary Content of 1, 2-links] / E.A. Bondareva, Yu.N. Pushkarev, B.V. Kunshenko // Tr. Odes. politehn. un-ta. [Proc. of Odessa Polytech. Univ.] — Odessa, 2011. — Issue 2(36). — pp. 264 — 269.
3. Tager, A.A. Fizikokhimiya polimerov [Physicochemistry of Polymers] / A.A. Tager. — Moscow, 1978. — 544 p.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эйрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 7 апреля 2012 г.