

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.

E.A. 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 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/м³.

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⁻¹, 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⁻¹ до 40,5 с⁻¹ 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 η_{ϕ} — вязкость наполненной композиции, Па·с;

η_0 — вязкость олигобутадиена, Па·с;

ϕ — объемная доля каолина;

k_t — коэффициент пропорциональности при данной температуре, °С.

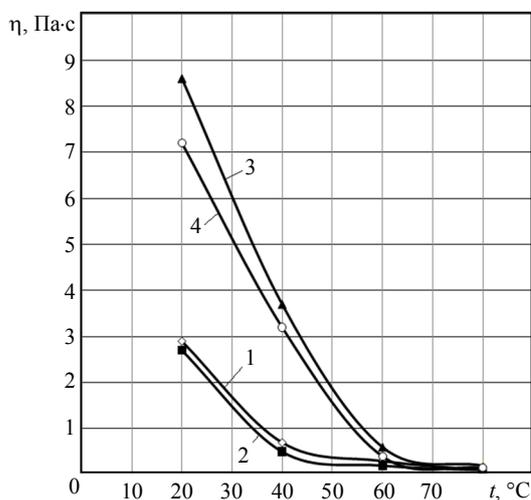


Рис. 1. Зависимость вязкости η от температуры t олигобутадиенов LB-2000 (1, 2) и LB-3000 (3, 4) наполненных 20 % масс. каолина в пределах скоростей сдвига 2,7 с⁻¹ (1, 3) и 40,5 с⁻¹ (2, 4)

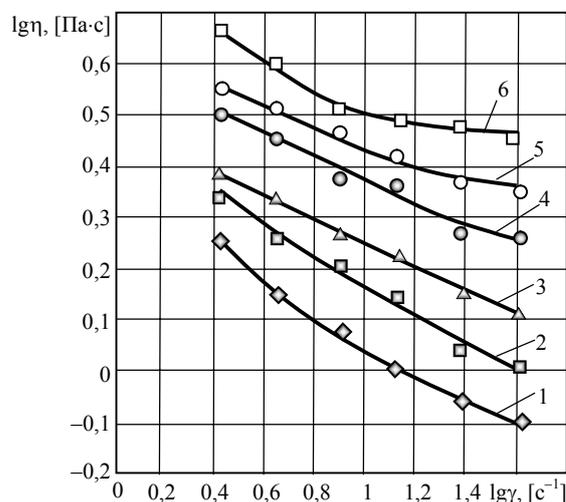


Рис. 2. Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ 1,2-олигобутадиена LB-5000, наполненного каолином (% масс.): 20 (1, 4); 33 (2, 5); 50 % (3, 6) при температурах 60 °С (4, 5, 6) и 80 °С (1, 2, 3)

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⁻¹ 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.

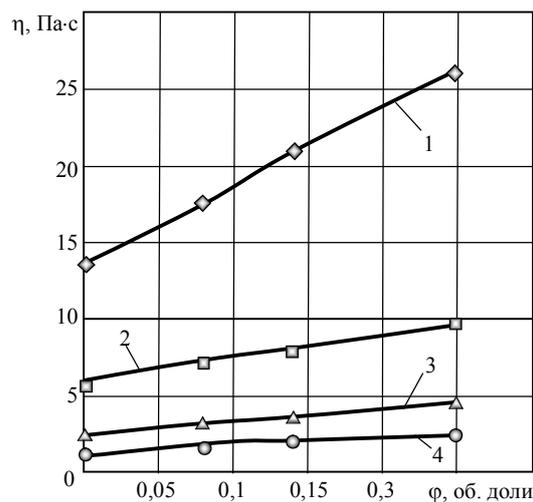


Рис. 3. Зависимость вязкости η LB-5000 от содержания каолина ϕ при температурах: 20; 2 — 40 (2); 60 (3); 80 °С (4)

* 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.