

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

УДК 66.095.26

**С.В. Сайтарлы**, магістр,  
**Ю.Н. Пушкарєв**, канд. техн. наук, доц.,  
**Б.В. Куншенко**, д-р хим. наук, проф.,  
Одес. нац. политехн. ун-т

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ГИДРИРОВАННОГО 1,2-ОЛИГБУТАДИЕНА NISSO-GI,  
НАПОЛНЕННОГО КАОЛИНОМ**

*С.В. Сайтарлы, Ю.Н. Пушкарєв, Б.В. Куншенко.* **Структурно-механічні властивості гідрованого 1,2-олігобутадієна NISSO-GI, наповненого каоліном.** Вивчено структурно-механічні властивості наповненого каоліном олігобутадієна NISSO-GI з гідрованими вінільними ланками та кінцевими гідроксильними групами. Показано, що каолін поводить себе як малоактивний наповнювач, забезпечуючи плавне підвищення в'язкості композиції із збільшенням вмісту наповнювача. Для забезпечення тиксотропних властивостей композицій, наповнених каоліном, необхідно додаткове введення аеросилу.

*Ключові слова:* гідрований 1,2-олігобутадієн з гідроксильними групами, композиція, наповнювач, в'язкість, тиксотропія.

*С.В. Сайтарлы, Ю.Н. Пушкарєв, Б.В. Куншенко.* **Структурно-механические свойства гидрированного 1,2-олигобутадиена NISSO-GI, наполненного каолином.** Изучены структурно-механические свойства наполненного каолином олигобутадиена NISSO-GI с гидрированными винильными звеньями и концевыми гидроксильными группами. Показано, что каолин ведет себя как малоактивный наполнитель, обеспечивая плавное повышение вязкости композиции с увеличением содержания наполнителя. Для обеспечения тиксотропных свойств композиций, наполненных каолином, необходимо дополнительное введение аэросила.

*Ключевые слова:* гидрированный 1,2-олигобутадиен с гидроксильными группами, композиция, наполнитель, вязкость, тиксотропия.

*S.V. Saytarly, Yu.N. Pushkarev, B.V. Kunshenko.* **Structural and mechanical properties of hydrogenated 1,2-oligobutadien NISSO-GI, filled with kaolin.** The structural and mechanical properties of kaolin-filled oligobutadien NISSO-GI with hydrogenated vinyl units, and terminal hydroxyl groups, are studied. It is shown that kaolin behaves as an inactive filler ensuring a smooth increase in the viscosity of the composition with increasing the filler content. To ensure the thixotropic properties of the composites filled with kaolin some additional introduction of aerosol is needed.

*Keywords:* hydrogenated 1,2-oligobutadien with hydroxyl groups, composition, filler, viscosity, thixotropy.

Изучение реологических свойств наполненных композиций необходимо при разработке рецептуры герметизирующих материалов, и особенно важно для технологии их изготовления и

нанесения на защищаемые поверхности. Одной из главных задач реологических исследований является установление природы образующейся в дисперсных композициях структуры.

Изучены реологические характеристики наполненных композиций на основе гидрированного 1, 2-олигобутадиена (1,2-ГОБ) с концевыми гидроксильными группами и молекулярной массой  $M_n = 1500$  г/моль, производимого фирмой "NIPPON SODA" под маркой GI-1000 [1].

По сути гидрированный 1,2-олигобутадиен представляет собой олигоэтилен, поскольку остаточное содержание винильных групп в нем составляет менее 7 %. Низкая непредельность 1,2-ГОБ и наличие концевых гидроксильных групп дает возможность получать на его основе герметики уретанового типа с высокой атмосферостойкостью.

В качестве дешевого и доступного светлого наполнителя использовали каолин  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  с размером частиц  $0,5 \dots 10,0$  мкм и плотностью  $2580$  кг/м<sup>3</sup>.

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

Влияние содержания каолина в 1,2-ГОБ в пределах  $0 \dots 50\%$  масс. на вязкотекучие свойства и структурообразование наполненных систем показано на рис. 1. В области небольших концентраций  $C$  наполнителя (до 20 % масс.) вязкость композиций для всех скоростей сдвига мало отличается от вязкости чистого олигомера. В этом случае структурные составляющие незначительны и течение осуществляется в основном по олигомерному связующему. При этом угол наклона зависимости вязкости от концентрации каолина не превышает  $6^\circ$  (см. таблицу).

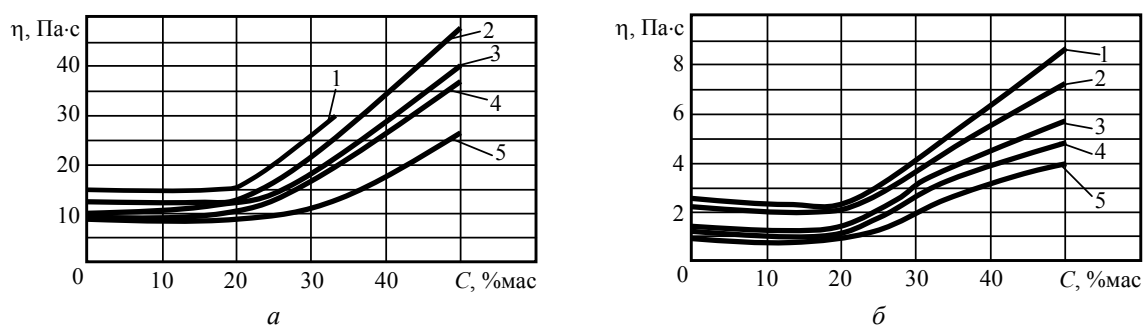


Рис. 1. Зависимость вязкости  $\eta$  композиций на основе 1,2-ГОБ от степени наполнения  $C$  при температурах: 40 (а) и 80 °С (б); и скоростях сдвига: 1,5 (1); 2,7 (2); 4,5(3); 8,1(4); 13,5 (5),  $s^{-1}$

При увеличении содержания каолина в композиции от 20 до 33 %масс. угол наклона по-степенно возрастает и в области небольших скоростей сдвига ( $\dot{\gamma} = 1,5 \dots 13,5 s^{-1}$ ) при 40 °С достигает значений  $38 \dots 53^\circ$ .

Углы наклона зависимостей вязкости  $\eta$  композиций от степени наполнения  $C$

Температура, °С	$\dot{\gamma}$ , $s^{-1}$	0...20	20...33	33...50
		$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
40	1,5	4	47	—
	2,7	2	43	53
	4,5	6	25	48
	8,1	2	25	46
	13,5	0	11	38
80	1,5	0	10	13
	2,7	0	9	10
	4,5	0	9	8
	8,1	0	8	6
	13,5	1	7	6
	24,3	0	4	2
	40,5	0	4	2

Из приведенных в таблице данных видно, что вязкость исследуемой системы олигомер-наполнитель повышается плавно в области содержания 20...33% каолина. Из этого следует, что каолин при введении его в 1,2-ГОб ведет себя как малоактивный наполнитель. В то время как при введении активных наполнителей таких, например, как технический углерод [2], достаточно четко определяется величина ККН, что выражается резким изломом зависимости вязкости от степени наполнения.

Избыточное содержание наполнителя, при котором объема олигомера становится недостаточно для сплошного покрытия частиц, соответствует области выше ККН. В областях выше ККН вследствие так называемого “сухого трения” вязкость системы резко возрастает (рис. 2, в).

С точки зрения физико-химической механики дисперсных систем [3] такое явление объясняется постепенным переводом олигомерного связующего в пленочное состояние и образованием коагуляционной структуры, в которой частицы наполнителя взаимодействуют между собой через тонкие прослойки олигомера, образуя структурный каркас (рис. 2, б).

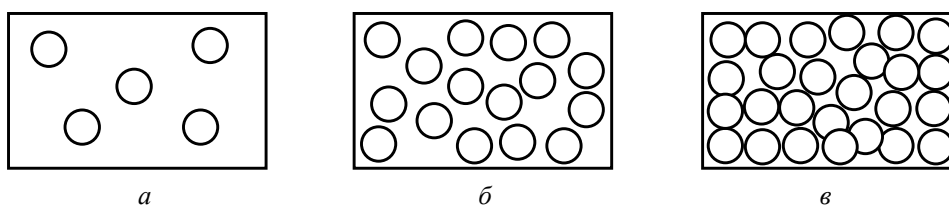


Рис. 2. Схематическое распределение частиц наполнителя в олигомере при степенях наполнения: 10(a); 18(б); 30,6(в) % об.

При этом существенное влияние на прочность образующейся структуры оказывают силы адсорбционного взаимодействия олигомер-наполнитель. Чем больше силы адсорбционного взаимодействия олигомера с поверхностью наполнителя, тем прочнее структура системы “олигомер-наполнитель”.

Зависимости вязкости 1,2-ГОб, наполненного каолином, от скорости сдвига композиций наполненных приведены на рис.3.

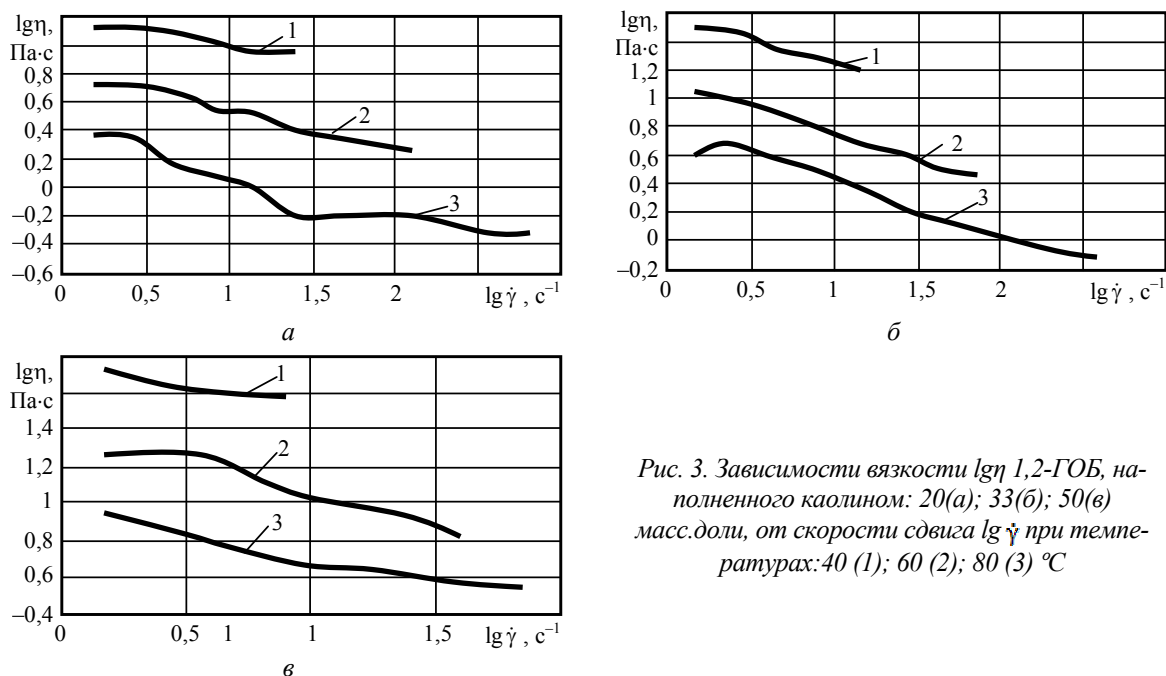


Рис. 3. Зависимости вязкости  $lg\eta$  1,2-ГОб, наполненного каолином: 20(a); 33(б); 50(в) масс.доли, от скорости сдвига  $lg\dot{\gamma}$  при температурах: 40 (1); 60 (2); 80 (3) °C

Приведенные данные показывают, что увеличение содержания каолина в 1,2-ГОБ повышает лишь значения вязкости композиций, однако, практически не изменяет характера их течения. Наклон структурных ветвей наполненных композиций практически одинаков. Коагуляционные структуры, образующиеся при наполнении 1,2-ГОБ каолином, легко разрушаются под действием однородного сдвига.

Повышение температуры приводит к существенному снижению вязкости композиции (рис. 4).

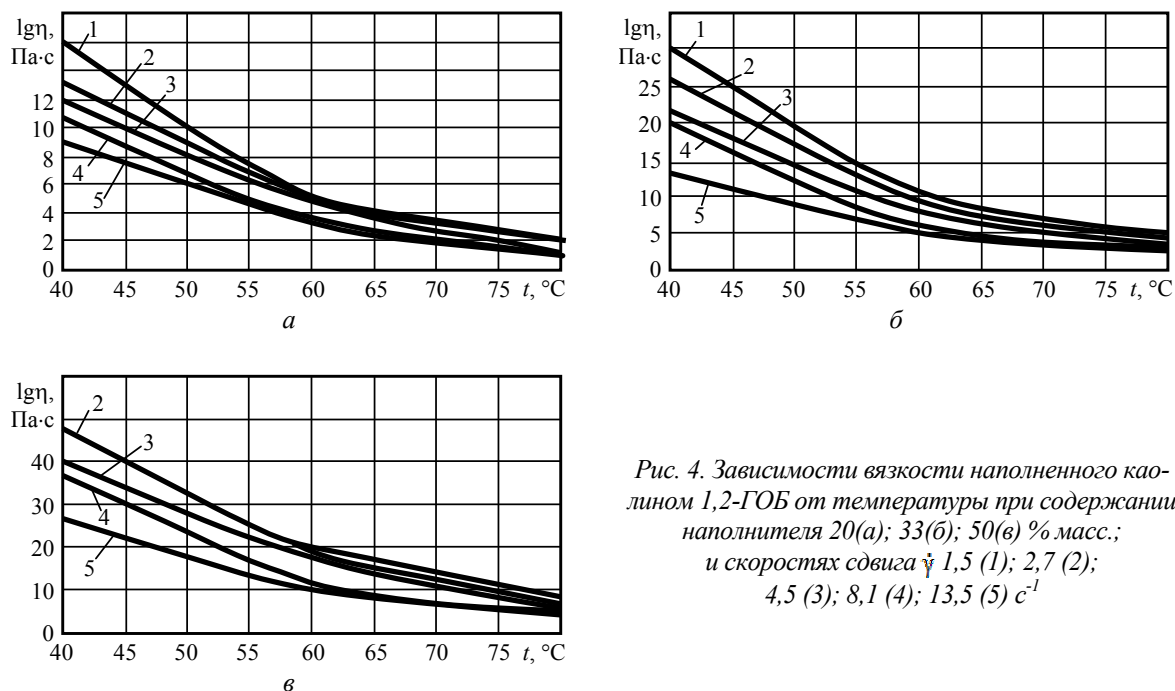


Рис. 4. Зависимости вязкости наполненного каолином 1,2-ГОБ от температуры при содержании наполнителя 20(а); 33(б); 50(в) % масс.; и скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$  1,5 (1); 2,7 (2); 4,5 (3); 8,1 (4); 13,5 (5)  $c^{-1}$

Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения энергии активации вязкого течения наполненных каолином 1,2-ГОБ вполне удовлетворительно укладываются на прямые линии в координатах уравнения Аррениуса (рис. 5).

При этом, если для ненаполненного 1,2-ГОБ величина энергии активации вязкого течения  $E_{акт}$  равна 27,6 кДж/моль [4], то увеличение содержания каолина приводит не к повышению  $E_{акт}$ , а наоборот, к ее снижению: 23,3 кДж/моль при 20 %масс. каолина и 18,9...19,1 кДж/моль при 33...50 %масс. каолина. Подобное явление с точки зрения образования коагуляционных структур объясняется снижением сил межмолекулярного взаимодействия при введении в 1,2-ГОБ каолина в качестве наполнителя и недостаточной адгезионной прочностью адсорбционных слоев олигомера на поверхности частиц наполнителя.

Введение в композицию с содержанием 20 % масс. каолина небольших добавок высокоактивного наполнителя — аэросила А-175 (5 %масс.) приводит к повышению величины энергии активации вязкого течения до 28,6 кДж/моль. Кроме того, введение аэросила обеспечивает композиции тиксотропные свойства. В отличие от композиции без аэросила, кривые нагрузки-разгрузки которых практически совпадают, для композиций с аэросилом показывают достаточно широкую петлю гистерезиса (рис. 6).

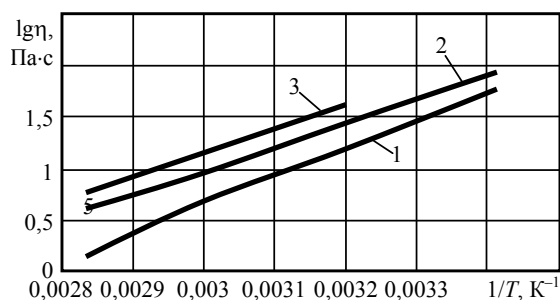


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости  $lg\eta$  от обратной температуры композиций, наполненных каолином (1-3) при содержании каолина: 20 (1); 33 (2); 50(3) % масс

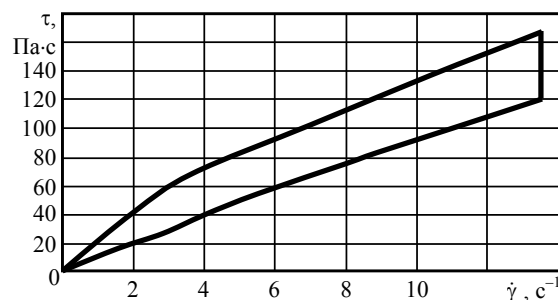


Рис. 6. Кривые “нагрузка-разгрузка” композиций, наполненных 20 % каолина с добавлением 5 % аэросила А-175 при 40 °С

Таким образом, на основании полученных данных следует сделать вывод, что при использовании каолина в качестве наполнителя 1,2-ГОб в композиции необходимо дополнительно вводить структурирующие добавки.

### Литература

1. Tokyo: NIPPON SODA CO.,LTD NISSO-PB Products Guide of Nisso, Hydrogenated polybutadiene resin, [Electronic resource]. — <http://www.nippon-soda.co.jp/pb/guide/hydro.html> —10.10.11.
2. Пушкарев, Ю.Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов / Ю.Н. Пушкарев. — Харьков: “Бурун Книга”, 2012. — 172 с.
3. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. — М.: Химия, 1978. — 544 с.
4. Сайтарлы, С.В. Реологические свойства гидрированных 1,2-олигобутадиенов с гидроксильными группами / С.В. Сайтарлы, Ю.Н. Пушкарев, Б.В. Куншенко // Тр. Одес. политехн. ун-та. — Одесса, 2011. — Вып. 2(36). — С. 270 — 273.

### References

1. Tokyo: NIPPON SODA CO.,LTD NISSO-PB Products Guide of Nisso, Hydrogenated polybutadiene resin, [Electronic resource]. — <http://www.nippon-soda.co.jp/pb/guide/hydro.html> —10.10.11.
2. Pushkarev, Ju.N. Ebonitovye kompozicii i pokrytija na osnove oligobutadienov [Ebonite Compositions and Coatings Based on Oligobutadiens] / Ju.N. Pushkarev / — Khar'kov: Burun Kniga, 2012. — 172 p.
3. Tager, A.A. Fizikokhimiya polymerov [Physicochemistry of Polymers] / A.A. Tager. — Moscow, 1978. — 544 p.
4. Saytarly, S.V. Reologicheskie svojstva gidrirovannyh 1,2-oligobutadienov s gidroksil'nymi gruppami [Rheological Properties of Hydrogenated 1,2-Oligobutadienes with Hydroxyl Groups]/ S.V. Saytarly, Ju.N. Pushkarev, B.V. Kunshenko // Tr. Odes. politehn. un-ta [Proc. of Odesa Poltech.Univ.]. — Odesa, 2011. — Vyp. 2(36). — P. 270 — 273.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 29 мая 2012 г.