

**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

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОБУТАДИЕНОВ  
С ПРЕИМУЩЕСТВЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ  
1,2-ЗВЕНЬЕВ**

*Е.О. Бондарева, Ю.М. Пушкарєв, Б.В. Куншенко. Реологічні властивості олігобутадієнів з переважним вмістом 1,2-ланки.* Вивчено основні закономірності реологічної поведінки олігобутадієнів KRASOL LB з переважним вмістом вінільних 1,2-ланок. Розраховані на основі експериментальних даних середні значення величини енергії активації в'язкої течії олігобутадієнів. Показано, що олігобутадієни LB-2000 і 3000 проявляють деяку аномалію в'язкості, а LB-5000 характеризується ньютонівським характером течії. Показано, що олігобутадієни LB-2000 і 3000 проявляють деяку аномалію в'язкості, а LB-5000 характеризується ньютонівським характером течії.

*Ключові слова:* олігобутадієн, в'язкість, реологія, енергія активації.

*Е.А. Бондарева, Ю.Н. Пушкарєв, Б.В. Куншенко. Реологические свойства олигобутадиенов с преимущественным содержанием 1,2-звеньев.* Изучены основные закономерности реологического поведения олигобутадиенов KRASOL LB с преимущественным содержанием винильных 1,2-звеньев. Рассчитаны на основе экспериментальных данных средние значения величины энергии активации вязкого течения олигобутадиенов. Показано, что олигобутадиены LB-2000 и 3000 проявляют некоторую аномалию вязкости, а LB-5000 характеризуется ньютоневским характером течения.

*Ключевые слова:* олигобутадиен, вязкость, реология, энергия активации.

*Е.А. Bondareva, Yu. N. Pushkarev, B.V. Kunshenko. Rheological properties of oligobutadienes with primary content of 1,2-links.* The basic regularities of rheological behavior of oligobutadienes KRASOL LB with the primary content of vinyl 1,2-links are studied. Average activation energy values of viscous flow of oligobutadienes are calculated on the basis of experimental data. It is shown that oligobutadienes LB-2000 and 3000 display some anomaly of viscosity, and LB-5000 is characterized by newtonian character of a current.

*Keywords:* oligobutadiene, viscosity, rheology, activation energy.

Исследование реологических свойств имеет большое значение для научного обоснования и совершенствования процессов переработки полимеров в изделия [1].

Реологические свойства характеризуют поведение полимерных систем при деформировании. Они определяют зависимости, связывающие напряжения, деформации и скорости

деформации. Эти зависимости, полученные при разных температурах и режимах деформирования, для полимеров с различными молекулярными массами дают ценную информацию об их свойствах, структуре и структурных превращениях [2].

В работе изучены основные закономерности реологического поведения олигобутадиенов KRASOL LB с преимущественным содержанием винильных 1,2-звеньев (1,2-ОБ) (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики исследованных 1,2-ОБ

Свойства	Ед. измер.	KRASOL LB марки			Метод исследования
		2000	3000	5000	
Молекулярная масса, $\bar{M}_n$	г/моль	1962	3058	5050	ASTM D 3593 mod.
Вязкость по Брукфильду при 25 °С	Па·с	4,1	9,7	23,0	ISO 2555
Микроструктура звеньев: 1,4-цис 1,4-транс 1,2-(винил)	%	10...15 22...25 60...70			ISO CD 12965

Исследованные олигомеры заправлены антиоксидантом в количестве 0,18...0,19 % масс., характеризуются узким молекулярным массовым распределением (коэффициент полидисперсности 1,35) и содержанием сухого остатка 99,54...99,75 % масс., при средней плотности 900 кг/м<sup>3</sup>.

Изучение реологических характеристик 1,2-ОБ проводили на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 с системой коаксиальных цилиндров при соотношении их радиусов 1,02, в интервале скоростей сдвига 1,5...656 с<sup>-1</sup> по ГОСТ 1929-87 [4].

Эффективную вязкость ОБ рассчитывали по отношению величины напряжения сдвига  $\tau$  в кольцевом зазоре между внутренним и внешним цилиндрами измерительной системы к скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Зависимости величины напряжения сдвига  $\tau$  от градиента скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  в интервале температур 293...353 К (20...80 °С) представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат (рис. 1), т.е. исследованные 1,2-ОБ начинают течь под действием сколь угодно малых напряжений.

Для процессов переработки полимерных материалов важным показателем является индекс течения, определяемый по тангенсу угла наклона зависимости  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Рассчитанные по экспериментальным данным значения показателей индекса течения  $n$  для исследованных 1,2-ОБ приведены в табл. 2

Таблица 2

Значения показатели индекса течения 1,2-ОБ

1,2-ОБ	$n$ при температурах, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
LB-2000	0,017	0,010	0,006	0,003	0,002	0,001	0,001
LB-3000	0,057	0,030	0,015	0,009	0,005	0,003	0,002
LB-5000	0,233	0,125	0,063	0,037	0,021	0,013	0,009

Результаты изучения зависимости вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , представленные на рис. 2 в логарифмических координатах показывают, что 1,2-ОБ  $\bar{M}_n=1962$  (LB-2000) и  $\bar{M}_n=3058$  (LB-3000) проявляют некоторую степень структурированности (рисунки 2, а, б), обусловленную силами межмолекулярного взаимодействия между цепями олигомера.

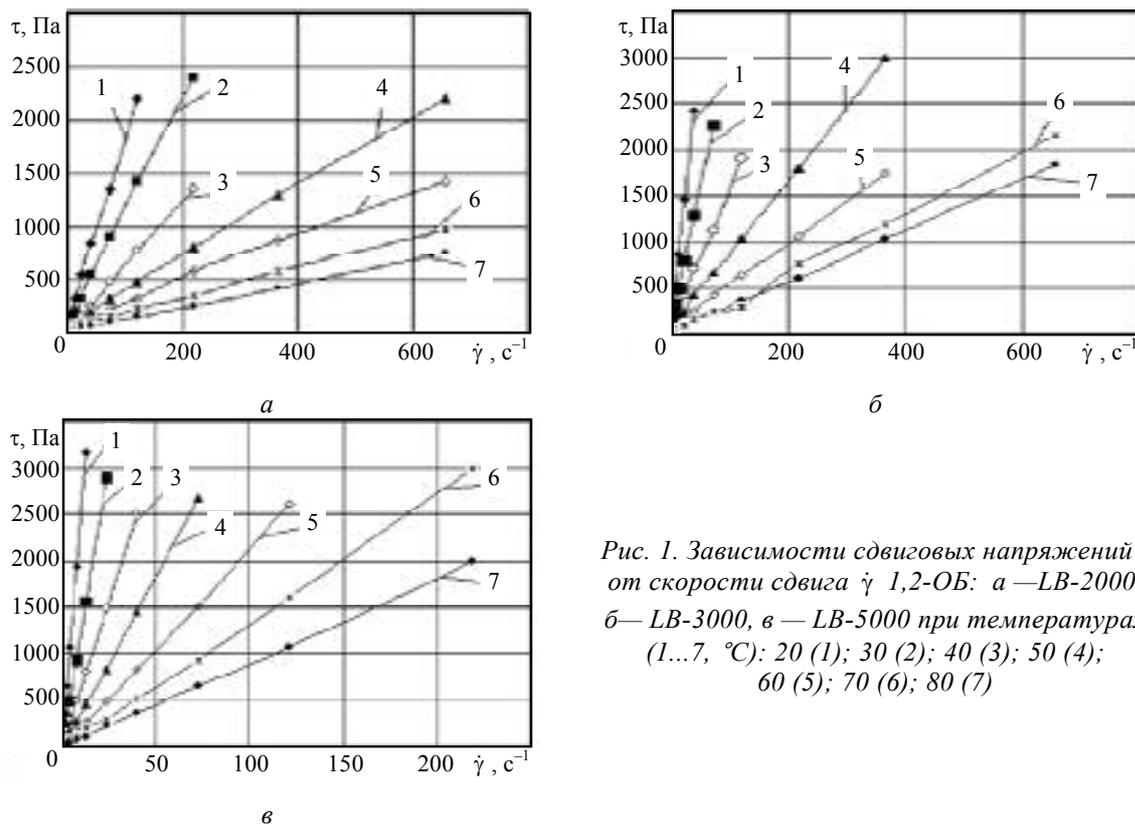


Рис. 1. Зависимости сдвиговых напряжений  $\tau$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  1,2-ОБ: а — LB-2000, б — LB-3000, в — LB-5000 при температурах (1...7, °C): 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); 70 (6); 80 (7)

Поскольку дипольный момент практически неполярных 1,2-ОБ близок к нулю, между цепями их макромолекул возможно только слабое дисперсионное взаимодействие. Поэтому флуктуационные сетки этих 1,2-ОБ легко разрушаются с увеличением скорости сдвига и особенно с повышением температуры.

Для 1,2-ОБ с  $\bar{M}_n=5050$  увеличение структурной вязкости, как следовало бы ожидать, не наблюдается (рис. 2, в). Зависимости вязкости от скорости сдвига в логарифмических координатах представляют практически прямые линии параллельные оси абсцисс, что указывает на ньютоновский характер течения этого олигомера. Структурная ветвь, характерная для 1,2-ОБ с  $\bar{M}_n=1962$  (LB-2000) и для 1,2-ОБ с  $\bar{M}_n=5050$  (LB-5000) полностью отсутствует. Вероятно, это явление связано со стерическими препятствиями, обусловленными увеличением в 1,2-ОБ количества громоздких боковых винильных звеньев при повышении величины молекулярной массы, что препятствует сближению макромолекул и ослабляет их межмолекулярное взаимодействие [3].

Изучение зависимости логарифма вязкости 1,2-ОБ от обратной температуры (293...343 К) с интервалом  $10^\circ$  показало, что экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую линию в координатах уравнения Аррениуса (рис. 3).

Расчитанные на основе экспериментальных данных средние значения величины энергии активации  $E_{\text{акт}}$  вязкого течения 1,2-ОБ с различной молекулярной массой незначительно отличаются друг от друга:

1,2-ОБ	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль
LB 2000	17,6
LB 3000	17,7
LB 5000	19,5

Независимость энергии активации от молекулярной массы дает основание полагать, что под действием теплового движения происходит перемещение не всей макромолекулы, а отдельных ее участков — сегментов из одного положения в другое.

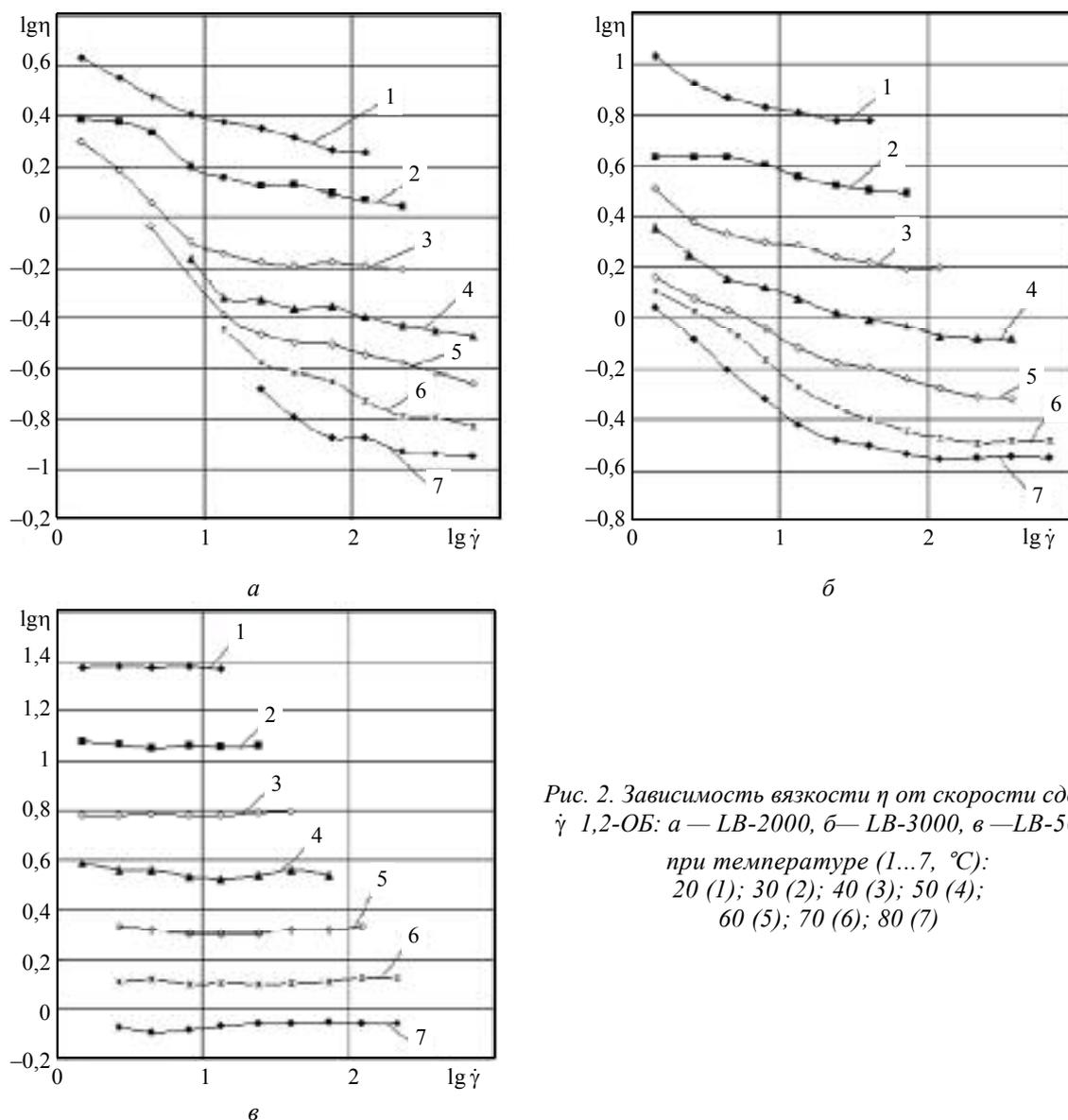


Рис. 2. Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  1,2-ОБ: а — LB-2000, б — LB-3000, в — LB-5000 при температуре (1...7, °C): 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); 70 (6); 80 (7)

Исследование зависимости логарифма вязкости 1,2-ОБ от величины логарифма молекулярной массы  $\bar{M}_n$  показало, что она имеет практически линейный характер (рис. 4) и описывается уравнением  $\lg \eta = K \cdot \lg \bar{M}_n + A$ . Рассчитанные значения коэффициентов в уравнении  $\lg \eta = K \cdot \lg \bar{M}_n + A$ :  $K=1,825$  и  $A=-5,4$ .

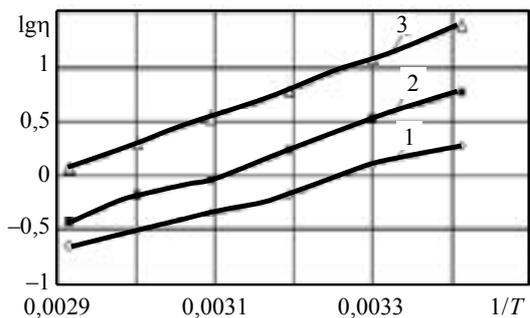


Рис. 3. Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры для 1,2-ОБ:  
1 — LB-2000; 2 — LB-3000; 3 — LB-5000

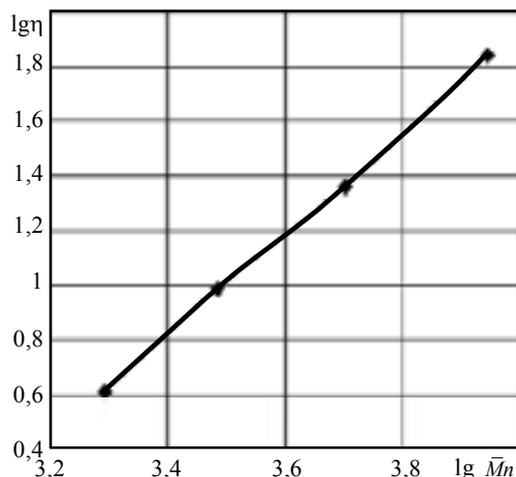


Рис. 4. Логарифмическая зависимость вязкости от молекулярной массы  
(вязкость по Брукфильду при 25 °С)

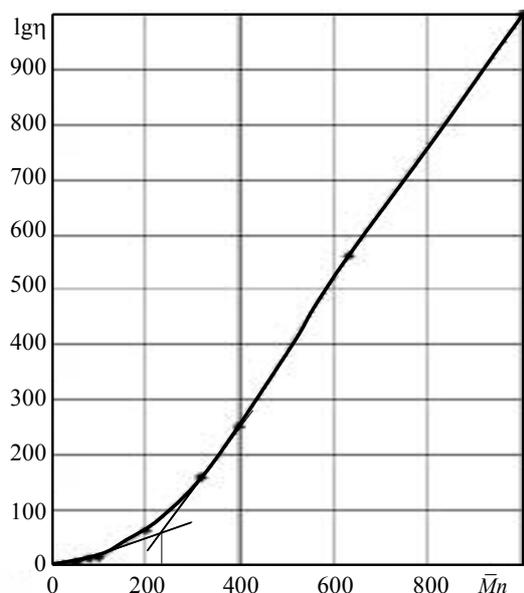


Рис. 5 Зависимость вязкости  $\eta$  от молекулярной массы  $\bar{M}_n$

Анализ этой зависимости в узком диапазоне (до значения  $\bar{M}_n=300$ ) показывает, что величина критической молекулярной массы (рис. 5) определяется на уровне 220 г/моль.

Таким образом, в исследованном диапазоне температур и градиентов скоростей сдвига 1,2-ОБ LB-2000 и LB-3000 проявляют некоторую аномалию вязкости, обусловленную силами межмолекулярного взаимодействия между цепями олигомера. Слабые флуктуационные сетки этих ОБ легко разрушаются под действием сдвигающего напряжения и температуры, когда кинетическая энергия макромолекул становится больше энергии дисперсионного взаимодействия. При этом температура и сдвигающее напряжение действуют на олигобутадиев независимо друг от друга. В отличие от них LB-5000 характеризуется ньютоновским характером течения, что может быть объяснено стерическими препятствиями, обусловленными увеличением содержания в нем громоздких боковых звеньев.

### Литература

1. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров /В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. — М.: Высшая школа, 1966. — 311 с.
2. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. — М.: Химия, 1978. — 544 с.
3. Северс, Э.Т. Реология полимеров / Э.Т. Северс; пер. с англ. М. Блюменталю под ред. А. Малкина. — М.: Химия, 1966. — 198 с.
4. ГОСТ 1929-87. Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре.

---

**References**

1. Gul', V.E. *Struktura i mekhanicheskie svoystva polimerov* [Structure and mechanical properties of polymers] /V.E. Gul', V.N. Kuleznev. — Moscow, 1966. — 311 p.
2. Tager, A.A. *Fizikokhimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers] / A.A. Tager. — Moscow, 1978. — 544 p.
3. Severs, E.T. *Reologiya polimerov* [Polymer rheology] / E.T. Severs; per. s angl. M. Blyumentalya pod red. A. Malkina [transl. from English by M. Blumental, edit. by A.Malkin] — Moscow, 1966. — 198 p.
4. GOST 1929-87. *Nefteprodukty. Metody opredeleniya dinamicheskoy vyzkosty na rotatsionnom viskozimetre.* [State standard 1929-87. Petrochemicals. Methods of determining dynamic viscosity on a rotary viscometer.]

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

Поступила в редакцию 29 сентября 2011 г.