

УДК 66.095.26

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

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИРОВАННЫХ 1,2-ОЛИГОБУТАДИЕНОВ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

С.В. Сайтарлы, Ю.Н. Пушкарев, Б.В. Куншенко. Реологічні властивості гідрованих 1,2-олігобутадієнів з гідроксильними групами. Вивчені загальні закономірності реологічної поведінки олігобутадієнів NISSO PB з гідрованими вінільними ланцюгами та кінцевими гідроксильними групами. Показано, що досліджені олігомери характеризуються дуже низькою ступенню структурованості та по характеру течії близькі до ньютонівських рідин. На основі експериментальних даних розраховано середні значення величини енергії активації в'язкої течії олігобутадієнів.

Ключові слова: гідрований 1,2-олігобутадієн з гідроксильними групами; в'язкість; реологія; енергія активації.

С.В. Сайтарлы, Ю.Н. Пушкарев, Б.В. Куншенко. Реологические свойства гидрированных 1,2-олигобутадиенов с гидроксильными группами. Изучены основные закономерности реологического поведения олигобутадиенов NISSO PB с гидрированными винильными звеньями и концевыми гидроксильными группами. Показано, что исследованные олигомеры характеризуются весьма низкой степенью структурирования и по характеру течения близки к ньютоновским жидкостям. На основе экспериментальных данных рассчитаны средние значения величины энергии активации вязкого течения олигобутадиенов.

Ключевые слова: гидрированный 1,2-олигобутадиен с гидроксильными группами; вязкость; реология; энергия активации.

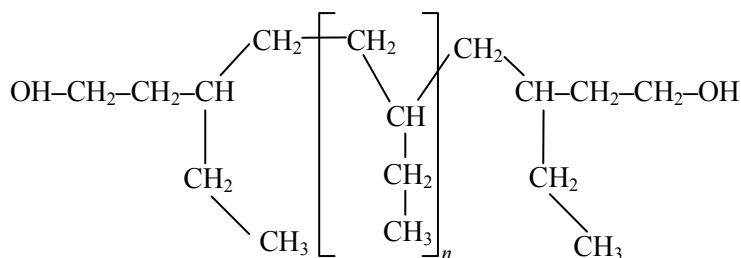
S.V. Saytarly, Yu. N. Pushkarev, B.V. Kunshenko. Rheological properties of hydrogenated 1,2-oligobutadienes with hydroxyl groups. The basic regularities of rheological behavior of oligobutadienes NISSO PB with hydrogenated vinyl links and end hydroxyl groups are studied. It is shown that the studied oligomers are characterized by a very low structurization degree, and are very close to Newtonian liquids in the nature of current. The average values of the activation energy of viscous flow of oligobutadienes are calculated on the basis of experimental data.

Keywords: hydrogenated 1,2-oligobutadiene with hydroxyl groups; viscosity; rheology; activation energy.

Олигомеры на основе 1,2-олигобутадиенов с гидроксильными группами используют для получения уретановых адгезивов, герметиков и лакокрасочных композиций [1]. Значительный интерес представляют гидрированные 1,2-олигобутадиены (1,2-ГОБ) с концевыми гидроксильными группами, характеризующиеся низкой неопределенностью, что обеспечивает получаемым материалам высокую химическую и атмосферостойкость [2].

Для расчетов технологических процессов изготовления и переработки полимерных материалов необходимо иметь сведения о таких важных показателях как индекс течения, вязкость, напряжение сдвига и т.д. [3].

В работе изучены реологические характеристики гидрированных 1,2-олигобутадиенов фирмы "NIPPON SODA" с концевыми гидроксильными группами марок GI-1000 ($\bar{M}_n=1500$), GI-2000 ($\bar{M}_n=2000$), GI-3000 ($\bar{M}_n=3100$), общая структурная формула которых:



Содержание гидроксильных групп в исследованных 1,2-ГОб по методу ацетилирования уксусным ангидридом с последующим омылением и титрованием раствором щелочи составляет 25...75 мг КОН /г олигомера; неопределенность по йодному числу — 12 мг йода/100г олигомера; плотность при 25/4 °С — 880 кг/м³.

Изучение реологических характеристик 1,2-ГОб проводили на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 с системой коаксиальных цилиндров в интервале скоростей сдвига 1,5...656 с⁻¹ по ГОСТ 1929-87 [4]. Соотношение радиусов цилиндров составляло 1,02.

Эффективную вязкость 1,2-ГОб рассчитывали по отношению величины напряжения сдвига τ в кольцевом зазоре между внутренним и внешним цилиндрами измерительной системы к скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

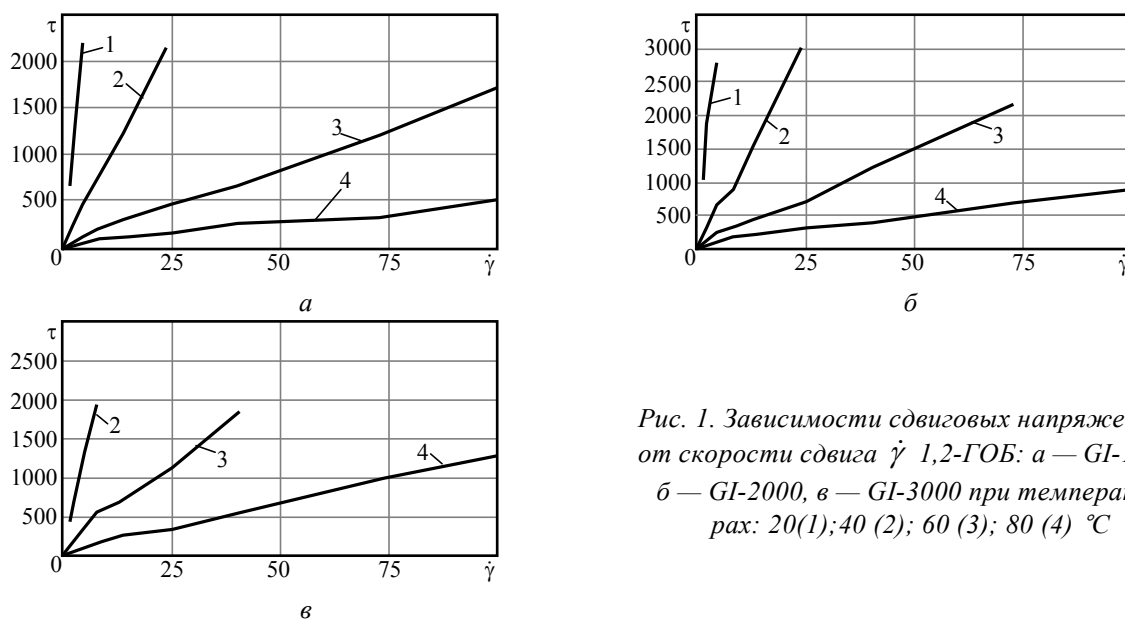


Рис. 1. Зависимости сдвиговых напряжений τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ 1,2-ГОб: а — GI-1000, б — GI-2000, в — GI-3000 при температурах: 20(1); 40 (2); 60 (3); 80 (4) °С

Зависимости величины напряжения сдвига τ 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-ГОб начинают течь под действием сколь угодно малых напряжений. Для процессов переработки полимерных материалов важным показателем является индекс течения, определяемый по тангенсу угла наклона $\tau = f(\dot{\gamma})$. Рассчитанные по экспериментальным данным значения показателей индекса течения (n) для исследованных 1,2-ГОб приведены в таблице.

Значения показателей индекса течения 1,2-ГОб

1,2-ГОб	n при температурах, °С			
	20	40	60	80
GI-1000	0,517	0,087	0,017	0,005
GI-2000	0,580	0,130	0,024	0,008
GI-3000	—	0,225	0,044	0,014

Результаты изучения зависимости вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, представленные на рис. 2 в логарифмических координатах показывают, что все исследованные 1,2-ГОБ характеризуются низкой степенью структурирования, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия между цепями олигомера, поскольку дипольный момент слабополярных 1,2-ГОБ близок к нулю, и между цепями макромолекул возможно только слабодисперсионное взаимодействие. Поэтому весьма непрочные флуктуационные сетки 1,2-ГОБ легко разрушаются с увеличением скорости сдвига и особенно с повышением температуры.

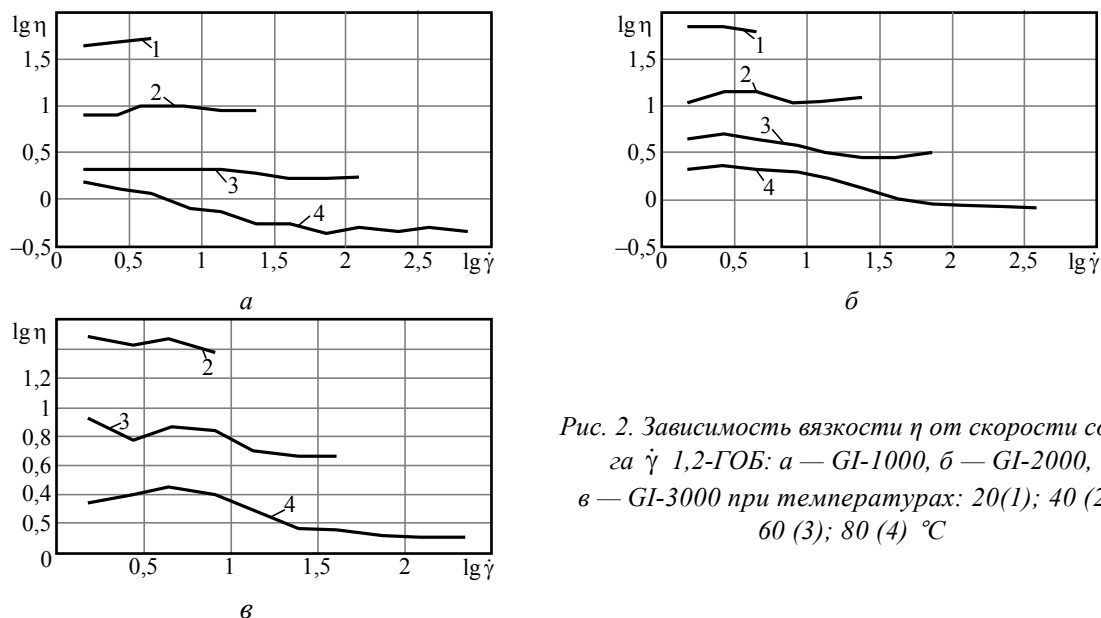


Рис. 2. Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ 1,2-ГОБ: а — GI-1000, б — GI-2000, в — GI-3000 при температурах: 20(1); 40 (2); 60 (3); 80 (4) °C

Структурная ветвь в зависимостях почти полностью отсутствует (рис. 2). Очевидно, это связано со стерическими препятствиями, обусловленными наличием в 1,2-ГОБ громоздких боковых этильных звеньев, что препятствует сближению макромолекул и ослабляет их межмолекулярное взаимодействие [5].

Изучение зависимости логарифма вязкости 1,2-ГОБ от обратной температуры (293...343 К) с интервалом 20 К показало, что экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую линию в координатах уравнения Аррениуса (рис.3).

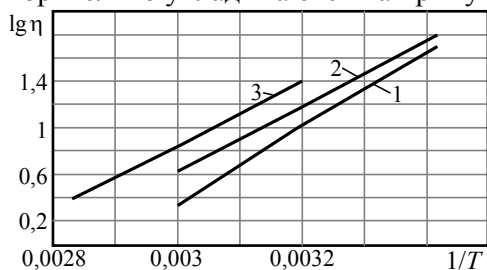


Рис. 3. Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры для 1,2-ГОБ: 1 — GI-1000; 2 — GI-2000; 3 — GI-3000.

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

1,2-ГОБ	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
GI 1000	27,6
GI 2000	23,4
GI 3000	22,9

Независимость энергии активации для различных 1,2-ГОБ дает основание полагать, что под действием теплового движения происходит перемещение не всей макромолекулы, а отдельных ее участков — сегментов из одного положения в другое.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что гидрированные 1,2-олигобутADIены характеризуются незначительной степенью структурирования, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия. Слабые флуктуационные сетки этих олигомеров легко разрушаются при воздействии температуры и сдвиговых напряжений.

Литература

1. Мудров, О.А. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении / О.А. Мудров, И.М. Савченко, В.С. Шитов Л.: Судостроение, 1982. — 184 с.
2. NISSO-PB Products Guide of Nisso, Hydrogenated polybutadiene resin [Electronic resource]. — То-кьо: NIPPON SODA CO., LTD, 2011. —<http://www.nippon-soda.co.jp/pb/guide/hydro.html> — 10.10.11.
3. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер — М.: Химия, 1978. — 544 с.
4. ГОСТ 1929-87. Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре.
5. Северс, Э.Т. Реология полимеров / Э.Т. Северс, пер. с англ. М. Блюменталья; под ред. А. Малкина. — М.: Химия, 1966. — 198 с.

References

1. Mudrov, O.A. Spravochnik po elastomernym pokrytiyam i germetikam v sudostroenii [A Handbook in Elastomeric Coatings and Sealants in Shipbuilding] / O.A. Mudrov, I.M. Savchenko, V.S. Shitov. Len- ingrad, 1982. — 184 p.
2. NISSO-PB Products Guide of Nisso, Hydrogenated polybutadiene resin [Electronic resource]. — То-кьо: NIPPON SODA CO., LTD, 2011. Available at: <http://www.nippon-soda.co.jp/pb/guide/hydro.html> — 10.10.11.
3. Tager, A.A. Fizikokhimiya polimerov [Physical Chemistry of Polymers] / A.A. Tager — Moscow, 1978. — 544 p.
4. GOST 1929-87. Nefteprodukty. Metody opredeleniya dinamicheskoy vyazkosti na rotatsionnom visko- zimetre [State Standard 1929-87. Petrochemicals. Methods of Determination of Dynamic Viscosity on a Rotary Viscosimeter].
5. Severs, E.T. Reologiya polimerov [Polymers Rheology] / E.T. Severs, transl. from English by M. Blyumental; edited by A. Malkin. — Moscow, 1966. — 198 p.

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

Поступила в редакцию 2 июля 2011 г.