

# МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

В.А. Вознесенский, Е.К. Карапузов, О.И. Лапина

(Одесская государственная академия строительства и архитектуры,  
НПО "Изотех", Киев; Украина)

Технико-экономическая постановка задачи. В связи с дефицитом олигомеров и полимеров, сертифицированных как пленкообразующие вещества для защитно-декоративных покрытий, актуален поиск вторичных техногенных ингредиентов (полупродуктов, отходов и т.п.). В достаточно узком круге источников такого сырья наиболее важным является нефтеперерабатывающее производство Украины. Достаточно перспективны кубовые остатки разгонки крек-бутилфеноловых смол, которые один из заводов реализует как нефтеполимерную смолу "Пиропласт-2". Поисковые исследования в НПО "Изотех" позволили определить границы изменения составов защитно-декоративных покрытий на основе этой смолы и бутилкаучука, в пределах которых свойства композитов отвечали комплексу эксплуатационных требований. Рациональное сочетание двух высокомолекулярных веществ обеспечивает, в частности, повышенную стабильность покрытий. Это делает их перспективными для металлических, деревянных и других конструкций сооружений общего назначения.

Особым направлением исследований являлся анализ реологических свойств композиций; результаты позволяют не только выбрать наиболее рациональные способы приготовления смесей и нанесения их на поверхность конструкций, но и оценить структурообразующую роль ингредиентов с позиции физико-химической механики.

Планирование реологических экспериментов и построение моделей. Реологические кривые получены на ротационном вискозиметре при изменении скоростей деформации  $\dot{\gamma}$  в 30 раз от 0,65 до 20 с<sup>-1</sup>. Рабочая гипотеза предполагала, что течение исследуемых композиций как неньютоновских жидкостей может соответствовать простой модели Освальда (1), связывающей эффективную вязкость  $\eta$  (Па·с) с  $\dot{\gamma}$  степенной зависимостью

$$\hat{\eta} = B \dot{\gamma}^{n-1} = B \dot{\gamma}^m \quad (1)$$

Коэффициент  $B$  соответствует вязкости псевдопластической жидкости при  $\dot{\gamma} = 1$  с<sup>-1</sup>. Индекс течения  $n$  и темп разрушения структуры  $m < 0$  могут служить для оценки степени устойчивости ее структуры при сдвиговых напряжениях. Чем  $m$  меньше по абсолютному значению,

тем более устойчива структура композиции (в пределах исследованных  $\dot{\gamma}$ ). Степень приближения экспериментальных реологических кривых к модели Освальда (I) или их неадекватность гипотезе о характере течения была оценена среднеквадратичным отклонением  $s_{на}(\dot{\gamma})$ . Таким образом, методическая нетривиальность задачи заключается в том, что оценивается влияние рецептурных факторов не только на эффективную вязкость  $\eta$  при фиксированных скоростях  $\dot{\gamma}$ , но и на параметры модели течения псевдопластической жидкости  $B, m$  и  $s_{на}(\dot{\gamma})$ , что позволяет провести углубленную интерпретацию процессов структурообразования.

По D-оптимальному несимметричному плану с 18 опытными точками варьировались четыре фактора состава (в процентах от массы смолы): содержание растворителя  $X_1=80 \pm 20$ , наполнителя  $X_2=45 \pm 25$ , бутилкаучука  $X_3=6 \pm 4$  и аэросила  $X_4=2 \pm 2$ . Последний вводился как специальный структурообразующий компонент, увеличивающий тиксотропию смеси (что особенно важно для создания равномерного покрытия на вертикальных и потолочных поверхностях конструкций) и способствующий повышению адгезии покрытия. Количество пигмента и других ингредиентов оставалось постоянным. Для реологических, технологических и эксплуатационных показателей композиций построены (с использованием алгоритма "генерированной ошибки эксперимента") комплекс адекватных четырехфакторных моделей со всеми значимыми оценками коэффициентов. Так, для вязкости  $\eta$  при  $\dot{\gamma}=1 \text{ с}^{-1}$ , оцениваемой коэффициентом  $B$  в (I), получена модель

$$\ln B = 1,89 - 1,00x_1 - 0,45x_1x_2 - 0,15x_1x_3 - 0,19x_1x_4 + \\ + 0,98x_2 - 0,40x_2^2 + 0,16x_2x_3 + 0,58x_2x_3 + \\ + 0,41x_3 - 0,53x_3^2 + 0,28x_3x_4 + \\ + 0,79x_4 \quad (2)$$

Из (2) следуют важные факты: а) увеличение количества растворителя снижает  $\eta$  тем в большей степени, чем выше содержание других ингредиентов в композиции; б) структурирующая роль наполнителя и бутилкаучука имеет экстремальный характер; в) введение аэросила может как увеличивать  $\eta$ , так и снижать ее (когда при большом содержании наполнителя и бутилкаучука мало растворителя).

Анализ реологических свойств композиции. Для отражения четырехфакторных моделей типа (2) используются специальные диаграммы "Квадрат на квадрате" /1/. На рис.1 показаны девять диаграмм, отражающих поле вязкости (коэффициент  $B$ ) в координатах "Бутилкау-

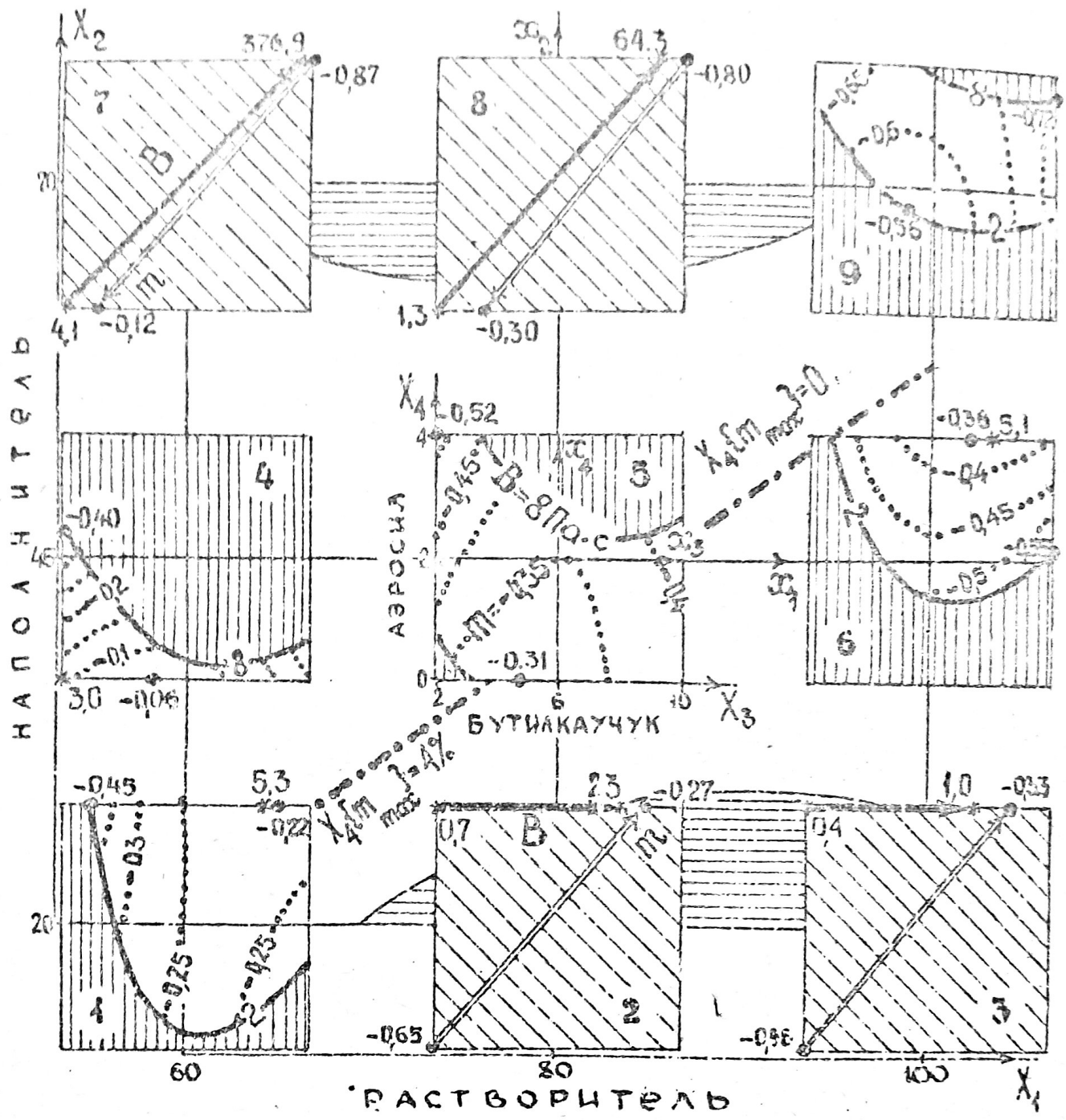


Рис.1. Влияние четырех ингредиентов полимеросодержащей композиции на ее реологические показатели (B — эффективная вязкость при  $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$ , m — темп разрушения структуры), отраженное на девяти диаграммах "Бутилкаучук, аэросил" и несудей диаграмме "Растворитель, наполнитель"

гуч (X<sub>3</sub>), аэросил (X<sub>4</sub>)". Они расположены в узловых точках несущего квадрата "Растворитель (X<sub>1</sub>), наполнитель (X<sub>2</sub>)". В его верхней и нижней частях заштрихованы области, в которых судя по большой величине  $S_{на} \{ \dot{\eta} \}$ , течение не подчиняется модели Освальда (поэтому на квадратах 2, 3, 7 и 8 изолинии В не отражены). Причина неадекватности - появление при достижении некоторого уровня  $\dot{\gamma}$  ускорения деформаций неньютоновской жидкости, что связано с перестройкой ее структуры. Векторы роста  $\eta$  в области высокого наполнения направлены от смесей без аэросила и с малым содержанием бутылкачука к их повышенным концентрациям. Однако в области маловязких смесей (квадраты 2 и 3) и минимум и максимум В (1) свойствен композициям, содержащим высокий уровень аэросила, а вектор направлен в сторону средних (около 8%) концентраций каучука.

Пять диаграмм 1, 4-6, 9 соответствуют смесям, в которых увеличение содержания наполнителя "компенсируется" добавлением растворителя, поэтому на них выделен коридор допустимых изменений вязкости  $2 \leq \eta \leq 3$  Па·с при  $\dot{\gamma} = 1$  с<sup>-1</sup>. Характер его трансформации под влиянием растворителя и наполнителя соответствует стандартному поведению дисперсно наполненных сред. В коридорах нанесены изолинии темпа разрушения структуры, а на диаграммах 2, 3, 7 и 8 векторы его изменения. Их анализ фиксирует нетривиальный факт в структурообразовании: если в маловязких смесях (с большим количеством растворителя и малым наполнением) повышенные дозировки аэросила (до 4%) и бутылкачука (до 7±0,5%) делают структуру смеси более устойчивой к действию сдвигающих напряжений, то в высоковязких смесях они уменьшают ее стабильность. Бутылкачук и аэросил связаны в (2) положительным эффектом взаимодействия, поэтому достаточно определить на несущей диаграмме границу изменения содержания аэросила (штрихпунктир на рис. 1). Конечно, дискретного скачка X<sub>4</sub> { m<sub>max</sub> } не происходит, и существует некоторая полоса "безразличия" в переходном процессе структурообразования.

Вывод. Результаты, представленные на диаграмме "Квадрат на квадрате", позволяют выбрать по реологическим критериям композиции в зависимости от технологии нанесения покрытий на конструкции.

Литература. 1. ЭМ и оптимизация композиционных материалов. /В.А. Вознесенский, Т.В. Лищенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. - К., Будивельник, 1989.