

# МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ С ДОБАВКОЙ ЦЕОЛИТА

В.А.Вознесенский, О.И.Лапина, Т.В.Ляшенко (ОГАСА, Одесса)  
Е.К.Карапузов (Центральная строительная лаборатория, Киев)

Технико-экономическая постановка задачи. Результаты научных исследований в области синтеза высокомолекулярных соединений и создания на их основе композиционных материалов позволяют фирмам-производителям предложить на мировой рынок защитно-декоративные покрытия со свойствами, как правило, удовлетворяющими требованиям, отражающим специфику возведения и эксплуатации строительных объектов. При этом производители и потребители заинтересованы в постоянном развитии исследований, направленных на ресурсосбережение и/или минимизацию затрат на создание и ремонт покрытий. В частности, для Украины в настоящее время актуально решение проблемы сокращения расхода (или полной замены) импортируемых ингредиентов композиционных материалов. Лицензия киевского НПО "Изотех" [1], используемая предприятием "Норд Мастер Групп", предусматривает использование в качестве полимерного пленкообразователя побочного продукта нефтепереработки-смолы "пиропласт" с присадкой бутилкаучука и добавку аэросила (как компонента, обеспечивающего тиксотропные свойства технологической смеси и, следовательно, возможность создания высококачественных покрытий на потолочных элементах сооружений).

Дальнейшие исследования композиции "Пиплак" направлены на замену аэросила менее дефицитным сырьевым материалом, в частности, цеолитом, природные запасы которого в западных регионах Украины весьма обширны.

Условия эксперимента и моделирования. По D-оптимальному плану с 18 опытными точками варьировалось четыре фактора состава покрытия, в массовых частях (м.ч.) на 100 м.ч. смолы. Изменялось содержание двух необходимых структурообразующих компонентов покрытия - растворителя  $X_1=80\pm 20$  и наполнителя  $X_2=45\pm 25$  (каолин, 300 м<sup>2</sup>/кг), а также двух модификаторов - 25 %-раствора бутилкаучука  $X_3=6\pm 4$  и цеолита  $X_4=4\pm 4$  м.ч. (при постоянной дозировке пигмента). Определялись технологические характеристики смеси и механические и эксплуатационные показатели качества покрытия на металле и бетоне. Измерялась эффективная вязкость технологической смеси  $\eta$  (Па·с) в диапазоне скоростей деформаций  $\dot{\gamma}$  от 0.01 до 20.9 с<sup>-1</sup>, что позволило оценить

ряд важных реологических характеристик этих неньютоновских псевдопластических жидкостей (при рабочей гипотезе об описании их течения моделью Освальда-де-Вилля  $\eta = B\dot{\gamma}^m$ ). Так, определены оценки вязкости  $\eta = B$  при фиксированном уровне  $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$  и устойчивости структуры при сдвиговых напряжениях  $m$ , а также оценки тиксотропных свойств.

По результатам экспериментов построен комплекс адекватных квадратичных моделей со всеми значимыми коэффициентами [2]. Так, для  $\eta\{\dot{\gamma}=1\}$  получена модель (1), имеющая погрешность около 13 %,

$$\begin{aligned} \ln\eta\{\dot{\gamma}=1\} = & -0.34 - 0.63x_1 + 0.60x_1^2 - 0.07x_1x_2 + 0.12x_1x_3 \\ & + 0.38x_2 + 0.30x_2^2 - 0.14x_2x_3 + 0.18x_2x_4 \\ & - 0.07x_3 - 0.28x_3^2 - 0.22x_3x_4 \\ & - 0.06x_4 + 0.18x_4^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Анализ комплекса экспериментально-статистических моделей проведен разнообразными методами решения по ним инженерных задач [3,4]. В данном докладе рассмотрены результаты анализа с использованием нового метода двух "контрастных" групп составов, из которых выбирается один эталонный состав.

Априори ясно, что наименьшую вязкость (LV - low viscosity) должны иметь составы с большим содержанием растворителя ( $x_1=+1$ ) и малым наполнением ( $x_2=-1$ ), а наибольшую (HV - high viscosity) - наоборот ( $x_1=-1$ ,  $x_2=+1$ ). В качестве эталона принимается практически не модифицированная композиция ( $x_3=x_4=-1$ , т.е. без цеолита и с присадкой лишь 2 % каучука) из LV-группы. Все свойства технологической смеси и покрытия, таким образом, рассматриваются по отношению к свойствам эталона (принимаемого за 100 %) и анализируются при фиксированных условиях LV или HV в пространстве "каучук ( $x_3$ ), цеолит ( $x_4$ )". Так, модель

$$\begin{aligned} k\{m\} = & 73.3 + 18.6x_1 - 6.7x_1^2 - 1.3x_1x_3 + 1.4x_1x_4 \\ & - 7.5x_2 + 2.1x_2x_3 - 4.6x_2x_4 \\ & - 3.4x_3 + 7.3x_3^2 + 2.9x_3x_4 \\ & - 1.2x_4 - 4.6x_4^2, \end{aligned} \quad (2)$$

описывающая относительное изменение показателя стабильности (% к  $m\{x_1=+1, x_2=x_3=x_4=-1\}=1.001$ ) для множества составов, разделяется на две "контрастные" модели, используемые далее в материаловедческом анализе.

$$k_{LV}\{m\} = 92.7 - 6.5x_3 + 7.3x_3^2 + 2.9x_3x_4 + 4.8x_4 - 4.6x_4^2 \quad (3)$$

$$k_{HV}\{m\} = 40.6 + 0.3x_3 + 7.3x_3^2 + 2.9x_3x_4 - 1.2x_4 - 4.6x_4^2 \quad (4)$$

Анализ реологических свойств технологических смесей. На рис. 1 показаны поля эффективной вязкости  $\eta\{\dot{\gamma}=1 \text{ с}^{-1}\}$ , Па·с, и двух относительных показателей  $k\{m\}$  и  $k\{T\}$ . Величина  $T$  оценивает тиксотропные свойства композиции; это разность средних вязкостей двух ветвей тиксотропной петли [5], возникающей при увеличении  $\dot{\gamma}$  и последующем снижении скорости деформаций до исходного уровня. Чем выше  $T$ , тем сильнее тиксотропия технологической смеси (тем легче будет вести работы на потолочных и вертикальных поверхностях строительных конструкций).

Характер изменения вязкости в поле “каучук, цеолит” для LV-смесей (рис. 1.а, эталонный состав имеет в точке  $A_{LV}$  уровень  $\eta = 0.5$  Па·с) имеет существенные отличия от HV-смесей (рис. 1.б, не модифицированный состав в точке  $A_{HV}$  имеет  $\eta$  в 3 раза больше эталонного за счет уменьшения содержания растворителя на 40 м.ч. и увеличения наполнения на 50 м.ч.). Совместное введение повышенных дозировок каучука и цеолита не приводит к значительному изменению вязкости ни для одной из групп смесей, однако, для LV-смесей модификация только каучуком дает рост  $\eta$  более чем вдвое, а для HV-смесей этот эффект достигается при увеличении содержания цеолита.

Можно считать, что относительная характеристика стабильности смесей  $k\{m\}$  (рис. 1.в-г) изменяется в поле “каучук, цеолит” в обратной зависимости по отношению к вязкости; факторы, которые вызывают увеличение  $\eta$ , одновременно снижают  $k\{m\}$ , а, следовательно, уменьшают зависимость эффективной вязкости от скорости сдвигающих деформаций.

Модификация составов для защитно-декоративных покрытий цеолитом способствует значительному улучшению тиксотропии технологических смесей (рис. 1.д-е). Особенно важен тот факт, что в LV-смесях совместное введение цеолита и каучука дает эффект  $k_{LV}\{T\} = 145\%$ , превышающий тот, который достигается при переходе к высоковязким смесям – для не модифицированного состава  $k_{HV}\{T\} = 135\%$ .

Анализ некоторых эксплуатационных свойств покрытий. Одна из основных характеристик покрытия - уровень внутренних напряжений  $\sigma$ , возникающих при пленкообразовании и твердении. Изменение  $k\{\sigma\}$  в поле модифицирующих ингредиентов показано на рис. 2. а-б (априори ясно, что HV-смеси имеют пониженный уровень  $\sigma$  за счет увеличения наполнения и уменьшения объема испаряемого растворителя). Повышенные дозировки каучука ( $x_3 > 0$  или более 6 м.ч.) способствуют уменьшению внутренних напряжений, также как введение в смесь цеолита; весьма полезно то, что именно в группе LV-смесей

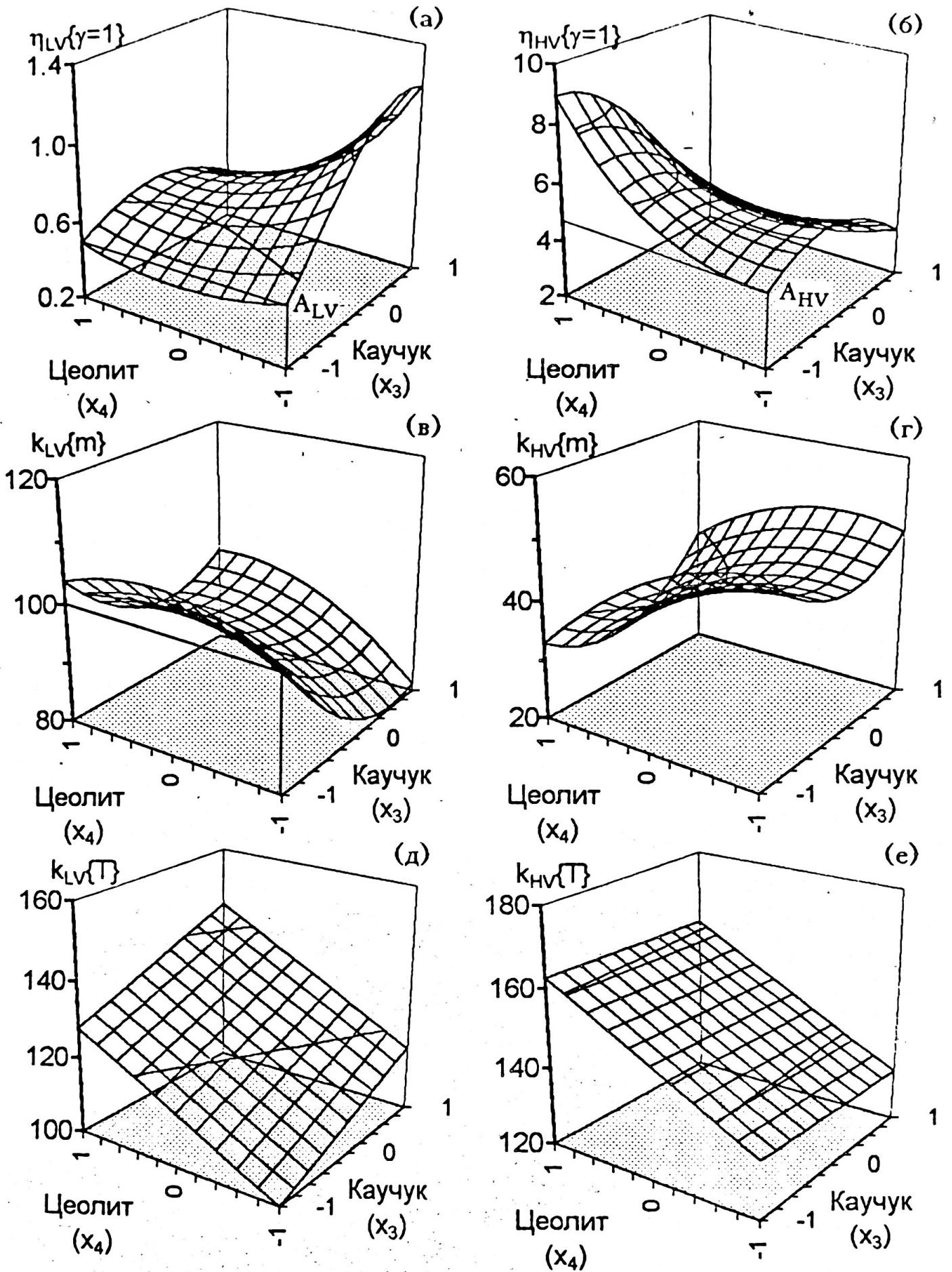


Рис. 1. Влияние содержания каучука и цеолита в низковязких (а, в, д) и высоковязких (б, г, е) композициях на реологические характеристики смеси - эффективную вязкость (а, б), устойчивость (в, г) и тиксотропию (д, е).

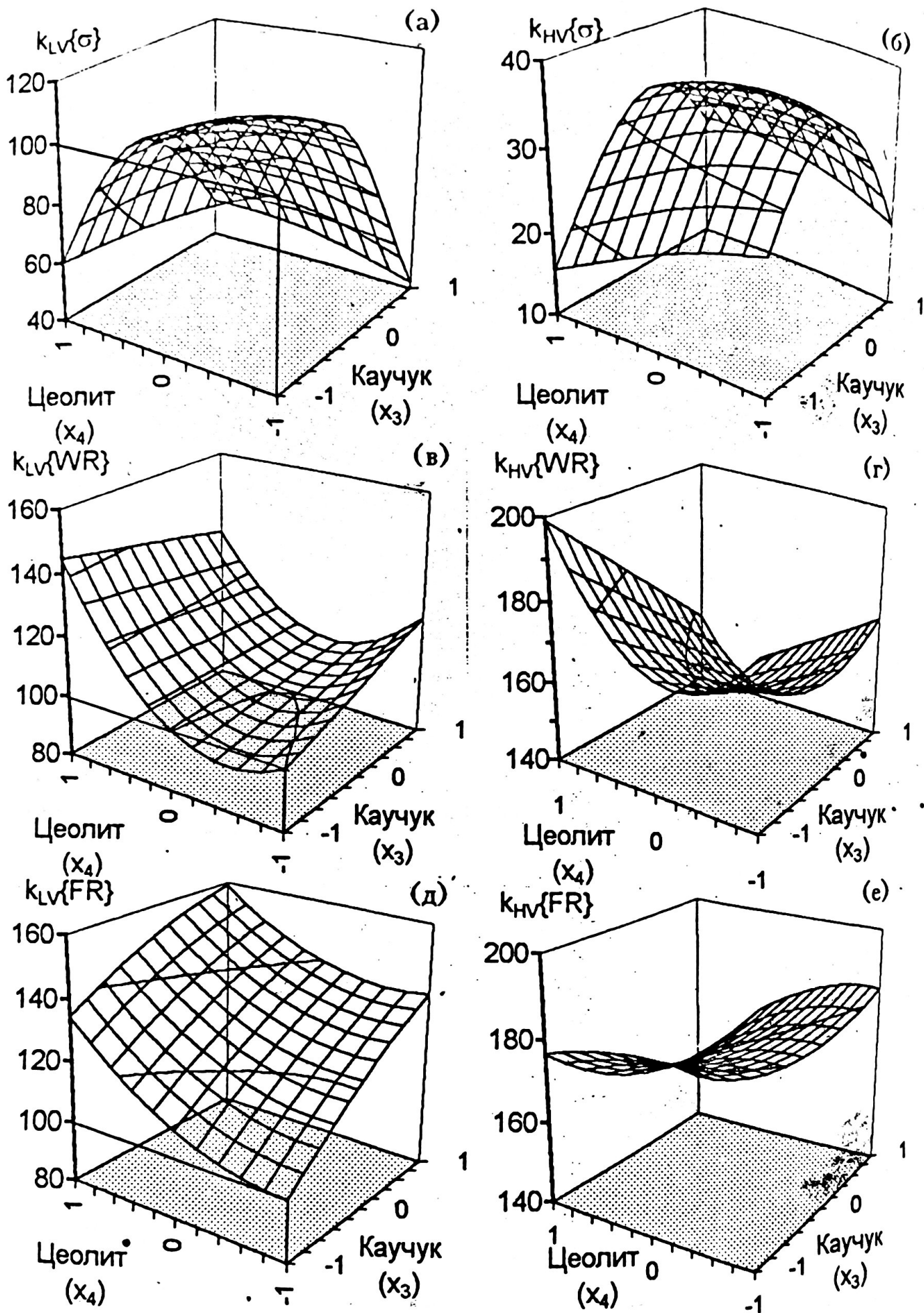


Рис. 2. Влияние каучука и цеолита в низковязких (а, в, д) и высоковязких (б, г, е) композициях на их эксплуатационные свойства - внутреннее напряжение (а, б), атмосферостойкость (в, г) и морозостойкость (д, е).

введение цеолита уменьшает  $\sigma$  почти в два с половиной раза. Как видно из рис. 2.в и 2.д именно модификация LV-смесей цеолитом является главным фактором повышения уровня атмосферостойкости и морозостойкости покрытий  $-k\{WR\}$  и  $k\{FR\}$  растут на 45-60%. Переход от LV-смесей к HV-смесям, значительно менее чувствительным к модификации, также несколько повышает долговечность покрытий (за счет уменьшения объемного содержания стареющих ингредиентов).

**Выводы.** Введение цеолита в защитно-декоративные композиции на основе нефтеполимерной смолы и бутилкаучука оказывает положительное воздействие на процессы структурообразования как в псевдопластичной жидкости, так и в затвердевших пленках. Особенно полезна такая модификация для низковязких композиций, содержащих повышенное количество растворителя.

Экспериментально-статистическое моделирование как элемент компьютерного материаловедения [6] позволяет решать широкий комплекс инженерных задач, в частности, многокритериальные задачи ресурсосбережения.

**Литература.** 1. Вознесенский В.А., Каранузов Е.К., Лапина О.И. Моделирование и анализ реологических свойств композиций для защитно-декоративных покрытий строительных конструкций // Современные строительные конструкции из металла и древесины: Сб. докл. междунар. симпоз. - Одесса, 1995. - С.85-89. 2. Вознесенский В.А. Модели с генерированной ошибкой эксперимента для специальных критериев качества композитов // Строительные материалы, конструкции и инженерные системы: Сб. тр. ОГАСА. - Одесса, 1996. - С.144-155. 3. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. - К.: Будивэльник, 1989. - 240 с. 4. Методические рекомендации по применению экспериментально-статистических моделей для анализа и оптимизации состава, технологии и свойств композиционных материалов на основе щелочных вяжущих систем / Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Савченко С.В., Кривенко П.В., Кочевых М.А., Пушкарева Е.К. - ОГАСА, НИИВМ - Киев, 1996. - 105 с. 5. Урьев Н.Б., Иванов Я.П. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов. - София, изд-во БАН, 1991. - 210 с. 6. Вознесенский В.А. Компьютерное материаловедение, экспериментально-статистическое моделирование и оптимизация композиционных строительных материалов // Строительство в России: прогресс науки и техники. - М.: Инженерная академия РФ, 1993, N 1 - С. 98-101.

