

УДК 666.92:517.9

К. М. МОСКАЛЕВА, Т. В. ЛЯШЕНКО, В. А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ОЦЕНКА СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕЙ РОЛИ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ КАК НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПО РАЗНОСТЯМ ЛОГАРИФМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ВЯЗКОСТИ

Анализируются функции вязкости модельных смесей – эмульсий трех полимеров и суспензий на их основе с тонкомолотым кварцем. Эффективная вязкость смесей с достаточной точностью описывается степенным реологическим уравнением Оствальда-Вилля. Параметры уравнений определены по данным реологических измерений для каждой смеси согласно плана эксперимента, в котором варьируемые концентрации полимеров (редиспергируемого порошка, многофункциональной добавки, метилцеллюлозы) соответствовали условиям приготовления сухих строительных смесей для штукатурных растворов. Построены экспериментально-статистические модели зависимостей реологических параметров от концентраций полимерных компонентов. Для анализа реологического поведения модельных смесей используются разности логарифмов функций вязкости при изменении состава эмульсий и суспензий. Получены, в частности, неоднозначные количественные оценки влияния метилцеллюлозы, увеличение концентрации которой в эмульсии сдерживает разрушение структуры при сдвиговых деформациях, но увеличивает темп разрушения структуры суспензии.

модельная смесь, эмульсия, концентрация полимеров, суспензия, тонкомолотый кварц, эффективная вязкость, модель Оствальда-Вилля, разность логарифмов функций

ВВЕДЕНИЕ

Реометрия создает базу информации о течении неньютоновских жидкостей [1]. Результаты анализа и обобщения этой информации – составная часть реологии, которая решает задачи в различных областях науки, техники и медицины. Как инструмент анализа структуры неньютоновских жидкостей реометрия применяется в строительном материаловедении с 50-х годов (П. А. Ребиндер, Н. Б. Урьев, Н. Н. Круглицкий, Я. П. Иванов [2–3]). Более двадцати лет для оценки влияния рецептуры и технологии (РТ-факторов) на параметры реологических моделей используются экспериментально-статистические (ЭС) модели и методы компьютерного материаловедения [4–6].

Для композиций с разными минеральными и полимерными матрицами и разными наполнителями в зависимости от РТ-факторов по ЭС-моделям анализировалась эффективная вязкость η (Па·с) при постоянной скорости сдвиговых деформаций $\dot{\gamma}'$ (с^{-1}), как правило, при $\dot{\gamma}' = 1$, так как $\eta_1 = K$ – параметр одной из наиболее часто используемых простых реологических моделей, степенного закона. Это уравнение Оствальда-Вилля (1), которое после логарифмирования (2) становится линейным по параметрам

$$\eta = K^{m\dot{\gamma}'}, \ln \eta = \ln K + m \cdot \ln \dot{\gamma}'. \quad (1-2)$$

Параллельно описывался ЭС-моделью и анализировался параметр $m < 0$ – темп разрушения структурированной неньютоновской жидкости при увеличении $\dot{\gamma}'$.

Функция (2) строится по полученным на ротационных вискозиметрах значениям эффективной вязкости при ступенчатом изменении скорости сдвига и хорошо описывает строительные смеси с максимальным размером зерен до 2,0–2,5 мм в диапазоне малых и средних $\dot{\gamma}' \leq 20 \text{ с}^{-1}$ (характерных, в частности, для перемешивания и укладки растворов из сухих строительных смесей, ССС). Ошибка

неадекватности в зоне $\gamma' = 1$ не превышает 5 %. Это позволяет рассматривать (1–2) как модели, допускающие те или иные инженерные расчеты и преобразования.

Разработана методика сравнительного анализа изменяющихся под влиянием РТ-факторов вязкостей с использованием разностей описанных ЭС-моделями логарифмических функций (2). Одна из функций – для смеси «Е», рассматриваемой как эталонная. Для других смесей «У» определяются отражаемые прямыми функции (3) разностей логарифмов

$$\exp([\ln K_U - m_U \ln \gamma'] - [\ln K_E - m_E \ln \gamma']) = \exp(\ln \eta_U - \ln \eta_E) = \eta_U / \eta_E. \quad (3)$$

Методика применена при многовариантном сравнительном анализе влияния компонентов на функции вязкости модельных смесей для штукатурных растворов из ССС на ранних стадиях твердения.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Эффективная вязкость в диапазоне скорости сдвига от 0,045 до 8,406 с⁻¹ определялась [7] для 2 типов смесей. Это: 1) полимерные эмульсии (индекс Р), содержащие 3 полимерных компонента в насыщенном растворе Са(ОН)₂, дозировки которых (факторы X, массовые части на 100 м.ч. раствора) варьировались на 3-х уровнях (табл. 1) в соответствии с 15-точечным планом эксперимента В₃, в диапазонах, охватывающих выпускаемые на Украине ССС для штукатурных работ; 2) суспензии на основе 15 эмульсий Р при введении тонкомолотых минеральных компонентов, в частности кварца (Q), в соотношении Р : Q = 1 : 1 по массе (около 100 : 38 по объему, или при концентрации минеральной дисперсной фазы 27,7 %). Минимальная концентрация полимеров составляет 4,17 % по массе в растворе Са(ОН)₂; эта смесь рассматривается как эталонная «Е». Максимальная концентрация трех полимеров – 12,85 %.

Таблица 1 – Уровни варьирования содержания полимерных компонентов

Компоненты		X _{imin} x _i = -1	X _{j0} x _i = 0	X _{imax} x _i = +1	X _{imax} – X _{imin}	X _{imax} / X _{imin}
X ₁	Редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 5034 (индекс V) – сополимер этилена и винилацетата (фирма <i>Wacker Polymer Systems</i>), повышает прочность при изгибе и адгезию	3,5	8	12,5	9	3,6
X ₂	Hostapur OSB (H) – многофункциональное ПАВ на основе высокомолекулярного сульфоната олефина, соль натрия (<i>ShinEtsu</i>)	0,05	0,15	0,25	0,2	5
X ₃	Tylose MH60010 (T) – метилгидроксиэтилцеллюлоза, (водорастворимые, неионные эфиры целлюлозы), Повышает водоудерживающую способность смеси (<i>ShinEtsu</i>)	0,8	1,4	2	1,2	2,5

Вязкости каждой модельной смеси описаны функциями (2). Значения lnK и темпа |m| для 15 смесей каждого вида (эмульсии, суспензий с разными минеральными дисперсными фазами) позволили построить нелинейные трехфакторные ЭС-модели зависимостей параметров реологической модели от состава эмульсии (дисперсионной среды суспензий). Коэффициенты ряда моделей (при эффектах нормализованных факторов |x_i| ≤ 1) приведены в табл. 2. Модели описывают поля реологических параметров в 3-х координатах рецептуры. В табл. 3 показаны основные обобщающие показатели этих полей.

Таблица 2 – Коэффициенты ЭС-моделей

		b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	Номер формулы
Полимерная эмульсия	ln K	3,64	0,29	0,13	0,86	0	-0,18	0	-0,13	0	0,18	0,18	4
	m	0,57	0,01	0,02	-0,05	-0,04	0	0,07	-0,01	0	0	0,03	5
Суспензия с кварцем	ln K	5,64	0,22	0,07	0,37	0	-0,15	0,25	0	0	0	0,17	6
	m	0,85	0,01	0,03	0,1	0	0,03	-0,09	0,02	0,01	0,03	0	7

Таблица 3 – Обобщающие показатели рецептурных полей реологических параметров

Параметр Y	lnK (K, Па·с)		m	
Модельная смесь	Полимерная эмульсия	Суспензия с кварцем	Полимерная эмульсия	Суспензия с кварцем
Ymin	2,05 (7,8)	4,91 (136)	0,49	0,64
при x_1	-1	-1	-1	1
x_2	-1	-1	-1	-0,34
x_3	-1	-1	0,1	-1
Ymax	4,97 (144)	6,58 (720)	0,71	0,99
при x_1	1	1	-0,4	1
x_2	1	0,8	1	1
x_3	1	1	-1	0,7
Абсолютный прирост $\Delta Y = Y_{\max} - Y_{\min}$	2,92 (136)	1,67 (584)	0,22	0,35
Относительный прирост $\delta = Y_{\max} / Y_{\min}$	(18,5)	(5,3)	1,4	1,5

Минимальные значения эффективной вязкости для исследуемых растворов соответствуют нижнему уровню концентрации полимеров ($x_1 = -1$), а максимум – верхнему уровню ($x_1 = x_3 = 1$, $x_2 = 0,8 \approx 1$, при ничтожной потере точности в оценках η). В пределах поля η_1 эмульсии возрастает в 18 раз. Это связано, во-первых, с повышением концентрации полимерных порошков в 2,5–5,0 раз по массе и уменьшением удельного объема $\text{Ca}(\text{OH})_2$; во-вторых – с увеличением доли физически связанной воды (при диспергировании, набухании и растворении порошков полимеров). В суспензиях с кварцем вязкость увеличивается по сравнению с эмульсиями в 5–17 раз. Верхняя граница относится к низким концентрациям полимеров, а нижняя – к высококонцентрированным эмульсиям, в которые вводится тонкомолотый кварц. Причины повышения вязкости суспензии (помимо названных для эмульсий) – существенное сокращение объема жидкой фазы, заменяемой кварцем, адсорбционные явления на поверхности кварца, усиление контактных взаимодействий.

Как видно в табл. 3, композиции с Q могут иметь темп разрушения структуры |m| больший, чем эмульсии, структурированные только полимерными компонентами.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА lnK И |m| ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРАТА КАЛЬЦИЯ

Полное поле вязкости при единичной скорости сдвига в координатах содержания трех полимерных порошков показано на рис. 1а (обобщающие показатели поля приведены в табл. 3). Вдоль

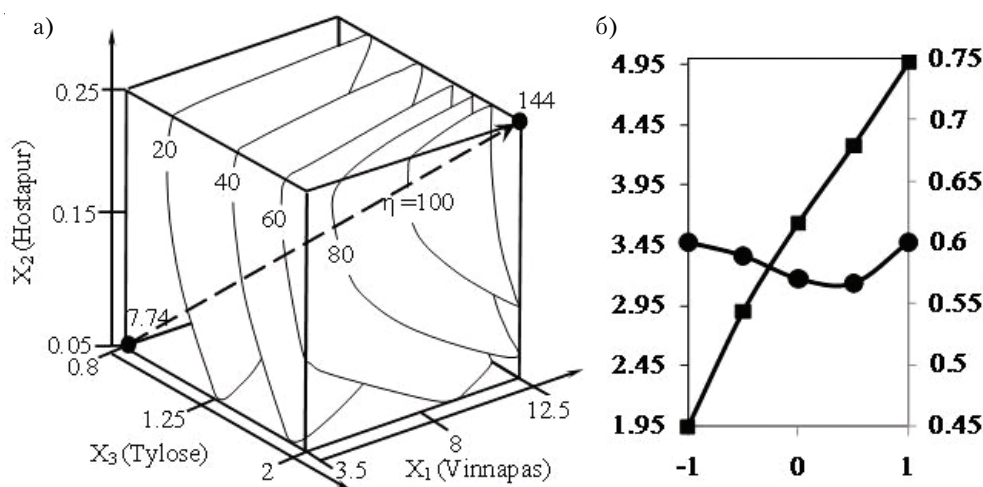


Рисунок 1 – Поле вязкости при $\dot{\gamma}' = 1 \text{ с}^{-1}$ в координатах концентраций полимеров (а) и их обобщенное влияние (б) на lnK (■) и |m| (●).

направления усредненного градиента этого поля (штриховая линия по диагонали рецептурного куба) вязкость η_1 возрастает в 18 раз; увеличение практически пропорционально.

На рис. 16 показано интегральное влияние всех трех полимерных компонентов на η_1 и темп разрушения. Их индивидуальное влияние в зоне максимума и минимума $\ln K$ показывают однофакторные зависимости на рис. 2. Видно, что наибольшее влияние на вязкость при $\gamma' = 1$ оказывает введение водоудерживающей Tylose; при увеличении концентрации которой с 0,8 до 2,0 м.ч. вязкость в зоне минимума увеличивается в 6 раз, а в зоне максимума в 11 раз, свидетельствуя о достаточно «крепком» каркасе, создаваемом эфирами целлюлозы. Чувствительность $\ln K$ к количеству Vinnapas несколько ниже; этот параметр меняется всего в 2–3 раза и в зоне максимума, и в зоне минимума; рост вязкости происходит из-за прочных пленок образуемых при диспергировании. Hostapur незначительно увеличивает вязкость смеси, его пластифицирующий эффект в явном виде не обнаруживается.

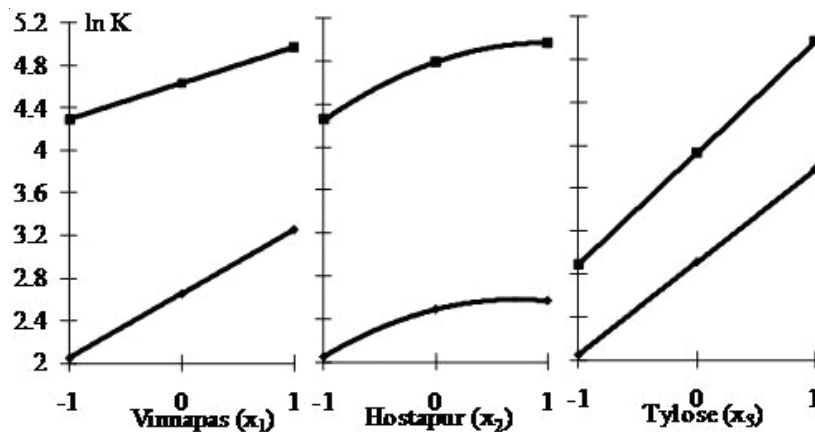


Рисунок 2 – Влияние полимерных компонентов на динамическую вязкость эмульсий при $\gamma' = 1$ в зонах минимума и максимума.

На рис. 3 виден экстремальный характер влияния содержания Vinnapas на $|m|$, наиболее интенсивно разрушается при сдвиговых деформациях смесь со средним содержанием V. При превышении этой концентрации Vinnapas начинает интенсивно стабилизировать смесь. Увеличение дозировки Hostapur способствует разрушению структуры, причем наиболее интенсивно в смесях с высокой вязкостью.

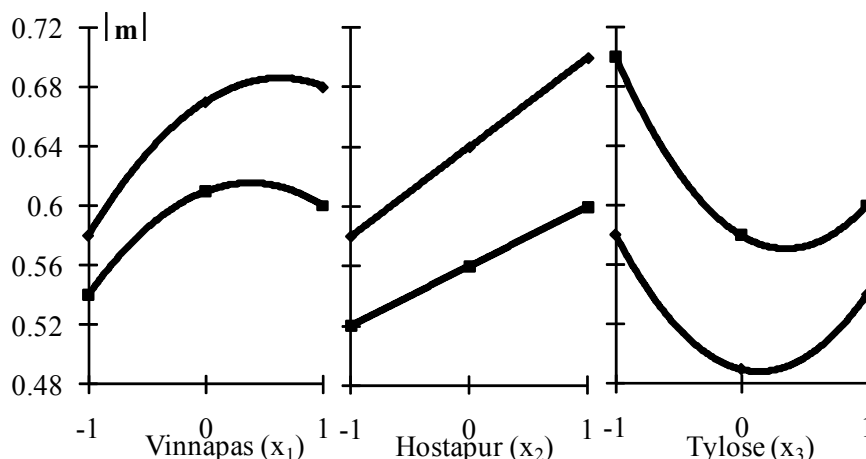


Рисунок 3 – Однофакторные зависимости от концентраций полимеров в эмульсии темпа разрушения $|m|$ в зонах минимума и максимума.

Принципиально важны результаты, полученные для метилцеллюлозы – увеличение её концентрации до $X_3 = 1,25$ м.ч. играет упрочняющую роль, и темп разрушения структуры смеси существенно снижается, а с повышением этой концентрации $|m|$ остается постоянным или несколько возрастает.

Таким образом, можно считать достоверным заключение о том, что для полимерных эмульсий (в указанных в табл. 1 диапазонах дозировок) основным фактором, определяющим эффективную вязкость η_1 и темп разрушения $|\dot{\gamma}|$, является содержание Tylose.

Трансформация функций вязкости эмульсии при переходе концентраций полимерных компонентов с нижнего на верхний уровень. Расширенная информация о роли компонентов полимерной эмульсии получена при использовании специальной методики анализа логарифмических функций вязкости (2). В отличие от предыдущего анализа, она позволяет визуализировать характер функций вязкости как процессов, связанных со временем через градиент скорости деформации, при ограниченности соответствием определенному составу.

Используемые в анализе логарифмические функции получаются из приведенных в табл. 2 ЭС-моделей при подстановке $x_i = \text{const}$ ($i = 1, 2, 3$). Рассматриваются пять граничных функций: для эмульсий с минимальной (4,17 %) и максимальной концентрацией (12,85 % по массе) трех компонентов (эталонной P{E} и P{VHT} соответственно) и с предельно высоким содержанием одного из компонентов (P{V}, P{H} и P{T}). Алгоритм расчета отражает табл. 4: в ней пять строк соответствуют пяти граничным функциям вязкости (2). У каждой из этих функций значение $\ln K$ ($\ln \eta$ при $\ln \dot{\gamma}' = 0$), которое совпадает с некоторой характерной точкой однофакторных зависимостей на рис. 2. Графики пяти логарифмических функции P{U} (при $U = E, V, H, T$ и VHT) показаны на рис. 4а, 4б.

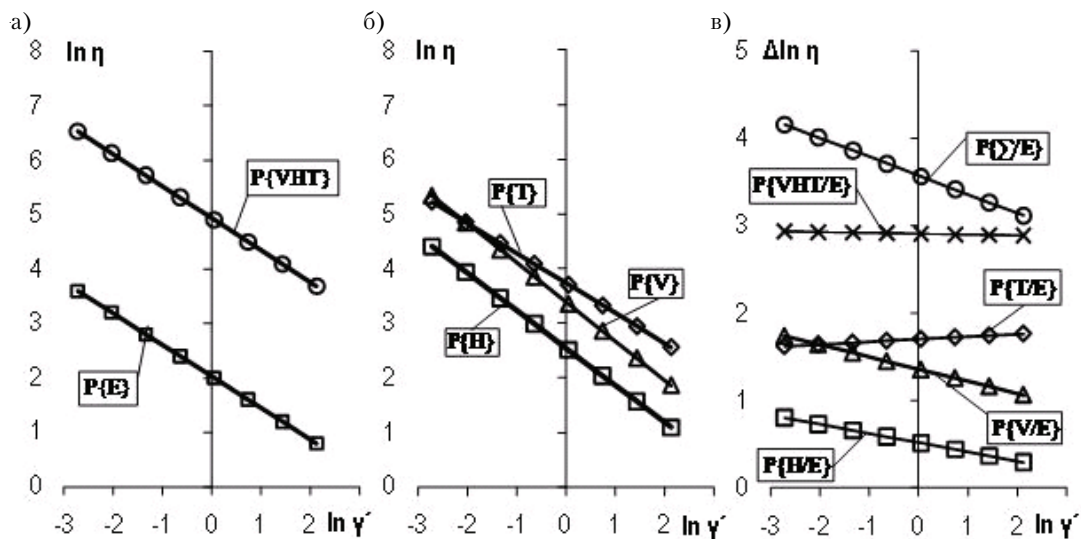


Рисунок 4 – Логарифмические функции вязкости эмульсий P (а, б) и приросты логарифма вязкости по отношению к эталонной эмульсии P{E} (в).

Нижняя прямая на рис. 4а – эталонная. Эффективная вязкость изменяется с повышением скорости сдвига от 46,0 до 2,4, падает почти в 20 раз. Верхняя прямая соответствует максимальным концентрациям компонентов. Вязкость уменьшается от 871,0 до 42,3 Па·с – падение в 20,6 раз.

Причины повышения η_1 смеси P{VHT} по сравнению с P{E} примерно в 18 раз отмечены в комментариях к табл. 3. Поскольку химических реакций в системе P не происходит, то можно предположить, что эталонная эмульсия имеет мозаичную структуру со слабыми межмолекулярными связями, которые при повышении концентрации полимеров усиливаются, но механизм разрушения при росте $\dot{\gamma}'$ остается неизменным, что связано с неоднородностью структуры. Графики вязкости эмульсий с увеличенной концентрацией одного из компонентов (рис. 4б) лежат между функциями на рис. 4а. Изменения $\ln \eta$ ($\dot{\gamma}'$) по отношению к эталонной модельной смеси отражают графики на рис. 4в. Соответствующие функции приведены в нижней половине табл. 4.

Наибольший прирост (3,6 раза) наблюдается при увеличении концентрации Tylose (при сохранении двух других компонентов на уровне эталона), причем этот эффект (16) не зависит от $\dot{\gamma}'$ (график параллелен графику P{E}, $\Delta |\dot{\gamma}|$ для P{T} мало отличается от нуля). Повышение вязкости связано с увеличением доли физически связанной воды при сохранении мозаичности структуры и ее разрушения при сдвиговых деформациях. Vinnapas, при малых $\dot{\gamma}'$, способствует увеличению вязкости подобно Tylose, с ростом $\dot{\gamma}'$ структура разрушается быстрее, чем у эталонной смеси. Hostapur дает меньший

Таблица 4 – Модели вязкости эмульсий с граничными концентрациями компонентов и приростов вязкости относительно низкоконцентрированной эталонной эмульсии

Условия	Модель	Номер формулы
Вязкости эмульсий с различным содержанием полимеров		
Минимальная концентрация полимеров $x_1 = x_2 = x_3 = -1$	$2,03 - 0,58 \ln \gamma'$	(8)
Максимальная концентрация полимеров $x_1 = x_2 = x_3 = 1$	$4,94 - 0,59 \ln \gamma'$	(9)
Максимальное содержание Vinnapas $x_1 = 1 \quad x_2 = x_3 = -1$	$3,39 - 0,72 \ln \gamma'$	(10)
Максимальное содержание Hostapur $x_1 = -1 \quad x_2 = 1 \quad x_3 = -1$	$2,55 - 0,68 \ln \gamma'$	(11)
Максимальное содержание Tylose $x_1 = -1 \quad x_2 = -1 \quad x_3 = 1$	$3,73 - 0,55 \ln \gamma'$	(12)
Относительные приросты вязкости эмульсий		
(9) – (8)	$2,91 - 0,01 \ln \gamma'$	(13)
(10) – (8)	$1,36 - 0,14 \ln \gamma'$	(14)
(11) – (8)	$0,52 - 0,11 \ln \gamma'$	(15)
(12) – (8)	$1,70 - 0,03 \ln \gamma'$	(16)
(14) + (15) + (16)	$3,58 - 0,21 \ln \gamma'$	(17)

прирост η_1 (равный $\exp(0,52) = 1,7$ раза) относительно эталона, снижающийся с ростом γ' . При одновременном введении повышенной концентрации компонентов прирост (13) для $P\{VHT\}$ и соответствующая эффективная вязкость оказываются ниже, чем в случае гипотетического прироста $P\{\Sigma/E\}$ от сложения индивидуальных эффектов (17); гипотеза аддитивности не подтверждается.

ЭФФЕКТИВНАЯ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ С КВАРЦЕМ

Вторая группа модельных смесей (Q) – суспензии, полученные из эмульсий P при добавлении в них зерен кварца в соотношении 1:1 (концентрация 27,7 % по массе). Коэффициенты ЭС-моделей $\ln K$ и $|m|$ для смесей Q и обобщающие показатели полей этих параметров в координатах состава суспензий приведены в табл. 2 и 3.

Эффективная вязкость суспензий Q , как отмечалось в комментариях к табл. 3, существенно выше вязкости эмульсий P . При этом наблюдается ряд новых особенностей. Вдоль диагональной прямой от минимума концентрации трех полимерных компонентов к максимуму $\ln K$ возрастает в начале линейно, а при высокой концентрации полимеров более интенсивно (рис. 5а). Повышение концентрации вдоль этой диагонали вызывает увеличение темпа разрушения суспензии $|m|$ более чем в полтора раза. Это свидетельствует о том, что введение тонкомолотого кварца сопровождается адсорбцией компонентов жидкой фазы, ведет к ослаблению связей в межзерновом пространстве. Графики на рис. 5б и 5в показывают, что метилцеллюлоза – основной полимерный компонент, определяющий поведение суспензий. При увеличении её концентрации $\ln K$ в зонах минимума и максимума вначале интенсивно возрастает (рис. 5б), а потом стабилизируется, несмотря на рост концентрации. Принципиально отлично от эмульсии ведет себя в этих условиях индекс $|m|$. Если в эмульсии Tylose снижает темп разрушения (рис. 3), то в суспензии повышение её содержания ведет к снижению сопротивления структуры сдвигу (рис. 5в).

На рис. 6а нижняя прямая – эталонная для модельных смесей Q . Эффективная вязкость уменьшается с повышением скорости сдвига с 1 961 до 49 Па·с. Верхняя прямая соответствует максимальным концентрациям полимеров. Вязкость уменьшается от 15 730 до 122 Па·с – падение в 129 раз. Переход от нижних концентраций к верхним при малых скоростях сдвига приводит к росту вязкости в 7,1 раза, но по мере повышения γ' эта величина уменьшается и при максимальной γ' лишь несколько превышает 2 раза. Это свидетельствует о том, что действие сдвигающих напряжений перераспределяется с кварцевого каркаса на полимеры и физически связанную воду в межзерновом пространстве. Темп разрушения $|m|$ суспензий на треть выше, чем у исходных эмульсий, и достигает 0,94 при максимальной концентрации полимеров. Функции прироста вязкости суспензий Q при увеличении до максимума концентрации лишь одного из трех высокомолекулярных соединений показаны в табл. 5, а описанные ими прямые на рис. 6б (обозначены $Q\{U/E\}$).

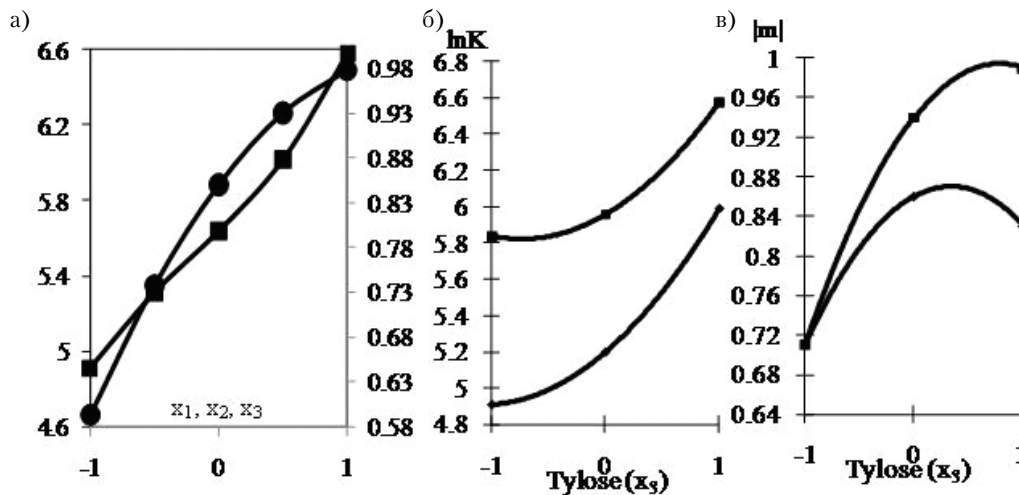


Рисунок 5 – Обобщенное влияние концентраций полимеров на $\ln K$ (■) и $|m|$ (●) суспензий (а) и зависимости этих параметров (б, в) от концентрации метилцеллюлозы в зонах максимума и минимума.

Таблица 5 – Модели вязкости суспензий с кварцем и разными концентрациями полимеров и роста вязкости относительно суспензии с минимумом полимеров

Условия	Модель	Номер формулы
Вязкости суспензий		
$x_1 = x_2 = x_3 = -1$	$5,35 - 0,72 \ln \gamma'$	(18)
$x_1 = x_2 = x_3 = 1$	$6,71 - 0,94 \ln \gamma'$	(19)
$x_1 = 1 \quad x_2 = -1 \quad x_3 = -1$	$5,00 - 0,65 \ln \gamma'$	(20)
$x_1 = -1 \quad x_2 = 1 \quad x_3 = -1$	$5,46 - 0,67 \ln \gamma'$	(21)
$x_1 = -1 \quad x_2 = -1 \quad x_3 = 1$	$6,01 - 0,86 \ln \gamma'$	(22)
Рост вязкости суспензий		
(19) – (18)	$1,36 - 0,22 \ln \gamma'$	(23)
(20) – (18)	$-0,35 - 0,07 \ln \gamma'$	(24)
(21) – (18)	$0,11 - 0,05 \ln \gamma'$	(25)
(22) – (18)	$0,66 + 0,14 \ln \gamma'$	(26)
(24) + (25) + (26)	$0,42 - 0,02 \ln \gamma'$	(27)

Приросты $\ln \eta$ в (24–26) образуют ранжированный ряд $Q\{T/E\} = 0,66 > Q\{H/E\} = 0,11 > Q\{V/E\} = -0,35$, охватывающий диапазон, близкий к диапазону приростов для эмульсий. Верхняя граница, как и у эмульсии, занята Tylose, а два других компонента поменяли ранг. Главная особенность суспензий с кварцем состоит в том, что смесь с тремя полимерами имеет вязкость внутри рангового диапазона (между 1-м и 2-м рангами). Сильная адсорбция полимеров на кварц приводит к перераспределению компонентов. Численно неаддитивность выражается в том, что расчетной сумме $Q\{\Sigma/E\} = Q\{T/E\} + Q\{H/E\} + Q\{V/E\}$ (27) соответствует относительный прирост эффективной вязкости в 3 раза меньший, чем эмпирической функции прироста (23) (табл. 5). Таким образом, в эксперименте наблюдается явление синергизма – три полимерных компонента вместе в присутствии минеральной твердой фазы показывают повышенный, по сравнению с расчетной прямой, прирост вязкости (рис. 6б). Это, по всей видимости, происходит из-за того, что на кварце адсорбируется большая часть полимеров вместе с физически связанной водой.

Дополнительную информацию о роли концентрации полимерных компонентов дает анализ разности логарифмических функций вязкости суспензий Q и соответствующих эмульсий P . Эти разности (табл. 6) показывают, во сколько раз растет эффективная вязкость смеси при переходе от эмульсии к суспензии и влияние скорости сдвига на этот рост (рис. 6в). Наибольший прирост (28) наблюдается у эталонного состава, вязкость которого при $\gamma' = 1$ в 28 раз больше, чем у эмульсии, причем устойчивость этого превышения достаточно высока – изменение $|m|$ в $Q/P\{E\}$ равно 0,14. Для

Таблица 6 – Рост вязкости за счет введения кварца

Условия	Модель	Номер формулы
(18) – (8)	$3,32 - 0,14 \ln \gamma'$	(28)
(19) – (9)	$1,77 - 0,35 \ln \gamma'$	(29)
(20) – (10)	$1,16 + 0,07 \ln \gamma'$	(30)
(21) – (11)	$2,99 + 0,02 \ln \gamma'$	(31)
(22) – (12)	$2,28 - 0,31 \ln \gamma'$	(32)

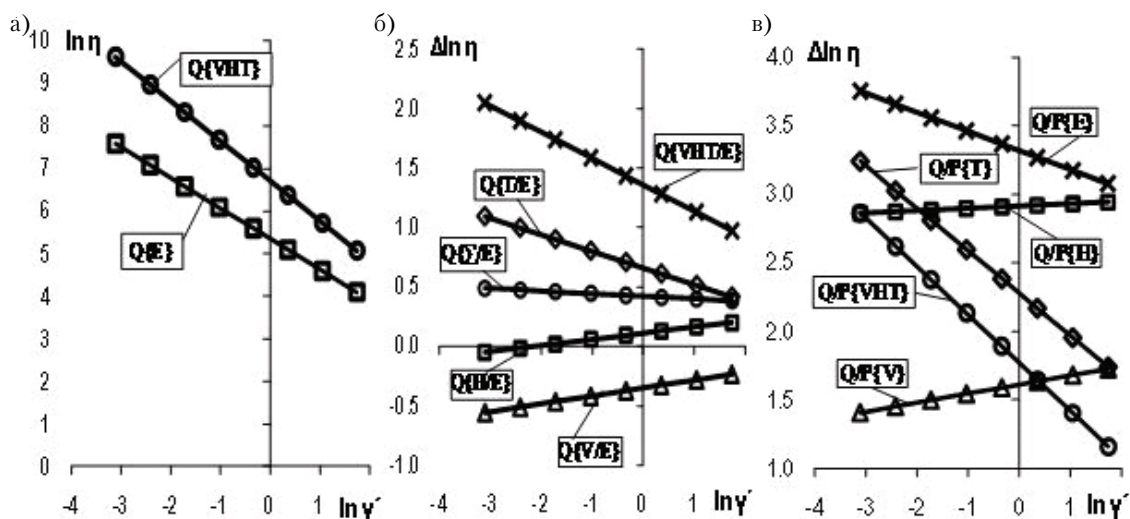


Рисунок 6 – Логарифмические функции вязкости суспензий Q с минимальным {E} и максимальным {VHT} содержанием трех полимерных компонентов (а); приросты логарифма вязкости и суспензий относительно эталонной суспензии Q{E} (б) и соответствующих эмульсий P (в).

этой композиции с самой низкой концентрацией полимерных компонентов основную структурообразующую роль играют зерна кварца, адсорбирующие полимеры вместе с физически связанной водой. Если же эмульсия содержала максимальное количество полимеров, то η_1 такой суспензии возрастает лишь в 6 раз, но изменение $[\eta]$ в 2,5 раза больше (29). Смесь с высоким содержанием полимеров обеспечивает достаточно прочную структуру и оказывается менее чувствительной к структурообразующей роли минерального порошка; структура такой смеси в значительной степени уже сформирована полимерами в концентрации 12,85 % (по массе).

Смесь, в которой много Vinparas, оказалась самой нечувствительной к переходу от эмульсии к суспензии; ее вязкость η_1 возросла примерно втрое, причем при увеличении скорости сдвига эта оценка не имеет тенденции к снижению. Причиной такого поведения суспензии может служить повышенная сопротивляемость межзеренных полимерных слоев, соизмеримая с силой межконтактных взаимодействий зерен кварца.

Противоположно ведет себя смесь с содержанием на верхнем уровне только Hostapur; ее функция наиболее близка к поведению смеси с минимальным количеством полимеров (рост η_1 около 20). Но влияние γ' практически отсутствует в результате сохранения уровня сил межчастичных взаимодействий.

Смесь с содержанием на верхнем уровне только метилцеллюлозы имеет функцию роста вязкости близкую к таковой для смеси с 3 полимерами на верхнем уровне. Если при малых γ' рост составляет 26 раз, то при высоких лишь 5 раз. Это показывает, с одной стороны, что метилцеллюлоза с физически связанной водой заполняет межзерновое пространство, но эти слои не обеспечивают восприятие возрастающих сдвиговых напряжений, которые перераспределяются на кварцевый каркас. С другой стороны – именно метилцеллюлоза является основным полимерным компонентом, определяющим реологические свойства жидкой фазы свежеприготовленных растворов из сухих строительных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованиях многокомпонентных полимерминеральных смесей, при смешивании которых с водой, транспортировке, укладке и формировании начинается интенсивное твердение минеральных вяжущих, полезную информацию могут дать модельные системы жидкой фазы – эмульсии и суспензии. При их исследовании целесообразно применять методы реометрии, результаты которой обобщаются и анализируются с использованием элементов компьютерного материаловедения. Для систем, эффективная вязкость которых с достаточной инженерной точностью описывается степенными функциями Оствальда-Вилля, полезен анализ разностей логарифмов функций при изменении состава эмульсий и суспензий. В частности, получены неоднозначные количественные оценки влияния метилцеллюлозы, увеличение концентрации которой в эмульсии сдерживает разрушение структуры при сдвиговых деформациях, но увеличивает темп разрушения структуры суспензии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии [Текст] / Г. Шрамм. – М. : КолосС, 2003. – 311 с.
2. Урьев, Н. Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов [Текст] / Н. Б. Урьев, Я. П. Иванов. – София : БАН, 1991. – 210 с.
3. Круглицкий, Н. Н. Физико-химическая механика цементно-полимерных композиций [Текст] / Н. Н. Круглицкий, Г. П. Бойко. – К. : Наукова думка, 1981. – 239 с.
4. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко, Я. П. Иванов, Н. И. Николов. – К. : Будівельник, 1989. – 240 с.
5. Experimental-statistical modeling the effect of multi-fractional filler on rheological indices of compositions [Текст] / T. Lyashenko, I. Barabash, E. Shinkevich et al. // Progress and Trends in Rheology : Proc. 5th European Rheology Conf., Portorož, Slovenia / Edited by I. Emri, Edited by R. Cvelbar (both of University of Ljubljana, Slovenia). – Darmstadt : Steinkopff – Springer, 1998. – P. 104–105.
6. Lyashenko, T. Modelling the influence of mix proportions on correlation between destruction pace and thixotropy of suspensions [Текст] / T. Lyashenko, V. Voznesensky, Y. Ivanov // 3d International Meeting of the Hellenic Society of Rheology : Book of abstracts, June 10–14, 2001, Patras, Greece / Hellenic Society of Rheology. – Patras : [s. l.], 2001. – С. 76.
7. Москалёва, К. М. Моделирование некоторых реологических показателей жидкой фазы органо-минеральных строительных смесей [Текст] / К. М. Москалёва // Строительство-2010: Материалы междунауч.-практ. конф. / Рост. гос. строит. ун-т. – Ростов-на-Дону : РГСУ, 2010. – С. 122–123.

Получено 03.12.2011

Х. М. МОСКАЛЬОВА, Т. В. ЛЯШЕНКО, В. А. ВОЗНЕСЕНСЬКИЙ
ОЦІНКА СТРУКТУРОУТВОРЮВАЛЬНОЇ РОЛІ КОМПОНЕНТІВ
ПОЛІМЕРМІНЕРАЛЬНИХ СУМІШЕЙ ЯК НЕНЬЮТОНІВСЬКИХ РІДИН ЗА
РІЗНИЦЯМИ ЛОГАРИФМІЧНИХ ФУНКЦІЙ В'ЯЗКОСТІ
 Одеська державна академія будівництва та архітектури

Аналізуються функції в'язкості модельних сумішей – емульсій трьох полімерів і суспензій на їх основі з тонкомеленим кварцом. Ефективна в'язкість сумішей з достатньою точністю описується степеневим реологічним рівнянням Оствальда-Віля. Параметри рівнянь визначені за даними реологічних вимірювань для кожної суміші згідно з планом експерименту, в якому варіювані концентрації полімерів (редиспергованого порошку, багатофункціональної добавки, метилцелюлози) відповідали умовам приготування сухих будівельних сумішей для штукатурних розчинів. Побудовано експериментально-статистичні моделі залежності реологічних параметрів від концентрацій полімерних компонентів. Для аналізу реологічної поведінки модельних сумішей використовуються різниці логарифмів функцій в'язкості при зміні складу емульсій та суспензій. Отримано, зокрема, неоднозначні кількісні оцінки впливу метилцелюлози, збільшення концентрації якої в емульсії стримує руйнування структури при зсувних деформаціях, але збільшує темп руйнування структури суспензії.
модельна суміш, емульсія, концентрація полімерів, суспензія, тонкомелений кварц, ефективна в'язкість, модель Оствальда-Віля, різниця логарифмів функцій

CHRISTINA MOSKALYOVA, TATIANA LYASHENKO, VITALY VOZNESENSKY
EVALUATION OF STRUCTURE-FORMATIVE ROLE OF THE COMPONENTS
OF POLYMER-MINERAL MIXES AS NON-NEWTONIAN LIQUIDS BY THE
DIFFERENCES OF LOGARITHMIC VISCOSITY FUNCTIONS

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

Viscosity functions of model mixes – the emulsions of three polymers and suspensions on their basis with fine-grained quartz are analysed. Effective viscosity of the mixes with sufficient exactness is described by power rheological equation of Ostwald-de Waele. Parameters of the equations have been determined according to the data of rheological measurements for each mix according to the design of experiment, in which varied concentrations of polymers (re-dispersible powder, multi-functional admixture, methylcellulose) will answer the conditions of preparing dry building mixes for plaster mortars. Experimental-statistical models of dependences of rheological parameters on concentrations of polymer components have been built. To analyse the rheological behaviour of the model mixes the differences of logarithms of viscosity functions in the process of variations of proportions of emulsions and suspensions are used. In particular, the ambiguous quantitative estimates of the effects of methylcellulose have been obtained, increase of emulsion concentration keeps the destruction of the structure in the process of shear stress but increases the time of destruction of suspension structure.

model mix, emulsion, concentration of polymer, suspension, fine-grained quartz, effective viscosity, Ostwald-de Waele model, difference of function logarithms

Москальова Христина Михайлівна – магістр, асистент кафедри процесів та апаратів в технології будівельних матеріалів Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: сухі будівельні суміші, комп'ютерне матеріалознавство.

Ляшенко Тетяна Василівна – доктор технічних наук, професор кафедри прикладної та обчислювальної математики і САПР Одеської державної академії будівництва та архітектури, член-кореспондент МІА, член Наукової ради з комп'ютерного матеріалознавства МІА. Наукові інтереси: математичне моделювання і комп'ютерні технології в дослідженнях будівельних матеріалів.

Вознесенський Віталій Анатолійович – доктор технічних наук, професор кафедри процесів та апаратів в технології будівельних матеріалів Одеської державної академії будівництва та архітектури, заслужений діяч науки і техніки України, дійсний член Міжнародної інженерної академії (МІА) і голова Наукової ради з комп'ютерного матеріалознавства МІА. Наукові інтереси: експериментально-статистичне моделювання і комп'ютерне будівельне матеріалознавство.

Москалёва Кристина Михайловна – магистр, ассистент кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: сухие строительные смеси, компьютерное материаловедение.

Ляшенко Татьяна Васильевна – доктор технических наук, профессор кафедры прикладной и вычислительной математики и САПР Одесской государственной академии строительства и архитектуры, член-корреспондент МИА и член Научного совета по компьютерному материаловедению МИА. Научные интересы: математическое моделирование и компьютерные технологии в исследованиях строительных материалов.

Вознесенский Виталий Анатольевич – доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры, заслуженный деятель науки и техники Украины, действительный член Международной инженерной академии (МИА) и председатель Научного совета по компьютерному материаловедению МИА. Научные интересы: экспериментально-статистическое моделирование и компьютерное строительное материаловедение.

Christina Moskalyova – MSc., assistant; Department of Chemical Engineering in Building Materials Technology, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: dry building mixes, computational materials science.

Tatiana Lyashenko – DSc (Eng), Professor; Department of Applied and Computational Mathematics and Computer-aided Design Systems, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Correspondent Member of International Academy of Engineering and member of the Council on Computational Materials Science. Scientific interests: mathematical modelling and computer technologies in researches of building materials.

Vitaly Voznesensky – DSc (Eng), Professor; Department Chemical Engineering in Building Materials Technology, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Honored Science and Engineering Worker of Ukraine, Full Member of International Academy of Engineering and Chair of Scientific Council on Computational Materials Science. Scientific interests: experimental-statistical modelling and computational materials science.