

## **ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ФИБРЫ НА ТИКСОТРОПИЮ ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ РЕМОНТА ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

Ляшенко Т.В., Пищева Т.И., Крюковская С.А., Огарков Б.Л.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

**АНОТАЦІЯ:** Зміна тіксотропії органо-мінеральних ремонтних композицій при введенні полімерної фібри аналізується за допомогою 5-чинникової експериментально-статистичної моделі, побудованої за даними спланованого реологічного експерименту.

**АННОТАЦИЯ:** Изменение тиксотропии органо-минеральных ремонтных композиций при введении полимерной фибры анализируется с помощью 5-факторной экспериментально-статистической модели, построенной по данным спланированного реологического эксперимента.

**ABSTRACT:** The influence of polymer fibre on thixotropy of polymer-mineral repair compositions is analysed with the use of 5-factor experimental-statistical model built on the data of designed rheological experiment.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Тиксотропия – специфическое свойство структурированных дисперсных систем постепенно восстанавливать структуру после ее механического разрушения [6, 7]. Как реологическое явление [6, 8] тиксотропия характерна для псевдопластических неньютоновских жидкостей и проявляется в уменьшении вязкости  $\eta$  (увеличении напряжения сдвига  $\tau$ ) при увеличении скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  с последующим замедленным ростом вязкости (снижением  $\tau$ ) по мере снижения  $\dot{\gamma}$ . Это свойство имеет существенное значение для процессов перемешивания, транспортирования, укладки и уплотнения строительных технологических смесей (бетонов, растворов, паст, красок), в том числе, для технологии нанесения защитно-ремонтных композиций на поверхности железобетонных конструкций (особенно вертикальных и потолочных).

Очевидно, что при разработке таких композиций должны иссле-

доваться и учитываться характеристики тиксотропии. Тем не менее, если в области реологии бетонов и растворов выполнены достаточно обширные исследования, то информация о тиксотропных свойствах органиано-минеральных композиций для ремонтно-восстановительных работ весьма ограничена. Она практически отсутствует в случаях, когда в эти композиции вводится фибра (существенно изменяющая их структуру, каковы бы ни были природа и размеры волокон).

## УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

При разработке ремонтных и отделочных композиций из сухих смесей с редиспергируемыми полимерными порошками Vinnapas [3] и с полимерной фиброй для анализа закономерностей течения технологических смесей был выполнен реологический эксперимент, в котором [4] варьировались уровни пяти факторов состава.

Это количество ( $X_1$ ) и тип ( $X_2$ ) редиспергируемого полимерного порошка (РПП). При этом исследовались две марки РПП на основе полимеров винилового эфира: RE 523 Z – сополимер винилацетата и этилена (обозначен  $V_{523}$ ) и RI 551 Z – сополимер винилхлорида, этилена и виниллаурата (обозначен  $V_{551}$ ). Это дозировка ( $X_3$ ) и вид ( $X_4$ ) метилцеллюлозы (МЦ), двух молекулярных масс (по вязкости 2% водного раствора при 20°C, мПа·с): 15000 (обозначена  $M_{15}$ ) и 40000 ( $M_{40}$ ). Пятый фактор ( $X_5$ ) – содержание полипропиленовой фибры диаметром 14 мкм и длиной 12.5 мм. Уровни варьирования факторов показаны в таблице 1 (дозировки компонентов в массовых частях на 100 м.ч. цемента).

Оставались постоянными количество, тонкость помола и минера-

Таблица 1

Уровни факторов в эксперименте

	Нижний $x_i = -1$	Центр $x_i = 0$	Верхний $x_i = +1$	Правило нормализации к $-1 \leq x_i \leq +1$
$X_1$	$5 = e^{1.61}$	$9 = e^{2.20}$	$16.2 = e^{2.79}$	$x_1 = (\ln X_1 - 2.20)/0.59$
$X_2$	$V_{523}$	$0.5V_{523} + 0.5V_{551}$	$V_{551}$	по табл. 1
$X_3$	0.2	0.6	1.0	$x_3 = (X_3 - 0.6)/0.4$
$X_4$	15	27.5 ( $0.5M_{15} + 0.5M_{40}$ )	40	$x_4 = (X_4 - 27.5)/12.5$
$X_5$	0	1	2	$x_5 = (X_5 - 1)/1$

логия клинкерного цемента, количество (150 м.ч.) и крупность (до 0.315 мм) кварцевого наполнителя, а также водосодержание смеси (90 м.ч.).

Для 26 композиций, по оптимальному плану эксперимента (2-го порядка на 5-мерном кубе), на ротационном вискозиметре “Rotatron Brabander” получены кривые вязкости  $\eta(\dot{\gamma})$  и кривые течения  $\tau(\dot{\gamma})$  в диапазоне скорости сдвига  $0.07 \leq \dot{\gamma} \leq 134 \text{ с}^{-1}$ , как при увеличении скорости  $\dot{\gamma}$ , так и при последующем уменьшении. Brabander в автоматическом режиме отображает эту информацию в виде петель гистерезиса и фиксирует площади под кривыми  $\tau(\dot{\gamma})$  при увеличении и уменьшении скорости (соответственно площади  $A_u$  – под верхней кривой и  $A_d$  – под нижней), а также разность площадей. Площади имеют размерность удельной энергии ( $\text{кВт/м}^3$ ). Их разность  $A = A_u - A_d$  представляет энергетическую меру тиксотропии неньютоновской жидкости [6, 8].

Достаточно высокая инструментальная точность этих оценок позволила ввести [4, 5, 9] относительную меру (коэффициент) тиксотропии, которая исключает влияние размера диапазона изменения  $\dot{\gamma}$ . Коэффициент тиксотропии  $\xi$  характеризует относительные потери энергии деформации при восстановлении разрушенной структуры.

$$\xi = A/A_u = (1 - A_d/A_u) [100\%] \quad (1)$$

Таким образом значения  $\xi$  получены для всех 26 композиций (в соответствии с планом эксперимента), наряду со значениями параметров моделей течения и других реологических характеристик. По этим данным построены экспериментально-статистические модели зависимостей реологических параметров от состава технологической смеси [4, 5].

Такая модель для  $\xi$  представлена в структурированной форме. Блок (а) в модели (2) характеризует влияние дозировок фибры, полимерного компонента и метилцеллюлозы, если последние – бинарные смеси соответствующих марок ( $x_2 = x_4 = 0$ ). В блоках (b-d) находятся эффекты, определяемые маркой РПП и МЦ и их синергизмом при средних дозировках компонентов ( $x_1 = x_3 = x_5 = 0$ ). Блоки (e, f) описывают, как смена марки РПП и МЦ изменяет влияние дозировок.

$$\xi = 12.45 \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{l} - 1.96x_1 \pm 0 \ x_1^2 + 4.06x_1x_3 - 2.01x_1x_5 \\ - 2.16x_3 + 2.18x_3^2 \pm 0 \ x_3x_5 \\ + 7.74x_5 + 7.43x_5^2 \end{array} \quad (a) \\ \hline \begin{array}{l} \pm 0 \ x_2 \pm 0 \ x_2^2 \quad (b) \\ - 2.32x_4 \pm 0 \ x_4^2 \quad (c) \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{l} + 1.84x_1x_2 \\ - 2.01x_2x_3 \\ - 1.04x_2x_5 \quad (e) \end{array} \\ \hline \begin{array}{l} + 1.41x_2x_4 \quad (d) \\ - 1.96x_1x_4 \\ \pm 0 \ x_3x_5 \\ - 2.01x_4x_5 \quad (f) \end{array} \\ \hline \end{array} \quad (2)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В целом модель (2) – непрерывное описание полного рецептурного поля коэффициента тиксотропии, в нормализованных координатах всех пяти факторов состава. Однако цель данной работы – исследовать влияние фибры на тиксотропию композиций «дискретно», для четырех видов органической составляющей, соответствующих четырем комбинациям марок полимера и МЦ. Поэтому используются проекции модели (2) полного поля (при подстановке  $x_2, x_4 = \pm 1$ ), описывающие соответствующие локальные поля  $\xi(x_1, x_3, x_5)$ , представленные на рис. 1.

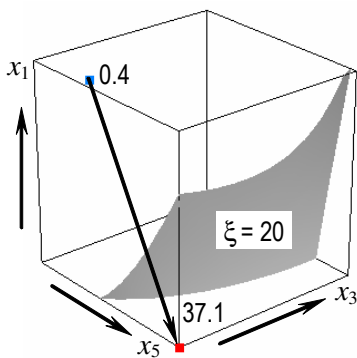
Изоповерхности  $\xi(x_1, x_3, x_5) = 20\%$ , точки минимума и максимума и вектор усредненного градиента внутри кубов дозировок компонентов отображают их влияние на коэффициент тиксотропии. Максимальный уровень всех четырех полей соответствует наибольшему количеству фибры ( $x_5 = +1$ ) при минимальном содержании органической части ( $x_1, x_3 = -1$ ). Минимумы  $\xi$  не соответствуют полному отсутствию фибры, в малых количествах она может снижать тиксотропию. При этом минимум может оказаться, в зависимости от вида полимера, либо в зоне его повышенного содержания, но на нижней границе количества метилцеллюлозы ( $V_{523}$ , композиции А и В), либо при низких дозировках РПП, но большом количестве МЦ ( $V_{551}$ , композиции С и D). Во всех 4-х случаях органической составляющей матрицы поверхности  $\xi = 20$  проходят через середину диапазона содержания фибры (в зоне 1 м.ч.,  $x_5 = 0$ ).

Регулирование дозировок фибры вместе с РПП и МЦ позволяет изменить коэффициент тиксотропии примерно в 5-80 раз, в зависимости от комбинации органических компонентов.

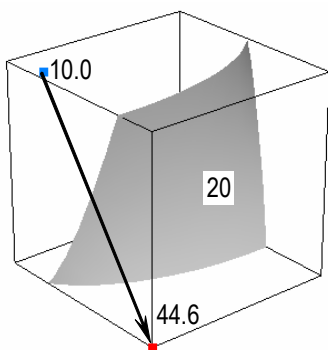
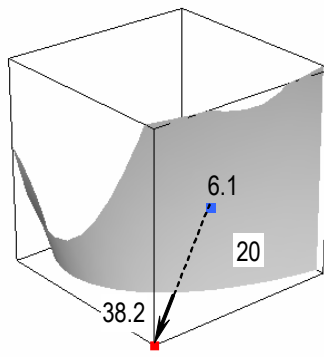
Возможности обеспечить требуемый уровень тиксотропии ( $\xi_{тр}$ ) за счет тех или иных дозировок можно оценить по относительному объему области допустимых дозировок –  $\Omega\{\xi \geq \xi_{тр}\}\%$  (относительно кубической области всех исследованных вариантов). Этот полезный с технологической точки зрения обобщающий показатель полей свойств рассчитывается [2, с. 32-35] в вычислительном эксперименте по ЭС-модели с помощью метода Монте-Карло. На рис. 2 для четырех видов композиций показано, как при увеличении требуемого уровня тиксотропии будут снижаться оцениваемые показателем  $\Omega\{\xi_{тр}\}$  возможности этот уровень обеспечить. Можно отметить, что уровень  $\xi$  не менее  $\xi_{тр} = 20$  (изоповерхности на рис. 1) обеспечивают всего 10% дозировок в случае композиций В, но более 35% составов А.

Для того, чтобы в общей картине влияния составов на тиксотропию выделить эффект от введения фибры, используется методический прием [1], реализуемый в вычислительном эксперименте [2, с. 94-98].

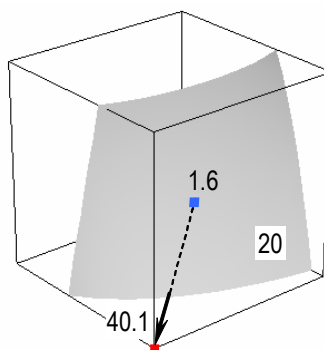
$V_{523}, M_{40}$   
 $x_2 = -1, x_4 = +1$   
 (композиции **B**)



$V_{551}, M_{40}$   
 $x_2 = +1, x_4 = +1$   
 (композиции **D**)



$V_{523}, M_{15}$   
 $x_2 = -1, x_4 = -1$   
 (композиции **A**)



$V_{551}, M_{15}$   
 $x_2 = +1, x_4 = -1$   
 (композиции **C**)

Рис. 1 – Изоповерхности характеристики тиксотропии  $\xi\%$  в нормализованных координатах состава,  $-1 \leq x_i \leq +1$ :  
 $x_1$  (содержание редиспергируемого полимера),  
 $x_3$  (дозировка метилцеллюлозы),  $x_5$  (количество полимерной фибры),  
 для композиций с полимером одной из двух марок ( $V_{523}, V_{551}$ ) и метилцеллюлозой одной из двух молекулярных масс ( $M_{15}, M_{40}$ )

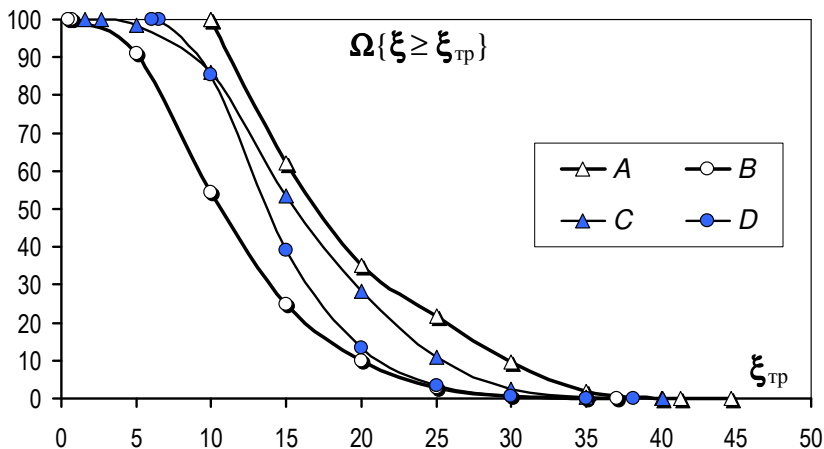
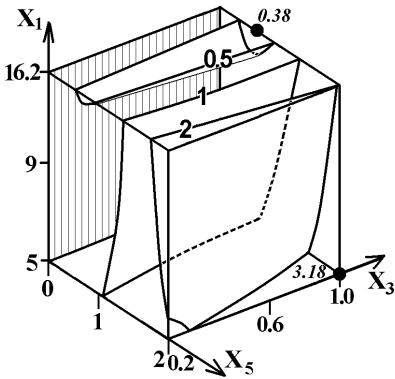


Рис. 2 – Размер области допустимых дозировок  $\Omega\{\xi \geq \xi_{тр}\}$  % в зависимости от требуемого уровня тиксотропии  $\xi_{тр}$  % для 4-х комбинаций органических компонентов:

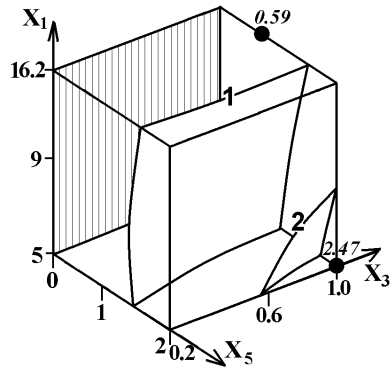
A, B – полимер  $V_{523}$ , C, D –  $V_{551}$ ;  
A, C – метилцеллюлоза  $M_{15}$ , B, D –  $M_{40}$

В области  $-1 \leq x_1, x_3, x_5 \leq +1$  каждого из четырех локальных полей коэффициента тиксотропии в 27 точках плана вычислительного эксперимента (полный факторный эксперимент  $3^3$ ) по четырем ЭС-моделям рассчитана относительная эффективность введения фибры,  $K_\xi = \xi(x_1, x_3, x_5) / \xi(x_1, x_3, -1)$ , т.е., отношение значений  $\xi$  для 27 составов к значениям  $\xi$  для соответствующих «эталонных» составов без фибры. По этим результатам построены неполные кубические ЭС-модели, позволившие описать поля критерия  $K_\xi$ , показанные на рис. 3.

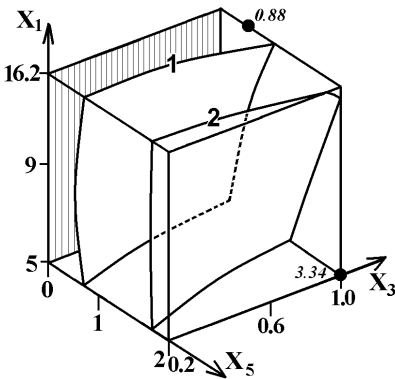
На каждом из кубов дозировок РПП, МЦ и фибры заштрихована грань эталонных составов, где  $K = 1$  по определению. Инвариантно к виду композиций (РПП и МЦ), малые дозировки фибры (до 1%) приводят к снижению тиксотропии (в этой зоне минимальный уровень  $K_\xi < 1$ ). Повышенное (до 2%) содержание фибры вызывает увеличение коэффициента тиксотропии более чем вдвое по сравнению с теми же составами без фибры. Максимальная относительная эффективность от ее введения, от 2.5 до почти 10 раз, достигается при низком содержании РПП и повышенном количестве метилцеллюлозы.



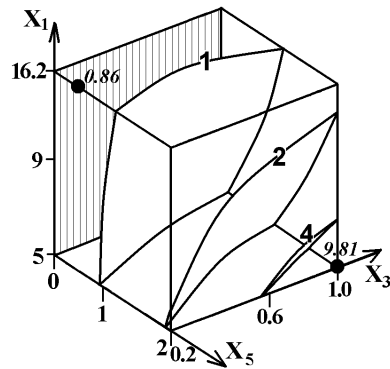
Композиции **B**:  $V_{523}, M_{40}$



Композиции **D**:  $V_{551}, M_{40}$



Композиции **A**:  $V_{523}, M_{15}$



Композиции **C**:  $V_{551}, M_{15}$

Рис. 3 – Рецептурные поля относительной эффективности введения фибры  $K_{\xi}\{F\}$  для четырех видов композиций (заштрихована «эталонная» плоскость, при отсутствии фибры)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы компьютерного материаловедения позволяют выявить скрытые в экспериментальных данных закономерности влияния составов на характеристики структурообразования многокомпонентных строительных композиций.

Для исследованного ряда полимерминеральных композиций с полимерной фиброй показано, что существует важная технологическая граница содержания фибры примерно на уровне 1% от массы цемента. Ниже этой границы тиксотропия композиций может уменьшаться, а выше (до 2%) – возрастать почти на порядок по сравнению с составами без фибры. Это целесообразно учитывать при определении способов перемешивания и нанесения композиций на поверхности железобетонных конструкций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вознесенский В.А. Статистический поиск оптимальных химических добавок // 6-й Междунар. конгресс по химии цемента. – Т. 2. – Кн. 2. – М., Стройиздат, 1976. – С. 14-18.
2. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении. – Одесса: Астропринт, 2006. – 116 с.
3. Карапузов Е.К., Лутц Г., Герольд Х., Толмачев Л.Г., Спектор Ю.П. Сухие строительные смеси. – Киев: Техніка, 2000. – 225 с.
4. Ляшенко Т.В., Вознесенский В.А., Пищева Т.И., Иванов Я. Использование метода Монте-Карло при анализе взаимосвязи между полями реологических показателей композиций для отделочных работ // Вісник Одес. ДАБА. – Одеса: Місто майстрів, 2001. – Вип. 3. – С. 57-64.
5. Ляшенко Т.В., Вознесенский В.А. Методы компьютерного материаловедения при анализе взаимосвязи реологических показателей композиций // Вісник Донбас. ДАБА. Композиційні матеріали для будівництва: Зб. наук. пр. – Макіївка: Донбас. ДАБА, 2001. – Вип. 2001-1(26). – С. 67-74.
6. Урьев Н.Б., Иванов Я.П. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов. – София: Изд. БАН, 1991. – 210 с.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): Уч-к для вузов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
8. Шрам Г. Основы практической реологии и реометрии. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
9. Lyashenko T., Voznesensky V., Ivanov Y. Modelling the influence of mix proportions on correlation between destruction pace and thixotropy of suspensions // Book of Abstracts: 3d Int. Meeting of the Hellenic Society of Rheology. – Patras, 2001. – С. 76.