

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ФИБРЫ В ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ПАРАМЕТРЫ РЕОЛОГИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ, ОПИСАННЫЕ ЭС-МОДЕЛЯМИ

*Крюковская С.А., магистр, Ляшенко Т.В., д.т.н, проф.,
Пищева Т.И., к.т.н., доц.*

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Введение. Параметры реологических уравнений, как и другие «константы» квази-фундаментальных (КФ) моделей [1, 2], характеризующие состояние структуры материала, могут лишь отражать влияние на нее факторов рецептуры, технологических режимов и условий эксплуатации (РТ-факторов). Необходимые для управления характеристиками структуры их зависимости от РТ-факторов представляют экспериментально-статистические (ЭС) модели.

При разработке высококачественных, специальных материалов полезно объединение моделей, в котором *константы* $C_1, C_2, \dots, C_j, \dots$ в КФ-моделях *заменяются функциями* – ЭС-моделями $C_j(x)$, описывающими влияние вектора РТ-факторов (x) на «фундаментальные» характеристики материала.

Такой подход [2] реализован при анализе реологического поведения содержащих полимерную фибру полимерминеральных композиций из сухих смесей. В состав цементно-песчаных смесей (отношение «цемент : кварцевый наполнитель» 1:1.5 при В/Ц = 0.51) вводились:

- ♦ редиспергируемые полимерные порошки Vinnapas [3] (рекомендуемый для ремонтных работ сополимер винилацетата и этилена RE 523 Z, обозначенный V_{523} , и вводимый в композиции для отделочных работ сополимер винилхлорида, этилена и виниллаурата RI 551 Z – V_{551});
- ♦ метилцеллюлоза двух условных молекулярных масс ($15 \cdot 10^3$ и $40 \cdot 10^3$ – по методу фирмы *Bayer*; обозначены MC_{15} и MC_{40});
- ♦ полипропиленовая фибра (диаметр 14 мкм, длина 12.5 мм).

Реологические данные получены в эксперименте [4], выполненном на ротационном вискозиметре “Rotatron Brabander” (в Болгарской АН под руководством акад. Я. Иванова). При анализе этих данных [2, 5] уже применялся синтетический подход, позволивший определить параметры уравнения Оствальда-Вейля для псевдопластической ньютоновской жидкости [6, 7] как описанные ЭС-моделями функции от состава технологической смеси.

В данной работе показывается, как этот подход используется для выявления закономерностей влияния полимерной фибры на реологические характеристики полимерминеральных композиций.

Условия эксперимента и моделирование. В эксперименте варьировались дозировки (в массовых процентах к цементу) следующих компонентов смеси: X_1 – полимерного порошка (RP, от 5 до 16.2), X_3 – метилцеллюлозы (MC, 0.6 ± 0.4), X_5 – фибры (F, от 0 до 2%), нормализованные к $|x_i| \leq 1$. Два фактора, определяющие свойства компонентов, задавали «марочный» состав системы «полимер, метилцеллюлоза»: нижний и верхний уровни $x_2 = -1$ и $x_2 = +1$ соответствовали маркам редиспергируемого полимера V_{523} и V_{551} ; уровни $x_4 = -1$ и $x_4 = +1$ означали MC_{15} и MC_{40} ; нулевые уровни этих двух факторов, $x_2 = x_4 = 0$, соответствовали равным долям марок в бинарных смесях.

Для 26 композиций – по оптимальному плану эксперимента (2-го порядка на 5-мерном кубе) получены кривые вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ и кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ в широком диапазоне скорости сдвига, от 0.07 до 134 c^{-1} (при увеличении и последующем уменьшении $\dot{\gamma}$).

Эти данные позволили [4, 5, 8], охарактеризовать и проанализировать влияние состава на характеристики тиксотропии композиций и на параметры уравнения Оствальда-Вейля, которым аппроксимировался рост эффективной вязкости при увеличении скорости,

$$\eta = K \cdot (\dot{\gamma})^m \rightarrow \ln \eta = \ln K + m \cdot \ln \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где K – вязкость при скорости $\dot{\gamma} = 1 \text{ c}^{-1}$ (η_1 , Па·с), $m < 0$ – характеризует темп разрушения структурированной жидкости при сдвиговых деформациях (чем больше $|m|$, тем менее устойчива структура).

В данной работе уравнениями (1) были описаны данные для каждой из 26 композиций в более узком диапазоне скоростей, $1 \leq \dot{\gamma} \leq 134$, при средней ошибке неадекватности около 6%. По полученным 26 парам значений K и m построены ЭС-модели 2-го порядка (2, 3), которые описывают поля этих реологических параметров в координатах пяти рецептурных факторов.

$$\ln K = 5.26 \begin{array}{|l} \pm 0 x_1 \pm 0 x_1^2 \pm 0 x_1 x_3 \pm 0 x_1 x_5 \\ + 0.96 x_3 - 0.26 x_3^2 - 0.15 x_3 x_5 \\ + 0.26 x_5 \pm 0 x_5^2 \end{array} \quad \text{(a)} \quad \begin{array}{|l} + 0.23 x_1 x_2 \\ - 0.21 x_2 x_3 \\ - 0.10 x_2 x_5 \\ \pm 0 x_1 x_4 \\ - 0.15 x_3 x_5 \\ - 0.07 x_4 x_5 \end{array} \quad \text{(c)} \quad (2)$$

$$\begin{array}{|l} + 0.50 x_2 + 0.11 x_2^2 \pm 0 x_2 x_4 \\ + 0.08 x_4 - 0.23 x_4^2 \end{array} \quad \text{(b)}$$

$$\begin{array}{l}
 |m| = 0.67 \quad \boxed{\begin{array}{l} + 0.01x_1 \pm 0 \quad x_1^2 \pm 0 \quad x_1x_3 \pm 0 \quad x_1x_5 \\ + 0.05x_3 - 0.01x_3^2 - 0.01x_3x_5 \\ + 0.04x_5 \pm 0 \quad x_5^2 \end{array}} \quad \text{(a)} \\
 \boxed{\begin{array}{l} + 0.04x_2 + 0.01x_2^2 + 0.01x_2x_4 \\ + 0.08x_4 - 0.08x_4^2 \end{array}} \quad \text{(b)} \\
 \boxed{\begin{array}{l} + 0.02x_1x_2 \\ - 0.02x_2x_3 \\ \pm 0 \quad x_2x_5 \\ - 0.02x_1x_4 \\ - 0.01x_3x_5 \\ - 0.01x_4x_5 \end{array}} \quad \text{(c)} \quad (3)
 \end{array}$$

Модели записаны в структурированной форме. Блоки выделены в соответствии с целью – проанализировать влияние полимерной фибры на реологические параметры качественно разных органо-минеральных систем. Блок (а) описывает влияние дозировок фибры, полимерного компонента и метилцеллюлозы, если последние – бинарные смеси соответствующих марок ($x_2 = x_4 = 0$). В блоке (b) находятся эффекты перехода от одного типа RP и MC к другому при среднем содержании компонентов ($x_1 = x_3 = x_5 = 0$). Блок (c), характеризующий синергизм факторов из (a) и (b), оценивает изменения влияния дозировок при смене компонентов. Такое структурирование облегчает локализацию эффектов дозировок (RP, MC, F) для разных видов матрицы.

На рис. 1 показаны локальные поля $\eta_1(x_1, x_3, x_5)$ для четырех видов композиций (при $x_2, x_4 = \pm 1$), описанные соответствующими проекциями модели (2), такими как модель (4) для композиций с V_{523} и MC_{40} ($x_2 = -1, x_4 = +1$, левый верхний куб на рис. 1).

$$\begin{array}{l}
 \ln K = 4.72 - 0.23x_1 \pm 0 \quad x_1^2 \pm 0 \quad x_1x_3 \pm 0 \quad x_1x_5 \\
 \quad \quad \quad + 1.22x_3 - 0.26x_3^2 - 0.15x_2x_2 \\
 \quad \quad \quad + 0.30x_5 \pm 0 \quad x_5^2 \quad (4)
 \end{array}$$

Изменение вязкости при скорости $1c^{-1}$ за счет изменения дозировок и полимера, и метилцеллюлозы, и фибры в композициях с этими марками RP и MC – в 33.3 раза. Максимальные уровни η_1 для композиций с V_{523} (кубы слева на рис. 1) оказываются при минимальном содержании полимера и максимальных MC и F. При переходе к V_{551} (кубы справа) максимумам соответствует его наибольшая дозировка, а в композициях с большим количеством MC_{40} введение фибры (до 2%) практически не влияет на η_1 (верхний правый куб).

Влияние марочного состава системы «полимер, метилцеллюлоза» (x_2, x_4) на уровни обобщающих показателей полей вязкости в координатах дозировок компонентов (максимума, минимума, относительного перепада) описано вторичными моделями [9] по оценкам в вычислительном эксперименте на квадрате $\{x_2, x_4\}$ и представлено на рис. 1.

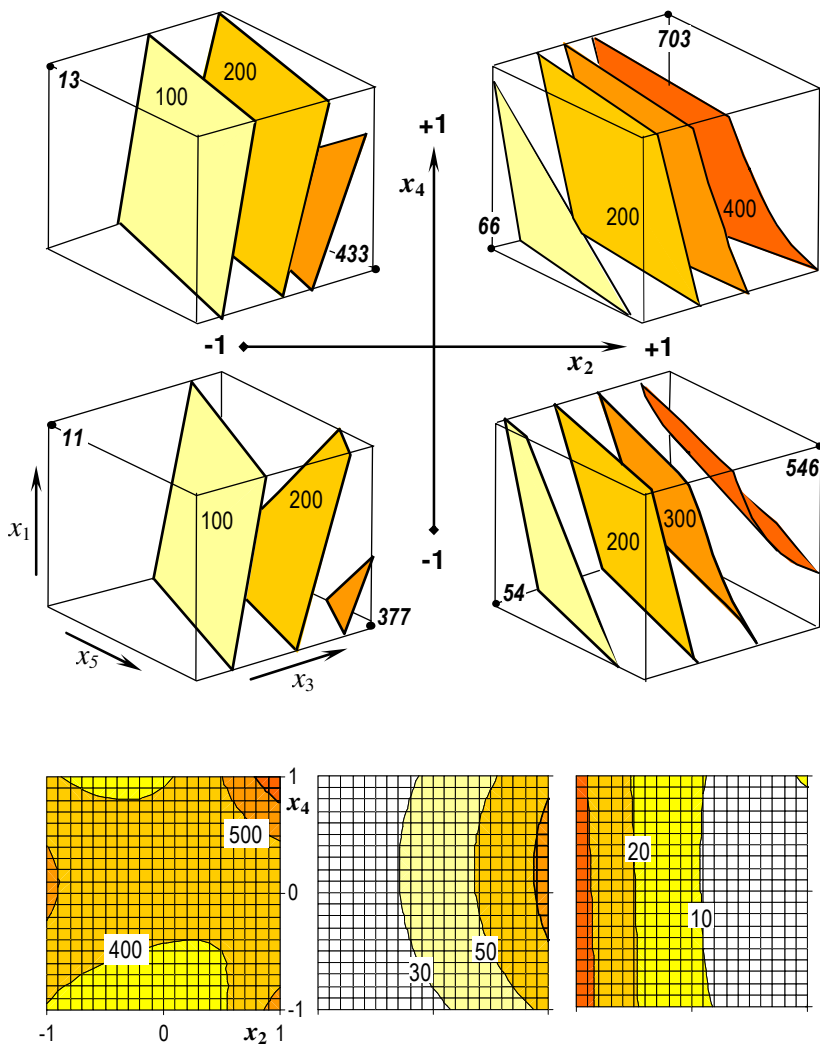


Рис. 1. Поля вязкости η_1 в координатах дозировок RP, MC и фибры для 4-х комбинаций марок RP и MC ($x_2, x_4 = \pm 1$); изолинии максимального и минимального уровней и относительного перепада полей $\eta_1(x_1, x_3, x_5)$ на квадратах марочного состава (слева направо соответственно)

Так неполный полином 3-ей степени с биквадратным эффектом (5) для $\max \eta_1(x_1, x_3, x_5)$ построен по значениям максимальных уровней девяти локальных полей вязкости – в 9 точках плана полного факторного эксперимента 2-го порядка на квадрате (ПФЭ 3^2 : 4 в вершинах квадрата – с монокомпонентами, 5 в центре и серединах ребер – с бинарными смесями марок).

$$\max \eta_1 = 435 - 41x_2 + 43x_4 + 34x_2^2 - 90x_4^2 + 25x_2x_4 + 151x_2x_4^2 + 136x_2^2x_4^2 \quad (5)$$

Судя по квадратам обобщающих показателей на рис. 1, V_{523} ($x_2 = -1$), независимо от молекулярной массы МС, обеспечивает лучшие возможности регулирования вязкости (в «среднем» диапазоне скоростей сдвига) за счет количества этих модификаторов и фибры (относительный перепад более 30 раз и самая низкая минимальная вязкость).

Аналогично модель (3) позволяет проанализировать и сравнить локальные рецептурные поля темпа разрушения $|m|(x_1, x_3, x_5)$, такие как поле (6) для композиций с V_{523} и MC_{40} ($x_2 = -1$, $x_4 = +1$, левый верхний куб на рис. 2).

$$\begin{aligned} |m| = & 0.61 - 0.05x_1 \pm 0 x_1^2 \pm 0 x_1x_3 \pm 0 x_1x_5 \\ & + 0.07x_3 + 0.01x_3^2 - 0.01x_3x_5 \\ & + 0.05x_5 \pm 0 x_5^2 \end{aligned} \quad (6)$$

Модели (2, 3) дают возможность не только охарактеризовать совместное влияние компонентов на реологическое поведение композиций с любым «марочным» составом системы «полимер, метилцеллюлоза» (в исследованном диапазоне), но и выявить «эффект фибры». Для этого используется методический прием [10, с. 152], позволяющий сравнивать (по характеристикам структуры и свойствам) многообразие модифицированных составов с многообразием соответствующих эталонов (без того или иного модификатора). На рис. 1 и 2 эталонным составам, в которых нет фибры ($F = 0$), соответствует задняя грань кубов – эталонная плоскость ($x_5 = -1$).

Анализ влияния фибры (условия и результаты вычислительного эксперимента). Подстановка в уравнение (4) значения $x_5 = -1$ дает модель (7), которая описывает уровень $\ln K$ эталонных композиций с V_{523} и MC_{40} – в плоскости эталонных дозировок ($x_1, x_3, -1$). Разность (4) и (7) дает модель (8) – изменений логарифма вязкости (при скорости 1), *только за счет фибры*, по отношению к многообразию композиций, в которых фибра отсутствовала. Аналогично получена модель (9) влияния фибры на $|m|$.

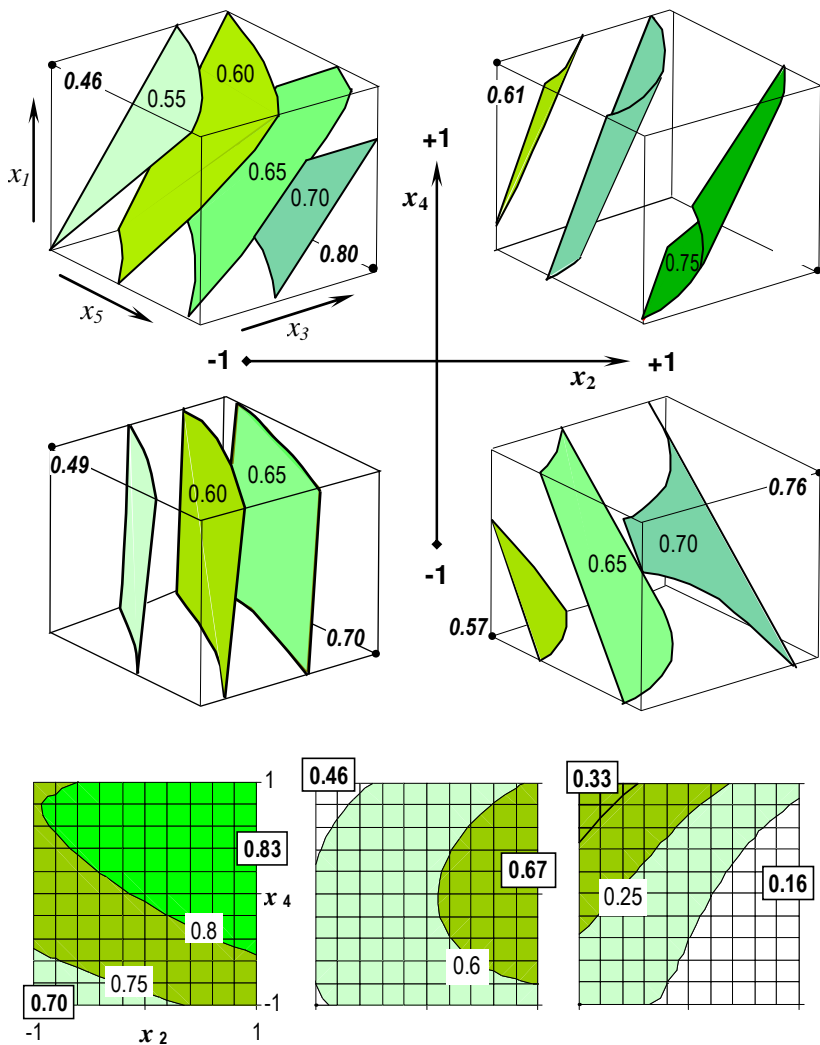


Рис. 2. Локальные поля $|m|$ в координатах дозировок RP, MC и фибры для 4-х комбинаций марок RP и MC ($x_2, x_4 = \pm 1$); изолинии максимального и минимального уровней и абсолютного перепада полей $|m|(x_1, x_3, x_5)$ на квадратах марочного состава (слева направо соответственно)

$$\ln K = 4.425 - 0.233x_1 + 1.364x_3 \pm 0x_1^2 - 0.255x_3^2 \pm 0x_1x_3 \quad (7)$$

$$\Delta \ln K = 0.298 - 0.146x_3 + 0.298x_5 - 0.146x_3x_5 \quad (8)$$

$$\Delta |m| = 0.047 - 0.011x_3 + 0.047x_5 - 0.011x_3x_5 \quad (9)$$

Аналогичные модели получены и для других 8 комбинаций марок RP и MC – по плану ПФЭ 3². Таким образом для 9 видов композиций (x_2, x_4) определены изменения реологических характеристик по отношению к соответствующим смесям без фибры в зависимости от дозировок RP, MC и F (x_1, x_3, x_5). Как и в (8-9), во всех моделях приростов (вязкости при скорости 1 с⁻¹ и темпа разрушения) эффекты, связанные с дозировкой полимера (фактором x_1), оказались незначимы.

Независящий от количества RP уровень изменения η_1 за счет фибры (отношение η_1 к вязкости эталонной композиции без фибры η_1^* , равно $\exp[\Delta \ln K]$) в зависимости от ее содержания в смеси и от количества метилцеллюлозы показан на рис. 3 для 4 видов композиций (в вершинах квадрата $\{x_2, x_4\}$).

В девяти точках плана вычислительного эксперимента по моделям, аналогичным (8), рассчитаны оценки обобщающих показателей полей относительного прироста $\eta_1 / \eta_1^*(x_3, x_5)$, в первую очередь, их максимальные и минимальные уровни. Во всех случаях максимальному приросту вязкости за счет введения фибры, $\max\{\eta_1 / \eta_1^*(x_3, x_5)\}$, соответствуют ее максимальные дозировки (F = 2%) и минимальное содержание метилцеллюлозы (MC = 0.2%). Зависимость этого показателя от вида композиции, описанная вторичной моделью (по 9 оценкам), показана на квадрате «марочных составов» (рис. 3).

Прирост $|m|$ за счет фибры оказался не зависящим от марки виннапаса, а характер зависимости $\Delta |m|(x_3, x_5)$ сохраняется для разных видов метилцеллюлозы и их смесей (рис. 4).

Знание зависимостей влияния фибры на параметры K и m реологического уравнения (1) от состава смеси позволяет определить эффект фибры на вязкость любой композиции при любой скорости γ' (в исследованном диапазоне). Так уравнение (10), характеризующее эффект фибры на вязкость композиций с V₅₂₃ и MC₄₀ при скорости 134 с⁻¹ ($\ln 134 = 4.9$), получено подстановкой в (1) моделей (8, 9).

$$\begin{aligned} \Delta \ln \eta_{134} &= \ln \eta_{134} - \ln \eta_{134}^* = \Delta \ln K + 4.9 \Delta m \\ &= 0.068 - 0.092x_3 + 0.068x_5 - 0.092x_3x_5 \end{aligned} \quad (10)$$

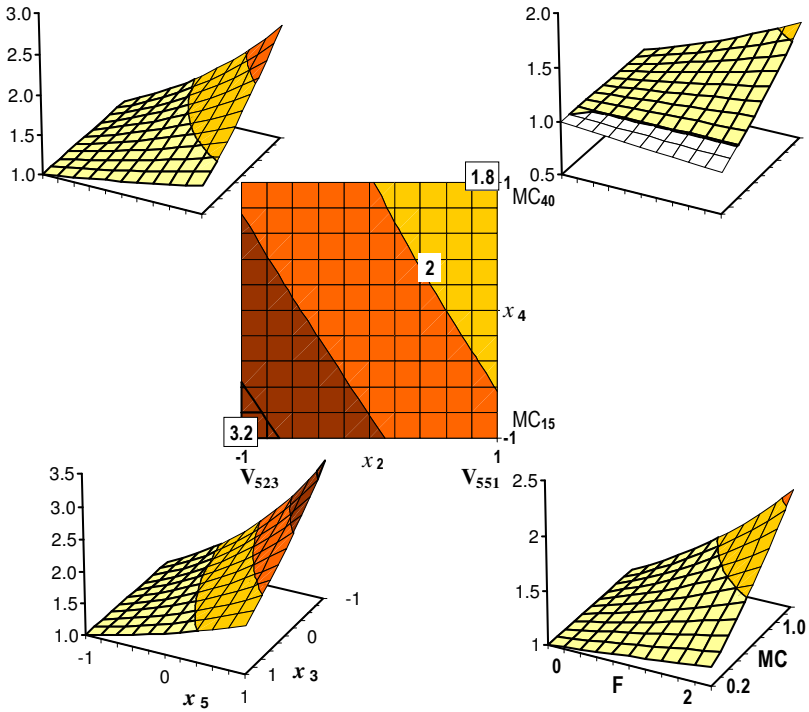


Рис. 3. Поля $\eta_1 / \eta_1^*(x_3, x_5)$ для 4-х видов смесей ($x_2, x_4 = \pm 1$) и их максимальные уровни в зависимости от вида

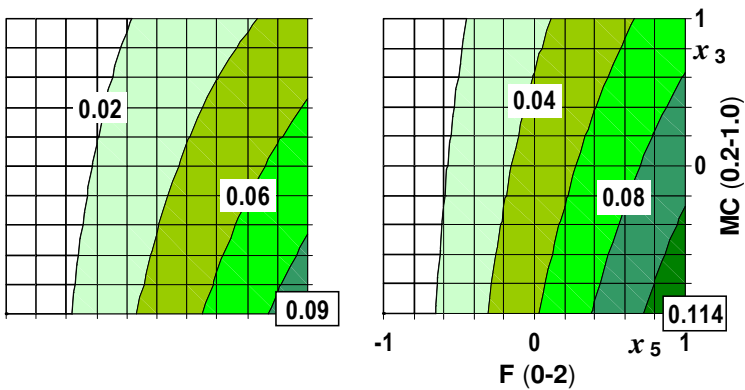


Рис. 4. Зависимости $|\Delta m|(x_3, x_5)$ для смесей с MC15 и MC40

Эффект фибры $\eta_{134}/\eta_{134}^* = \exp[\Delta \ln \eta_{134}]$ – изменение вязкости η_{134} относительно вязкости η_{134}^* смесей того же состава, но без фибры – показан на рис. 5. При повышенных скоростях сдвига введение фибры приводит к снижению вязкости многих композиций – тем большому, чем больше содержание метилцеллюлозы. Пластификация (в среднем на 20%) наблюдается примерно у половины марочных составов системы «полимер, метилцеллюлоза» (не считая неокрашенной «зоны безразличия» на рис. 5). Максимальное снижение (на 40%) отмечается у композиций с V_{551} и MC_{40} ($x_2 = x_4 = +1$).

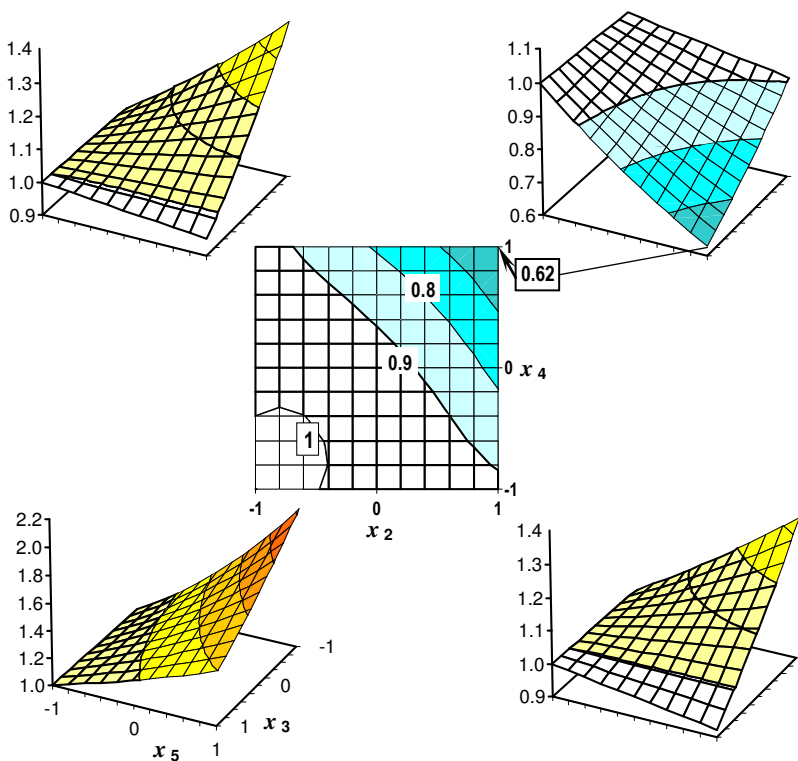


Рис. 5. Поля $\eta_{134}/\eta_{134}^*(x_3, x_5)$ для смесей 4-х видов ($x_2, x_4 = \pm 1$) и их минимальные уровни в зависимости от вида смеси

Эффект пластификации при введении определенного количества фибры, вероятно, можно объяснять тем, что при большой скорости происходит распрямление полипропиленовых волокон вдоль потока. При этом в движущейся неньютоновской жидкости могут образовываться ассоциаты из элементов дисперсной фазы, приводя к утолщению экзоассоциативных жидких слоев [11]. Увеличение степени разрушения структуры матрицы за счет полимерной фибры менее вероятно, чем в случае жесткой стальной фибры [12].

Заключение. ЭС-модели позволяют с помощью вычислительных экспериментов выявить, измерить и сравнить эффекты тех или иных модификаторов на параметры уравнений процессов структурообразования и технологии.

Построенные по данным рационально спланированного реологического эксперимента ЭС-модели зависимостей параметров уравнения Оствальда-Вейля от состава полимерминеральных композиций с полипропиленовой фиброй позволили охарактеризовать ее влияние на эффективную вязкость смесей. В вычислительном эксперименте обнаружено, что при повышенной скорости сдвига введение фибры может существенно снижать вязкость некоторых композиций.

SUMMARY

The influence of composition on the parameters of Ostwald-de-Waele equation approximating the viscosity curves of polymer-mineral mixes with polymer fibre was described by 5-factor non-linear experimental-statistical models. The models allowed both the increase and essential decrease in effective viscosity with introduction of fibre to be evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. Проблема построения комплексов математических моделей различной генерации для оптимизации высококачественных материалов в компьютерном материаловедении // Рациональный эксперимент в материаловедении: Мат-лы 39-го междуна. сем. МОК'39. – Одесса: Астропринт, 2000. – С. 5-7.
2. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. ЭС-модели «КОНСТАНТ» квазифундаментальных моделей в компьютерном строительном материаловедении // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, 2007. – Вип. 42. – С. 39-45.
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. Использова-

ние 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. Шрам Г. Основы практической реологии и реометрии. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

7. Бабурин С.В., Киприанов А.И. Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства. – М: Лесная пром-сть, 1983. – 192 с.

8. Ляшенко Т.В., Пищева Т.И., Крюковская С.А., Огарков Б.Л. Влияние полимерной фибры на тиксотропию полимерминеральных композиций для ремонта железобетонных конструкций // Будівельні конструкції: Сучасні технології бетону. – К.: НДІБК. – 2009. – Вип. 56. – С. 392-399.

9. Ляшенко Т.В. Концепция полей свойств – методическая основа извлечения информации из ЭС-моделей в компьютерном материаловедении // Вісник Одес. ДАБА. – Одеса, Місто майстрів, 2003. – Вип. 12. – С. 171-179.

10. Вознесенский В.А., Ковальчук А.Ф. Принятие решений по статистическим моделям. – М.: Статистика, 1978. – 192 с.

11. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. Полиmodalность распределения толщины межзеренных слоев как причина уменьшения эффективной вязкости // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тез. докл. VI все-союз. симпоз. – Рига, 1989. – С. 92-94.

12. Kuder K., Ozyurt N., Mu E., Shah S. Rheology of fiber-reinforced cement systems using a custom built rheometer. – Brittle Matrix Composites 8 : Proc. 8th Int. Symp. BMC8. – Warsaw: Woodhead Publ. Ltd., ZTUREK, 2006. – P. 431-439.