

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ
НАСЫЩЕННОЙ ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ**

Москалёва К.М., Попов О.А., Рожнюк Е.В.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Полимерцементные системы на основе модифицированных сухих строительных смесей (ССС) – это затвердевшие в присутствии воды смеси цемента и полимера с наполнителями или без них в различных количественных и качественных соотношениях. В зависимости от требуемых свойств в композиции входят стабилизаторы, пластификаторы, ускорители отвердевания и другие вспомогательные добавки. Разработка композитов, в которых объединяются черты нескольких физико-механических показателей, позволяет расширить сферу практического использования полимеров, но при этом остаётся достаточно сложной задача регулирования этих свойств.

Так, вода затвердения полимерцемента складывается из трех основных видов: испарившейся, свободной в растворе и израсходованной на гидратацию цемента [1]. В процессе взаимодействия воды с клинкерными минералами цемента образуются гидросиликаты кальция – основные носители прочности и долговечности цементного камня. И все же, доля воды связанной химически очень мала, оставшаяся свободная вода может оказать негативное воздействие на свойства композита, к примеру, в случае испарения или замерзания в порах и капиллярах. Для того чтобы исключить отрицательное влияние присутствующей воды, в материал вводят водоудерживающие добавки, например, различные эфиры целлюлозы, которые совершенно не взаимодействуют с углеводородами и хорошо набухают в воде, связывая её физически. Процесс набухания состоит в поглощении растворителя веществом, объем и масса которого при этом увеличиваются [2].

Введение в композиции высокомолекулярных добавок, например поливинилацетата, по мнению Г. Шульца приводит к тому, что ПВА обволакивает цементные зерна и другие твердые минеральные частицы тонкой пленкой полимера, при твердении кристаллы соединяются через оболочку. Вода, имеющаяся в поливинилацетатной эмульсии, связывается; остаётся эластичная мембрана из поливинилацетата, являющаяся своеобразным шарниром, соединяющим частицы

гидратированного цемента. За счет полимерных пленок высокомолекулярного вещества существенно возрастает прочность на растяжение при изгибе готового изделия, прочность таких пленок зависит от величины межмолекулярных сил зацепления полимера. Наибольшей энергией сцепления обладают макромолекулы поливинилацетата, имеющего прочные ковалентные связи.

Для того чтобы оценить структурообразующую роль различных компонентов штукатурных композиций в физико-химических процессах происходящих с момента затворения смесей водой необходимо исследование основных реологических параметров строительного материала в условиях имитации жидкой фазы. А так как в процессе структурообразования цементного камня гидроксид кальция является матрицей для внедрения в него различных элементов и ионов с последующим образованием гидратных соединений [3], то в качестве жидкой фазы нами был взят насыщенный известью раствор. В последствии, этот раствор был наполнен полимерными модификаторами различной природы: X_1 – полимерный редиспергируемый порошок Vinnapas RE5034N (сополимер винилхлорида, этилена и винилаурата), 8 ± 4.5 м.ч.; X_2 – порообразователь Hostapur OSB (ПАВ на основе высокомолекулярного сульфоната олефина, соль натрия), 0.15 ± 0.1 м.ч.; X_3 – метилгидроксиэтилцеллюлоза Tylose 60010 (водорастворимые, неионные эфиры целлюлозы), 0,8, 1.25 и 2 м.ч.

Одной из реологических характеристик, которая достаточно полно характеризует поведение неньютоновских систем, если она известна на всем интересующем исследователя диапазоне скоростей деформации, является эффективная вязкость η (Па·с). Данные полученные в ходе эксперимента о изменении эффективной вязкости η (Па·с) 15-ти полимерных эмульсий с разными минеральными и полимерными матрицами, составы которых изменялись по трехфакторному плану [4] позволили оценить параметры функции Оствальда-Вилля (1), которая после логарифмирования (2) становится линейным по параметрам:

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

Коэффициент K равен эффективной вязкости η_1 , Па·с, при скорости сдвига $\dot{\gamma}' = 1 \text{ с}^{-1}$, а показатель степени $m < 0$ характеризует темп разрушения неньютоновской структурированной жидкости при сдвиговых деформациях - чем выше $|m|$, тем менее устойчива структура жидкости при течении.

Значения $\ln K$ и темпа $|m|$ для 15 эмульсий позволили построить нелинейные трехфакторные ЭС-модели в виде квадратичного полинома (3) и изоповерхности (рис.1), описывающие влияние модификаторов на реологические показатели эмульсий.

$$Y = b_0 + b_i x_i + b_{ij} x_i x_j + b_{ii} x_i^2, \quad (3)$$

где b - статистические оценки коэффициентов модели (свободный член b_0 , эффекты: линейный b_i , взаимодействия b_{ij} , квадратичный b_{ii}).

Полное поле вязкости при единичной скорости сдвига в координатах содержания трех полимерных порошков показано на рис.1. Вдоль направления усредненного градиента этого поля (штриховая линия по диагонали рецептурного куба) вязкость возрастает в 18 раз; увеличение практически пропорционально. Это связано, во-первых, с повышением концентрации полимерных порошков в 2.5-5 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).

На рис. 2. показано индивидуальное влияние всех трех полимерных компонентов в зоне максимума и минимума на $\ln K$. Видно, что наибольшее влияние на вязкость при $\dot{\gamma}' = 1 \text{ c}^{-1}$ оказывает введение водоудерживающей добавки, при увеличении ее концентрации с 0.8 до 2 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 $\ln \eta$ 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.

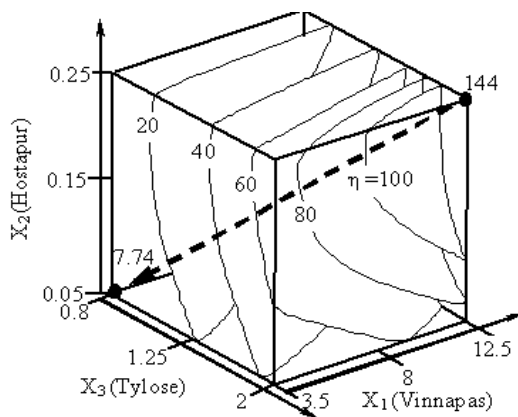


Рис.1. Поле вязкости эмульсии при $\dot{\gamma}' = 1 \text{ c}^{-1}$ в координатах концентраций полимеров

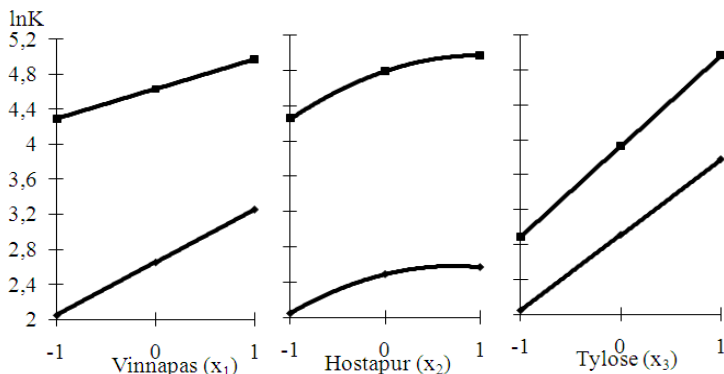


Рис.2. Влияние полимерных компонентов на динамическую вязкость эмульсий при $\gamma' = 1\text{с}^{-1}$ в зонах максимума и минимума

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

Принципиально важны результаты, полученные для метилгидроксиэтилцеллюлозы – 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.

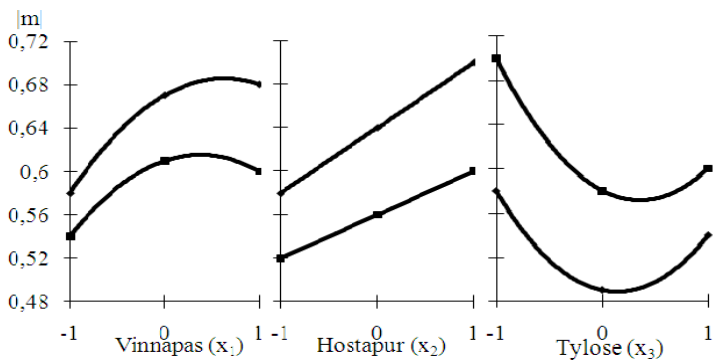


Рис 3. Однофакторные зависимости от концентраций полимеров в эмульсии темпа разрушения $|m|$ в зонах максимума и минимума

Вывод

Таким образом, можно считать достоверным заключение о том, что для полимерных эмульсий основным фактором, определяющим эффективную вязкость η_1 и темп разрушения $|m|$, является содержание водоудерживающей добавки Tylose.

Summary

In work influence of polymeric components of repair structures on the basis of the saturated solution hydroksil calcium on reology their liquid phase is considered. As reological parameters such parameters as effective viscosity and rate of destruction of structure are considered at shift deformations.

Литература

1. Ратинов В.Б. Химия в строительстве: изд. 2-е, перераб. и доп. / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. – М.: Стройиздат, 1977. – 220с.
2. Роговин З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин. – Москва: Химия, 1972. – 394 с.
3. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / [Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий, Х.С. Соболев, С.К. Мельник]. – Львов: Вища школа, 1981. – 160 с.
4. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – К.: Будівельник, 1989. – 240 с.