

же обусловлено возрастанием концентрации примесных неорганических ионов, присутствующих в системе после гидролиза.

Практическое значение полученных результатов состоит в том, что экспериментально определены условия проведения синтеза ПАА, его щелочного гидролиза и последующего радиационного сшивания, обеспечивающие получение сильнонабухающих ПЭГГ с заданными ММ, величиной заряда на макромолекулах и концентрацией примесных ионов, а также с регулируемым водопоглощением.

Сильнонабухающие ПЭГГ могут быть получены на основе гидролизованного ПАА как низкой, так и высокой ММ. Однако, получение ПЭГГ на основе ПАА НМ требуют высоких доз облучения, что неизбежно приведет к повышению их себестоимости. Максимальным водопоглощением (около 1500 г воды на 1 г сухого полимера) обладают ПЭГГ на основе гПАА ВМ, которые получают при дозах, на два порядка меньших, чем ПЭГГ на основе гПАА НМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Круль Л. П., Нарейко Е. И., Никифоров А. М., Матусевич Ю.И. Супер-водоабсорбенты на основе радиационно-модифицированного полиакриламида // Вестник Радтех – Евразия. – 1992. – № 2 (4). – С. 83–86.
2. Krul L. P., Nareiko E. I., Matusевич Yu. I., Yakimtsova L. B., Matusевич V. Yu., Seeber W. Water super absorbents based on copolymers of acrylamide with sodium acrylate // Polymer Bulletin. – 2000. – Vol. 45, № 2. – P. 159–165.
3. Якимцова Л.Б., Матусевич Ю.И., Круль Л. П. Полиэлектrolитные гидрогели на основе гидролизата полиакриламида // Полимерные композиции – 2000: Сборник трудов международ. науч.-технич. конф. – Гомель: ИММС НАНБ, 2000. – С. 32–36.
4. Zhyu S., Pelton R.H., Hamielec A.E. Gel formation of polyacrylic acid in dilute aqueous solutions via radiation crosslinking // Eur. Polym. J. – 1998. – Vol. 34, № 3-4. – P. 487–492

УДК 539.3.01

М.И. Кулак, Т.В. Анкуд (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТИКСОТРОПНЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР ПИГМЕНТА НА ВЯЗКОСТЬ ПЕЧАТНОЙ КРАСКИ

В данной работе для определения структурно-механических свойств печатной краски используется модель, основанная на теории фракталов и теории перколяции [1], аналогичная модели для описания композиционных материалов [2]. Предполагается, что процессы структурообразования в дис-

персных системах со сферическими или близкими по геометрии к ним дисперсными наполнителями соответствуют перколяционной задаче узлов. Связующее краски представлено как матрица, пигмент – как наполнитель. Для обозначения параметров, характеризующих матрицу, используется индекс m , наполнителя – i . Взаимное распределение матрицы и наполнителя в материале удобно представить в виде специальной фазовой диаграммы [2]. Всю диаграмму можно разделить на три сектора. Положение границ между секторами определяется пороговыми значениями объемных концентраций наполнителя и матрицы (n_{ic} и n_{mc}). Если упаковка частиц наполнителя соответствует простой кубической решетке, то $n_{ic} = n_{mc} = 0,31$.

Сектор I (небольшая концентрация наполнителя $n_i < n_{ic}$) соответствует материалу, в котором наполнитель находится в виде набора агрегатов и не образует непрерывную фазу, матрица представляет собой непрерывный кластер. Вероятность частице матрицы принадлежать этому кластеру определяется функцией связности, имеющей следующий вид:

$$Q_m = B |n_m - n_{mc}|^\beta, \quad (1)$$

где β – критический индекс; B – постоянная, которая определяется из условия: $B = 1 / |1 - n_{mc}|^\beta$ при $n_m \rightarrow 1$, $Q_m \rightarrow 1$; n_m – объемная доля матрицы.

На основании функции связности определяется объемная доля частиц, принадлежащих кластеру матрицы $n_{km} = n_m \times Q_m$. Небольшое количество частиц матрицы $n_{qm} = n_m(1 - Q_m)$, оставшихся свободными, будет заключено в агрегатах из частиц наполнителя.

Сектор II (концентрация наполнителя $n_i > n_{ic}$) соответствует материалу, в котором присутствуют перколяционные кластеры наполнителя и матрицы, а также более мелкие агрегаты и отдельные частицы. Объемные доли перколяционных кластеров определяются функцией связности по ф. (1).

Фрактальная размерность кластера наполнителя [2]:

$$D_i = \left[\ln N_i + 3v \ln[(n_i - n_{ic}) / (1 - n_{ic})] \right] / \left[1/3 \ln N + v \ln[(n_i - n_{ic}) / (1 - n_{ic})] \right], \quad (2)$$

где N – общее количество частиц в материале; N_i – количество частиц наполнителя; v – критический индекс радиуса корреляции.

Объемная доля частиц матрицы, необходимых для ликвидации дефекта массовой плотности «рыхлого» перколяционного кластера наполнителя [2]:

$$n_{km} = n_{ki} \left[N_{ki}^{(3-D_i)/D_i} - 1 \right]. \quad (3)$$

Для определения основных характеристик кластера матрицы (D_m и n_{hi}) в формулах (2) и (3) необходимо произвести замену индексов $k \rightarrow m$.

В представленной работе проводились исследования вязкости краски при значениях концентрации пигмента $n_i < 0,62$ (до и выше критической объемной концентрации). Эффективная вязкость системы с объемной долей включений пигмента меньше критической (сектор I) рассчитывается с помощью самосогласованного метода, предложенного Хашином. Если

рассматривать в качестве включения агрегат из нескольких частиц, то появляется возможность, используя метод поэтапной квазигомогенизации, определить эффективную вязкость краски.

На первом этапе определялась относительная вязкость подсистемы, представляющей собой агрегаты пигмента и локализованные в них частицы связующего. При этом была использована формула Дохерти-Кригера [3]:

$$\eta_k^* = \eta_{k-1} \times (1 - C_1/n_{ic})^{-2.5 \times n_{ic}}, \quad (4)$$

где k – шаг, характеризующий изменение объемной доли наполнителя в системе; η_{k-1} – эффективная вязкость среды, рассчитанная шагом ранее;

C_1 – структурный параметр: $C_1 = (n_{qm_k} - n_{qm_{k-1}})/(n_{qm_k} - n_{qm_{k-1}} + n_{i_k} - n_{i_{k-1}})$.

На втором этапе квазигомогенизации определяется эффективная вязкость кластера матрицы с включениями, имеющими распределение по размерам, характерное для агрегатов наполнителя, но с определенной на первом этапе вязкостью. Использовалась формула Эйнштейна со вторым вириальным коэффициентом, модифицированная с учетом структуры материала:

$$\eta_k = \eta_{k-1} + \eta_k^* \times (2,5 \times C_2 + 5,2 \times C_2^2), \quad (5)$$

где C_2 – структурный параметр: $C_2 = (n_{km_k} - n_{km_{k-1}})/n_{km_k}$.

При объемной концентрации пигмента выше критической (сектор II) последовательность этапов квазигомогенизации изменяется, но появляется их симметрия, поскольку кластеры связующего и пигмента имеют одинаковое строение. На первом этапе квазигомогенизации определяется эффективная вязкость агрегатов пигмента, не связанных с перколяционным кластером, с включениями свободных частиц связующего:

$$\eta_{ai_k} = \eta_{k-1} \times (1 + 2,5 \times C_{ai}), \quad (6)$$

где структурный параметр $C_{ai} = N_{qm}/N_{hi}^{3/D_i}$, N_{qm} – количество частиц пигмента в агрегатах, N_{qm} – количество частиц связующего в агрегатах пигмента.

На втором этапе определяется эффективная вязкость кластера связующего с включениями агрегатов наполнителя, эффективные характеристики которых определены выше:

$$\eta_{pm_k} = \eta_{k-1} + \eta_{ai_k} \times 2,5 \times C_{pm}, \quad (7)$$

где $C_{pm} = (n_{qm} + n_{hi})/(n_{km} + n_{qm} + n_{hi})$.

Для расчета эффективной вязкости агрегатов связующего (η_{am_k}) и эффективной вязкости кластера пигмента (η_{pm_k}) в формулах (6) и (7) индексы i и m нужно поменять местами.

Эффективная вязкость материала (печатной краски) вычисляется по правилу смесей:

$$\eta_k = X_m \times \eta_{pm_k} + X_i \times \eta_{pi_k}, \quad (8)$$

где X_m и X_i – объемные доли частиц непрерывных кластеров связующего и пигмента с учетом включений: $X_m = n_{km} + n_{gm} + n_{hi}$, $X_i = n_{ki} + n_{gi} + n_{hm}$.

При расчете вязкости печатной краски с заданным значением концентрации пигмента в первую очередь рассчитывалась вязкость системы при минимальной концентрации наполнителя, затем в среду с рассчитанной эффективной вязкостью вводится дополнительная порция пигмента и опять рассчитывается эффективная вязкость среды. Тем самым, определяется вязкость краски с большей концентрацией пигмента. Затем процесс повторяется.

Результаты исследований представлены на графике зависимости $\eta_r(n_i)$, представленном на рисунке. В качестве экспериментальных данных для сравнения с теорией были использованы значения вязкости модельных красок на основе льняной олифы с различной концентрацией пигмента [4].

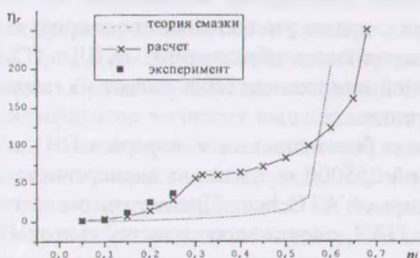


Рис. График зависимости $\eta_r(n_i)$, сравнение с экспериментом

ЛИТЕРАТУРА

1. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
2. Кулак М. И. Фрактальная механика материалов. – Минск, 2001. – Гл. 7. – С. 238–288.
3. Бибик Е. Е. Реология дисперсных систем. – Л.: Наука, 1981. – 172 с.
4. Козаровицкий Л. А. Бумага и краска в процессе печатания. – М.: Книга, 1965. – 367 с.

УДК504.064.47:678.046

В.Т. Липик, В.Н. Марцуль (БГТУ, г. Минск)
Абади М. (г. Монпелье, Франция)

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПВХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Производство, изготовление изделий, термическая утилизация отходов поливинилхлорида (ПВХ) связаны со значительным воздействием на окружающую среду. При изготовлении изделий из ПВХ методом экструзии