

ВЛИЯНИЕ ТИКСОТРОПНЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР ПИГМЕНТА НА ВЯЗКОСТЬ ПЕЧАТНОЙ КРАСКИ

For calculation of viscosity of a modelling printed paint it is used fractal model thixotropic structures. The model is constructed on the basis of the theory percolation and corresponds to a problem of units for a simple cubic lattice. Viscosity of a paint with the given concentration of a pigment is defined with the help of a method stage-by-stage quasihomogenization

В настоящее время отсутствуют экспериментальные методы, которые позволяли бы всесторонне исследовать структуру дисперсных систем. Поэтому основным методом теоретического исследования структурированных дисперсных систем является моделирование. В рамках теории эффективной вязкости в работе для описания тиксотропных структур печатной краски предлагается модель, основанная на теории фракталов и теории перколяции [1].

Для описания структуры печатной краски использована модель, аналогичная модели для описания композиционных материалов [2]. Связующее краски представлено как матрица, пигмент — как наполнитель. Взаимное распределение матрицы и наполнителя в материале удобно представить в виде специальной фазовой диаграммы (рис. 1) [2].

Верхняя часть диаграммы отражает структурные состояния наполнителя, а нижняя — матрицы. Для обозначения параметров, характеризующих матрицу, используется индекс m , наполнителя — i . На данном этапе исследований можно не конкретизировать вид дисперсного наполнителя.

Всю диаграмму можно разделить на три сектора. Сектор I соответствует материалу, в котором наполнитель находится в виде набора агрегатов и не образует непрерывную фазу, матрица представляет собой непрерывный кластер. Сектор II соответствует материалу, в котором наполнитель и матрица представлены проникающими друг в друга перколяционными кластерами. Сектор III является симметричным сектору I относительно перестановки индексов i и m , т. е. матрица представлена набором агрегатов, а наполнитель образует кластер.

Положение границ между секторами определяется пороговыми значениями объемных концентраций наполнителя и матрицы (n_{ic} и n_{mc}), которые зависят от вида

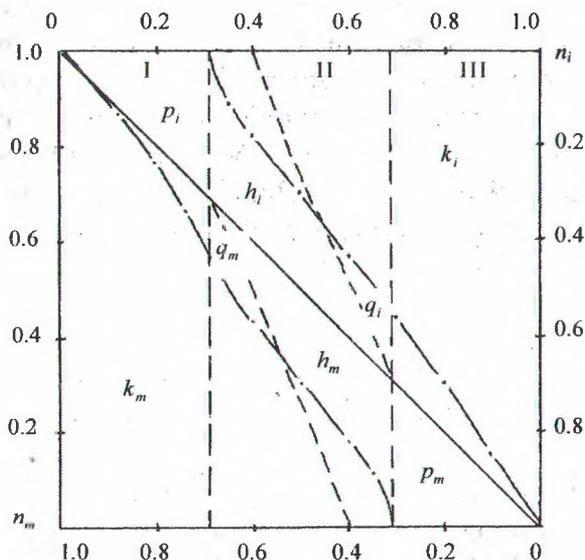


Рис. 1. Фазовая диаграмма структурных состояний матрицы и наполнителя в дисперсной среде

перколяционной задачи и типа решетки, в узлах которой находятся частицы наполнителя и матрицы. Процессы структурообразования в дисперсных системах со сферическими или близкими по геометрии к ним дисперсными наполнителями соответствуют перколяционной задаче узлов. Если упаковка частиц наполнителя соответствует простой кубической решетке, то $n_{ic} = n_{mc} = 0,31$.

В результате экспериментальных исследований процесса диспергирования пигментов установлено, что они диспергируются не до элементарных частиц, а до агрегатов (кластеров) конечных размеров [3]. При этом в процессе диспергирования пигмент проходит несколько стадий структурообразования. На первой стадии образуются структуры с фрактальной размерностью $D \approx 2,50$, характерные для агрегации типа частица — кластер. При дальнейшем диспергировании образуются более сложные разреженные структуры с агрегацией типа кластер — кластер и $D \approx 1,75$. У более мягких пигментов фрактальные структуры появляются раньше и «время жизни» у них больше.

Рассмотрим более подробно процессы в докритической области структурной диаграммы [2] ($n_i < n_{ic}$). Общее выражение для числа n агрегатов из s частиц на один узел решетки и средний радиус агрегата R имеют вид

$$n_s = s^{-\lambda} \exp(-cs^\theta), \quad (1)$$

$$R_s = rs^\rho, \quad (2)$$

где λ, θ, ρ — некритические индексы; r — радиус частицы; c — константа, определяемая из условия нормировки n_s на число частиц в системе N_i .

Уравнение для c имеет вид

$$n_i = \sum_s s^{1-\lambda} \exp(-cs^\theta), \quad (3)$$

где N_i — число частиц в системе; n_i — объемная концентрация наполнителя; λ, θ — некритические индексы.

При определении параметров, характеризующих матрицу, необходимо учитывать, что при $n_m = 0,31$ в дисперсной системе образуется перколяционный кластер матрицы. Вероятность частице m принадлежать этому кластеру определяется функцией связности, имеющей следующий вид:

$$Q_m = N_{km} / N_m = B |n_m - n_{mc}|^\beta, \quad (4)$$

где N_{km} — число частиц матрицы, принадлежащих перколяционному кластеру; β — критический индекс; B — постоянная, которая определяется из условия $B = 1 / |1 - n_{mc}|$ при $N_m \rightarrow N$, $Q_m \rightarrow 1$; n_m — величина, вычисляемая по формуле $n_m = N_m / N$.

Небольшое количество частиц матрицы, оставшихся свободными, будет помещено в агрегатах из частиц наполнителя. Таким образом, даже при малых концентрациях наполнителя матрица, в топологическом смысле, не является связной. Объемная доля связующего внутри агрегатов наполнителя вычисляется по формуле

$$n_{qm} = n_m \left(1 - \left| \frac{n_m - n_{mc}}{1 - n_{mc}} \right|^\beta \right), \quad (5)$$

где n_m — объемная доля матрицы; n_{mc} — концентрация, равная 0,31; β — критический индекс.

На диаграмме [2] объемной доле n_{qm} соответствует область q_m .

В закритической области (сектор II) в материале присутствуют перколяционные кластеры матрицы и наполнителя, а также более мелкие агрегаты и отдельные частицы.

Перколяционные кластеры являются подклассом более общего класса фрактальных кластеров, для которых определяющим является выражение, связывающее радиус

кластера R_{km} и число частиц в нем:

$$R_{km} = rN_{km}^{1/D}, \quad (6)$$

где D — фрактальная размерность кластера; r — радиус частицы.

Фрактальная размерность кластера наполнителя (D_i) вычисляется по формуле [2]

$$D_i = \left[\ln N_i + 3\nu \ln \left(\frac{n_i - n_{ic}}{1 - n_{ic}} \right) \right] / \left[1/3 \ln N + \nu \ln \left(\frac{n_i - n_{ic}}{1 - n_{ic}} \right) \right], \quad (7)$$

где N — общее количество частиц в системе; N_i — количество частиц наполнителя; ν — критический индекс радиуса корреляции.

Объемная доля частиц, принадлежащих перколяционным кластерам, определяется функцией связности по формуле (4).

Поскольку перколяционные кластеры являются «рыхлыми», то они поглощают часть частиц другой компоненты. Объемная доля частиц, необходимых для ликвидации дефекта массовой плотности:

$$n_{hm} = n_{ki} \left[\left(\frac{R}{r} \right)^{D-3} - 1 \right]. \quad (8)$$

Учитывая (6), получаем

$$n_{hm} = n_{ki} \left[N_{ki}^{(3-D_i)/D_i} - 1 \right]. \quad (9)$$

На диаграмме [2] объемной доле n_{hm} соответствует область h_m .

Для определения n_{hi} в формуле (7) необходимо произвести замену индексов $i \leftrightarrow m$.

В представленной работе проводились исследования вязкости краски при значениях концентрации пигмента $< 0,62$ (до и выше критической объемной концентрации).

При концентрации пигмента ниже критической, в соответствии с описанной моделью, теория эффективной вязкости для расчета вязкости печатной краски выделила две структурные подсистемы. Первая представляет собой кластеры пигмента с локализованными в них частицами краски. По своей структуре эта подсистема будет представлять собой высококонцентрированную суспензию (ВКС-подсистему). Вторая система представляет собой среду с эффективной вязкостью, наполненную кластерами ВКС-подсистемы.

Эффективная вязкость системы с объемной долей включений пигмента меньше критической рассчитывается с помощью самосогласованного метода, предложенного Хашином. Этот метод наиболее близок к рассматриваемым структурам. В рамках модели эффективной вязкости с помощью этого метода получены выражения для вязкости ВКС-подсистемы и эффективной вязкости, описанные ниже.

В соответствии с описанной выше моделью представления дисперсной системы, расчет вязкости краски при заданной концентрации пигмента проводился поэтапно. 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 ВКС-подсистемы. При этом была использована формула Дохерти – Кригера [4]

$$\eta_{ВКСk} = \eta_{k-1} \times \left(1 - \frac{C_1}{n_{ic}} \right)^{-2.5 \times n_{ic}}, \quad (10)$$

где k — шаг, характеризующий изменение объемной доли наполнителя в системе; η_{k-1} — эффективная вязкость среды (при $k=1$ η_m равна вязкости чистого связующего); C_1 — параметр, характеризующий структуру ВКС-подсистемы:

$$C_1 = \frac{n_{qm_k} - n_{qm_{k-1}}}{n_{qm_k} - n_{qm_{k-1}} + n_{i_k} - n_{i_{k-1}}} \quad (11)$$

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. Здесь наиболее пригодной оказалась формула Эйнштейна со вторым вириальным коэффициентом, модифицированная с учетом структуры материала:

$$\eta_k = \eta_{k-1} + \eta_{ВКС_k} \times (2,5 \times C_2 + 5,2 \times C_2^2), \quad (12)$$

где C_2 — параметр, отражающий структуру материала, вычисляемый по формуле:

$$C_2 = \left(n_{km_k} - n_{km_{k-1}} \right) / n_{km_k}, \quad (13)$$

где n_{km_k} и $n_{km_{k-1}}$ — объемная доля кластера матрицы на k и $k-1$ шаге.

При объемной концентрации пигмента выше критической характерна структура материала, представленная проникающими друг в друга перколяционными кластерами связующего и пигмента. Здесь можно выделить четыре структурные подсистемы. Первые две: агрегаты пигмента с локализованными в них частицами связующего и агрегаты связующего с частицами пигмента. Третья и четвертая подсистемы — это непрерывные кластеры пигмента и связующего с включениями агрегатов противоположной фазы.

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:

$$\eta_{ai_k} = \eta_{k-1} \times (1 + 2,5 \times C_{ai}), \quad (14)$$

где η_{k-1} — эффективная вязкость материала, рассчитанная на предыдущем шаге; C_{ai} — структурный параметр.

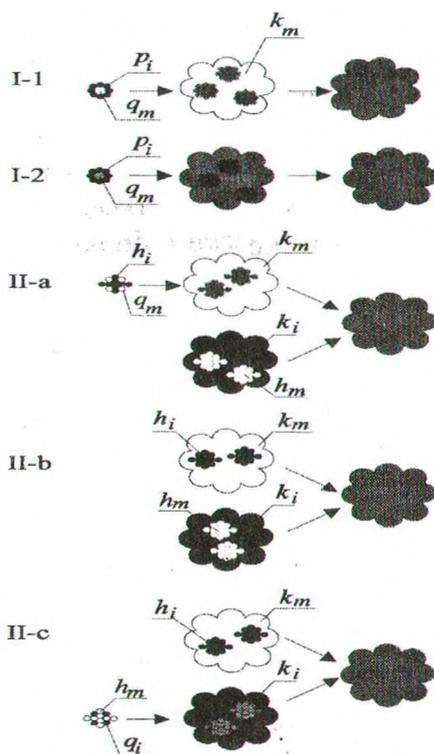


Рис. 2. Последовательность этапов квазигомогенизации

Параметр C_{ai} вычисляется по следующей формуле:

$$C_{ai} = N_{qm} / N_{hi}^{3/D_i}, \quad (15)$$

где N_{qm} — количество частиц связующего, заключенных в агрегаты пигмента; N_{hi} — количество частиц пигмента в агрегатах; D_i — фрактальная размерность агрегата.

Для расчета эффективной вязкости агрегатов связующего в формулах (14) и (15) индексы i и m нужно поменять местами.

На втором этапе определяется эффективная вязкость непрерывного кластера связующего с включениями агрегатов пигмента, эффективные характеристики которых определены на первом этапе:

$$\eta_{pm_k} = \eta_{k-1} + \eta_{ai_k} \times 2,5 \times C_{pm}, \quad (16)$$

где C_{pm} — структурный параметр, вычисляемый по следующей формуле:

$$C_{pm} = \frac{n_{qm} + n_{hi}}{n_{km} + n_{qm} + n_{hi}}. \quad (17)$$

Аналогичным образом после замены индексов определяется эффективная вязкость непрерывного кластера пигмента.

На третьем этапе производится расчет эффективной вязкости материала (печатной краски) по правилу смесей:

$$\eta_k = X_m \times \eta_{pm_k} + X_i \times \eta_{pi_k}, \quad (18)$$

где X_m и X_i — объемные доли частиц непрерывных кластеров связующего и пигмента с учетом включений.

$$X_m = n_{km} + n_{gm} + n_{hi}, \quad X_i = n_{ki} + n_{gi} + n_{hm}. \quad (19)$$

Была составлена программа на языке Паскаль для вычисления относительной вязкости при заданных значениях концентрации пигмента. Для вычисления вязкости были использованы перечисленные выше формулы. За основу была взята теория эффективной вязкости.

Расчет вязкости печатной краски с заданным значением концентрации пигмента проводился в следующей последовательности (рис. 2).

В первую очередь рассчитывалась вязкость системы при минимальной концентрации наполнителя (I-1). Затем в среду с рассчитанной эффективной вязкостью вводится дополнительная порция пигмента и опять рассчитывается эффективная вязкость среды (I-2). Тем самым определяется вязкость краски с большей концентрацией пигмента. Затем процесс повторяется.

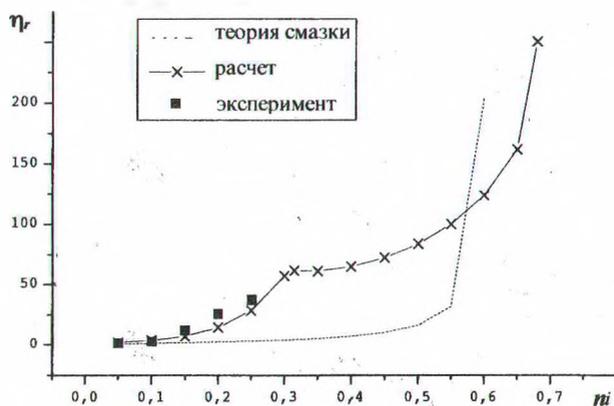


Рис. 3. График зависимости $\eta_r(n_i)$, сравнение с экспериментом

После превышения порогового значения концентрации пигмента расчет эффективной вязкости среды усложняется вместе с формированием новых структурных подсистем. Вначале появляется очень «рыхлый» перколяционный кластер пигмента (II-a). Затем, по мере поэтапного увеличения концентрации пигмента, плотности кластеров пигмента и связующего выравниваются (II-b). Дальнейшее увеличение объемной доли пигмента способствует уменьшению плотности перколяционного кластера матрицы (II-c).

По результатам выполнения программы построен график зависимости $\eta_r(n_r)$, представленный на рис. 3. В качестве экспериментальных данных для сравнения с теорией были использованы значения вязкости модельных красок на основе льняной олифы с различной концентрацией пигмента [5].

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. Кулак М. И., Мотолько А. П. Фрактальные структуры агрегатов пигментов печатных красок // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: Матер. Междунар. науч.-техн. конф. / БГТУ. — Минск, 2000. — С. 215—217.
4. Бибик Е. Е. Реология дисперсных систем. — Л.: Наука, 1981. — 172 с.
5. Козаровицкий Л. А. Бумага и краска в процессе печатания. — М.: Книга, 1965. — 367 с.