

УДК 655.3

**РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЧЕРВОНИХ (MAGENTA)  
УНІФІКОВАНИХ ОФСЕТНИХ ФАРБ HEASET СЕРІЇ IRGASTAR GF  
ВИРОБНИЦТВА КОМПАНІЇ СІВА\***

© А. К. Дорош, д.х.н. професор, А. В. Шевчук, д.т.н.,  
професор, БМД НБ України, Київ, Україна, О. О. Гуцол,  
ст. викладач, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

Проведено исследование реологических свойств базовых (пурпурных) красок многоцелевого использования производства Heaset серии Irgastar GF компании Ciba в интервале температур их технологической стойкости и применения 20–60 °С, сдвиговых напряжений 0–25000 Па, градиентов скорости 0–1000 с<sup>-1</sup> с помощью автоматического высокопрецизионного реовискозиметра типа RotoVisco1. Получены полные реологические кривые течения и вязкости исследованной краски, построены пространственные зависимости вязкости от температуры и сдвигового усилия, определены характерные точки перегиба на этих зависимостях, определяющие начало перехода исследованных систем при разных температурах в область разрушения их первоначальной пространственной структуры и в область гомогенного состояния. Полученные результаты обработаны разработанными авторами методами.

The research of base (Magenta) inks Heaset serial Irgastar GF of the company Ciba reological properties is carried out in the temperature intervals of their technological firmness and application 20–60 °C, with the wide interval of tangential stresses 0–25000 Pa and gradients of speed 0–1000 s<sup>-1</sup> by the automatic laboratory rotational rheometer type of RotoVisco1. The complete reological curves of investigational ink flow and viscosity are got, spatial dependences of viscosity that is conditional upon temperature and tangential stress are built, characteristic inflectionpoints on these dependences, determining beginning of transition of the investigational systems at different temperatures in the domain of destruction of their primary spatial structure and in the domain of the homogeneous state, are found. The got results are treated and analysed by analytical methods, that authors developed.

\*Закінчення. Початок статті в № 1(39), 2013 р.



### Мета роботи

Об'єкт даного дослідження — уніфікований ряд офсетних Heaset фарб багатоцільового призначення серії Irgastar GF виробництва компанії Ciba, що широко застосовується в Україні в технологіях ролевого та плоского офсетного друку.

Предмет дослідження — реологічні характеристики червоної (Magenta) фарби серії Irgastar GF. Для досліджень нами вибирались фарби з гарантійним терміном зберігання один рік, але не більше 2-х місяців з моменту виготовлення та доставки до споживача. У якості взірців для дослідження брались проби зі стандартної тари-пакування фарби — металевої банки із середини тари та середини її верхньої частини зі строком давності не більше двох місяців з моменту її виготовлення. Взірці досліджувались спочатку при умові неперемішаної консистенції з метою непорушення їх усталеної просторово-часової структури (неперемішані взірці), а потім як ретельно перемішані системи, аналогічні тим, що реалізуються у результаті перемішування фарби у фарбоживильній секції друкарської машини.

### Результати проведених досліджень

Методика дослідження — високопрецизійна автоматизована програмно-керована дослідницька система вимірювання реологічних параметрів фарб з вимірювальним шпінделем типу конус-плита на базі ротаційного віскозиметра RotoVisco1 і вбудованими вимірювальними сен-

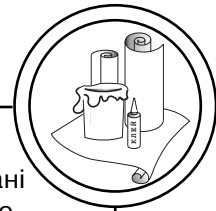
сорними датчиками та інтерфейсом зв'язку з базовим управляючо-накопичуючим і оброблюючим інформацію комп'ютером, призначеним для пошагової зміни на величину  $\sim 10 \text{ c}^{-1}$  значення градієнту швидкості деформації зсуву фарби в межах від 0 до  $1000 \text{ c}^{-1}$  (90 кроків) та вимірювання відповідного їй шагового значення діючої зсувної напруги на досліджуваний взірець фарби.

Паспортно-гарантовані апаратні похибки вимірювання та розрахунки величини реологічних параметрів за допомогою вбудованого програмного забезпечення базового обчислювального та управляючого комп'ютера:

— для в'язкості, градієнта швидкості зсуву та зсувної напруги, отриманих за методиками ASTM, похибки не перевищують 0,1 % від вимірюваних величин на всіх інтервалах їх значень;

— термостатуюча система вимірювального комплексу дозволяє підтримувати температуру досліджуваного взірця у зоні контакту з ним вимірювального шпінделя «конус-плита» з похибкою  $\leq 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Загально прийняті норми похибок експериментального визначення реологічних параметрів різних за складністю механічних властивостей досліджуваних рідинних та рідиноподібних систем лежать у межах  $0,1 \pm 5 \%$  від вимірюваної величини [10], що при порівнянні з можливостями використаної нами дослідницької держстандартної повіреної методики вказує на її високу прецизійність, а тому отримані



за її допомогою експериментальні дані та результати їх обробки не можуть викликати сумнівів та заперечень.

Технічні рішення дозволяють отримати такі результати:

1) числові масиви (та графічні залежності) від зсувної напруги та температури повних реологічних кривих течіння та в'язкості досліджуваної червоної (Magenta) фарби в інтервалі зсувних напруг 0–25000 Па, градієнту швидкості зсуву 0–1000 с<sup>-1</sup> та температур 20–60 °С;

2) залежність в'язкості фарби від зсувної напруги для певних фіксованих температур 20, 30, 40, 50, 60 °С;

3) залежність в'язкості фарби від температури для фіксованих значень зсувних напруг;

4) аналітично побудовані просторові залежності в'язкості досліджуваних не перемішаних та перемішаних серій взірців червоної фарби від температури та величини діючої зсувної напруги з використанням розроблених нами алгоритмів і методів комп'ютерної математики та програмних засобів системи Mathcad 15.

На жаль, у відомих нам літературних джерелах по дослідженню реологічних властивостей поліграфічних офсетних (і інших) фарб або довідковій літературі дані про властивості фарб Magenta офсетного способу друку повністю відсутні. На основі цього ми вважаємо, що представлені нижче отримані нами результати реологічних досліджень червоної (Magenta) фарби серії Irgastar GF не мають літературних аналогів.

Експериментально отримані повні реологічні криві неперемішаної та перемішаної червоної (Magenta) фарби для температурного інтервалу 273,15÷333,15 К представлені на рис. 3, а–в.

З рис. 3 видно, що повні реологічні криві течіння  $\dot{\gamma}(P)$ , як не перемішаних, так і ретельно перемішаних взірців досліджуваних фарб різних проб із їх тароупаковки в інтервалі температур 20–30 °С характеризуються достатньо-плавно зростаючими залежностями аж до точок перегику, положення яких на рис. 3, а, б, в показано пунктиром, а значення їх координат представлені у табл. 1.

З ростом температури вертикальна (ординатна) протяжність цих ділянок на  $\dot{\gamma}(P)$  зростає, а положення точок перегику зсувається в область менших значень відповідних їм деформуючих напруг та більших значень градієнту швидкості зсуву (аж до зони їх невизначеності при температурах  $\geq 50$ –60 °С. Як видно із рис. 3, при температурах  $\leq 20$ –30 °С після точок перегику залежність  $\dot{\gamma}(P)$  проходить через ряд послідовних максимумів, положення яких і відповідні їм значення в'язкості представлені у таблиці 1. По досягненню температури  $\geq 50$ –60 °С для неперемішаної фарби та  $\geq 40$  °С для ретельно перемішаних взірців червоної фарби ці максимуми на залежності  $\dot{\gamma}(P)$  в області деформуючих напруг після точки перегику зникають.

Аналогічне явище спостерігалось нами при дослідженні реологічних властивос-

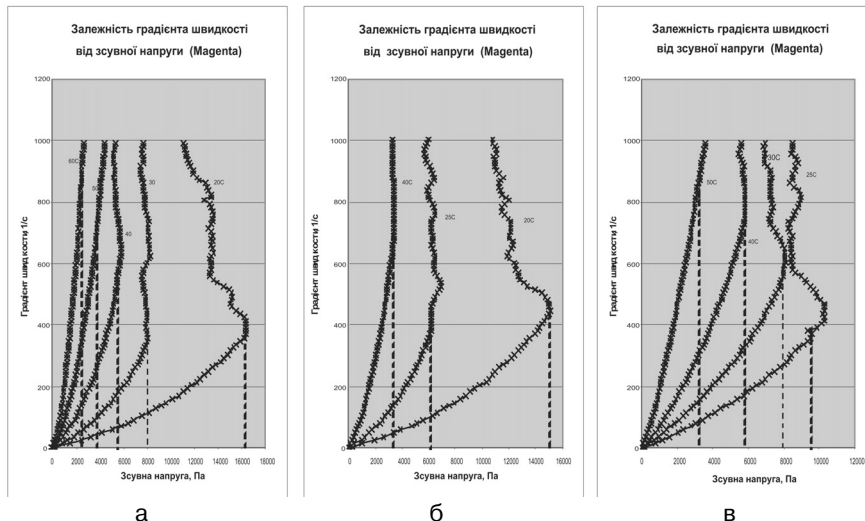
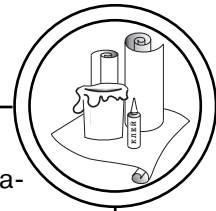


Рис. 3. Повні реологічні криві червоної фарби при різних температурах (вказані біля кожної з кривих): а — тиксотропних (негомогенізованих); б — гомогенізованих (ретельно перемішаних); в — взірці з середини верхньої половини тароупаковки (неперемішані)

тей чорних офсетних фарб серії Irgastar GM, результати яких викладені у роботі [9]. Дещо подібне явище спостерігалось та відмічене у роботі [10], де представлені залежності  $\dot{\gamma}(P)$  та схема розподілу швидкостей у зазорі між коаксіальними вимірювальними циліндрами ротаційного віскозиметра при дослідженні повної реологічної кривої течіння висококонцентрованих дисперсій тверде тіло—рідина, яке пояснюється явищем розриву суцільності текучого середовища при його зсувній деформації. Специфіка висококонцентрованих дисперсійних систем у порівнянні з фарбами полягає у тому, що внаслідок великих перепадів релаксації основних кінетичних одиниць руху таких систем розрив суцільності у них протікає при градієнтах швидкості приблизно рівних  $\dot{\gamma}(P) \approx 10 \text{ c}^{-1}$ . Можна очікувати, що розрив

суцільності та процеси розшарування у коагуляційних фарбових сильно структурованих системах, у яких концентрація пігменту менша за критичну, буде спостерігатися при набагато більших градієнтах швидкості та відповідних їм зсувних напругах і призведе до розшарування системи при сильних точкових контактних взаємодіях або сильній взаємодії сольватованих часточок пігменту, що було виявлено у роботі [7] прямими методами рентгеноскопії.

Відомо [6, 7, 14], що руйнування структури тиксотропних систем з ростом  $\dot{\gamma}(P)$  супроводжується різким зменшенням не тільки ефективних в'язкісних і міцнісних характеристик, але і періоду релаксації в'язкого течіння, модуля зсувної пружності і енергії активації, які досягають мінімальних значень в області ходу  $\eta(P) \geq \eta_m$ .



Однак досягнення мінімального оптимального рівня в'язкісних, міцнісних, пружних і релаксаційних характеристик можливо лише при неперервній зсувній деформації для систем з об'ємною концентрацією  $\varphi < \varphi_{c2}$  — другої критичної концентрації.

Згідно з роботою [10], у процесі неперервної зсувної деформації висококонцентрованих паст по мірі збільшення градієнта швидкості деформації (течіння) при досягненні для даної системи критичної швидкості деформації спостерігається різкий спад зсувної напруги  $P$  або до нуля або до деякого критичного значення  $P_i$ . Причому при збільшенні  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$  величина  $P$  залишається меншою  $P_i$ , або ж несуттєво зростає [10].

Різкий спад зсувної напруги у потоці при  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_k$  супроводжується утворенням у деформуємії системі двох локальних об'ємів, обмежених поверхнями ковзання циліндричної пари реовіскозиметра, що характерно для розриву суцільності всередині досліджуваної речовини.

Розрив суцільності може відбуватися у будь-яких в'язких рідинах при умові перевищення швидкості росту напруги над швидкістю їх релаксації [10]. В рідинах з малим періодом релаксації  $10^{-5}$ – $10^{-11}$  с розрив суцільності виникає при досить високих швидкостях деформації, а у наповнених системах він настає при малих швидкостях деформації  $\dot{\gamma}(P) \approx 10 \text{ с}^{-1}$  і відбувається по дефектам коагуляційної структури, зафіксо-

ваних на відстані дальньої коагуляції ( $\approx 10^{-7}$  м).

Характерна ознака розриву суцільності коагуляційних структур полягає у повній або частковій втраті здатності до тиксотропного відновлення (заліковування) структури в потоці у зоні розриву. В той же час по мірі віддалення від поверхні розриву всередині речовини, локалізованої цими поверхнями, незважаючи на збільшення швидкості обертання одного із коаксіальних циліндрів вимірювального шпінделя ротаційного віскозиметра, може відбуватися тиксотропне відновлення структури. Це обумовлене тим, що при збільшенні швидкості деформації до вищої за критичну зсув не розповсюджується від поверхонь розриву на весь об'єм системи, а локалізується поблизу них. Це підтверджується повним або незначним збільшенням деформуючої напруги при  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$ . В останньому випадку залежність  $P(\dot{\gamma})$  може бути складною або ж неоднозначною для твердоподібних структур, а для структурованих тиксотропних систем, як показали Павлов В. Н. та Виноградов Г. В. [10], це можна пояснити на основі уявлень про «агрегатне» руйнування структури у потоці.

Явище розриву суцільності при течінні коагуляційних структурованих систем підтверджено у роботах Урьєва та співробітників прямими методами скануючої електронної мікроскопії дослідження структури текучої системи на прикладі водної пасти  $\text{CaV-H}_2\text{O}$  [10], та проведено оцінки питомої потуж-



ності  $N^*$ , яка поглинається поблизу границь розриву суцільності системи у проміжку між коаксiальними вимiрювальними цилiндрами реовiскозиметра за формулою:

$$N^* = P\dot{\gamma} \frac{R^2 - r^2}{2R}, \quad (29)$$

де  $R, r$  — вiдповiдно радиуси зовнiшнього та внутрiшнього цилiндрiв вимiрювальної шпiндельної системи ротацiйного вiскозиметра;  $P$  — зсувна напруга;  $\dot{\gamma}$  — градиєнт швидкостi руху речовини.

На основi аналізу результатiв вимiрювання повних реологiчних кривих  $\dot{\gamma}(P)$  червоної (Magenta) фарби (представлених на рис. 3, а–в) нами були розрахованi значення в'язкостi досліджених вiзрцiв неперемiшаних та перемiшаних фарб, якi представленi на рис. 4, а–в.

З рис. 3 видно, що повнi реологiчнi кривi  $\dot{\gamma}(P)$  рiзко змiнюються при переходi вiд температур 20–25 °C до 60 °C. Залежностi  $\dot{\gamma}(P)$  для температур 20–30 °C неперемiшаних i перемiшаних фарб на дiлянцi пiсля точки перегину проявляють максимуми, якi починають зникати при  $t \geq 40$  °C для неперемiшаних i 35–40 °C — для перемiшаних фарб, що свiдчить про складнi механiзми перебудови просторової структури фарби у процесi її нагрiвання та дiї зсувної напруги. Цi процеси перебудови та руйнування первинної структури фарб обумовленi: 1) процесами змiни розмiрiв, форми та функцiї розподiлу за розмiрами кiнетичних одиниць руху в системi; 2) часами релаксацiї (функцiями розподiлу часiв релаксацiї) основних кiнетичних одиниць руху, iншими структурно-чутливими параметрами системи.

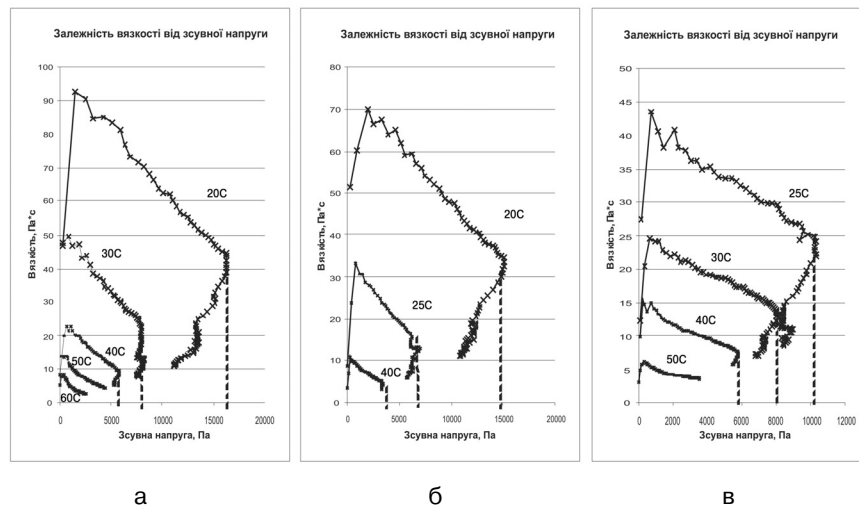
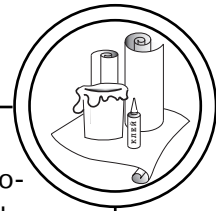


Рис. 4. Залежність в'язкостi червоної фарби вiд зсувної напруги при рiзних температурах (вказанi бiля кожної з кривих): а — тиксотропних (негомoгенiзованих); б — гомoгенiзованих (ретельно перемiшаних) фарб; в — вiзрцi з середини верхньої половини тарoупаковки (неперемiшанi)



Із розгляду та аналізу залежностей  $\dot{\gamma}(P)$  для перемішаних фарб видно, що процес гомогенізації їх структури у процесі нагрівання відбувається значно скоріше, що свідчить про суттєве порушення (руйнування) їх початкової усталеної (тиксотропної) просторової структури з часточок пігменту у процесі та внаслідок перемішування фарби, що призводить до зменшення її в'язкості у 20 або більше разів при дії зростаючої зсувної напруги до величини  $10 \div 27 \cdot 10^3$  Па.

У зв'язку з виявленням градієнтним розподілом реологічних властивостей фарби у таропакуванні на ділянках поліграфічних виробництв, де відсутні ділянки та автоматизовані лінії підготовки фарб, а також на існуючих ділянках підготовки фарб, недопустиме часткове використання вмісту фарбопакування без ретельного перемішування її загального об'єму. Реальні промисловці повинні враховувати неприпустимість часткового відливання фарби.

Результати експерименту показують, що навіть після короткотривалого зберігання спостерігається різкий градієнтний розподіл реологічних властивостей, тому неприпустиме пошарове використання вмісту фарбопакування. Мета проведених нами пошарових досліджень фарб має суттєве технологічне значення: виявлена необхідна попередня умова до постачання фарби у фарбоживильні секції. На основі отриманих результатів аналізу залежностей  $\dot{\gamma}(P)$  при використанні фарб безпо-

середньо на виробництві до моменту подачі їх у фарбоживильну секцію друкарської машини необхідно створити пристрій для попереднього ретельного перемішування (гомогенізації) фарби за допомогою потужних п'єзо- або магнітострикційних вібраторів, оскільки просте механічне перемішування (у секціях попереднього розкочування) не призводить до встановлення реологічних властивостей фарби у відповідність до гомогенізованого стану.

На основі аналізу отриманих нами числових масивів даних для повних реологічних кривих  $\dot{\gamma}(P)$  досліджених проб червоної фарби: 1) взірці (1) — із середини фарби серійної тароупаковки; 2) взірці (2) — із середини верхньої частини фарби тієї ж серійної тароупаковки, були розраховані значення в'язкості фарби (у контрольних точках її замірів) при технологічно рекомендованих градієнтах швидкості течіння: 200, 400, 750, 1000  $s^{-1}$  у температурному інтервалі 273,15–333,15 К технологічної стійкості фарби.

Значення цих в'язкостей для червоної та (для порівняння) чорної фарб Heaset серії Irgastar GF представлені у табл. 2.

Із розгляду рис. 5 та аналізу даних табл. 2 видно, що величина в'язкості фарби сильно залежить від величини градієнту швидкості, зсувної напруги та температури, причому в'язкість неперемішаних фарб може в два рази або більше перевищувати в'язкість перемішаних.

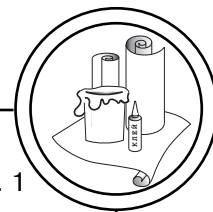
Виявлений ефект різкого зменшення (в десятки разів) в'язкості фарби у результаті її



Таблиця 1  
 Параметри положень максимумів та точок перегину залежності  $\dot{\gamma}$   
 від зсувної напруги  $P$  в інтервалі температур 293,15+333,15 К  
 червоної фарби

		293,15	298,15	303,15	313,15	323,15	333,15
1	$\eta_{m1}$	41,220		22,247	8,724		
		36,615	15,310		4,571		
	$\dot{\gamma}_{m1}$	394,444		361,111			
		461,111	405,555				
	$P_{m1}$	16260,590		8033,656	5767,675		
		15039,101	6202,150		3377,293		
2	$\eta_{m2}$	30,730		17,179	6,466		
		21,760	12,993				
	$\dot{\gamma}_{m2}$	494,444		461,111	827,777		
		583,333	533,333				
	$P_{m2}$	15196,320		7921,690	5352,291		
		12575,156	6929,414				
3	$\eta_{m3}$	22,571		13,163	5,619		
		18,687	14,368				
	$\dot{\gamma}_{m3}$	594,444		627,777	927,777		
		661,111	622,22				
	$P_{m3}$	13417,020		8263,627	5212,900		
		12354,480	6451,262				
4	$\eta_{m4}$	20,230		11,054	5,424		
		16,949	9,019				
	$\dot{\gamma}_{m4}$	661,111		738,888	1000		
		716,666	694,444				
	$P_{m4}$	13372,590		8167,457	5424,155		
		12146,836	6263,416				
5	$\eta_{m5}$	18,984		9,024			
		15,003	8,304				
	$\dot{\gamma}_{m5}$	705,555		849,999			
		805,555	772,221				
	$P_{m5}$	13394,290		7670,348			
		12086,016	6412,537				
6	$\eta_{m6}$	17,852		8,136			
		13,111	7,229				
	$\dot{\gamma}_{m6}$	761,111		938,888			
		883,325	883,324				
	$P_{m6}$	13587,510		7640,614			
		11581,237	6385,230				
7	$\eta_{m7}$	16,205					
		11,495					
	$\dot{\gamma}_{m7}$	827,777					
		966,666					
	$P_{m7}$	13413,920					
		11112,080					





Закінчення табл. 1

Точка перегину	$\eta_n$ (Па·с)	52,650÷ 49,080		27,460÷ 23,751	9,880	5,790	3,061
		38,031	16,887				
	$\dot{\gamma}_n$ (с <sup>-1</sup> )			238,888÷ 327,777	561,111	572,222	716,666
		349,999	349,999		572,222		
	$P_n$ (Па)	13164,910		6559,923÷ 7785,101	5546,199	3313,437	2193,863
		13311,040	5910,494		3054,050		

\*Верхнє значення — для неперемішаних; нижні — для перемішаних (гомогенізованих) фарб.

перемішування легко пояснює явище гістерезису (розщеплення) повної реологічної кривої течіння  $\dot{\gamma}(P)$ , виявлене, але не проаналізоване в роботах Михайлова, Козаровицького і інших [4–7], при вимірюваннях її у прямому напрямку (напряму зростання зсувної напруги та градієнту швидкості) і зворотному напрямку (їх зменшення).

Це явище зменшення в'язкості фарби супроводжується суттєвим збільшенням значень  $\dot{\gamma}(P)$  при пониженні величини

зсувної напруги та викликаного нею градієнту швидкості деформації (течіння) тієї ж фарби, яка залишається в зоні обертання вимірювального шпінделя. Це обумовлене тим, що фарба на кінцевому етапі вимірювань стає достатньо гомогенізованою внаслідок обертання самого вимірювального шпінделя, кінетичною енергією якого поступово була зруйнована (повністю або частково) початкова просторова пігментна структурна сітка фарби. Оскільки

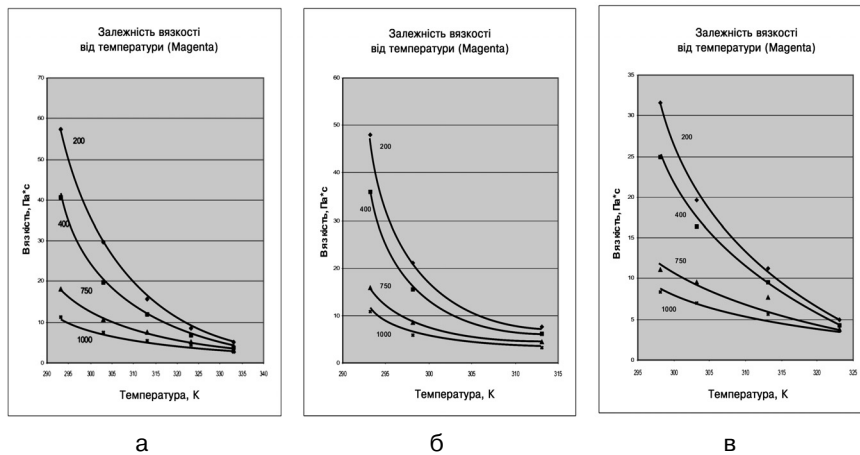
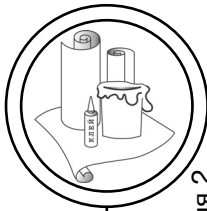


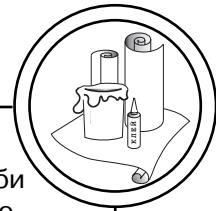
Рис. 5. Залежність умовної в'язкості (при фіксованих значеннях градієнтів швидкості 200, 400, 750, 1000 с<sup>-1</sup>) від температури червоної ролевої фарби Heaset серії Irgastar GF: а — неперемішаної, б — перемішаної; в — взірців з середини верхньої половини тароупаковки (неперемішані)



Таблиця 2  
В'язкість взірців (1) та (2) офсетної червоної та чорної фарб залежно від зсувної напруги, градієнту швидкості та температури для технологічно рекомендованих градієнтів швидкості

Фарба	градієнт швидкості $\dot{\gamma}$ (с <sup>-1</sup> )	взірці (1) неперемішані та перемішані температура, К					в'язкість (Па·с)					взірці (2) – неперемішані температура, К					в'язкість (Па·с)				
		температура, К					в'язкість (Па·с)					температура, К					в'язкість (Па·с)				
		293,15	298,15	303,15	313,15	323,15	333,15	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15	333,15	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15	333,15		
Червона (Magenta)	200	57,51	21,04	29,54	15,58	8,69	5,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	400	40,50	15,52	19,69	11,90	6,74	3,86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	750	17,94	8,37	10,75	7,34	5,12	2,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	1000	11,16	5,93	7,61	5,38	4,48	2,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	200	97,76	42,25	52,23	29,15	14,91	8,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Чорна (Black)	400	42,19	28,25	23,80	19,91	11,27	6,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	750	18,47	10,78	12,35	8,72	5,74	4,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	1000	12,24	5,54	9,54	6,52	4,24	3,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		5,54	3,88	4,37	3,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

\*Верхнє значення — для неперемішаних; нижні — для перемішаних (гомогенізованих) фарб.



внаслідок повільних релаксаційних процесів структура фарби нездатна поновитися (відрелаксувати) до своїх початкових форм і характеристик впродовж часу експериментальних вимірювань, в'язкість такої системи, завдяки росту величини  $\dot{\gamma}(P)$  і зменшення відповідних їм значень  $P$  буде значно меншою порівняно з вимірними у прямому напрямку (при зростанні  $P$  і  $\dot{\gamma}$ ).

Відомо, що релаксаційні процеси у таких (достатньо високів'язких) системах як фарби є досить повільними при невисоким (кімнатним або трохи вищим) температурах  $\leq 20$  °C і можуть займати проміжки часу набагато більші від часу самих експериментальних вимірювань.

На рис. 4 показано залежність в'язкості від величини зсувної напруги для неперемішаних (структурованих) і перемішаних (значною мірою гомогенізованих) фарб. Хід цих залежностей свідчить про те, що в'язкість фарби сильно залежить від агрегатного стану, типу її тиксотропної структури. При цьому на рис. 4 видні точки перегину на залежностях  $\dot{\gamma}(P)$ , які очевидно обумовлені переходом фарб в стан агрегатного розшарування.

За нашими уявленнями, точки перегину на залежностях  $\dot{\gamma}(P)$  відповідають також моменту переходу просторової структури утвореної пігментними часточками фарби до стану послідовного її руйнування, що призводить до періодичної зміни розмірів та функції розподілу взаємодіючих часточок пігменту за розмірами як основних кіне-

тичних одиниць течіння фарби та часів їх релаксації аж до моменту переходу їх розмірів до рівноважно найменшого можливого з одним переважним часом релаксації у процесі (і завдяки) дії зростаючої деформуючої зсувної напруги. Зміна ходу і виду залежності  $\dot{\gamma}(P)$  після точки перегину може обумовлюватись розшаруванням шарів текучої системи на збіднені та збагачені часточками пігменту при температурах  $\geq 20-30$  °C для неперемішаних (негомогенізованих систем) та  $20-25$  °C (більш низьких температурах) для перемішаних (значно гомогенізованих систем внаслідок їх примусового механічного перемішування).

Ймовірність цих механізмів зміни структурного стану системи може бути доведена лише на основі прямих експериментальних досліджень структури текучих фарбових систем прямими малокутовими методами рентгеноструктурного аналізу, методами скануючої електронної растрової спектроскопії та методами визначення часів релаксації різних процесів, що супроводжують течіння фарби.

На основі аналізу даних табл. 1 і порівняння реологічних параметрів взірців (1) і (2), взятих з різних по висоті рівнів фарбовмістної тароупаковки, можна зробити висновок про існування сильного градієнтного розподілу пігменту по висоті у тароупаковці, оскільки величина в'язкості проб верхньої частини тари для будь-якої із досліджених нами фарб: чорна, червона, синя, жовта для одних і тих же температур дослідів та гра-



дієнтів швидкості деформації відрізняються (див. табл. 1) в два або більше рази. Відтак, очікувати отримання тотожних результатів вимірювання, проведених для однієї і тієї ж фарби не доводиться, оскільки ці дані залежатимуть: від положення точки проби взятої вздовж вертикалі упаковки, стану диспергування (перемішування чи перетирання) вибраного взірця, його температури; величини зсувної напруги у вимірювальній системі, що відповідає даному градієнту швидкості руху шарів фарби  $\dot{\gamma}(P)$ , (частоти обертання вимірювального шпінделя) ротаційного віскозиметра.

Тому на основі реологічних досліджень фарб можна проводити і фіксувати лише результати аналізу загальних закономірностей зміни їх реологічних параметрів від зміни дії різних факторів, а саме: повної реологічної кривої та в'язкості їх характерних точок від зсувної напруги, температури, структурних характеристик, пара-

метрів зовнішнього впливу на досліджуваний взірець.

У зв'язку з цим отримати усталені масиви числових даних довідникового характеру для даного виду (або ж виробничої серії) фарб є проблематичним а скоріше всього або зовсім неможливим, або мало ймовірним. Це можливо може бути здійснене лише для свіжо виготовлених фарбових систем строго визначеного хімічного (рецептурного) складу, переведених у гомогенний дисперсно-колоїдний стан методами механічного перетиру атриторами, диспергуючими млинами або іншими диспергаторами, здатними забезпечити вузький (гострий) вид функції розподілу часточок пігменту за розмірами та жорстким підбором стабілізуючих добавок з поверхнево-активних речовин, здатних забезпечити високу коагуляційну стійкість фарби.

Побудовані нами експериментальні залежності (див. рис. 6)  $\eta$  від  $P$  або  $P^2$  показують нелінійність цих залежностей, і

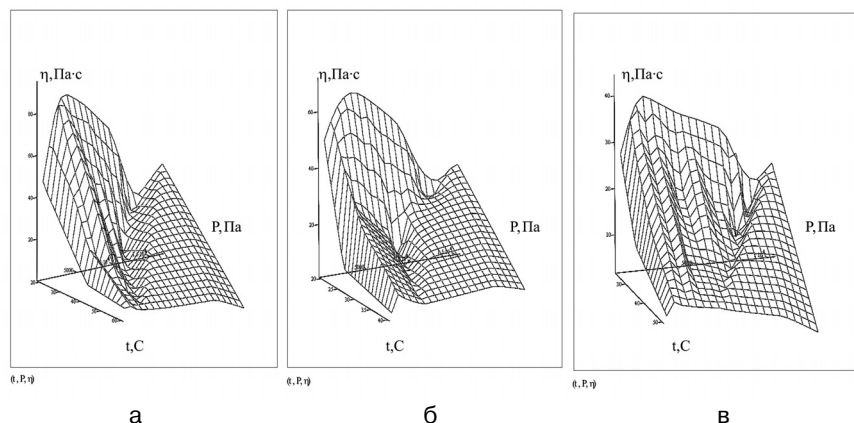
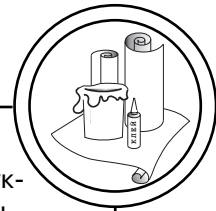


Рис. 6. Просторова залежність в'язкості від температури та зсувної напруги  $P$  для а — неперемішаної і б — перемішаної червоної фарби; в — взірці з середини верхньої половини тароупаковки (неперемішані)



це означає неможливість використання існуючих аналітичних виразів для моделювання залежностей  $\eta(P)$  та  $\eta(T)$  для повного інтервалу  $P$ ,  $T$  відповідно до рівнянь, представлених у роботах [1–7].

На рис. 6 показано просторові залежності в'язкості від температури та зсувної напруги  $P$ . Побудовані поверхні показують, що зі збільшенням початкових значень  $\dot{\gamma}$  та  $P$  спостерігається зростання в'язкості, а після переходу через максимум — спадання до мінімуму і потім знову її подальше зростання з переходом через другий максимум з наступним зменшенням по складній нелінійній залежності з переходом структури фарби у зону гомогенізованого макроізотропного стану.

Це дозволяє дійти висновку, що гомогенний стан досліджуваної фарби може реалізуватись тільки в області значень в'язкості за другим максимумом просторової залежності в'язкості від температури та діючої зсувної напруги, де відбувається остаточне руйнування розшарованої фарбової структури з її зонами розриву суцільності і перехід до просторового гомогенізованого стану.

### Висновки

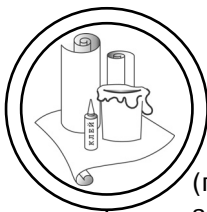
Вперше проведено дослідження градієнтних та температурних залежностей реологічних властивостей червоної (Magenta) фарби багаточільового призначення виробництва Heaset серії Irgastar GF компанії Ciba: визначені залежності її в'язкості від температури та зсувної напруги. Встановлено,

що реальна тиксотропна структура червоної фарби в результаті перемішування суттєво порушується, внаслідок чого в'язкість таких гомогенізованих фарб стає в декілька разів меншою за в'язкість неперемішаних фарб.

В процесі збільшення зсувної напруги та відповідного градієнта швидкості руху шарів фарби в неперемішаних та перемішаних фарбах при температурах, менших за  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , можливо, відбуваються процеси розшарування та руйнування і зміни розмірів основних кінетичних одиниць руху, що призводить до появи на повних реологічних кривих залежностей максимумів після точок перегину. Встановлено, що ці максимуми поступово зникають з ростом температури до  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  для перемішаних і за  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  для неперемішаних фарб, що свідчить про перехід фарбової системи до більш гомогенізованого стану з приблизно однотипними за розміром та формою кінетичними одиницями руху.

Подальші дослідження були проведені нами для інших фарб (синьої та жовтої) системи СМУК, попередній аналіз яких вказує на існування у них аналогічних закономірностей.

З аналізу експериментальних результатів для реологічних властивостей реальних негомогенізованих та гомогенізованих тиксотропних фарбових систем можна зробити загальний висновок, що існуючі в літературі аналітичні вирази для опису повних реологічних кривих відносяться здебільшого до початкових ділянок гомогенізованих



(просторовоізотропних) систем з усталеними кінетичними одиницями (часточками) руху.

З аналізу представлених в роботі повних реологічних кривих течіння червоної фарби Heaset серії Irgastar GF вперше встановлено, що:

1) з ростом температури текучого тиксотропного гетерогенного середовища точка переходу пружно-в'язко-еластичного течіння у зсувно-в'язке зсувається у бік зменшення зсувної напруги та збільшення викликаного нею градієнту швидкості по нелінійній залежності;

2) просторова залежність в'язкості досліджених неперемішаної (гетерогенної) та ретельно перемішаної ролевої червоної фарби виявляє великий просторовий мінімум, положення точок якого відповідає деякій нелінійній залежності і сукупність яких, на наш погляд, визначає точки переходу системи до розшарування її на сукупність шарів із дисперсної фази та дисперсійного середовища для певного усталеного градієнту швидкості їх руху;

3) при збільшенні зсувної напруги та викликаного нею градієнту швидкості при температурі, нижчій за температуру переходу фарби до більш гомогенного стану, у ній відбувається зміна геометричних розмірів основних кінетичних одиниць руху, їх переорієнтація та зміна характеристик супроводжуваних їх релаксаційних процесів, що відмічалось, наприклад, в роботах Урьєва по дослідженню течіння гомогенізованих бітумів,

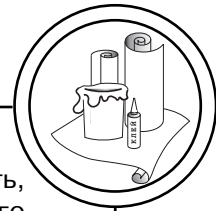
глин, цементних розчинів і інших систем [6];

4) залежність в'язкості від градієнта швидкості для неперемішаних (гетерогенних) чорних фарб при температурах 20÷50 °С в цілому нелінійна, неекспоненціальна, а в області за точками перегину проходить через максимуми, які не зникають повністю навіть при 60 °С (неперемішані фарби) і тому не можуть бути описані формулами, запропонованими у роботах Ребіндера, Михайлова і співробітників, Бартенева та інших авторів [1–7];

5) отримані результати показують некоректність представлення початкової (малі  $\dot{\gamma}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) та кінцевої ділянок залежності в'язкості від градієнта швидкості або ж зсувної напруги (чи температури) у вигляді горизонтальних відрізків [4], оскільки ці ділянки (навіть з урахуванням величин меж похибок результатів вимірювання) явно не горизонтальні і не прямолінійні;

6) аналіз залежностей в'язкості дослідженої нами негомогенізованої (неперемішаної) та достатньо гомогенізованої (ретельно перемішаної) червоної фарби від величини зсувної напруги при різних температурах, показує:

а) червона фарба (неперемішана) при температурах 20÷ 50 °С і навіть при 60 °С є гетерогенною системою, у якій при досягненні деякого критичного значення зсувної напруги та викликаного нею градієнта швидкості (точка переходу на зворотній хід залежності  $\eta(P)$  і різкого зменшення умовної в'язкості із ростом зсувної на-

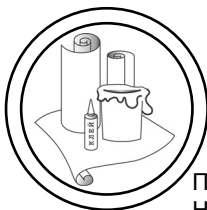


пруги), очевидно відбувається пошарове розшарування та просторове розподілення на рухливі шари із різко підвищеним вмістом дисперсної фази та переважно дисперсійного середовища, виникнення пристінного шару у ротаційному віскозиметрі практично із дисперсійного середовища (розчинника). При досягненні такого співвідношення між зсувною напругою та градієнтом швидкості руху у фарбовому кориті друкарської машини виникне так званий ефект «неподачі» фарби внаслідок утворення малов'язкого прошарку практично із дисперсійного середовища — розчинника фарби — біля та на стінці дукторного циліндра;

б) із ростом температури фарби та збільшенням її гомогенності такий ефект зникатиме.

Все вищенаведене свідчить, що для усунення небажаного ефекту неподачі (або зменшення фарбопотуку) у зону друкарського контакту необхідно створювати нові технічні засоби гомогенізації структури фарб при температурах їх технологічної стійкості та екологічної безпеки до подачі її у фарбове корито та у зону друкарського контакту, що можливо на основі використання потужних п'єзо- або магніто-вібраційних пристроїв, здатних замінити традиційні механічні перемішувачі, які, як видно із результатів наших досліджень, навіть при ретельному перемішуванні при температурах 25÷40 °С не здатні повністю гомогенізувати фарбову систему навіть після недовготривалого її зберігання з моменту виготовлення.

1. Зайцев И. Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник / И. Д. Зайцев, Г. Г. Асеев. — М. : Химия, 1988. — 415 с. 2. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов. Изд. 4-е, пер. и доп. / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. — Л. : Химия, 1974. — 656 с. 3. Справочник технолога-полиграфиста. Ч. 5, Печатные краски. — М. : Книга, 1988. — 223 с. 4. Нельсон Р. Элдред. Что должен знать полиграфист о красках / Нельсон Р. Элдред. — М. : Принт-медиа-центр, 2005. — 328 с. 5. Бартенев Г. М. Вопросы реологии структурированных дисперсий / Г. М. Бартенев, Н. В. Ермилова // Физико-химическая механика дисперсных структур : Сб. науч. тр. — М. : Наука, 1965. — С. 371–382. 6. Овчинников П. Ф. Реология тиксотропных систем / П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов. — К. : Наукова думка, 1972. — 190 с. 7. Козаровицкий А. А. Бумага и краска в процессе печатания / А. А. Козаровицкий. — М., 1965. — 367 с. 8. Дорош А. К. Математическое моделирование экспериментальных зависимостей логарифма вязкости от обратной температуры реальных жидкостей и жидкоподобных текучих систем / А. К. Дорош, О. А. Гуцол // Вісник черкаського державного технологічного університету. — 2009. — № 2. — С. 43–49. 9. Дорош А. К. Реологічні властивості ролевих (чорних) офсетних фарб Heaset серії Irgastar GF багатогоцільового призначення / А. К. Дорош, А. В. Шевчук, М. П. Стародуб, О. А. Гуцол // Вісник СевНТУ. — 2011. — № 120. — С. 146–154. 10. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. — М. : Химия, 1980. — 320 с. 11. Урьев Н. Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев,



П. И. Ячко. — София : Болгарская Академия Наук, 1991. — 320 с. 12. Урьев Н. Б. Структурированные дисперсные системы // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 6. — С. 42–47. 13. Рейнер М. Деформация и течение. Введение в реологию / М. Рейнер, под ред. В. Р. Кочеткова, В. Н. Кухужданова. — М. : ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1963. — 217 с. 14. Михайлов Н. В. Исследование полных реологических кривых и формулы для расчета эффективной вязкости структурированных жидкостей с молекулярно-кинетической интерпретацией входящих в них членов / Н. В. Михайлов, А. М. Лихтгейм // Коллоид. журн. — 1955. — т. XVII. — № 5. — С. 364–378. 15. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры / И. Ф. Ефремов. — Л. : Химия, 1971. — 192 с.

1. Zajcev I. D. Fiziko-himicheskie svojstva binarnyh i mnogokomponentnyh rastvorov neorganicheskikh veshhestv. Spravochnik / I. D. Zajcev, G. G. Aseev. — M. : Himija, 1988. — 415 s. 2. Belen'kij E. F. Himija i tehnologija pigmentov. Izd. 4-e, per. i dop. / E. F. Belen'kij, I. V. Riskin. — L. : Himija, 1974. — 656 s. 3. Spravochnik tehnologa-poligrafista. Ch. 5, Pечатnye kraski. — M. : Kniga, 1988. — 223 s. 4. Nel'son R. Jeldred. Chto dolzhen znat' poligrafist o kraskah / Nel'son R. Jeldred. — M. : Print-media-centr, 2005. — 328 s. 5. Bartenev G. M. Voprosy reologii strukturirovannyh dispersij / G. M. Bartenev, N. V. Ermilova // Fiziko-himicheskaja mehanika dispersnyh struktur : Sb. nauch. tr. — M. : Nauka, 1965. — S. 371–382. 6. Ovchinnikov P. F. Reologija tiksotropnyh sistem / P. F. Ovchinnikov, N. N. Kruglickij, N. V. Mihajlov. — K. : Naukova dumka, 1972. — 190 s. 7. Kozarovickij A. A. Bumaga i kraska v processe pechatanija / A. A. Kozarovickij. — M., 1965. — 367 s. 8. Dorosh A. K. Matematicheskoe modelirovanie jeksperimental'nyh zavisimostej logarifma vjazkosti ot obratnoj temperatury real'nyh zhidkostej i zhidkopodobnyh tekuchih sistem / A. K. Dorosh, O. A. Gucol // Visnyk cherkaskoho derzhavnogo tekhnolohichnogo universytetu. — 2009. — № 2. — S. 43–49. 9. Dorosh A. K. Reolohichni vlastyvoli rolevykh (chornykh) ofsetnykh farb Heaset serii Irgastar GF bahatotsilovoho pryznachennia / A. K. Dorosh, A. V. Shevchuk, M. P. Starodub, O. A. Hutsol // Visnyk SevNTU. — 2011. — № 120. — S. 146–154. 10. Ur'ev N. B. Vysokokonzentrirovannye dispersnye sistemy / N. B. Ur'ev. — M. : Himija, 1980. — 320 s. 11. Ur'ev N. B. Strukuroobrazovanie i reologija neorganicheskikh dispersnyh sistem i materialov / N. B. Ur'ev, P. I. Jachko. — Sofija : Bolgarskaja Akademija Nauk, 1991. — 320 s. 12. Ur'ev N. B. Strukturirovannye dispersnye sistemy // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. — 1998. — № 6. — S. 42–47. 13. Rejner M. Deformacija i techenie. Vvedenie v reologiju / M. Rejner, pod red. V. R. Kochetkova, V. N. Kuhuzhdanova. — M. : GNTI neftjanoy i gorno-toplivnoj literatury, 1963. — 217 s. 14. Mihajlov N. V. Issledovanie polnyh reologicheskikh krivyh i formuly dlja rascheta jeffektivnoj vjazkosti strukturirovannyh zhidkostej s molekularno-kineticheskoj interpretaciej vhodjashhih v nih chlenov / N. V. Mihajlov, A. M. Lihtgejm // Kolloid. zhurn. — 1955. — t. XVII. — № 5. — S. 364–378. 15. Efremov I. F. Periodicheskie kolloidnye struktury / I. F. Efremov. — L. : Himija, 1971. — 192 s.

Рецензент — В. П. Щерстюк, д.х.н.,  
професор, НТУУ «КПІ»

Надійшла до редакції 11.02.13