

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, О. О. Гуцол, ст. викладач, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

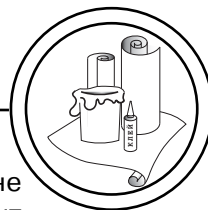
Проведено исследование реологических свойств базовых (пурпурных) красок многоцелевого использования производства Heaset серии Irgastar GF компании Ciba в интервале температур их технологической стойкости и применения (20–60 °С), сдвиговых напряжений (0–25000 Па), градиентов скорости (0–1000^{с⁻¹}) с 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⁻¹}) 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.

Постановка проблеми

Експериментальні дослідження реологічних властивостей поліграфічних фарб виробничого багатопільового призна-

чення для офсетного способу друку внаслідок практично повної відсутності таких даних має не тільки наукове, а й велике практичне значення, оскільки



досліджувана нами уніфікована серія фарб розроблена фірмою Ciba для високоякісного офсетного друку на всіх сортах паперу, таких як LWC, SC, включаючи газетний, та практично на всіх сортах паперу, друкування на яких супроводжується, як правило, злипанням відбитків накладу, задруковуваних іншими фарбами, і широко використовується в Україні. На жаль, інформація про фізико-технічні показники розробленого ряду Irgastar GF фарб, яка міститься у супроводжуючій фарбу технічній документації, вкрай недостатня і не може бути основою для налагодження високоефективного автоматизованого технологічного процесу та контролю в'язкості фарби у фарбоживильній секції друкарської машини та у зоні друкарського контакту. Так, наприклад, в документації на фарбу Irgastar GF Magenta вказується, що її в'язкість, визначена за ASTM-методикою, складає 12–14 Па·с, а липкість при швидкостях протяжки паперового полотна 0,4 см/с — 350 м/хв. складає 160–180 одиниць, але не вказуються ні температура, ні зсувна напруга, при якій отримані дані результати. Не існує вказівок на те, відносяться ці дані до свіжовиготовлених фарб чи фарб визначеного (певного чи допустимого) терміну їх зберігання. Окрім того, повністю відсутні дані про хімічний склад та рецептуру цих фарб, їх основних складових — пігменту та зв'язуючого, а також інших необхідних інгредієнтів фарби. Якщо для дослідженої нами чорної фарби відомості про пігмент та зв'язу-

юче достатньо (хоча і не повністю) відомі, то про пігмент дослідженої нами червоної фарби та її зв'язуюче можна лише здогадуватись на основі відомих літературних та довідникових даних, викладених у роботах [2–4]. Разом з тим, така інформація вкрай необхідна для обробки та аналізу експериментальних результатів реологічних досліджень з метою побудови ефективних алгоритмів управління реологічними параметрами фарби у фарбоживильній секції друкарської машини та у процесі друкування накладу з метою ефективного контролю та підвищення якості друкарської продукції.

Оскільки для дослідження були вибрані зрізці фарб, взятих із таропакувань, які постачаються фірмами поліграфічним підприємствам для їх промислового використання, то невідомо було, в якому агрегатному стані перебувають фарби після їх зберігання у гарантованих фірмою термінах збереження їх початкових реологічних і інших фізико-хімічних властивостей на момент їх використання. Тому для з'ясування проблеми можливих сегрегацій реологічних властивостей фарб у таропакуванні було перевірено ідентичність цих властивостей в напрямку дії гравітаційного поля Землі. У зв'язку з цим були визначені реологічні властивості фарбових проб вздовж вертикалі баночних пакувань на предмет виявлення їх градієнтного розподілу вздовж висоти. Вибирались зразки з поверхні, середини пакування та з половини його верхньої частини з метою



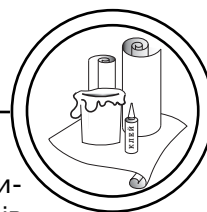
видачі рекомендацій щодо способу застосування частин вмісту фарбопокування на ділянках підготовки фарби або безпосереднього її частковому заліву у фарбоживильні секції мало- та середньоформатних друкарських машин, які працюють, як правило, на виробництвах, де відсутні ділянки підготовки фарб. Виявлення градієнтного розподілу пігменту фарби є технологічно важливим.

Аналіз попередніх досліджень

Як відомо (і відображено у роботах [5–7]), течіння структурованих рідинних систем не підкоряється відомому закону Ньютона для течіння ідеальних рідин та газів, а умовна в'язкість їх, що визначається відношенням зсувної (тангенціальної) напруги до величини викликаного нею градієнту швидкості руху шарів ламінарного текучого середовища, є складною функцією температури, тиску та факторів дії зовнішнього впливу. Нами показано [8, 9], що встановлені в роботах [5–7] аналітичні залежності в'язкості від величини зсувної напруги та градієнту швидкості відносяться лише до повністю макроізотропних гомогенізованих систем і не здатні описати поведінку реальних структурованих систем у всьому інтервалі діючих зсувних напруг та викликаних ними градієнтів швидкості руху шарів текучого середовища — фарби. Тому намагання застосувати модельні підходи до опису виду аналітичних залежностей повних реологічних кривих течіння

тиксотропних рідинних систем, які започатковані в роботах Максвелла, Ньютона, Гука, Бінгама, Джеффріса, Пойнтинга і Томпсона, Шведова, Траутона і Ренкіна, Лессерсіча, Бюргерса, Шоффілда і Скотт-Блера, Сен-Венана, Кельвіна, Прандтля, що детально проаналізовані і схематично та аналітично узагальнені в роботі [10], як показали наші дослідження [8, 9], для неперемішаних фарб виявляються недовірними. Намагання усунути недоліки модельних теорій в описі залежностей $\dot{\gamma}(P)$ для реальних структурованих тиксотропних систем методами мікрореології, як показано в роботах Ур'єва Н. Б. [10–12], виявляються також не завжди ефективними. В наступних публікаціях нами буде показано, що отримані різними авторами та представлені в роботах [5–7, 14] аналітичні залежності $\dot{\gamma}(P)$ можуть бути використані лише для опису поведінки $\dot{\gamma}(P)$ в області малих значень градієнтів швидкості деформації та відповідних їм діючих зсувних напруг, або ж для області температур, при яких фарбова система практично повністю гомогенізована, а її початкова просторова структура із сольватованих пігментних фарбових часточок зруйнована і переведена у гомогенний колоїдно-дисперсний стан.

Перехід до такого стану можливий за умови, що розмір основних кінетичних одиниць руху визначається середнім розміром сфероподібних сольватованих часточок диспергованої фази (пігменту) δ_i , що дорівнює приблизно 10^{-9} – 10^{-7} м [10], а то-



му здатних здійснювати бронувський рух.

Залежність умовної (ефективної) в'язкості від термодинамічних параметрів текучого середовища досліджували багато авторів, і серед них найвагоміший внесок у вирішення цієї проблеми внесли роботи Ейрінга, Френкеля, Бартенєва та ін. Роботи Ейрінга були детально проаналізовані Бартенєвим та Єрміловою [5] стосовно течіння тиксотропних рідинних систем і були відмічені вади цієї теорії та неможливість її застосування для аналізу експериментально отриманих повних реологічних кривих тиксотропних дисперсних систем. Ними було показано, що для випадку течіння тиксотропних рідинних систем процес тертя (взаємодії) між групами часточок сусідніх (верхнього та нижнього) шарів текучої рідини можна модельно представити так, як показано в роботі [5].

Для підтримки неперервності руху (постійності та однаковості швидкостей часточок в даному шарі) у такій моделі течіння до кожної групи одиниць течіння необхідно прикладати різні зсувні напруги. Різниця ж швидкості руху шарів середовища, яка визначає ступінь руйнування структури, не залежатиме від величини зсувної напруги, тобто сама зсувна напруга ϵ (і буде) функцією градієнта швидкості руху. Отже, істиною причиною руйнування структури і єдиною величиною, яка визначає в'язкість системи, є градієнт швидкості, а не зсувна напруга, що впливає із уявлень про неперервність руху різних видів часточок усередині рухомого

шару у такій моделі течіння. Виходячи з цієї моделі руху шарів структурованої тиксотропної системи, авторами [5] показано, що залежність її в'язкості від величини зсувної напруги та градієнта швидкості матиме вигляд:

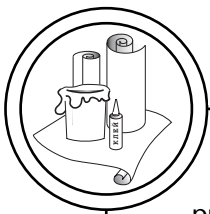
$$\eta = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{k_6 T S_{ij} \chi_{ij} \tau_{ij}}{\omega_i} \frac{B(\chi_{ij} \tau_{ij} \dot{\gamma})}{\chi_{ij} \tau_{ij} \dot{\gamma}}, \quad (1)$$

де індексами i позначені номери різних сортів частинок у верхньому елементарному шарі, j — у нижньому шарі; ij — індекс групи взаємодії частинок i та j ; ω_i — об'єм кінетичної одиниці i -го сорту; $k_6 T$ — температурний фактор; τ_{ij} — час релаксації частинки i , яка взаємодіє з частинкою j другого шару; χ_{ij} — безрозмірна стала порядку декількох одиниць; S_{ij} — частина площі течіння, яка приходить на групу часточок ij (пов'язана з концентрацією c_i частинок сорту i та з концентрацією c_j частинок сорту j простим співвідношенням $S_{ij} = c_i c_j$); $B(y)$ — функція, обернена до функції $y = (1/z^2)(z \cdot \text{ch}z - \text{sh}z)$. При цьому,

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{B(y)}{y} = 1; \quad \lim_{y \rightarrow \infty} \frac{B(y)}{y} = 0, \quad \text{де}$$

$$y = \chi_{ij} \tau_{ij} \dot{\gamma}. \quad (2)$$

Якщо не відбувається руйнування структури при течінні, тоді часи релаксації τ_{ij} сталі і не залежать від $\dot{\gamma}$, тобто реалізується механізм течіння Ейрінга. Але при цьому рівняння (1) не описує поведінку в'язкості вздовж всієї повної реологічної кривої течіння реальної дисперсної системи.



Ступінь руйнування структури тиксотропної текучої системи можна розрахувати згідно з [5], якщо визначити вплив та тип механізму руйнування на часи релаксації кінетичних одиниць. Тоді вираз для в'язкості систем з двома сортами кінетичних одиниць матиме вигляд:

$$\eta = \frac{2kTS\tau B(2\tau\dot{\gamma})}{\langle \omega \rangle 2\tau\dot{\gamma}} + \eta_m, \quad (3)$$

$$\tau = \tau^{(0)} \exp(-a \exp(-b/\dot{\gamma})), \quad (4)$$

$$\tau^{(0)} = \tau_0 \exp(U_0/kT), \quad (5)$$

де $\langle \omega \rangle$ — середньоарифметичний об'єм кінетичної одиниці руху; τ_0 — час осідлого життя кінетичної одиниці руху; $\tau^{(0)}$ — час активаційного перескоку часточок у рухливій системі в напрямку руху в нове положення кінетичних одиниць; τ — час релаксації кінетичної одиниці руху; η_0 — початкова (максимальна) в'язкість незруйнованої системи; η — в'язкість системи залежно від діючої зсувної напруги; η_m — мінімальна в'язкість гранично зруйнованого стану (за П. О. Ребіндером) тиксотропної рідинної системи при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$; $\chi \approx 2$; сталі величини a та b характеризують відповідно ступінь руйнування структури та швидкість її тиксотропного відновлення:

$$a = 1 - b = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 - \eta_m}. \quad (6)$$

З наведених рівнянь випливає, що в'язкість тиксотропних рідинних систем залежить від ефективної поверхні дотику S_{ij} рухомих кінетичних одиниць та

функції розподілу їх часів релаксації у рухливому потоці.

Ця теорія течіння структурованих рідинно- та твердоподібних систем розвинута на основі уявлень Я. І. Френкеля, Рі і Ейрінга (з урахуванням механізмів руйнування і тиксотропного відновлення структури в потоці по П. А. Ребіндеру), дозволяє на основі аналізу повної реологічної кривої течіння $\dot{\gamma}(P)$ та визначеної з неї залежності в'язкості $\eta(P)$ розрахувати енергію активації U_{\max} та U_{\min} , періоди релаксації τ_{\max} та τ_{\min} за експериментально визначеними значеннями найбільшої η_0 і найменшої η_m в'язкості, а на основі визначених періодів релаксації — розрахувати модулі зсувної пружності G_{\max} і G_{\min} .

Максимальне значення цих характеристик (U_{\max} , G_{\max} , τ_{\max}) відповідає течінню системи з найбільшим рівнем в'язкості η_0 практично незруйнованої структури ($\dot{\gamma}(P) \rightarrow 0$), а мінімальні значення U_{\min} , G_{\min} , τ_{\min} відповідають найменшому рівню в'язкості при гранично-можливому руйнуванні структури ($\dot{\gamma}(P) \rightarrow \max$) текучої системи.

З рівняння (4) випливає, що

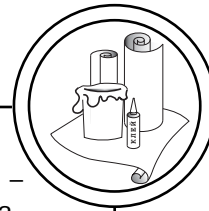
$$\tau_{\max} = \tau_0 \ell^{\frac{U_{\max}}{kT}}; \quad (7)$$

$$\tau_{\min} = \tau_0 \ell^{\frac{U_{\min}}{kT}},$$

де τ_0 — час активаційного переміщення часточок системи з одного стійкого положення рівноваги в інше, визначається за формулою:

$$\tau_0 = \omega_1^{5/6} / \sqrt{6kT/\rho},$$

де ρ — густина частки.



При цьому згідно з рівняннями (3), (4) для двофазної фарбової системи

$$kT \frac{c^2}{\omega_i} = \frac{\eta_0 - \eta_m}{2\tau_{\max}}, \quad (8)$$

де c — об'ємна концентрація часточок пігмента; ω_i — середньоарифметичне (найбільш ймовірне) значення їх об'єму як основних кінетичних одиниць руху.

Наприклад, проведені у роботі [10, С. 167] розрахунки для типової колоїдно-дисперсної системи СаВ:Н₂О з W/T = 2:

$\tau_{\max} = 3,43 \cdot 10^4$ с; $\tau_{\min} = 5$ с;
 $\tau_0 = 6,45 \cdot 10^{-8}$ с; $U_{\max} = 8,05 \cdot 10^{-20}$ Дж/часточку;
 $U_{\min} = 4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж/часточку.

За відомими значеннями η_0 , η_m , τ_{\max} , τ_{\min} можна розрахувати відповідні величини модулів зсувної пружності:

$$G_{\max} = \eta_0 / \tau_{\max} = 11,9 \text{ Н/м}^2;$$

$$G_{\min} = \eta_m / \tau_{\min} = 0,2 \text{ Н/м}^2.$$

В роботі Овчинникова, Круглицького та Михайлова [6] була виведена формула для текучості $\varphi = 1/\eta$ тиксотропних рідинних систем, яка має вигляд:

$$\frac{\varphi - \varphi_0}{\varphi_m - \varphi_0} = X = \frac{1}{b} (1 - \exp(\chi_r^2 - \chi^2)), \quad (9)$$

де $b = 1 - \exp(-(\chi_m^2 - \chi_r^2))$; та $\chi_r = P_r^i/a$; $\chi_m = P_m^i/a$; P_r^i та P_m^i — граничні критичні напруги, які характеризують та визначають границі існування двох крайніх станів структури — незруйнованої та зруйнованої.

З формули (9) $\varphi = \varphi_0 + (\varphi_m - \varphi_0)X$, тоді аналітична залежність для повної реологічної кривої структурованих систем матиме вид:

$$\dot{\gamma} = P(\varphi_0 + (\varphi_m - \varphi_0)X). \quad (10)$$

Величина

$$X = \frac{1 - \exp\left(-\frac{3P^2 - P_r^2}{2P_{i1}^2}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{3P_m^2 - P_r^2}{2P_{i1}^2}\right)}, \quad (11)$$

де P_{i1} — напруга, що відповідає точці перегину на $\dot{\gamma}(P)$ (яка відповідає початку течіння і руйнування системи); $P_{i1} = \frac{\sqrt{3}a}{\sqrt{2}}$;

$X(P_r^i) = 0$; $X(P_m^i) = 1$ слід розглядати як умовну ступінь (міру) рівноважного руйнування структури в стаціонарному потоці при заданому $\dot{\gamma}(P)$, а

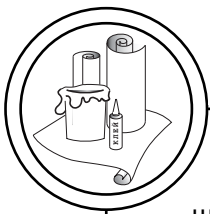
$$Y = 1 - X = \frac{\varphi_m - \varphi}{\varphi_m - \varphi_0}, \quad (12)$$

— як рівноважну ступінь відновлення тиксотропної структури у даному потоці. Градієнт швидкості в залежності від величини тиксотропії набуває вигляд:

$$\dot{\gamma} = P(\varphi_m - (\varphi_m - \varphi_0)Y). \quad (13)$$

Таким чином, рівняння для повної реологічної кривої течіння записується так:

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} P\varphi_0 & \text{при } 0 \leq P \leq P_r^i, \\ P(\varphi_0 + (\varphi_m - \varphi_0)X) & \text{при } P_r^i \leq P \leq P_m^i, \\ P\varphi_m & \text{при } P_m^i \leq P \leq P_T^i. \end{cases} \quad (14)$$



Проте отримані співвідношення стосуються фактично не реальних високоструктурованих тиксотропних систем, а систем, цілком гомогенізованих внаслідок ретельного перемішування (або перетирання), і фактично можуть стосуватись тільки свіжовиготовлених фарб. Результати дослідження фарб, в тому числі і чорних, що представлені у роботах інших авторів та зведені у роботі А. А. Козаровицького [4], стосуються виключно свіжовиготовлених фарб і, як буде показано нижче, не є характерними для реальних фарб з усталеною в часі їх просторовою колоїдно-дисперсною структурою.

Найбільше інформації про структурний та енергетичний

стан досліджуваних реальних структурованих (почасто тиксотропних) систем можна отримати лише при аналізі їх повних реологічних кривих течіння. Моделюванню повних реологічних кривих структурованих рідино-подібних (текучих) систем присвячена велика кількість робіт, ретельний аналіз яких проведений у монографіях Н. Б. Урьєва [10–12]. В роботах Рейнера [13] наведена структурна схема взаємозв'язку різних моделей течіння структурованих рідин (яку запозичив та доповнив Н. Б. Урьєв), яка показана на рис. 1.

Найбільш складним в реологічному відношенні є тіло Шоффільда-Скотт-Блера, з якого (після виключення певних елементів моделі) можна отримати

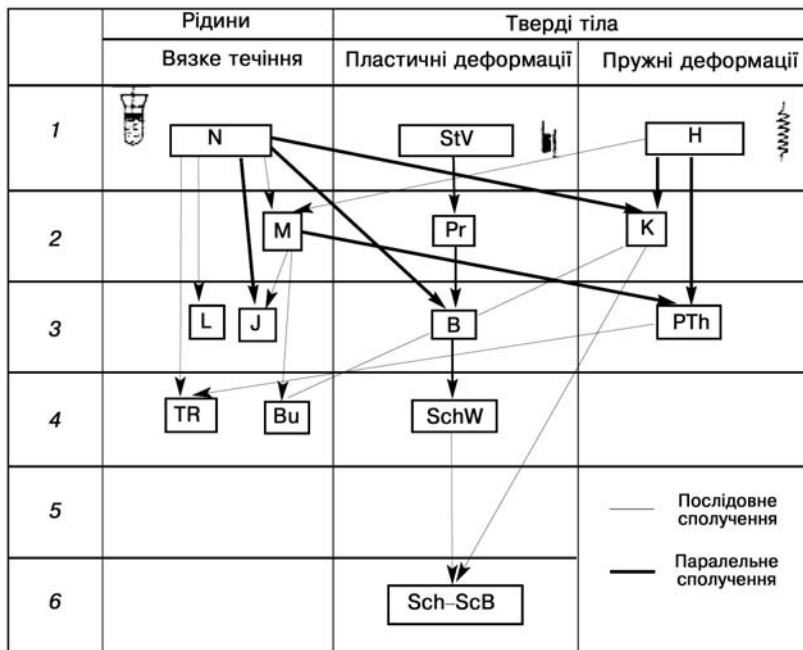
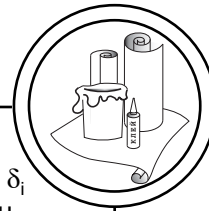


Рис. 1. Моделі: М — Максвелла; N — Ньютона; H — Гука; B — Бінгама; J — Джеффріса; PTh — Пойнтінга і Томпсона; Schw — Шведова; TR — Тротона і Ренкіна; L — Лессерсіча; Bu — Бюргерса; Sch-ScB — Шоффільда і Скотт-Блера; StV — Сен-Венана; K — Кельвіна; Pr — Прандтля



мати практично всі типи реологічних тіл. Рівняння для повної реологічної кривої деформації тіла Sch-ScB має вигляд [10, С. 65]:

$$\gamma = (P - P(t)) \frac{\eta^* + \eta_s}{\eta^* \eta_s} + \frac{\dot{P}}{G_0} - \frac{G_0}{\eta_s} \ell^{\frac{G_0 t}{\eta_s}} \left(\gamma_0 + \frac{1}{\eta_s} \int_0^t (P - P(t)) \ell^{\frac{G_0 t}{\eta_s}} dt \right), \quad (15)$$

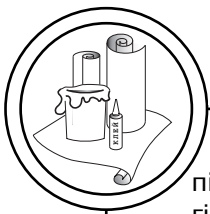
де ε — деформація, η^* — пластична в'язкість, η_s — в'язкість «твердої» компоненти, P — зсувна напруга, G_0 — рівноважний модуль зсуву речовини.

Проте методи опису реологічних властивостей дисперсних систем на основі аналізу таких математичних моделей та їх поєднань певною мірою носять формальний характер, оскільки не враховують фізико-хімічні закономірності взаємодії дисперсних фаз між собою і з дисперсійним середовищем.

Недоліки та обмеження метода аналізу механічних моделей реологічних тіл при описанні реологічних властивостей структурованих дисперсних систем значною мірою можна усунути за допомогою методів мікрореології. Основною задачею таких методів є встановлення закономірностей взаємодії окремих дисперсних фаз або агрегатів (асоціатів із них) між собою і з дисперсійним середовищем.

Слід зазначити, що реальні фарбові системи зазвичай містять фракції анізотричних часточок, середній розмір яких може бути як більшим, так і меншим вказаного розміру $\delta_i \approx 10^{-9} - 10^{-7}$ м. Тому при наявності в системі навіть невеликої

долі часточок розміром $\delta \ll \delta_i$ завжди виникає сильна контактна взаємодія між ними (величина якої може складати $10^{-9} - 10^{-12}$ Н на контакт). Практично всі види двох (і більше) фазових (на перший погляд повністю гомогенних) фарбових систем містять частки пігменту розміром $\delta \ll \delta_i$ не менше ніж декількох (або й більше) процентів. Розподіляючись в загальному об'ємі фарби, вони можуть утворювати сукупність з більш крупними часточками тривимірний каркас, що (умовно) складається із ланцюжків та агрегатів. Ймовірність і швидкість утворення таких структур тим більша, чим вища їх дисперсність та здатність приймати участь у броунівському русі та чим сильніше виражена їх анізотричність або ліофобно-ліофільна мозаїчність їх поверхні, що в значній мірі залежатиме від товщини сольватних оболонок часточок пігменту та прошарків розчинника між ними. У відповідності до існуючих теорій часточки у коагуляційній структурі колоїдної системи можуть фіксуватися на відстані ближньої ($r_{МК} \sim 10^{-9}$ м) або дальньої ($r_{ДК} \sim 10^{-7}$ м) коагуляції, що визначає різницю майже у два порядки в енергії, накопиченій у прошарку між часточками при їх зближенні та сумарній силі їх взаємодії. Міцність і енергія зв'язку коагуляційних контактів різко падає при наявності на поверхні часток пігменту сольватованих молекул поверхнево-активних речовин (ПАР). У цьому випадку молекули ПАР адсорбуються безпосередньо поверхнею твердої фази —



пігмента (якщо ця поверхня гідрофільна). При цьому вуглеводневий радикал молекул ПАР буде повернутий назвні. Адсорбуючись, часточки ПАР розсувають частки пігмента по меншій мірі на відстань двох або більше молекулярних шарів, одночасно екрануючи найбільш енергетично потужні ділянки їх мозаїчної поверхні, зменшуючи ймовірність утворення великих за розмірами коагулянтів як кінетичних одиниць руху. Взаємодія між часточками пігменту, екранованими молекулами ПАР, може здійснюватись, наприклад, вздовж вуглеводневих метильних груп CH_3 з мінімальною міцністю утворюваних зв'язків.

Обов'язковою умовою утворення істинно коагуляційної структури фарби є наявність у всій сукупності часточок її пігменту переважаючої групи розміром $\delta_i = 10^{-9} \sim 10^{-7}$ м, здатних здійснювати броунівські рухи [15, 16]. При цьому дуже важливо визначити, які умови виникнення таких тиксотропних (оборотних за властивостями після припинення дії деформуючої напруги) дисперсно-колоїдних структур. Ці умови, згідно з [10], здебільшого зводяться до визначення: 1) критичного розміру часточок пігменту $r_{ік}$, починаючи з якої сили зчеплення між ними будуть сумірні з величиною їх ваги; 2) критичної концентрації $\varphi_{с1}$ дисперсної фази в рідинному середовищі зв'язуючого, починаючи з якої в дисперсно-колоїдній системі можуть утворитися просторові структури.

Згідно з роботою [2], об'ємна концентрація пігмента у

фарбах і лаках визначається за формулою:

$$\text{ОКП} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{P_n}{\rho_n}}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{P_n}{\rho_n}\right)_i + \sum_{k=1}^n \left(\frac{P_{пл}}{\rho_{пл}}\right)_k}, \quad (16)$$

де $P_n, P_{пл}$ — вагові кількості компонентів, що складають включену і неперервну фази фарбової півки на поверхні задрукованого матеріалу; $\rho_n, \rho_{пл}$ — густина пігменту та плівкоутворюючих компонентів фарбового шару — півки.

На рис. 2 показано хід концентраційної залежності деяких властивостей пігментованих плівок захисних фарбових покриттів.

Критична об'ємна концентрація пігменту, починаючи з якої різко погіршуються фізико-механічні показники фарбової півки, оцінюється за формулою [2]:

$$C_{\text{кокп}} = K_y \left(1 - \frac{\delta}{D}\right)^3, \quad (17)$$

де δ — товщина прошарку між часточками пігменту; D — середній діаметр часточок; K_y — коефіцієнт упаковки часточок (для сфер щільної упаковки $K_y = 0,74$).

Видно, що ця залежність має дві різко роздільні області: перша область лінійного незначного росту та друга область різкого зростання (границі $\varphi_{с1}$ та $\varphi_{с2}$) величин, які характеризують фізико-механічні властивості фарб і лаків залежно від об'ємної концентрації пігмента φ .

При цьому, якщо концентрація фарбової системи значно менша або приблизно дорівнює

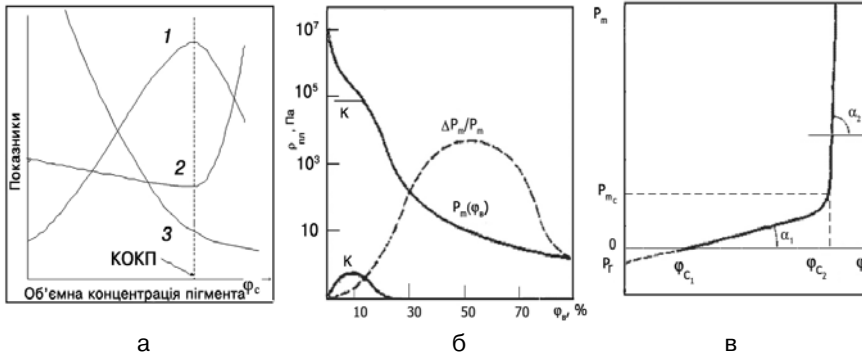
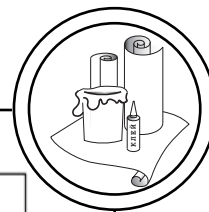


Рис. 2. а — концентраційна залежність властивостей захисних фарбових покриттів (КОКП — критична об’ємна концентрація пігмента): 1 — міцність на розрив; 2 — паро- або газопроникність; 3 — відносне видовження при розриві [2]; б — залежність міцності колоїдно-дисперсної структури від об’ємного вмісту дисперсійного середовища [11]; в — залежність міцності колоїдно-дисперсної структури (граничної напруги зсуву) P_m від об’ємної концентрації дисперсної фази [11]

φ_{c1} і містить сферичні практично не взаємодіючі сольватовані часточки пігменту, тоді умовна в’язкість такої системи визначатиметься за формулою Ейнштейна (або більш складною формулою Смолуховського), що має вид:

$$\eta = \eta_1(1 + 2,5\varphi), \quad (18)$$

де η_1 — в’язкість диспергуючого середовища фарби; φ — об’ємна концентрація пігменту.

Для більш високих концентрацій пігменту, при умові відсутності взаємодії між його сферичними часточками у дисперсійному середовищі, згідно з роботами [10, 12], концентраційна залежність їх в’язкості не залежить від розміру часточок; період релаксації описується рівнянням:

$$\lg\left(\frac{\eta}{\eta_1}\right) = \frac{2,5\varphi}{1 - k\varphi}, \quad (19)$$

де k — деяка стала, характерна для даної дисперсно-колоїдної системи.

Насправді ж в’язкість дисперсних систем зростає із зменшенням розміру часточок дисперсної фази, що обумовлене зміною стану розчинника поблизу їх поверхні завдяки електров’язкісному ефекту, викликаному утворенням та зміною електрокінетичного потенціалу часточок та рядом інших факторів.

Для випадку систем з анізотричними часточками пігменту залежність в’язкості фарб від їх концентрації (і форми часточок) суттєво змінюється. Так, для еліпсоїдів обертання із співвідношенням їх осей $\beta \ll 1$, згідно [10], відношення

$$\frac{\eta}{\eta_1} = 1 + \left(2,5 + \frac{32}{15\pi} \left(\frac{1}{\beta} - 1\right) - 0,628 \frac{\frac{1}{\beta} - 1}{\frac{1}{\beta} - 0,075}\right) \quad (20)$$

а при $\beta > 15$



$$\frac{\eta}{\eta_1} = 1 + \left(1,6 + \frac{\beta^2}{5} \times \left(\frac{1}{3 \ln 2\beta - 4,5} + \frac{1}{\ln 2\beta - 0,5}\right)\right). \quad (21)$$

В багатьох інших роботах виведені залежності η/η_1 для циліндричних, тонких палочкоподібних, пластинчатих і інших часточок, що рідко відповідають (окрім пластинчатих) формі часточок фарбових пігментів, які можуть бути використані при описі в'язкості конкретних дисперсно-колоїдних систем.

При цьому, по мірі зростання концентрації системи до і вище φ_{c2} , виникатиме просторова структурна сітка у її структурі, утворення якої призводить до появи аномалії в'язкості, міцності і еластичності текучої системи.

Кількісний опис закономірностей високоеластичної деформації коагуляційних структур, яка супроводжується релаксацією напруги, вперше був наведений у роботах Щукіна і Ребіндера та проаналізований у роботі [10]. Згідно з їх теоретичними уявленнями, процес деформації складається із двох частин: 1) швидкої еластичної деформації, обумовленої поворотом часточок навколо коагуляційних контактів; 2) повільної високоеластичної деформації (повзучості), пов'язаної з переміщенням однієї часточки відносно другої після повороту, але без розриву їх контакту. При цьому період релаксації повільної високоеластичної деформації виявляється на 4–6 порядків більшим, ніж швидкої.

Рівняння для такої високоеластичної деформації справедливе для тієї області значень діючих зсувних напруг P , які не призводять до суттєвих порушень початкової структури тиксотропної системи, має вигляд [10, С. 70]:

$$\frac{d^2P}{dt^2} + \frac{1}{\tau^*} \frac{dP}{dt} = 0. \quad (22)$$

Після інтегрування отримуємо:

$$P(t) = P_L + (P_0 - P_L) f\left(\frac{t}{\tau^*}\right), \quad (23)$$

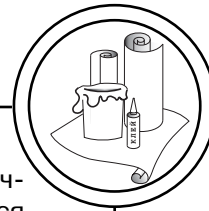
де $f\left(\frac{t}{\tau^*}\right) = 1 - e^{-t/\tau^*}$.

Початкова (деформуюча) зсувна напруга $P_0 = G_1 \gamma_0$ релаксує до кінцевого значення $P_L = (G_m/G_1)P_0$ для повільної високоеластичної деформації. При цьому період релаксації:

$$\tau^* = \frac{P_L}{P} \frac{\eta_2 (G_1 - G_m)}{G_1 G_m}, \quad (24)$$

де G_1 — модуль пружності системи після завершення швидкоеластичної деформації, пов'язаний з поворотом частки навколо коагуляційних контактів без ковзання; G_m — рівноважний модуль системи після завершення повільної високоеластичної деформації, пов'язаної з переміщенням часточок після їх повороту у напрямку зсуву (без розриву контакту); η_2 — в'язкість процесу розвитку високоеластичної деформації.

Теорію високоеластичної деформації, що представляє собою поєднання мікрореологічного і модельного теоретичного підходу для опису коагуляційних структур, можна на-



магатися застосувати для опису сильно-структурованих фарбових систем лише у області їх станів з практично непорушеною просторовою структурою. Зважаючи на те, що досліджувані нами реологічні властивості фарбових систем суттєво залежать від умов утворення і розриву елементарних (чи коагуляційних) контактів у цих колоїдно-дисперсних (з сольватованими частками пігменту) фарбових системах, неможливо дати і не існує фізично строго обґрунтованого пояснення та кількісного опису поведінки реологічних властивостей цих систем в умовах реальних процесів структуроутворення. Узв'язку з цим обґрунтувати оптимальні параметри цих процесів без експериментального визначення та урахування реальних фізико-хімічних закономірностей деформації і течіння цих неньютонівських структурованих систем, виникаючих і існуючих при цьому молекулярно-кінетичних явищ, неможливо.

При цьому в першу чергу необхідно в'яснити природу та знайти способи оцінки розмірів (функцій розподілу за розмірами) основних кінетичних одиниць руху в таких системах; критичних розмірів часточок, здатних утворювати просторову структурну сітку в цих системах.

Критичний розмір основних кінетичних одиниць руху — сольватованих та вкритих екрануючим шаром молекул ПАР часточок пігменту можна оцінити, припустивши, що дія зовнішніх гравітаційних сил на утворену просторову структуру диспер-

сними сольватованими часточками пігменту врівноважується силами зчеплення їх міжчасткової взаємодії. Згідно з формулою, приведеною у роботі [10], критичний розмір таких часточок можна оцінити за формулою:

$$r_{ck} = \frac{\bar{F}_c}{(\rho q)^{1/3}}, \quad (25)$$

де F_c — сила зчеплення контактної пари часточок; ρ — густина контактуючих часточок.

Виходячи із цієї умови, на основі теорії міжчасткової взаємодії в конденсованих фазах [10] можна визначити критичні розміри часточок r_{ck} для структур з безпосередніми атомними і коагуляційними контактами при фіксації часточок в структурі у положеннях ближнього енергетичного мінімуму і дальньої коагуляції. В останньому випадку з урахуванням електромагнітного запізнювання дисперсійних сил, по Ліфшицу-Дерягіну величина

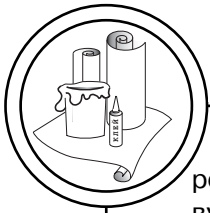
$$r_{ck2} = \frac{k_2}{r} \left(\frac{\pi B r_c}{\rho q} \right)^{1/3}, \quad (26)$$

— для безпосередніх атомних контактів;

$$r_{ck2} = \frac{k_2}{r} \left(\frac{\pi B r_c}{\rho q} \right)^{1/3}, \quad (27)$$

— для коагуляційних контактів,

де r_c — радіус контактуючих часточок; A — константа Гамакера; B — константа міжмолекулярної взаємодії конденсованих фаз (сольватованих пігментів) з урахуванням електромагнітного запізнювання дисперсійних сил Ван-дер Ваальса; k_1, k_2 — без-



розмірні коефіцієнти, які враховують кривизну поверхні контактуючих часточок.

Аналіз абсолютних значень r_{ck2} для прикладу кварцевих часточок, визначених і представлених в роботі [10] показує, що значення r_{ck2} на декілька порядків перевищує розміри колоїдних часточок, досягаючи у деяких випадках десятків і навіть сотень мікрометрів. Це означає, що в дисперсній системі навіть з такими достатньо великими часточками можливо утворення просторової структури.

При цьому схильність до самовільного утворення просторової структури у колоїдно-дисперсних структурах характеризують відношення сили зчеплення до ваги часточки:

$$\chi = \frac{F_c}{p}, \quad (28)$$

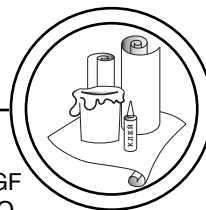
де p — вага часточки, яка різко зростає із зменшенням її радіуса в області докритичних їх розмірів r_{kc} . Визначивши r_{kc} , можна оцінити значення критич-

ної концентрації структуроутворення φ_{c1} . Встановлено, що значення φ_{c1} сильно залежить від геометричної форми часток пігменту, природи їх взаємодії з молекулами зв'язуючого.

Висновки

Отже, досягнення однорідності структури фарбових систем в умовах масообмінних процесів може бути здійснено лише завдяки гранично можливим руйнуванням їх коагуляційних контактів, що відбувається при досягненні максимальної текучості системи в області допустимих температур її технологічної стійкості та деформуючих напруг. Остання умова реалізується лише при достатньо великих зсувних напругах і відповідних їм градієнтах швидкості течіння (деформації), необхідних для досягнення найменшого рівня значення умовної (ньютонівської) в'язкості, яка визначається на основі вимірювання повних реологічних кривих течіння фарбових систем.

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. Рео-



логічні властивості ролевих (чорних) офсетних фарб Heaset серії Irgastar GF багатоцільового призначення / А. К. Дорош, А. В. Шевчук, М. П. Стародуб, О. А. Гуцол // Вісник СевНТУ. — 2011. — № 120. — С. 146–154. 10. Ур'єв Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Ур'єв. — М. : Химия, 1980. — 320 с. 11. Ур'єв Н. Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов / Н. Б. Ур'єв, П. И. Ячко. — София : Болгарская Академия Наук, 1991. — 320 с. 12. Ур'єв 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. — М. : Himija, 1988. — 415 с. 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 с. 3. Spravochnik tehnologa-poligrafista. Ch. 5, Pечатnye kraski. — М. : Kniga, 1988. — 223 с. 4. Nel'son R. Jeldred. Chto dolzhen znat' poligrafist o kraskah / Nel'son R. Jeldred. — М. : Print-media-centr, 2005. — 328 с. 5. Bartenev G. M. Voprosy reologii strukturirovannyh dispersij / G. M. Bartenev, N. V. Ermilova // Fiziko-himicheskaja mehanika dispersnyh struktur : Sb. nauch. tr. — М. : 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 с. 7. Kozarovickij A. A. Bumaga i kraska v processe pechatanija / A. A. Kozarovickij. — М., 1965. — 367 с. 8. Dorosh A. K. Matematicheskoe modelirovanie jeksperimental'nyh zavisimостей logarifma vjazkosti ot obratnoj temperatury real'nyh zhidkостей i zhidkopodobnyh tekuchih sistem / A. K. Dorosh, O. A. Gucol // Visnyk Cherkaskoho derzhavnogo tekhnolohichnoho universytetu. — 2009. — № 2. — S. 43–49. 9. Dorosh A. K. Reolohichni vlastyosti rolevykh (chornykh) ofsetnykh farb Heaset serii Irgastar GF bahatot-silovoho pryznachennia / A. K. Dorosh, A. V. Shevchuk, M. P. Starodub, O. A. Hut-sol // Visnyk SevNTU. — 2011. — № 120. — S. 146–154. 10. Ur'ev N. B. Vysokokoncentriruvannye dispersnye sistemy / N. B. Ur'ev. — М. : Himija, 1980. — 320 с. 11. Ur'ev N. B. Strukturnoobrazovanie i reologija neorganicheskikh dispersnyh sistem i materialov / N. B. Ur'ev, P. I. Jachko. — Sofija : Bolgarskaja Akademija Nauk, 1991. — 320 с. 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. — М. : GNTI neftjanoy i gorno-toplivnoj literatury, 1963. — 217 с. 14. Mihajlov N. V. Issledovanie polnyh reologicheskikh krivyh i formuly dlja rascheta jeffektivnoj vjazkosti strukturirovannyh zhidkостей s molekuljarno-kineticheskoy interpretaciej vhodjashhих v nih chlenov / N. V. Mihajlov, A. M. Lihtgejm // Kolloid. zhurn. — 1955. — т. XVII. — № 5. — S. 364–378. 15. Efremov I. F. Periodicheskie kolloidnye struktury / I. F. Efremov. — L. : Himija, 1971. — 192 с.

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

Надійшла до редакції 21.12.12