



УДК 632.935.4

СТАБІЛІЗАЦІЯ МЕТАЛІЗОВАНИХ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІГРАФІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

© А. С. Морозов, к. т. н., доцент, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

**Выражены некоторые аспекты стабилизации металли-
зированных полиграфических красок.**

**Some aspects of stabilization metallized poligraphy inks
are expressed.**

Постановка проблеми

Проблема стійкості дисперсних систем є однією з найважливіших в поліграфічній галузі. Забезпечення стійкості металізованих фарб необхідне при отриманні на їх основі якісних поліграфічних відбитків.

Парадоксальність ситуації полягає у тому, що стабілізація майбутніх структуроутворювачів повинна забезпечувати рівномірне осадження їх на задрукованому матеріалі під час технологічного процесу і не тільки. При цьому потрібно зберегти службові характеристики металевої фази, яка переходить в результаті полімеризації з розчину в тверду плівку.

Мета роботи

Метою роботи є систематизація технологічних і фізико-хімічних аспектів стабілізації, використовуваних в металізованих колоїдних розчинах поліграфічного призначення.

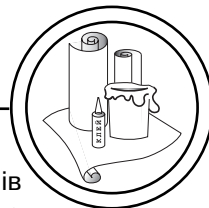
Результати проведених досліджень

Наявність металевих частинок порошоків алюмінію або міді в звичайних поліграфічних фарбах дещо змінює їх фізико-хіміч-

ні властивості. Головним чинником, що визначає їх кінетичну стійкість, є ступінь седиментації колоїдних розчинів. До недавнього часу розмір частинок порошку для офсетного друку складав (5...7) мкм і для флексографічного (11...13) мкм. Метод вакуумної металізації істотно розширив гранулометричний діапазон одержуваних порошоків у бік значного зменшення їх розмірів до (0,5...1) мкм. Зі збільшенням питомої поверхні металевих частинок стійкість всієї дисперсної системи збільшується. В наслідок різниці питомої ваги компоненти фарби проявляють агломератну нестійкість. Частилки дисперсної фази поступово осідають, якщо густина частинки більше густини середовища $d_{\phi} > d_c$, або спливають, якщо $d_{\phi} < d_c$. Сталий стан таких колоїдних систем носить характер седиментаційно-дифузійної рівноваги. Доведено, що рівновага шляхом седиментації встановлюється досить повільно: час встановлення пропорційний $1/r^2$, де r — радіус частинки.

Стабілізація, яка обумовлена особливими структурно-механічними властивостями адсорбційних шарів, може привести до

ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ



практично безмежного збільшення стабільності дисперсних систем, аж до повної їх фіксації, утворення суцільних просторових структур-гелей.

В даний час особлива увага надана чинникам, що впливають на стійкість водних металізованих фарб.

Наприклад, на початковому етапі розробки поліграфічних фарб з алюмінієвими пігментами, будь-якого фахівця повинна насторожувати хімічна реакція алюмінію з водою. При контакті металевого алюмінію з водою, особливо в лужних середовищах, має місце окиснення алюмінієвого пігменту, що супроводжується газовиділенням. Компанія Schlenk бачить рішення даної проблеми в захисті частинок алюмінієвих пігментів [1]. Для додання алюмінієвим пастам стійкості у водних системах пропонується два види інкапсуляції (стабілізації) пігментів:

— фосфорорганічними інгібіторами: не дивлячись на те, що така стабілізація не відноситься до справжньої інкапсуляції, вона забезпечує дуже ефективний захист пігментів. З пігментів, захищених фосфороорганічними стабілізаторами, можна виділити серії: Aquamet NPV, Aquamet WPO і Aquasilver LPW;

— інкапсуляцію, за допомогою створення на поверхні частинок пігменту захисного неорганічного (кремнієвого) покриття.

У таких пігментів, захищених кремнієвим покриттям, припускається наявність дуже високих технічних параметрів, як адгезія, міцність і т. і.

Для досягнення максимальної ефективності використовую-

вання пігментів і наповнювачів вони повинні бути рівномірно розподілені не тільки в сухій плівці покриття, забезпечуючи таким чином необхідну укривистість і глянець, але також і в об'ємі фарби для оптимального її нанесення і зберігання.

Створення кремнійорганічного шару на поверхні пігментів Shlenk серії Powdal засновано на золь-гель процесі і індивідуально підібраній до кожного продукту процедурі сушки. Строге дотримання параметрів цього специфічного процесу виключає утворення агломератів пігментних частинок і гарантує високу якість пігментів. Наявність майже прозорого склоподібного SiO_2 -прошарка забезпечує винятковий блиск пігментів серії POWDAL. Оскільки тільки повна інкапсуляція неорганічним SiO_2 може забезпечити необхідний ефективний захист, то серія POWDAL може бути успішно використана в будь-якій області, де потрібна виняткова стійкість до агресивних речовин.

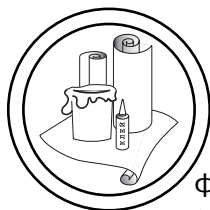
Найважливіший момент в стабілізації пігментів — це введення домішок, здатних залишатися адсорбованими на поверхні пігменту на протязі довгого часу, нейтралізуючи таким чином сили тяжіння між частинками пігменту.

Принципово існують два різні механізми стабілізації пігментів і наповнювачів при виробництві поліграфічних фарб:

— електростатична стабілізація;

— стеарична або просторова стабілізація.

Електростатична стабілізація: поверхня пігментів в рідкій



ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ

фарбі несе на собі електричний заряд. Використовуючи диспергуючі домішки іонного типу, можливо цей заряд збільшити. Таким чином, частинки пігменту можуть придбати однойменний заряд, завдяки чому між ними виникає взаємне відштовхування. Це відштовхування сильніше, ніж сили, що ведуть до реагломерації.

Стеарична стабілізація: поверхня пігменту покрита полімерною диспергуючою добавкою, молекули якої не несуть іонного заряду. Частина полімерного ланцюжка адсорбована на поверхні пігменту, тоді як довга частина молекули залишається в оточуючій пігмент рідкій фазі. Завдяки цим довгим молекулярним ланцюжкам, частинки пігменту не можуть близько підійти один до одного, і таким чином агломерації пігменту не відбувається.

Компанія Eurocolori розробила спеціальну високомолекулярну домішку Verowett для повного змочування, диспергування і подальшої стабілізації пігментів і наповнювачів в процесі виробництва фарб [2].

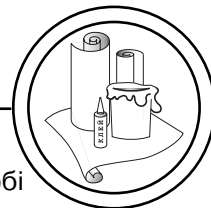
Verowett 8015D є диспергуючим агентом електростатичної дії і є сумішшю полімерних карбонових кислот. Вона добре адсорбується на поверхні неорганічних пігментів і наповнювачів, використовуваних при виробництві водорозчинних фарб. Продукт стійкий до гідролізу, перешкоджає флокуляції пігментів і наповнювачів і забезпечує таким чином тривалу стабільність фарби.

Структурно-механічний чинник стабілізації, по П. А. Ребін-

деру, виникає при утворенні на міжфазній межі полімолекулярних захисних шарів з міцеллоутворюючих ПАР, високомолекулярних сполук, а іноді і тонких суцільних або дискретних фазових плівок. Міжфазний захисний шар повинен володіти здатністю чинити опір деформації і руйнуванню, достатньою рухливістю для «лікування» виниклих в ньому дефектів і, що особливо важливе, бути ліофілізованим з зовнішньої сторони, обернутої у бік дисперсійного середовища. Якщо захисний шар недостатньо ліофілен, він оберігаючи частинки від коалісценції, не зможе протидіяти коагуляції.

Одним з найважливіших чинників стабілізації дисперсних систем є гідродинамічний опір витісненню рідкого дисперсійного середовища з прошарку між частинками, що зближуються. Враховуючи її неоднорідність (гетерогенність), досить складно спрогнозувати вплив в'язкісних властивостей на таку гідродинамічну характеристику. Стабілізуюча дія гелеподібних адсорбційних шарів стабілізатора обумовлюється тим, що високов'язкий прошарок між частинками не встигає видавитися за час зіткнення частинок дисперсної фази в результаті броунівського руху або в потоці. В відомих умовах стабілізація дисперсних систем адсорбційно-сольватними шарами, які володіють пружністю і механічною міцністю, може безмежно підвищувати стійкість системи аж до повної фіксації її частинок. Прикладом цьому може служити твердіння рідких прошарків між

ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ



повітряними мішурами піни в результаті гелеутворювання або процесів полімеризації.

Витончення прошарку дисперсійного середовища в процесі коагуляції пов'язано з витіканням рідини з вузького зазору між частинками. Для твердих (металевих) частинок швидкість перебігу рідини на межі розділу фаз дорівнює нулю, а у середині проміжку — максимальна. Швидкість зменшення ширини зазору dh/dt між двома плоскопаралельними поверхнями у формі круга радіусу r пов'язана з об'ємом рідини, витікаючої через бокову поверхню циліндрового зазору за одну секунду dV/dt співвідношенням (рис. 1) [3].

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{\pi r^2} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

Якщо Δp — деяке середнє значення надмірного тиску (рис. 1), під яким знаходиться рідина в зазорі, то, відповідно до рівняння Ньютона, величина dV/dt повинна бути обернено пропорційна в'язкості рідини λ і прямопропорційна градієнту тиску, тобто величині порядку $\Delta p/r$, а також периметру зазору $2\pi r$, через який йде витіснення рідини.

При великій в'язкості дисперсійного середовища опір прошарку витонченню може забезпечити фактично необмежену стійкість системи до коагуляції. Величина Δp характеризує в'язкий опір середовища витонченню плівки при зближенні частинок і може розглядатися як аналог позитивного розклинювального тиску його в'язкую складовою. Якщо плівка, що оточує металеву частинку ≥ 1 мкм, то витікання

в'язкого компоненту у фарбі обумовлене капілярним тиском.

Чим тонше прошарок дисперсійного середовища між металевими частинками, тим більше вірогідність утворення ізотермічного переходу гель→золь.

При критичних концентраціях металевих пігментів в колоїдних розчинах, а також підвищеній в'язкості та температурі їх зберігання можливі умови для появи ксерогелей [4]. У разі повного витіснення середовища із зазору (при прориві адсорбційно-сольватної оболонки) досягається безпосереднє локальне зіткнення частинок. При цьому разом з ван-дер-ваальсовськими силами в зчепленні частинок можуть брати участь також близькодійчі (валентні) сили, задіяні на площі безпосереднього контакту. Їх внесок в міцність контакту можна оцінити по порядку величини:

$$P_1 = \frac{Ne^2}{b^2} 4\pi\epsilon_0,$$

де N — число валентних зв'язків, що виникають в кон-

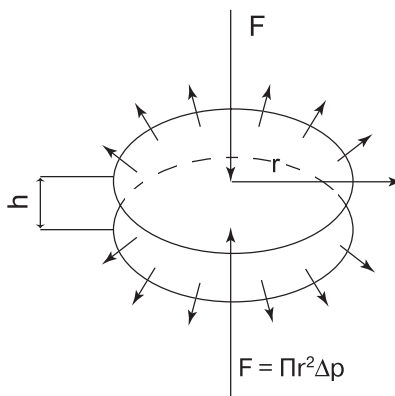


Рис. 1. Схема витіснення об'єму рідини між двома плоскопаралельними частинками



ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ

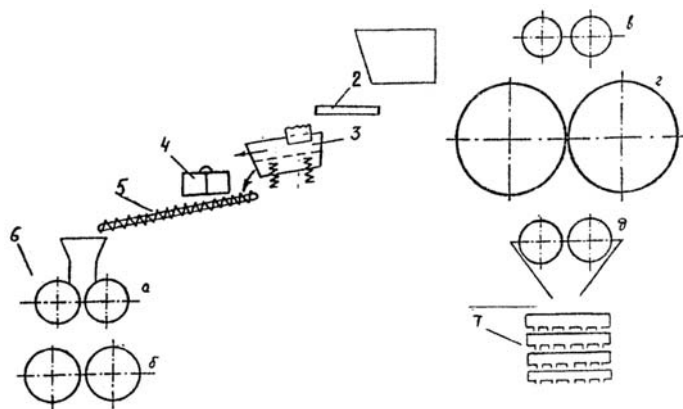


Рис. 2. Схема технологічної лінії отримання порошку з металевої стружки

такті, e — заряд електрона, ξ_0 — електрична постійна, b — характерна міжатомна відстань.

Ізоелектрична точка металізованого золя може бути змінена в результаті адсорбції на поверхні частинок ПАР. Оскільки при значеннях рН середовища, близьких до ізоелектричної точки, золі, як правило, становляться нестійкими, адсорбційну модифікацію поверхні частинок часто застосовують для захисту від коагуляції.

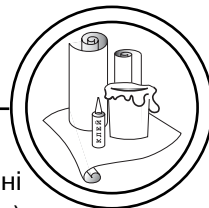
Як відомо, ПАР, утворюючи орієнтований адсорбційний шар на поверхні металізованих частинок, ліофілізують її, зближуючись з молекулярною природою полімерного в'язучого. Це сприяє стабілізації пігменту в в'язучому

і його кращому розподілу, полегшує процес диспергування. В металізованих фарбових системах на поверхні пігменту відбувається конкурентна взаємодія модифікатора і інших компонентів, головним чином полімера. Тому ефективність вживаних ПАР залежить від властивостей внутрішньої частини адсорбційно орієнтованого шару, утвореного полярними групами модифікатора, і зовнішньої частини, тобто молекулярної природи вуглеводневих радикалів. Внутрішній шар забезпечує міцність зв'язку з поверхнею частинок і запобігає витісненню ПАР полімером, а зовнішня частина адсорбційного шару — молекулярну спорідненість модифіко-



Рис. 3. Стружка алюмінієвої бронзи різних фракцій

ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ



ваної поверхні до полімеру. Відповідно до цього ефективними модифікаторами металевих пігментів є хемосорбуючі на них ПАР, які міцно пов'язані з поверхнею пігментних частинок.

Ця властивість є головним чинником, перешкоджаючим тиксотропії, коли металізована поліграфічна фарба знаходиться в стані спокою. Тим більш, що тиксотропна коагуляційна структура, мабуть, формується також при взаємному впливі поверхні гідрофільних частинок на структуру полішарів води і їх властивості, а структура гідратних оболонок — на характер і сили зчеплення частинок твердої фази одна з одною [5].

Як вище вже вказувалося, багато зарубіжних виробників оптимізували процес створення захисної оболонки навколо металевих пігментів. Такі оболонки служать ефективним захистом проти електричної розрядки усередині тумана порошку, що пігментується, а повна герметизація дає можливість зберегти непогані оптичні властивості металізованим фарбам. Золі з металевими частинками дуже сильно поглинають світло, що обумовлено генерацією в частинках електричного струму, велика частин їх колоїдних розчинів є однорідність за розмірами становлячих їх пігментів. Як альтернативний варіант використання наповнювача для поліграфічних фарб можна використовувати відходи кольорових металів [6]. Із-за великого ступеня окиснення поверхні частинок, одержаних способом багаток-

ратного подрібнення, їх оптичні характеристики (металевий блиск) не ідеальні. Тому доцільно такий порошок піддавати відновленому відпалу.

Для тонкого подрібнення доцільно використовувати прокатний комбайн, що містить декілька пар валків, набір сит. Технологічна лінія складається з бункера-накопичувача 1, живильника 2, сортувального решета 3, короба для сторонніх включень 4, конвейєра 5, прокатного комбайну 6, включаючого п'ять окремих агрегатів, що містять п'ять пар валів, набір сит. Валки попарно розташовані в різних горизонтальних площинах, утворюючи піраміду з п'яти вузлів з єдиною вертикальною віссю плющення. Стружку, яка утворюється при обдирних операціях литих деталей, перевантажують в бункер — накопичувач, звідки вона передається на вібраційний гуркіт 3. Надрешетний продукт поступає в короб. Відсепарована стружка поступає в конвейєр 5, звідки потрапляє в першу пару робочих валків прокатного комбайна, де піддається грубому подрібненню при невеликих стикуваннях, грубодисперсний порошок із стружки алюмінієвої бронзи в другій парі робочих валків формується в пористу стрічку з додатковим подрібненням частинок в процесі деформації при відносно невеликому контактному тиску у епіцентрі деформації. Третя пара дезагрегуючих валків, на які посажені зубчаті вінці, призначена для подрібнення пористої стрічки в порошок (рис. 2). Дана



ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ

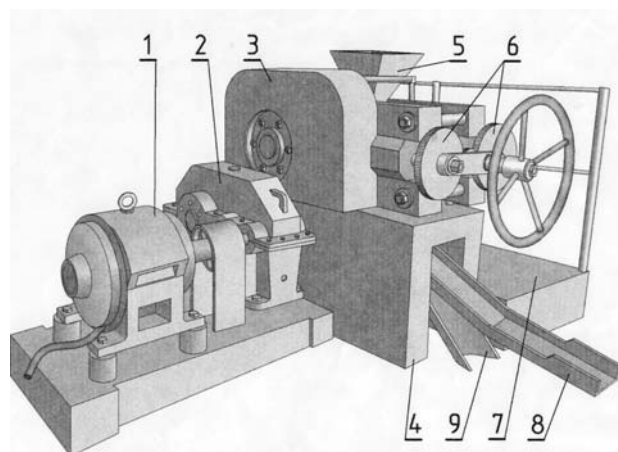


Рис. 4. Схема двохвалкового прокатного стану для переробки металевої стружки

технологічна схема дозволяє здійснити вибіркове подрібнення (рис. 3) стружкових частинок до потрібного розміру завдяки наявності трьохланкової механічної системи селективного відбору: гуркоти, системи ущільнюючих і дезагрегуючих робочих валків, набору сит. Прокатний комбайн шляхом регулювання зазору між валками дозволяє змінити швидкість деформації і, як наслідок, задавати потрібний діапазон фракцій [7].

В деяких випадках доцільно використовувати спрощену конструкцію прокатного стану, що складається з двигуна 1, редуктора 2, блоку трибів 3, станини 4, дозатора для засипки подрібнюваного матеріалу 5, ручного приводу для регулювання зазору між валками 6, оглядового майданчика 7, жолоби для

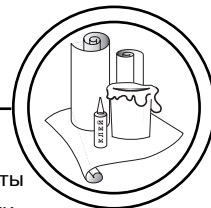
вивантаження готової продукції 8 і пристосування для видалення змащувально-охолоджуючої рідини 9 (рис. 4).

Висновки

Підводячи підсумки, можна відзначити, що стабілізація металізованих колоїдів поліграфічного призначення не носить системно технологічного характеру, а швидше відноситься до вибіркового управління фізико-хімічними процесами, які обумовлюють поведінку металізованих фарб, особливо перед їх практичним використанням. На стадії виготовлення фарби як колоїдної системи шляхом стабілізації всіх її складових можна регулювати процес формування структури полімерних фарбових покриттів з металевим наповнювачем.

1. А. Вюр, И. Шульце, Е. В. Грикштас Алюминиевые пигменты компании Shlenk для наружного применения. — Материалы конференции «Интерлакокраска—2006». — Санкт-Петербург, 2006. 2. И. Е. Титова. Смачивающие и диспергирующие добав-

ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ



ки VEROWETT компании «Eurocolori S.r.l.». Материалы семинара «Пигментные пасты компании» Eurocolori S.l.r.». — Санкт-Петербург, 2005. 3. Щукин Е. Д. Коллоидная химия. — М.: Химия, 1982. — 352 с. 4. Вильдеман В. Э. Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов. — М.: Химия, 1987. — 288 с. 5. Евстратова К. И. Физическая и коллоидная химия. — М.: Химия, 1990. — 488 с. 6. П. Киричок, А. Морозов, К. Савченко // Эффекты металлического блиску // Print plus. — 2007. — № 6. — С. 98—99. 7. О. А. Катрус, А. С. Морозов, Г. Л. Буренков, А. И. Райченко и др. Технологическая линия получения порошка из металлической стружки. Патент. — 1990.

Рецензент — Т. А. Роїк, д.т.н., професор, НТУУ «КПІ»

Надійшла до редакції 28.12.07