



УДК 686.1.03

**РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАРБ.  
ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ  
В'ЯЗКОСТІ ДРУКАРСЬКИХ ФАРБ  
ВІД РОБОЧОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ФАРБОВОЇ СЕКЦІЇ  
ДРУКАРСЬКИХ МАШИН**

© А. К. Дорош, д.х.н., професор, О. О. Гуцол,  
НТУУ «КПІ», Київ, Україна

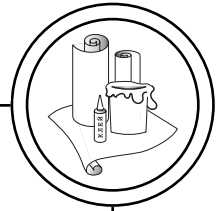
**Вязкость полиграфической краски оказывает наиболее существенное влияние на качество оттиска. В процессе изучения указанного свойства определен алгоритм исследования зависимости вязкости краски от температуры, что позволило выявить существование дискретных интервалов температур с достаточно стабильной пространственно-усредненной структурой вещества и соответственной энергией активации вязкого течения.**

**In this article the rheological properties of the printing inks are overviewed bringing attention to their utter importance in the printing process and significant influence on obtaining the good quality imprints. Some of the researching data and such a dependencies displayed on the graphs for the different types of printing inks based on different dissolves are adduced in the article.**

**Постановка проблеми**

В'язкість друкарської фарби є однією із найбільш технологічно важливих фізичних характеристик і відноситься до групи структурно-механічних властивостей фарб, які визначають їх технологічну придатність для вибраного способу друку, стійкість при зберіганні, деформації в процесі друку, взаємодію фарби із папером або іншим задруковуваним матеріалом. Разом з цим в'язкість є реологічним параметром друкарської фарби, що визначає її здатність текти по комунікаціях друкарської секції машини, розподілюватися рівномірним шаром на її фарбових валах, а потім — друкарській формі та задрукованому матеріалі. Розповсюдження повнокольорового друку призвело до створення друкарських машин із

складною системою фарбоживлення і контролю фарбоподачі та в'язкості друкарської фарби, тому дослідження реологічних властивостей фарби набули надзвичайно актуального значення. Слід також зазначити, що упровадження нових методів друку з використанням покращених матеріалів і спеціальних фарб до них визначили набір специфічних вимог до їх реологічних властивостей. Наприклад, для сухого офсетного способу без зволоження часто використовуються водорозчинні фарби або фарби флексографічного способу друку, особливо для пакувань, до властивостей яких висуваються жорсткі специфічні вимоги. Деякі характеристики цих фарб та графіки залежностей їх в'язкості від температури будуть розглянуті нижче.



Відомо, що в'язкість фарби залежить від її хімічного складу, концентрації пігменту у зв'язуючому, характеру міжчасткової взаємодії у дисперсно-колоїдній системі, будови структурованої дисперсії (або розчину), консистенції (стану) фарби — рідка, геле- або пастоподібна або ж тверда (у вигляді порошку), та найбільше — від робочої температури друкарської секції. Тому у даній роботі дослідженню залежності в'язкості фарби від температури приділена найбільша увага.

Визначення цієї залежності є дуже важливим тому, що температура фарби може змінюватися у процесі її експлуатації, починаючи з моменту її виготовлення та зберігання у певних умовах до завершального процесу перенесення фарби на задруковуваний матеріал. Слід зазначити, що збільшення температури, наприклад, при розкочуванні фарби в залежності від її консистенції, матеріалу валиків та сили прижиму може складати приблизно 20—30 °C порівняно з температурою оточуючого середовища. Така зміна температури викликає суттєву зміну в'язкості фарби. Тому вибір оптимальної робочої температури її використання може значно покращити якість отриманих відбитків за умови автоматичної підтримки оптимальних реологічних властивостей фарби.

### Мета роботи

Проведені визначення залежності в'язкості деяких поліграфічних фарб від робочої температури друкарської секції машини та аналітично визначені і побудовані графіки цих залежностей.

Дослідження температурної залежності проведено у відповідності до алгоритму:

1. Будується графік вихідної залежності в'язкості від температури для попереднього аналізу поведінки аналітичної функції.

2. Підбирається підходяща апроксимуюча функція (або наближучий поліном) для подальшої процедури інтерполяції або, при необхідності, екстраполяції (екстраполювання можна поширювати на невеликі температурні інтервали, тому що зі збільшенням інтервалу втрачається точність представлення).

3. У результаті інтерполяції одержуємо новий масив з достатньо великою кількістю необхідних значень (наприклад, прорахувавши значення в'язкості з інтервалом в один градус).

4. Якщо масив даних був представлений в шкалі Цельсія, то необхідно перевести значення відповідних їм температур у шкалу Кельвіна. Після цього будується графік залежності натурального логарифма в'язкості фарби від оберненої температури (в шкалі Кельвіна).

5. В отриманому логарифмічному представленні виділяються ділянки, які з достатньою точністю (до 0,1 %) описуються лінійною залежністю. Отже, одержаний з заданою точністю графік представляється сукупністю прямолінійних ділянок.

6. Нахил кожної з цих прямих визначає певні множники у аналітичній формулі залежності в'язкості (або її натурального логарифма) від температури. Виходячи з цього, стає можливим визначити зміни початкової в'язкості та енергії активації в'язкої течії фарби в залежності від оберненої температури ( $1/T$ ) або температури  $T$ .

### Результати дослідження

В таблиці наведені характеристики водорозчинних фарб на основі



Характеристики водорозчинних фарб

Темпера		15	20	25	30	35	40	45	50	60
В'язкість $\eta$ ,	Чорної фарби, $\eta_1$	117	73	45	29	19	14	10	8	6
	Пурпурової фарби, $\eta_2$	121	81	52	33	22	17	13	10	8

нелетучих органічних ефірів жирних кислот для офсетного способу друку без зволоження серії Irodry W2 виробництва фірми SunChemical.

Вихідні дані для дослідження залежності в'язкості фарби від температури представимо наступними векторами ( $t$  — вектор температур,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  — вектори зі значеннями в'язкостей чорної і пурпурної фарби):

$$t := \begin{pmatrix} 15 \\ 20 \\ 25 \\ 30 \\ 35 \\ 40 \\ 45 \\ 50 \\ 60 \end{pmatrix} \quad \eta_1 := \begin{pmatrix} 117 \\ 73 \\ 45 \\ 29 \\ 19 \\ 14 \\ 10 \\ 8 \\ 6 \end{pmatrix} \quad \eta_2 := \begin{pmatrix} 121 \\ 81 \\ 52 \\ 33 \\ 22 \\ 17 \\ 13 \\ 10 \\ 8 \end{pmatrix}$$

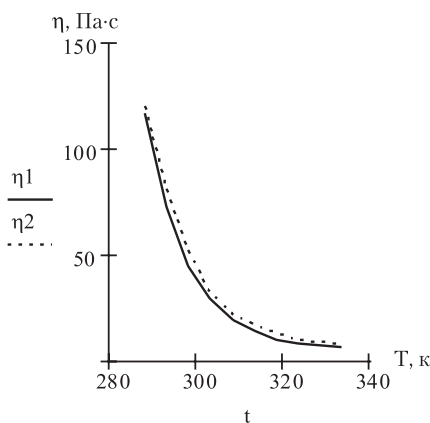


Рис. 1. Залежність в'язкості чорної ( $\eta_1$ ) та пурпурової фарби ( $\eta_2$ ) від температури  $T$ , К

Початково температура фарби подана за шкалою Цельсія, тому переводимо її у шкалу Кельвіна:

$$r := \text{rows}(t)$$

$$i := 0..r - 1$$

$$t_i := t_i + 273.15$$

Графічне зображення експериментальних залежностей  $\eta_1(T)$  та  $\eta_2(T)$  подано на рис. 1.

На підставі вихідних даних (вектори  $t$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ) будуюмо графік  $\ln(\eta)$  як функцію від  $1/T$  (рис. 2).

Після використання функції поліноміальної регресії, що дає локальні наближення відрізками поліномів другого ступеня, з розміром локальної області 0.75 для даних, що наближаються, можна розрахувати значення в'язкостей із кроком 1 °К для більш детального дослідження залежності.

$$Vs1 := \text{loess}(t, \eta_1, 0.75) \quad Vs2 := \text{loess}(t, \eta_2, 0.75)$$

$$Fs1(x) := \text{interp}(Vs1, t, \eta_1, x) \quad Fs2(x) := \text{interp}(Vs2, t, \eta_2, x)$$

$$k := 0..44 \quad tp_0 := 15 + 273.15 \quad tp_{k+1} := tp_k + 1 \quad tp_{45} = 333.15$$

$$k := 0..45 \quad vp1_k := Fs1(tp_k) \quad vp2_k := Fs2(tp_k)$$

Обчислені значення знаходяться у векторах  $tp$  (температура в діапазоні від 288.15,К до 333.15,К з кроком 1,К),  $vp1$  и  $vp2$  (значення в'язкостей для кожного значення температури). Одержуємо більш точне відображення залежності  $\ln(\eta)$  від  $1/T$  (рис. 3).

З огляду на подобу наявних залежностей, представимо схему обробки першої з них, що відноситься до чорної фарби.

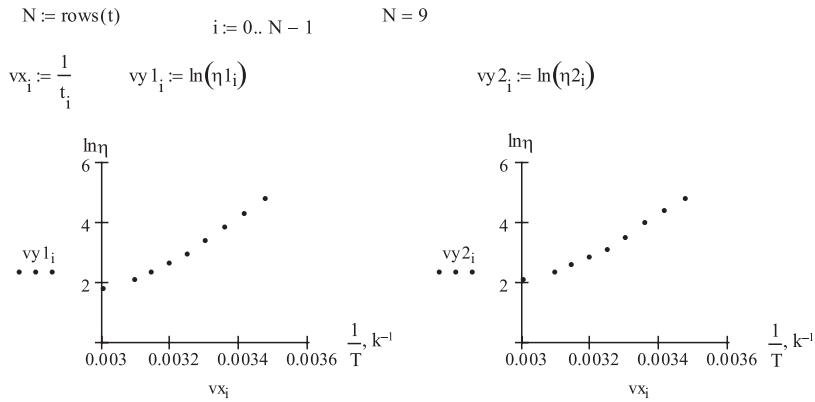
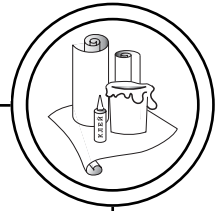


Рис. 2. Залежність  $\ln(\eta)$  як функції від  $1/T, K^{-1}$

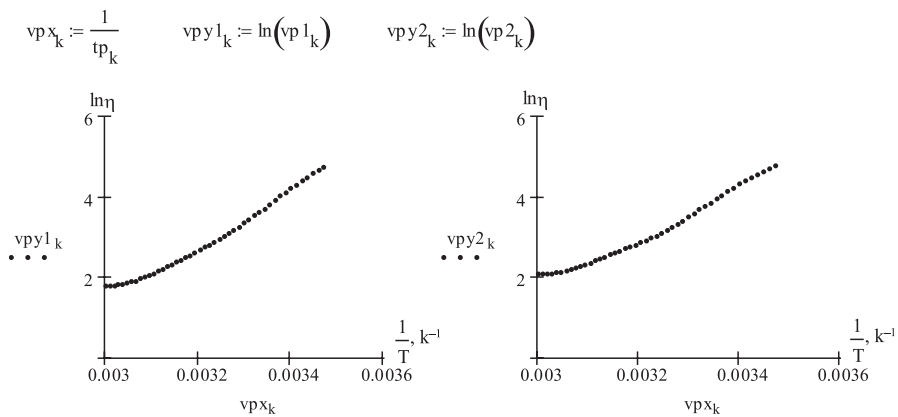


Рис. 3. Залежність  $\ln(\eta)$  як функції від  $1/T$  після застосування функції поліноміальної регресії

```

tm1 := submatrix(vpx, 0, 10, 0, 0)
vnpml1 := submatrix(vpy1, 0, 10, 0, 0)
vnm11 := regress (tm1, vnpml1, 4)      fnηml1(x) := interp(vnm11, tm1, vnpml1, x)
    
```

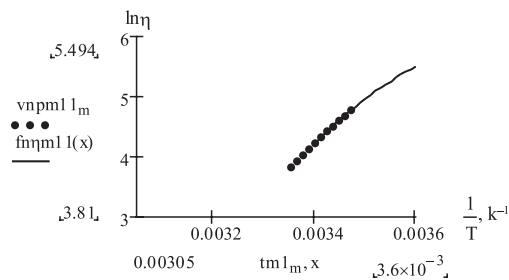


Рис. 4. Результат екстраполяції в область низьких температур (●●● — значення з області визначення, — — розрахунок за наближуючим поліномом)



tm2 := submatrix(vpx, 30, 45, 0, 0)  
 vnpml2 := submatrix(vpy1, 30, 45, 0, 0)  
 vnm12 := regress (tm2, vnpml2, 2)    fnηml2(x) := interp(vnm12, tm2, vnpml2, x)

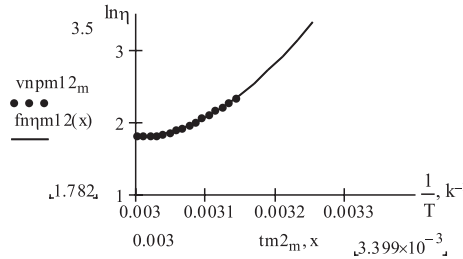


Рис. 5. Результат екстраполяції в область високих температур (••• — значення з області визначення, — — розрахунок за наближеним поліномом)

Для розширення діапазону дослідження екстраполюємо наявні ряди значень поліномами четвертого степеня в області низьких температур (рис. 4) і поліномами другого степеня в області високих температур (рис. 5), визначивши відповідні функції регресії.

Переконавшись, що наближаючі поліноми досить точно відображають поведінку наявних залежностей, доповнюємо ряди даних чотирма додатковими точками в області високих температур:

$$x_{l_0} := \frac{1}{60 + 273.15} \quad dx := \frac{1}{60 + 273.15} - \frac{1}{64 + 273.15}$$

$$l := 1..4 \quad x_l := x_{l-1} - dx$$

$$y_{l_0} := \text{fn}\eta\text{ml}2(x_{l_0}) \quad y_{l_1} := \text{fn}\eta\text{ml}2(x_{l_1})$$

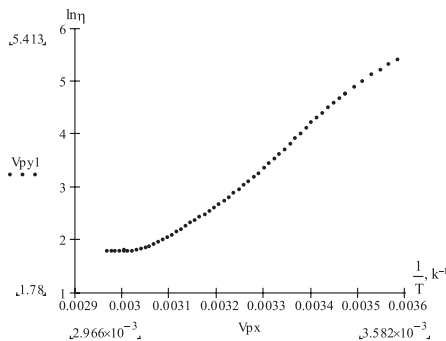


Рис. 6. Залежність ln(η) як функції від 1/T після застосування процедур інтерполяції та екстраполяції

і шістьма точками в області низьких температур:

$$x_{2_0} := \frac{1}{15 + 273.15} \quad dx := \frac{1}{6 + 273.15} - \frac{1}{15 + 273.15}$$

$$l := 1..6 \quad x_l := x_{l-1} + dx$$

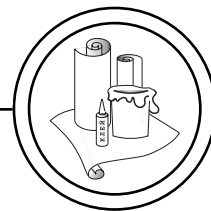
$$y_{2_0} := \text{fn}\eta\text{ml}1(x_{2_0}) \quad y_{2_1} := \text{fn}\eta\text{ml}1(x_{2_1})$$

Поеднуємо раніше визначені ряди vpx і vpy1 з отриманими в результаті екстраполяції значеннями:

Після цього діапазон температур визначення поведінки в'язкості фарби розширився і являє собою інтервал від 279.15,К до 337.15,К (6 °С до 64 °С).

На рис. 6 представлена сформована послідовність значень натуральних логарифмів в'язкості (вектор vpy1) у залежності від зворотних значень температур (вектор vpx):

Видно зміни ділянок лінійного ходу функції на різних інтервалах значень температури. Можна розрізнити декілька (п'ять) інтервалів, на яких істотно змінюється нахил лінійної ділянки ходу функції до осі абсцис. Розбивши вихідні масиви на підмасиви, побудуємо для кожного з них пряму лінійної регресії, розрахувавши за допомогою убудованих функцій Mathcad для кожної з цих прямих значення кутового коефіцієнта та сталої складової, яка позначає точку перетину прямої з віссю ординат.



Розбивка масивів Vpx і Vpy1 на ділянок лінійного ходу функції, виконується так:

```
Vx1 := submatrix(Vpx, 49, 57, 0, 0)   Vx2 := submatrix(Vpx, 34, 48, 0, 0)   Vx3 := submatrix(Vpx, 20, 33, 0, 0)
Vx4 := submatrix(Vpx, 8, 20, 0, 0)    Vx5 := submatrix(Vpx, 0, 7, 0, 0)
Vy11 := submatrix(Vpy1, 49, 57, 0, 0)  Vy12 := submatrix(Vpy1, 34, 48, 0, 0)  Vy13 := submatrix(Vpy1, 20, 33, 0, 0)
Vy14 := submatrix(Vpy1, 8, 20, 0, 0)   Vy15 := submatrix(Vpy1, 0, 7, 0, 0)
```

Розраховані для кожного виділеного інтервалу значення кутового коефіцієнта (тангенса кута нахилу прямої до позитивного напрямку осі абсцис) утримуються в змінних tg11..tg15, значення вільних членів — у змінних a11..a15:

```
tg11 := slope(Vx1, Vy11)   tg11 = 278.833   a11 := intercept(Vx1, Vy11)
tg12 := slope(Vx2, Vy12)   tg12 = 5.041 × 103   a12 := intercept(Vx2, Vy12)
tg13 := slope(Vx3, Vy13)   tg13 = 7.162 × 103   a13 := intercept(Vx3, Vy13)
tg14 := slope(Vx4, Vy14)   tg14 = 8.419 × 103   a14 := intercept(Vx4, Vy14)
tg15 := slope(Vx5, Vy15)   tg15 = 5.925 × 103   a15 := intercept(Vx5, Vy15)
```

Після цього можна скласти лінійні функції, які описують кожну з цих прямих і, указавши діапазон зміни кожної із змінних, побудувати відповідні графіки (рис. 7).

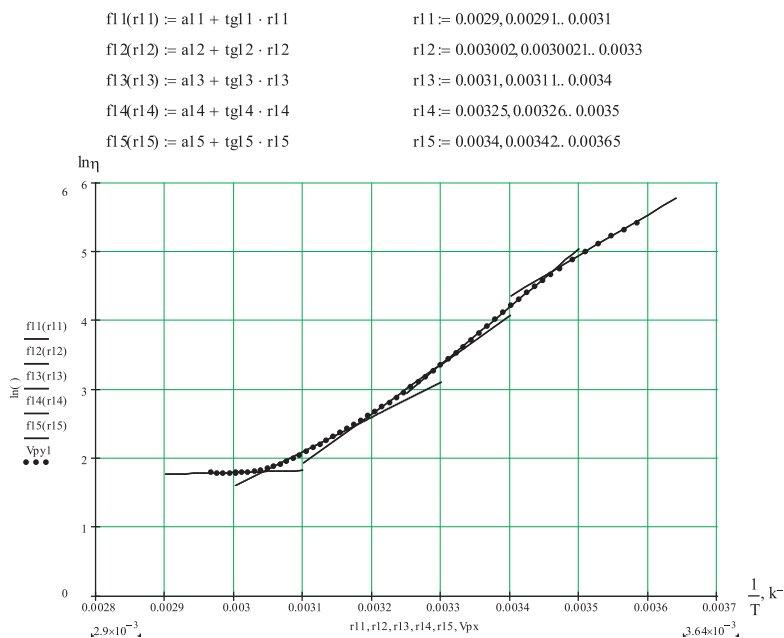


Рис. 7. Залежність  $\ln(\eta)$  як функції від  $1/T$  з прямими лінійної регресії на певних (визначених) інтервалах температури



Для визначення температурних інтервалів, на кожному з яких функціональна залежність поводить-ся лінійно, можна знайти абсциси то-

чок перетину побудованих прямих і перевести зворотні значення температур у температуру за шкалою Цельсія:

$$\begin{aligned}
 g_1(x) &:= f_{11}(x) - f_{12}(x) & t_1 &= 3.042 \times 10^{-3} & \frac{1}{t_1} - 273.15 &= 55.544 \\
 g_2(x) &:= f_{12}(x) - f_{13}(x) & t_2 &= 3.178 \times 10^{-3} & \frac{1}{t_2} - 273.15 &= 41.503 \\
 g_3(x) &:= f_{13}(x) - f_{14}(x) & t_3 &= 3.299 \times 10^{-3} & \frac{1}{t_3} - 273.15 &= 29.937 \\
 g_4(x) &:= f_{14}(x) - f_{15}(x) & t_4 &= 3.46 \times 10^{-3} & \frac{1}{t_4} - 273.15 &= 15.865
 \end{aligned}$$

Як результат, визначаємо температурні інтервали у шкалі Цельсія, на кожному з яких зберігається достатньо стабільною структура поліграфічної фарби: 6—16 °С, 16—30 °С, 30—42 °С, 42—56 °С, 56—64 °С. Отже, визначено, що суттєві зміни усередненої структури фарби відбуваються приблизно через 12—14°. Стверджувати це можна виходячи з наступного: кожна з прямих в алгебраїчному вигляді представляє залежність виду

$$\operatorname{tg} \alpha = \begin{pmatrix} 278.833 \\ 5.041 \times 10^3 \\ 7.162 \times 10^3 \\ 8.419 \times 10^3 \\ 5.925 \times 10^3 \end{pmatrix} \quad a = \begin{pmatrix} 0.955 \\ -13.532 \\ -20.275 \\ -24.422 \\ -15.792 \end{pmatrix}$$

Кожний із множників у наведеній формулі (2) являє собою функцію від величини 1/T. Визначені значення функції, які відповідають першому множнику, дорівнюють:

$$\ln(\eta) = \operatorname{tg}(\alpha) \frac{1}{t} + a, \quad (1)$$

де  $a$  — const. Це означає, що аналітичний вираз для температурної залежності в'язкості має вигляд:

$$\eta = e^{\frac{\operatorname{tg}(\alpha)}{t} + a} \quad \text{або} \quad \eta = e^a \cdot e^{\frac{\operatorname{tg}(\alpha)}{t}} \quad (2)$$

Вище відзначалося, що для кожного інтервалу температур розраховані відповідні значення тангенсу кута нахилу і констант  $a_i$  (значення їх представлені у векторах у тому порядку (у напрямку зліва направо), у якому прями з'являються на графіку):

$$\begin{aligned}
 i &:= 0..4 \\
 F1_i &:= e^{a_i} \\
 F1 &= \begin{pmatrix} 2.598 \\ 1.327 \times 10^{-6} \\ 1.565 \times 10^{-9} \\ 2.476 \times 10^{-11} \\ 1.385 \times 10^{-7} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Другий множник відповідає множнику  $e^{-G/RT}$  у формулі, яка описує залежність в'язкості від величини 1/T ( $\eta = A(1/T) \cdot e^{-G/RT}$ ). З рівності показників випливає, що  $\operatorname{tg} \alpha = -G/R$ , тобто енергія активації Гіббса  $G = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$ .

Так як універсальна газова стала ( $R = 8.31441 \text{ Дж/Моль} \cdot \text{К}$ ) відома,

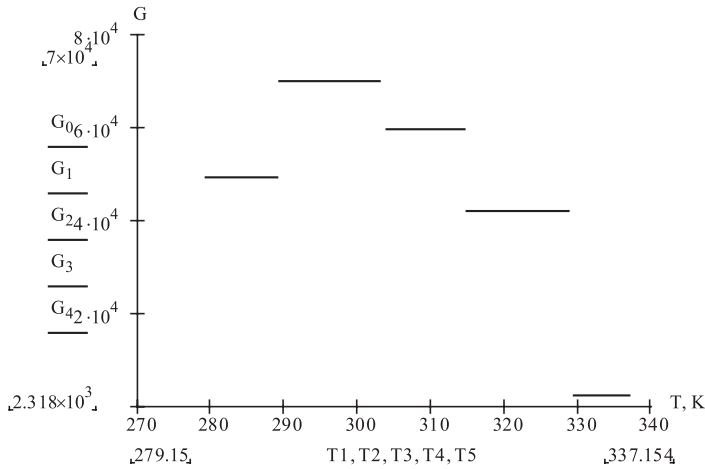
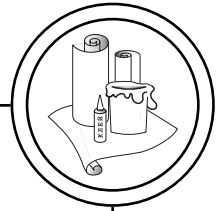


Рис. 8. Залежність значення енергії активації від температури T, K

то для кожного температурного інтервалу з лінійною залежністю ходу можна розрахувати абсолютні значення енергії активації Гіббса в'язкої течії фарби:

$$G_i := R \cdot \text{tg} \alpha_i$$

$$G = \begin{pmatrix} 2.318 \times 10^3 \\ 4.191 \times 10^4 \\ 5.955 \times 10^4 \\ 7 \times 10^4 \\ 4.926 \times 10^4 \end{pmatrix}$$

Розраховані значення представлені в порядку, що визначався величиною  $1/T$  (тобто від високих до низьких температур). Якщо представити знайдені значення в залежності від температури  $T$  і побудувати графік, виглядатиме він так, як зображено на рис. 8.

Видно, що зміна енергії активації у залежності від температури нелінійна. Тому можна стверджувати, що зміна енергетичних структурних властивостей фарби відбувається у визначених п'яти температурних інтервалах по суті дис-

кретно і залежить від того, які компоненти структури видозмінюються або руйнуються під дією температури, як на макроструктурному, так і на міжмолекулярному та міжатомному рівні. Щоб більш детально визначити характер таких змін і класифікувати їх, доцільно було б порівняти інші структурно-чутливі властивості речовини, які отримані другими експериментальними методами дослідження, у таких самих температурних інтервалах.

### Висновки

Запропонований алгоритм дослідження дозволяє з похибкою  $\pm 1\%$  визначити особливості поведінки в'язкості фарбового розчину на ділянках зі сталою енергією у залежності від температури. Сформований метод аналізу залежності логарифма в'язкості від температури дозволяє визначити температурні інтервали її лінійностей, на якій структура речовини зберігається достатньо стабільною та сформулювати науково обґрунтовані припущення про природу зміни структурних особливостей фарби, які обумовлюють її реологічні властивості.





1. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). Г. Корн, Т. Корн. — М.: Наука, 1977. — 832 с. 2. В. П. Дьяконов, И. В. Абраменкова. Mathcad в математике, в физике и в Internet. — Нолидж, 2001. — 592 с. 3. В. П. Дьяконов. Mathcad 8—12 для всех. Серия «Библиотека студента». — М.: Солон-пресс, 2005. — 632 с. 4. С. В. Анисимова. Матеріалознавство. — Львів: УАД, 1995. — 38 с. 5. Б. И. Березин. Полиграфические материалы. — М.: Книга, 1981. — 432 с. 6. Б. И. Березин. Полиграфическое материаловедение. — 2-е изд. — М.: Книга, 1984. — 288 с. 7. Ю. Ц. Жидецкий. Поліграфічне матеріалознавство. — Львів: Світ, 2000. — 246 с. 8. Л. А. Загаринская, Б. Н. Шахкельдян. Полиграфические материалы. — 3-е изд. перераб. и доп. — М.: Книга, 1988. — 328 с. 9. А. А. Козаровицкий. Бумага и краска в процессе печатания: Физико-химические основы их взаимодействия и методы исследования технологических свойств. — М.: Книга, 1965. — 367 с.

Надійшла до редакції 22.06.07