

УДК 655.3

*Дорош А. К., Шевчук А. В., Гуцол О. А.
Киевский политехнический институт им. И. Сикорского,
пр.Перемоги, 37, Киев, 03056, Украина
E-mail: Gutsol_Olga@ukr.net*

Моделирование реологической кривой и механизма течения краски в зазоре измерительной ячейки ротационного вискозиметра

Проведено измерение и анализ полных реологических кривых базовых ролевых полиграфических офсетных красок в интервале температур (20-60)°С. Проанализированы и апробированы модели течения и аналитические формулы, по которым можно рассчитать значение наиболее важных макро- и микрореологических параметров; выявлены границы возникновения и угасания пристеночных эффектов и явления расслоения краски (образование осевого «пигментного стримера»), формирования (и переформирования) структуры жидкостных слоев вещества в зазоре измерительной ячейки реовискозиметра.

Постановка проблемы. Изучение реологических свойств тиксотропных дисперсных коллоидных систем с развитой межфазной поверхностью, таких как черные и другие полиграфические краски, имеет важное как научное, так и прикладное значение, поскольку они находят широкое применение в различных технологиях производства книжно-журнальной и газетной продукции. Результаты таких исследований представляют интерес для дальнейшего развития теории реологических свойств и структуры малоизученных красочных систем. Технологические свойства полиграфических красок в значительной мере определяются дисперсностью и концентрацией их пигментов.

По данным электронно-микроскопических измерений и рентгеноструктурного анализа [1], величина частиц сажевых пигментов колеблется в пределах от 10 до 600 нм. Они имеют преимущественно сферическую форму и способны образовывать гроздеподобные мицеллярные структуры в жидкости.

Основная цель и задачи работы. На основе анализа результатов собственных исследований реологических свойств образцов негомогенизированных и тщательно гомогенизированных офсетных красок, анализа и сопоставления их с существующими результатами исследований подобных систем других авторов [2–14] на примере офсетной ролевой черной краски горячего способа твердения: I) Проверить качественную пригодность существующих эмпирических уравнении модельных теорий течения высокоструктурированных жидкостей к описанию полных реологических кривых течения полиграфических негомогенизированных и гомогенизированных офсетных красок; II) Выявить закономерности изменения макроскопических реологических свойств и микрореологических параметров исследованных красок в широком интервале значений

сдвиговых напряжений, градиента скорости сдвига в интервале рабочих температур (20–60)°С их применения и устойчивости.

Образцы для исследований. Для исследования свойств установившихся во времени структур реальных красочных систем нами выбраны краски горячего твердения ролевого офсетного способа печати фирмы Ciba. Исследовались образцы красок со сроком хранения не более трех месяцев с момента их изготовления при гарантийном сроке их сохранного применения более одного года.

Методика измерений. Измерения полных реологических кривых течения красок проводились в интервале температур их технологической стойкости и применения (20–60)°С, сдвиговых напряжений (0–20000)Па, градиентов скорости сдвига (0–1000)с⁻¹. Результаты измерения получены с помощью исследовательской системы с измерительной ячейкой типа конус-плита на базе ротационного вискозиметра RotoVisco1. Экспериментальные данные получены по методу $\dot{\gamma}(P) = const$, с погрешностью не более $\pm 0.1 \%$.

Исследуемые образцы краски помещались в термостатируемую ячейку жидкостного типа, способную поддерживать температуру образца с точностью $\pm 0,01^\circ \text{C}$. В измерительной ячейке угол конуса мал и составлял 1° .

Результаты исследований и их обсуждение. На основе массивов полученных данных: 1) построены полные реологические кривые течения $\dot{\gamma}(P)$, $\dot{\gamma}(P, T)$, $\eta(\dot{\gamma}(P))$, $\eta(P)$, $\eta(P, T)$ четырех базовых красок (СМУК) ролевого офсетного способа печати: синей (Cyan); красной (Magenta); желтой (Yellow); черной (Black) горячего способа твердения. Основные иллюстрации и числовые данные ограничены наиболее ярким примером черной краски.

Согласно результатам исследований гомогенных тиксотропных систем [2–14], их полные реологические кривые течения первого $\dot{\gamma}(P)$ и второго $\eta(P)$ вида должны иметь соответственно S - образную и плавно-спадающую формы, что не подтверждается нашими результатами.

В. Н. Михайловым и А. Г. Лихтгеймом [2] разработана модель течения тиксотропных жидкостей, которая впоследствии была уточнена в работе [6].

Для получения микрореологических параметров структурированных жидкостей, согласно модельным теориям [2, 6, 13, 14], анализируется лишь восходящая ветвь полной реологической кривой течения первого ($\dot{\gamma}(P)$) вида. В связи с этим разными авторами было предложено множество одно-, двух-, трех- и многопараметрических уравнений, в том числе в виде показательных функций и других для математического расчета (моделирования) ее вида. Для определения наиболее подходящего из этих уравнений, описывающих кривую $\dot{\gamma}(P)$, по возможности с минимальным числом подбираемых параметров, были опробованы практически все из известных нам (более 60) уравнений. Оказалось, что наиболее подходящим из них является трехпараметрическое уравнение Эйринга-Пауэлла, использованное нами в его двухпараметрическом варианте [6]:

$$\dot{\gamma}(P) = a \cdot sh \frac{P}{b}, \quad (1)$$

где: a и b — подбираемые параметры, P — значение сдвигового напряжения в данной точке кривой $\dot{\gamma}(P)$.

Используя программное обеспечение системы компьютерной математики MathCad последних версий, разработанные нами программы и алгоритмы, были рассчитаны значения приближающей (к эксперименту) функции $\dot{\gamma}(P)$ в форме уравнения Эйринга-Пауэлла. При этом температурные зависимости подбираемых коэффициентов a и b описывались полиномами второй и четвертой степени соответственно.

На основании этого была составлена таблица значений коэффициентов a и b с шагом по температуре 1°C для интервала температур $(20-60)^\circ\text{C}$ как для негомогенизированных, так и гомогенизированных красок, что позволяет (для данной серии краски) проводить быстрые компьютерные расчеты ее полной реологической кривой и вязкости без их экспериментального определения.

Разработанную нами модель можно использовать для решения научных задач, а в производственных лабораториях — для быстрого расчета $\dot{\gamma}(P)$ и вязкости η_0 данной серии красок.

Кроме моделей [2,6], разработано и существует не менее десяти концептуальных подходов к моделированию начального участка кривых лишь гомогенных высокоструктурированных жидкостей, рассмотренных и кратко изложенных в работах [13,14].

На рис. 1 (1–10) (для негомогенизированной и гомогенизированной черной краски) представлены полученные нами: 1) полные реологические кривые течения первого и второго вида: зависимости $\dot{\gamma}(P)$, $\eta(P)$, $\eta(\dot{\gamma}(P))$; 2) пространственные зависимости вязкости от градиента скорости, сдвигового напряжения и температуры ($\eta(\dot{\gamma}(P), T)$, $\eta(P, T)$).

Из рис. 1(1–2) видно, что полные реологические кривые течения первого вида $\dot{\gamma}(P)$ реальных красочных негомогенизированных и гомогенизированных систем, в противовес укоренившимся представлениям [2,6], не имеют ярко выраженной S-образной формы. Начальные их участки с увеличением сдвигового напряжения заканчиваются слабым минимумом в виде излома, после чего переходят в первый и последующие четко выраженные максимумы и минимумы, число которых зависит от температуры и при $(20-25)^\circ\text{C}$ для черной краски оно равно шести.

С повышением температуры число и четкость этих максимумов уменьшается, а при температуре выше 50°C они вовсе исчезают. Согласно представлениям авторов [9], первый максимум на зависимостях $\dot{\gamma}(P)$ для высокоструктурированных смазок соответствует пределу прочности смазок, которые по своему основному составу напоминают полиграфические краски.

Для проверки достоверности этого утверждения нами были получены полные реологические кривые течения нескольких промышленных образцов смазок: солидола, литола и других, на которых обнаруживается не один, как указывалось в работах авторов [9], а несколько максимумов. Поэтому реальность и достоверность наличия максимумов на равновесных зависимостях $\dot{\gamma}(P)$ как смазок, так и красочных систем не вызывает сомнений.

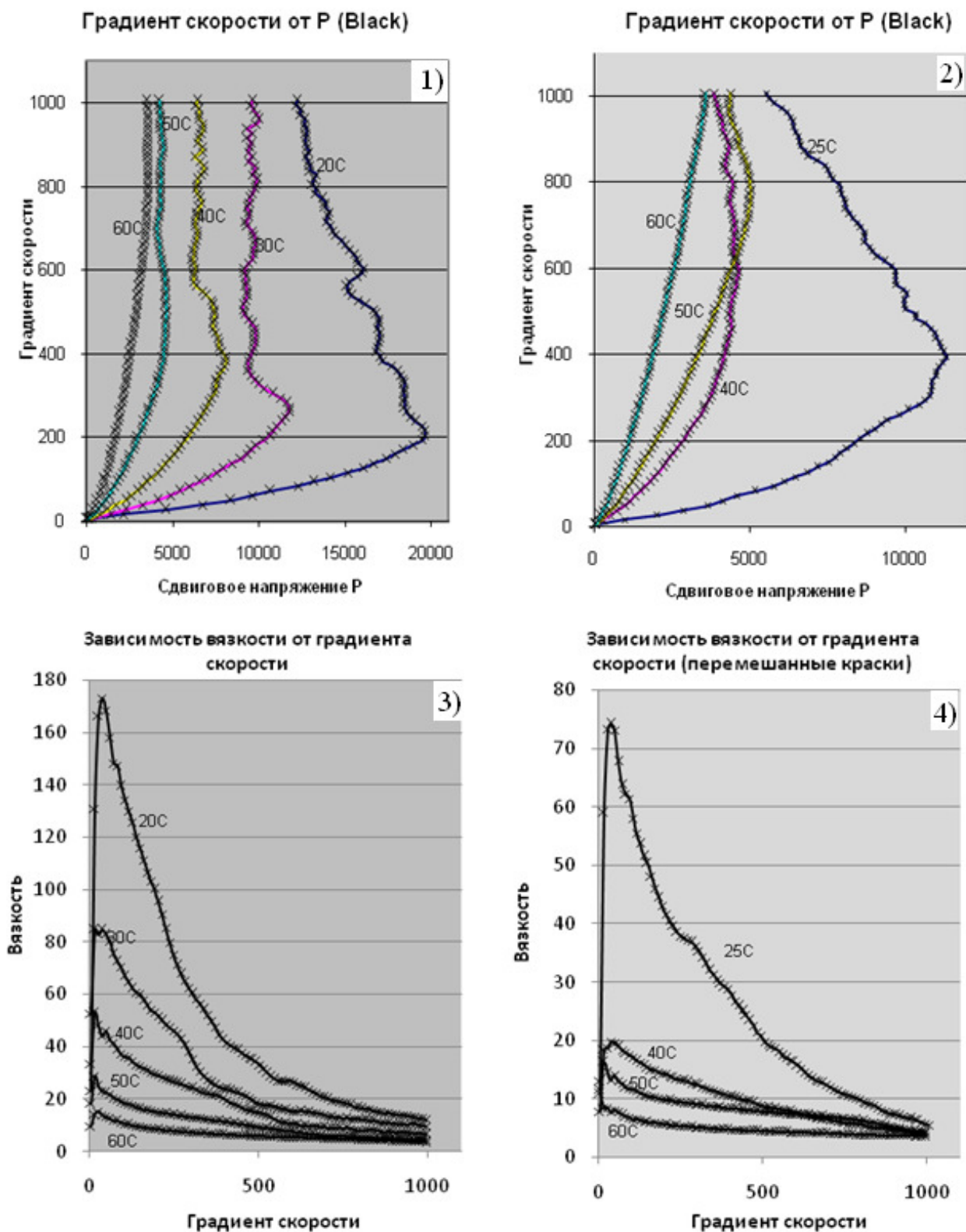


Рис. 1 (1–10). Двух- и трехмерные зависимости полных реологических кривых течения первого и второго видов от сдвигового напряжения (P , Па), градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}(P)$, с^{-1}), температуры ($t^\circ\text{C}$) (1–10); *ГППС — линия границ полного пристенного скольжения «пигментного стримера»; *ГРПС — линия границ разрушения «пигментного стримера» и пристенных слоев

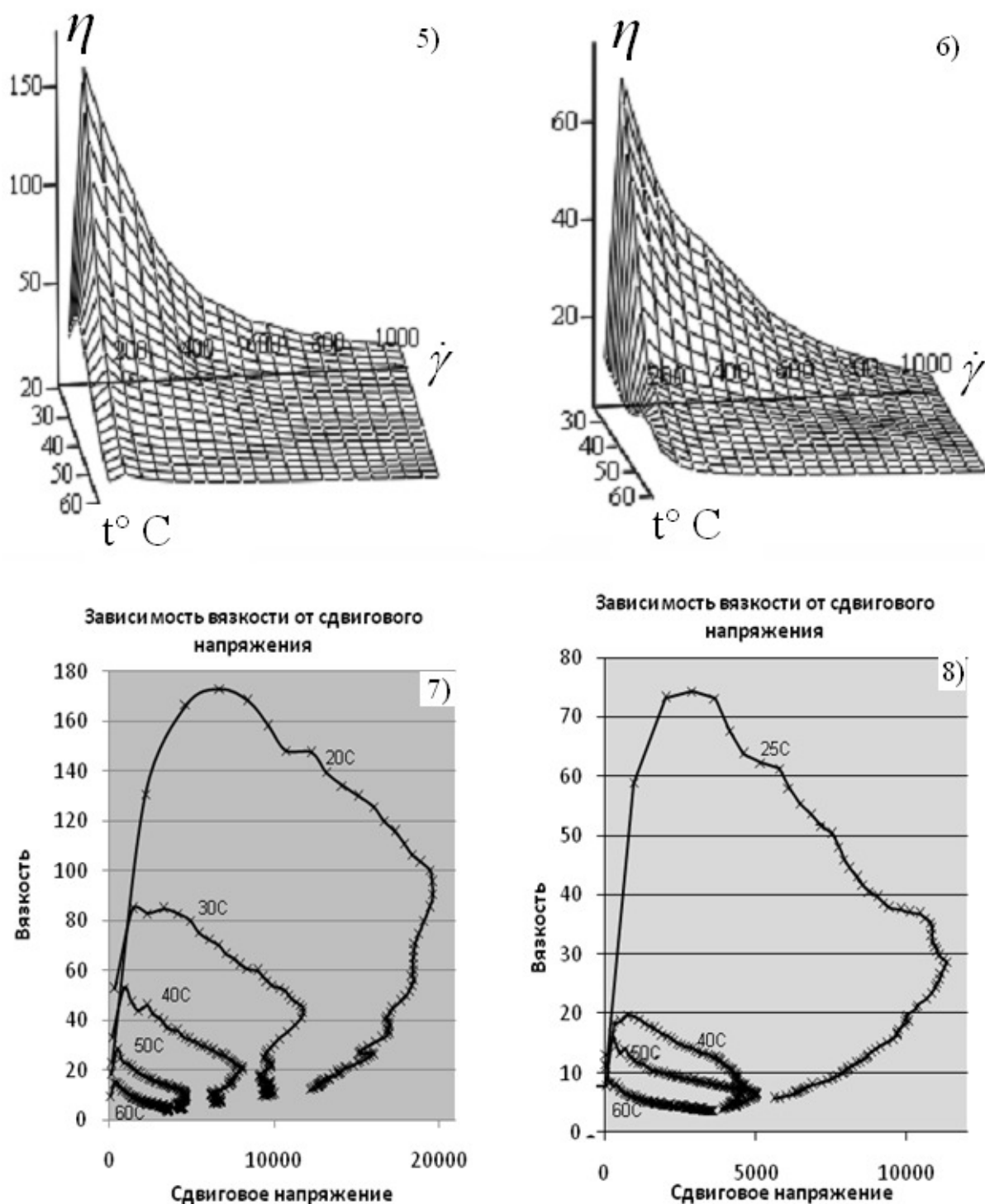


Рис. 1 (1–10). Двух- и трехмерные зависимости полных реологических кривых течения первого и второго видов от сдвигового напряжения (P , Па), градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}(P)$, с^{-1}), температуры (t ° C) (1–10); *ГППС — линия границ полного пристенного скольжения «пигментного стримера»; *ГРПС — линия границ разрушения «пигментного стримера» и пристенных слоев

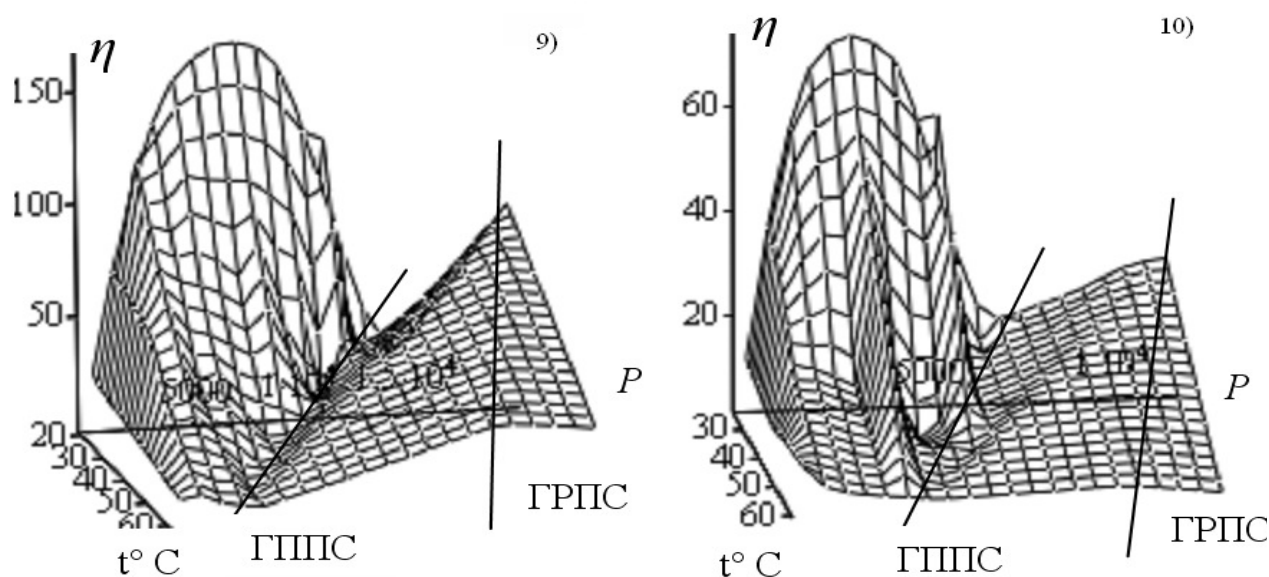


Рис. 1 (1–10). Двух- и трехмерные зависимости полных реологических кривых течения первого и второго видов от сдвигового напряжения (P , Па), градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}(P)$, с^{-1}), температуры ($t^\circ \text{C}$) (1–10); *ГППС — линия границ полного пристенного скольжения «пигментного стримера»; *ГРПС — линия границ разрушения «пигментного стримера» и пристенных слоев

На основании анализа двух- и трехмерных зависимостей для полных реологических кривых течения, показанных на рис. 1 (1, 2), получены количественные значения основных макро- и микрореологических параметров красок в критических точках изменения их структурно-реологических свойств, которые представлены в таблице.

В таблице обозначены символами: P_k – предельное напряжение сдвига краски; η_0 – наибольшая вязкость, соответствующая начальной неразрушенной структуре жидкости, равная $\eta_0 = \eta(P'_r)$; η_m – наименьшая вязкость, соответствующая предельно разрушенной структуре жидкости-краски на конечной ветви кривой $\dot{\gamma}(P)$; P'_r – предельная величина упругости краски; $\dot{\gamma}'_r$ и η'_r – соответственно градиент скорости сдвига и вязкость, соответствующие пределу упругости краски, где $\eta'_r = \eta_0$; G_0 – равновесный модуль упругости краски; θ_0 – усредненный период (время) упругой релаксации краски; $P'_m = P_{min}^{(1)}$ – граничное напряжение, соответствующее началу полного разрушения первоначальной структуры жидкости, соответствует точке первого $P_{min}^{(1)}$ – минимума (поворота) на кривой $\dot{\gamma}(P)$; G_m – модуль сдвига краски в точке на кривой $\dot{\gamma}(P)$, соответствующей первому ее минимуму; δ_0 – расстояние между кинетическими единицами (частицами пигмента) в продольной цепочке; δ_m – максимальное продольное расстояние между частицами красочного пигмента при значении напряжения сдвига $P_{max}^{(1)}$; a_0 – расстояние между частицами пигмента, не вошедших в продольную цепочку из этих частиц; a_m – расстояние между частицами пигмен-

Таблица. Параметры характерных точек полной реологической кривой течения и значения в них микрореологических характеристик при разных температурах: 1 – негомогенизированной; 2 – гомогенизированной черной краски

Параметры характерных точек		Температура черной краски, К						
		293	298	303	313	323	333	
1	P_k , Па	1	906,9		344,0	298,5	186,6	64,0
		2		613,7		148,6	110,7	24,6
2	η_0 , Па·с	1	176,9		86,4	53,9	29,7	15,6
		2		76,1		18,8	17,6	9,3
3	η_m , Па·с	1	12,2		9,5	6,5	4,2	3,6
		2		5,5		3,9	4,4	3,6
4	P_r' , Па	1	6748,0		3295,8	1210,7	509,2	472,6
		2		2900,9		523,7	390,4	306,0
5	η_r' , Па·с	1	176,9		86,4	53,9	29,7	15,6
		2		76,1		18,8	17,7	9,3
6	$P'_{min} = P_{min}^{(l)}$, Па	1	17805,5		10801,8	7583,8	4321,6	2710,8
		2		9202,7		3917,2	3670,2	2446,7
7	$\eta_{min}^{(l)}$, Па·с	1	110,9		49,8	22,4	11,9	6,4
		2		38,7		11,6	8,0	4,4
8	$n_1 = \frac{P_{min}^{(l)}}{P_r'}$	1	2,6≈3		3,3≈3	6,3≈6	8,4≈8	5,7≈6
		2		3		7	9	8
9	$a_0 = \delta_0 = \sqrt[3]{\frac{2k_B T}{P_r'}}$, нм		10,6		13,6	19,2	24,5	26,9
				14,2		25,5	26,0	26,9
10	$\delta_0 = \sqrt[3]{d^3 + (\delta_0^3 - d^3) \frac{P_r'}{P_m'}}$, нм $d \sim 10,08$ нм	1	10,3		11,4	12,6	13,8	16,0
		2		11,7		14,6	14,1	14,9
11	$a_m = \sqrt[3]{d^3 + (a_0^3 - d^3) \frac{P_m'}{P_r'}}$, нм $d \sim 10,08$ нм	1	11,4		18,2	34,0	46,1	47,3
		2		18,9		48,9	52,8	53,9
12	$G_0 = \frac{2k_B T}{\pi d a_0^2} = G(P_r')$, нм $d \sim 10,08$ нм	1	2266,8		1421,0	737,0	470,3	402,0
		2		1296,7		421,3	417,9	401,8
13	$\theta_0 = \frac{\eta_r'}{G_0}$, с	1	$7,8 \cdot 10^{-2}$		$6,1 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
		2		$5,9 \cdot 10^{-2}$		$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
14	$G_0^* = \frac{\eta_0}{\eta_0 - \eta_m} P_r'$, Па	1	7249,7		3704,4	1375,7	593,1	562,8
		2		3128,8		659,6	518,5	500,0
15	$\theta_0^* = \frac{\eta_0 - \eta_m}{P_r'} = \frac{\eta_0}{G_0^*}$, с	1	$2,4 \cdot 10^{-2}$		$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
		2		$2,4 \cdot 10^{-2}$		$2,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
16	$G_m = \frac{2k_B T}{\pi d a_m^2} = G_{min}^{(l)}$, Па $d \sim 10,08$ нм	1	1967,2		801,7	236,2	132,6	129,9
		2		725,6		124,3	100,9	99,9
17	$\theta_0 = \frac{\eta_{r_{min}}'}{G_{min}^{(l)}}$, с	1	$5,6 \cdot 10^{-2}$		$6,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
		2		$5,3 \cdot 10^{-2}$		$10,1 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$

* величины, рассчитанные по формулам Н.В. Михайлова [2]

та, не вошедших в продольную цепочку, при значении сдвигового напряжения $P_{min}^{(1)}$.

На основании количественного анализа представленных на рис.1 и в таблице данных, можно сделать следующие обобщающие заключения:

1. В исходном (недеформированном) состоянии в негомогенизированных и (частично) гомогенизированных красках существует установившаяся во времени равновесная пространственно-сеточная мицеллярная (гроздеподобная) структура. Упорядоченное расположение сольватированных частиц пигмента в жидкостной коллоидно-дисперсной структуре краски может простираться на расстояния в несколько десятков (от пяти до пятидесяти) их собственных размеров, что обусловлено эффектом «запаздывания» их электромагнитного взаимодействия [7].

2. При достижении сдвиговым напряжением величины предельного напряжения ($P = P_k$) начинается течение краски и разрушение её первоначальной структуры, формирование из неё системы параллельных кольцевых слоёв из сольватированных растворителем частиц пигментов.

Из анализа представленных в таблице данных видно, что величина P_k уменьшается по нелинейному закону по мере увеличения температуры красок от 20°C до 60°C более чем в 14 раз – для негомогенизированной и более 25 раз – для гомогенизированной краски. Это свидетельствует о том, что:

1) в начальной структуре негомогенизированных красок энергия межчастичного взаимодействия в несколько раз превышает энергию взаимодействия пигментных частиц в механически гомогенизированных красках;

2) Под воздействием увеличивающейся температуры геометрические параметры структуры краски, её энергетические характеристики (как негомогенизированных, так и гомогенизированных красок) изменяются по сложным (нелинейным) зависимостям, что обусловлено разрушением первоначальной энергетической структуры красок. Хотя величины продольных межпигментных расстояний δ_m как для негомогенизированной, так и гомогенизированной краски в интервале температур (20–60)°C увеличивается ~ 1,5раза, но значения a_m (поперечные расстояния) увеличиваются неодинаково, возрастая соответственно в 4 и 5 раз, что свидетельствует о большей механической прочности пигментных слоев течения в негомогенизированных красках.

3) Первый этап формирования микроскопически «толстых» кольцевых слоёв краски в ячейке реовискозиметра заканчивается при достижении градиентом скорости и сдвиговым напряжением величин, соответствующих условному пределу упругости. При этом: 1) вязкость краски достигает наибольшего значения, равного $\eta(P_r') = \eta_0$; значения величин P_r' , $\dot{\gamma}(P_r')$, η_0 , η_m при разных температурах представлены в таблице; 2) в пределах этих микроскопически «толстых» слоях начальные продольные δ_0 и поперечные a_0 расстояния между частицами пигментов остаются одинаковыми при данной температуре образца. Рассчитанные значения δ_0 и a_0 , с использованием формул модифицированной теории Я.И. Френкеля [6], представлены в таблице (строка 9). Из рассмотрения

их видно, что величина a_0 для негомогенных красок всегда меньше a_0 гомогенных систем, но с ростом температуры от 20°C до 60°C они однотипно возрастают по нелинейной зависимости и достигают значения $\approx 26,9$ нм при 60°C и практически равны значению a_0 для гомогенной краски, увеличившись более, чем в 2,5 раза. При этом для гомогенизированных красок это постоянство достигается уже при 40°C.

Сопоставление значений величин P_r' , η_0 , η_m для негомогенизированной и гомогенизированной краски в интервале температур (20–60)°C, представленных в таблице, показывает, что в негомогенизированных красочных системах они во много раз больше аналогичных величин гомогенных систем. Использование разных расчетных формул для определения микрореологических параметров дает разные числовые значения (но одинаковый порядок) модуля сдвига. При этом выбор рабочих формул, полученных авторами работ [2] либо [6], требует глубокого физического осмысления и анализа.

Из анализа данных, представленных в таблице (строка 12), следует, что модули упругости слоев негомогенных красок, независимо от выбора расчетных формул, значительно больше модулей упругости гомогенизированной краски. Это означает, что: 1) предельные напряжения разрушения слоев негомогенизированных красок должны быть намного больше величины предельной прочности пигментных слоев гомогенизированной краски и обладать значительно большей энергетической и температурной устойчивостью по сравнению с последними; 2) найденные значения времен релаксации красок в интервале температур (20–60)°C в точке предела их условной упругости P_r' имеют порядок 10^{-2} с, и для негомогенизированных красок численные их значения больше времен релаксации гомогенизированных систем. Однако характер их температурной зависимости подобен.

Рассчитанные для разных температур красок значения n , устанавливаемых частицами пигмента продольных цепочек поперечных связей, представлены в таблице (строка 8). Видно, что величина n негомогенизированной краски с ростом температуры увеличивается от 3 до 8 при температуре 50°C, а затем уменьшается до 6 при 60°C вследствие теплового разрушения структуры краски. При этом величина n в гомогенизированных красках несколько больше, чем в негомогенизированных, что свидетельствует о большей изотропности текущих слоев гомогенной краски и большей скомпенсированности энергии межчастичного взаимодействия в её линейных цепочках из пигментных частиц, что и обуславливает их меньшую разрывную прочность. Это подтверждается и величиной значений модуля сдвига G_m красок, представленных в таблице (строка 14). Видно, что величина G_m негомогенизированных красок больше G_m гомогенизированных красок, а с ростом температуры от 20°C до 60°C и те, и другие уменьшаются по подобной нелинейной зависимости.

4) При увеличении сдвигового напряжения на сегменте $(P_r' - P_m')$ происходит окончательное переформирование и изменение геометрических параметров пигментных слоев в зазоре измерительной ячейки реовискозиметра.

Образуется система пространственно неравнопрочных (квазилинейных) цепочек из частиц пигмента в направлении сдвига с продольным расстоянием между ними δ_m и поперечными расстояниями a_m до частиц, не вошедших в продольные цепочки пигментных слоёв. Новая, с почти критическими параметрами, структура пигментных слоёв, с упругими модулями сдвига и линейными размерами, всё ещё способна выдерживать изгибы и действующие значения первой и второй разностей нормальных напряжений и не разрываться. Однако дальнейшее увеличение сдвигового напряжения до величины $P_{max}^{(1)}$ и градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}_{max}$ (1) будут способны вызвать их разрушение.

Из анализа приведенных данных таблицы (строки 10, 11, 15) следует: величины δ_m , a_m красок в исследованном интервале температур (20–60)°С красок увеличиваются по нелинейному закону, однако численные значения δ_m и a_m негомогенизированных красок меньше, чем гомогенизированных. Закономерное нелинейное уменьшение модуля сдвига красок наблюдается и для их температурной зависимости.

Выводы. Из анализа полных реологических кривых реальных негомогенизированных и механически гомогенизированных красочных систем следует, что в диапазоне температур (20–50)°С:

- 1) Ход их не соответствует классическим представлениям о механизме их деформации во всем интервале изменения сдвиговых напряжений, градиента скорости сдвига и температур, а скорее всего может быть описано из представлений теории упруго-высокоэластично-вязкой ползучести.
- 2) Начальный участок полных реологических кривых течения первого вида может быть промоделирован двухпараметрическим уравнением Эйринга-Пауэлла, дающим хорошее приближение (до 1%) расчетных и экспериментальных данных.
- 3) Физически приемлемыми уравнениями, позволяющими рассчитать значения микрореологических параметров красок на начальном участке полных реологических кривых течения первого вида, являются уравнения, полученные в работах О.В. Овчинникова и соавторов [6], а также Н.В. Михайлова [2, 3] и ряда других [13, 14], однако отдать предпочтение какому-либо из них затруднительно.
- 4) Полученные значения макро- и микрореологических параметров негомогенизированных и гомогенизированных красок показывают, что на восходящем участке полных реологических кривых течения формирование структуры кольцевых слоев в зазоре измерительной ячейки реовискозиметра происходит в два этапа: 1 – от начала (предела) течения краски и до точки ее предела упругости P_r' , при котором достигается наибольшая вязкость красок и значение модуля сдвига при любой их температуре; 2 – от предела упругости до предела полного разрушения первоначальной структуры красок при данной температуре $P_{min}^{(1)}$, в котором окончательно формируется система кольцевых слоев краски, достигающих своих критических фрагментарных размеров и предела прочности на

разрыв при их криволинейном движении и возрастании действия первой и второй разностей нормальных напряжений, т.е. эффекта Вайссенберга.

5) Полученные значения модулей сдвига продольных и поперечных межпигментных расстояний, числа поперечных связей пигментов, времен релаксации красок показывают, что энергия межчастичного взаимодействия в негомогенизированных красках во много раз больше, чем в гомогенизированных в области температур (20–60)°С. При достижении температуры (50–60)°С параметры негомогенизированных и гомогенизированных красок отличаются на (15-20)%, а для некоторых величин становятся почти равными при достаточно высокой – (50–60)°С – температуре краски. Это достигается также при высоких (граничных) сдвиговых напряжениях и градиентах скорости сдвига, приводящих к разрушению пространственно-сеточной структуры краски.

6) Первое разрушение красочных пигментных слоев происходит при достижении сдвиговым напряжением величины $P_{max}^{(1)}$, соответствующей положению первого максимума на реологической кривой течения, равного (первому) пределу их прочности. Последующие разрушения заново сформированных, а затем вновь и вновь разрушаемых и окончательно разрушающихся слоев при достижении последнего максимума на кривых течения, происходит при все уменьшающихся значениях предела их прочности, вследствие все увеличивающейся мелкодисперсности образующих их частиц. Пределы прочности уменьшаются по нелинейным зависимостям.

7) При увеличении сдвигового напряжения от первого предела прочности $P_{max}^{(1)}$ и выше красочная система переходит в зону нестабильностей течения – образования высокоэластичных турбулентностей и частично – пристенного скольжения.

8) При достижении сдвиговым напряжением величины, соответствующей положению предпоследнего минимума на пространственной зависимости вязкости от сдвигового напряжения и температуры, течение краски переходит в состояние «полного пристенного скольжения» с минимальной вязкостью, равной вязкости растворителя вследствие образования осевого кольцевого «стримерного» слоя из частиц пигмента, отделенного от стенок измерительной ячейки маловязкими пристенными π -слоями из частиц растворителя [11,13].

9) Разрушение стримера и пристенных слоев происходит при достижении сдвиговым напряжением последнего максимума на кривых течения, определяющего переход краски в мелколлоидно-гомогенное состояние при данной температуре образца. Границы зоны полного пристенного скольжения (ГППС) и разрушения стримера и пристенных слоев (ГПРС) указаны на рис.1 и относятся лишь к интервалу температур (20–50)°С как для негомогенных, так и гомогенных систем. При температурах 60°С краски, вследствие теплового разрушения их структуры, переходят в моноколлоидно-дисперсное гомогенное состояние.

10) Согласно данным, представленным в сводной таблице, исследованные нами негомогенизированные и механически гомогенизированные краски относятся к типичным высокоструктурированным коллоидно-дисперсным системам с ха-

рактерными для них временами релаксации, на 8-10 порядков превышающими время релаксации классических ньютоновских жидкостей. Они обладают упругими, высокоэластичными и вязкостными свойствами, нелинейно изменяющимися при увеличении градиента скорости сдвига, сдвигового напряжения и температуры, что свидетельствует о сложных процессах изменения их как общего структурного состояния, так и структуры сольватных оболочек частиц пигмента при изменении величины действующих на них вышеперечисленных факторов.

Литература:

1. *Беленький Е. Ф.* Химия и технология пигментов. Изд. 4-е, пер. и доп. / *Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин* – Л.: «Химия», 1974. – 656 с.
2. *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.
3. *Михайлов Н. В.* О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем / *Н. В. Михайлов, Н. А. Ребиндер* // Коллоид. журн. – 1955. – Т. XVII. – № 2. – С. 107–119.
4. *Козаровицкий Л. А.* Бумага и краска в процессе печатания / *Л. А. Козаровицкий*. – М.: «Книга», 1965. – 367 с.
5. *Бартенев Г. М.* Теория структурной вязкости дисперсных систем / *Г. М. Бартенев* // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 174–183.
6. *Овчинников П. Ф.* Реология тиксотропных систем / *Н. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов*. – К.: Наукова думка, 1972. – 190 с.
7. *Урьев Н. Б.* Структурированные дисперсные системы / *Н. Б. Урьев* // Соросовский образовательный журнал, 1998. – № 6. – С. 42–47.
8. *Трапезников А. А.* О тиксотропных свойствах некоторых печатных красок / *А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина* // Коллоид. журн. – 1957. – Т. XIX, № 2. – С. 231–243.
9. *Павлов В. П.* Обобщенная реологическая характеристика пластичных дисперсных систем / *В. П. Павлов, Г. В. Виноградов* // Коллоид. журн. — 1966. – Т. XXVIII, № 3. – С. 424–430.
10. *Фройштетер Г. Б.* Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок. Под ред. *Г. В. Виноградова* / *Г. Б. Фройштетер, К. К. Трилиский, Ю. Л. Ищук*. – М.: Химия, 1980. – 176 с.
11. *Белкин И. М.* Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / *И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов*. – М.: Машиностроение, 1967. – 272 с.
12. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. *И. В. Лавыгина*; Под. ред. *В. Г. Куличихина*. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
13. *Малкин А. Я.* Реология: концепции, методы, приложения / *А. Я. Малкин, А. И. Исаев*. – СПб.: Профессия, 2007. – 560 с.

14. *Курсанов Е. А.* Физический смысл реологических коэффициентов в обобщенной модели Кэссона / *Е. А. Курсанов, С. В. Ремизов, Н. В. Новоселова, В. Н. Матвеев* // Вестник Московского Университета, серия 2. – М.: Химия, 2007. – Т. 48, № 1. – С. 22–26.
15. *Матвеев В. Н.* Вязкость и структура дисперсных систем / *В. Н. Матвеев, Е. А. Курсанов* // Вестник Московского Университета, серия 2. – М.: Химия, 2011. – Т. 52, № 4. – С. 243–276.
16. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. / *Я. И. Френкель* – Л.: Изд-во "Наука", Ленингр. отд., 1975. – 592 с.

Dorosh A.K. Shevchuk A.V., Hutsol O.A.

Modelling of the rheological curve and printing ink flow mechanism in rotary viscometer measuring cell clearance

SUMMARY

The complete rheological curves of basic role printing offset inks in the temperature range 20÷60°C have been obtained. The flow models and analytical formulas are analyzed and tested to calculate the value of the most important macro- and microrheological parameters; identified the boundaries of appearance and extinction of wall effects, the phenomenon of ink separation (generation of axial "pigment streamer"), the formation (and the reformation) of the structure of liquid layers of material in the clearance of the measuring cell of the rotary viscometer.

Дорош А. К., Шевчук А. В., Гуцол О. О.

Моделювання реологічної кривої і механізму течіння фарби в зазорі вимірювальної комірки ротаційного віскозиметра

АНОТАЦІЯ

Проведено вимірювання і аналіз повних реологічних кривих базових рольових поліграфічних офсетних фарб в інтервалі температур (20-60)°С. Проаналізовано та апробовано моделі течії і аналітичні формули, за якими можна розрахувати значення найбільш важливих макро- і мікрореологічних параметрів; визначені границі виникнення і згасання пристінкових ефектів і явища розширення фарби (утворення осьового «пігментного стримера»), формування (і переформування) структури рідинних шарів речовини в зазорі вимірювальної комірки ротаційного віскозиметра.