

УДК 677.027.5

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕЧАТНЫХ СОСТАВОВ  
НА ОСНОВЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПИГМЕНТОВ**

**RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PRINTING COMPOSITIONS  
ON THE BASIS OF INTERFERENTIAL PIGMENTS**

*В.В. ЖИДКОВА, Н.В. ДАЩЕНКО, А.М. КИСЕЛЕВ*  
*V.V. ZHIDKOVA, N.V. DASHCHENKO, A.M. KISELEV*

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)  
(Saint-Petersburg State University of Technology and Design)

E-mail: rector@sutd.ru

*В статье изучены реологические свойства печатных составов на основе интерференционных пигментов. Показано, что качество печатного рисунка определяется в большей степени реологическими характеристиками печатных красок. Установлено, что пигментные печатные составы на основе природного загустителя более стабильны по сравнению с композициями на основе акриловых сополимеров и позволяют получить рисунки с высокой четкостью контура.*

*The paper studies rheological properties of printing compositions on the basis of interferential pigments. It is shown that the quality of prints depends mostly on rheological characteristics of printing pastes. It has been established that pigment printing compositions on the basis of a natural thickener are more stable in comparison with the compositions on the basis of acrylic copolymers and make it possible to receive the patterns with high contour acutance.*

**Ключевые слова:** реологические свойства, печатный состав, печатные краски, природный загуститель, акриловые сополимеры.

**Keywords:** rheological properties, printing composition, printing pastes, a natural thickener, acrylic copolymers.

Качество печати текстильных материалов определяется совокупностью различных факторов, таких как вид самого материала, его поверхностная плотность и тип переплетения ткани, вид печатного оборудования и режим его работы, природа загустителя и других компонентов печатных красок, а также их реологические свойства.

Качество печатного рисунка принято характеризовать комплексом печатно-технических показателей. Наиболее важными из них являются резкость контура, ровнота печати, а также глубина проникновения красителя в волокнистый субстрат, определяющие интенсивность цвета и степень фиксации красителя тканью. Перечисленные показатели определяются физическими свойствами загусток и печатных красок, строением печатаемой ткани и рядом других факторов.

Изучение связи физических свойств загусток и печатных красок и их печатно-технических показателей проводится обычно в одинаковых условиях печатания. К настоящему времени опубликовано значительное число работ [1...3], посвященных исследованию печатно-технических свойств печатных красок, а также попыткам установления связи между печатно-техническими показателями и физическими, главным образом, вязкостными, свойствами загусток и печатных красок. Однако этот вопрос далек от своего окончательного решения и требует основательного изучения. Одной из основных трудностей является то, что большинство перечисленных печатно-технических показателей связано с проявлением различных реологических свойств печатных красок.

Для определения реологических характеристик осуществляются вискозиметрические измерения, позволяющие определить вязкость, текучесть, структурированность, степени тиксотропного восстанов-

ления структуры и других показателей у различных объектов, способных к проявлению вязкого течения под влиянием внешних сдвиговых усилий.

В области химической технологии отделки текстильных материалов такими объектами являются растворы и расплавы полимеров, различные загустки и печатные краски, которые должны обладать комплексом необходимых реологических и печатных свойств для получения на текстильных материалах рисунков высокого качества.

Большинство загусток и печатных красок по своему реологическому состоянию относятся к структурированным вязким жидкостям, обладающим тиксотропными свойствами. В процессе течения под действием внешних сил (давление ракля) их динамическая вязкость понижается, внутренняя структура разрушается в среднем на 5...25%, а степень тиксотропного восстановления составляет соответственно 95...75%, в зависимости от природы и строения макромолекул используемого загустителя [4].

Одной из важнейших реологических характеристик является значение градиента скорости сдвига в момент печати. Для различных способов печати и разных видов печатного оборудования эти значения отличаются друг от друга: при фотофильм-печати –  $1000...1300 \text{ с}^{-1}$ ; при печати металлическими гравированными валами – от 4000 до  $10000 \text{ с}^{-1}$ . В последнем случае разрушение печатной пасты гораздо сильнее и это надо учитывать при выборе способа нанесения рисунков на текстильный материал.

Измерения реологических характеристик загустителей различной природы и печатных составов на основе интерференционных пигментов проводились на приборе Реотест-2, который представляет собой прецизионный ротационный вискози-

метр, предназначенный для измерения значений динамической вязкости и определения различных реологических показателей в зависимости от величины касательных напряжений в исследуемом образце при фиксированных значениях градиентов скорости сдвига [5].

Для этого измеряемое вещество в рекомендуемом количестве было помещено в кольцевой затвор между двумя коаксиальными цилиндрами. Внутренний цилиндр с радиусом  $r$  и длиной  $\ell$  вращается с частотой  $\omega$  и соединен с цилиндрической винтовой пружиной, угол закручивания которой  $\alpha$  является мерой момента вращения и пропорционален величине напряжения сдвига  $\tau_r$ , возникающего в измеряемом образце:

$$\tau_r = \frac{M}{2\pi r^2}.$$

Градиент скорости сдвига определялся соотношением:

$$D_r = \frac{2\omega R^2}{R^2 - r^2}.$$

Отсюда динамическая вязкость образца:

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r} = \frac{M(R^2 - r^2)}{2\pi \ell r^2 2\omega R^2}.$$

Данное выражение характеризует взаимосвязь между значениями динамической вязкости исследуемых образцов и техническими параметрами прибора Реотест-2.

Расчет величины напряжения сдвига  $\tau$ , осуществлялся по формуле:

$$\tau = z\alpha,$$

где  $\alpha$  – показания шкалы электроизмерительного блока;  $z$  – постоянная измерительного цилиндра:  $z_1=5,61$  для 1 диапазона шкалы измерений,  $z_2 = 56,3$  для 2 диапазона шкалы измерений.

Для построения реологической кривой течения исследуемых образцов измеряли значения  $\alpha$  для 13 фиксированных положений градиента скорости сдвига.

Расчет динамической вязкости проводили по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \cdot 100,$$

или

$$\eta = \tau f,$$

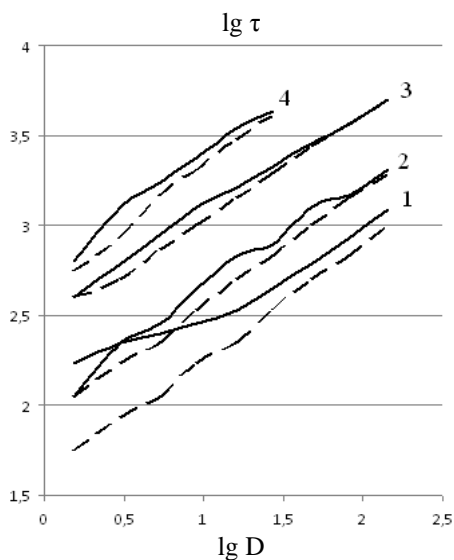
где  $f = \frac{100}{D}$ .

С учетом представленных выше формул динамическую вязкость рассчитывали следующим образом:

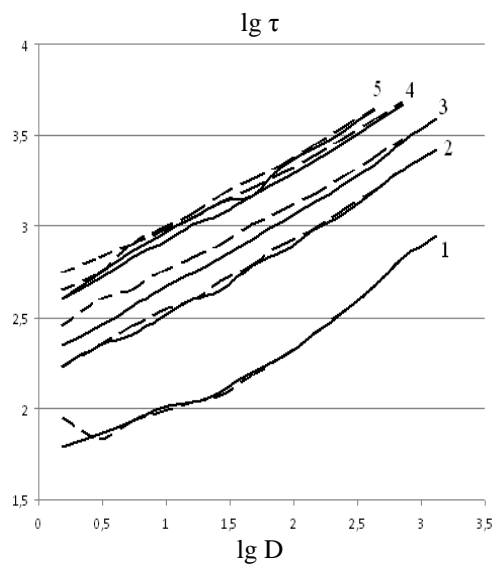
$$\eta = z\alpha f.$$

В работе были использованы загустители различной природы: природный полисахарид на основе полигалактоманана G8 и синтетический акриловый загуститель РТЛ. На основе этих загустителей были приготовлены пигментные печатные краски для вытравной печати, описание которых подробно приведено в работе [6].

Для анализа результатов вискозиметрических измерений полученные и рассчитанные по представленным выше формулам данные были сведены в таблицу, на основании которой осуществлялось построение реологических кривых (рис.1 – реологические кривые водных растворов загустителей различных концентраций: а – природного загустителя полигалактоманана G8: 1...4%, 2...6%, 3...8%, 4...10%, б – синтетического загустителя РТЛ: 1...1,0%; 2...1,4%; 3...1,8%; 4...2,2%; 5...2,6%).



a)



б)

Рис. 1

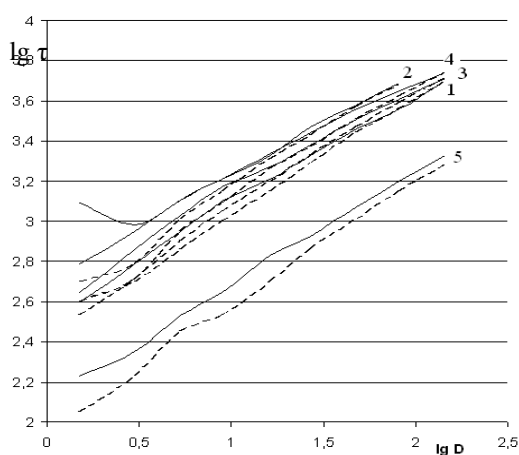


Рис. 2

Также были исследованы реологические характеристики составов с последовательным введением компонентов печатной композиции. Для этого рассчитывали реологические кривые в логарифмических координатах (рис. 2 – влияние компонентов печатной краски на реологические характеристики: 1 – загуститель G-8 – 8%; 2 – загуститель G-8 – 8% + связующее – 120г/кг; 3 – то же с введением сшивающего – 20 г/кг; 4 – с добавлением пигмента КС 123 – 70 г/кг; 5 – оптимизированный пигментный выравной состав): последовательно для водного 8 %-ного раствора загустителя G8 (кривая 1), с введением в раствор загустителя связующего (кри-

вая 2), с добавлением дополнительно к предыдущему составу сшивающего компонента (кривая 3), с включением в предыдущий состав интерференционного пигмента КС-123 (кривая 4) и оптимизированного пигментного печатного состава с вытравляющим компонентом (кривая 5). Следует отметить, что при введении вытравляющего компонента печатной краски (ронгалита), печатный состав на основе синтетического акрилового загустителя коагулировал.

Как видно из представленных реологических кривых, последовательное введение компонентов печатного состава не оказывает существенного влияния на динамическую вязкость системы, однако введение вытравляющего цвет окраски фона вещества (ронгалита) приводит к значительному снижению вязкости печатной краски.

Помимо знания структурно-механических свойств исходных внутренних структур загусток и печатных красок для сравнительной оценки их поведения в процессе печатания необходимо также иметь сведения о степени разрушения этих структур в условиях работы печатной машины. Степень разрушения исходной структуры в ряде случаев была оценена путем анализа полной реологической кривой изучаемой системы. Каждая точка та-

кой кривой определялась по участку установившегося течения на соответствующей кривой, получаемой при  $D = \text{const} = D_c$ .

Реологической кривой соответствует определенная зависимость эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$ . Величина  $\eta$  определялась отношением напряжения сдвига  $\tau$  к градиенту скорости сдвига  $D$ .

Наличие гистерезисных петель при не установившихся режимах течения обычно объясняется протеканием релаксационных процессов, являющихся результатом наложения упруго-эластичных деформаций системы на процесс ее вязкого течения. В условиях установившегося режима течения, когда все релаксационные процессы закончены и эластические деформации успели полностью завершиться, появление гистерезисных петель может являться лишь следствием разрушения структуры и низкой скорости тиксотропного восстановления данной системы, не успевающей или неспособной полностью восстановить структуру при данных значениях  $D$ . Проявление значительного гистерезиса характерно для растворов разветвленных загустителей и практически отсутствует у растворов линейных загустителей. Отсутствие гистерезиса отвечает полной тиксотропности изучаемых систем в данных интервалах изменения  $D$ .

Из этого следует, что в условиях работы печатной машины печатные краски на основе синтетических акриловых загуси-

телей и полигалактоманана практически полностью тиксотропны.

Понижение концентрации загустителя в загустках приводит к уменьшению степени их структурированности и понижению тем самым как абсолютной величины их вязкости, так и степени отклонения от ньютоновского поведения.

Полные реологические кривые растворов загустителей и печатных красок, построенные в логарифмических координатах  $\lg \tau - \lg D$ , имеют сложную s-образную форму с отдельными прямолинейными участками различной протяженности. Реологические кривые всех рассмотренных загусток претерпевают разрыв при переходе из области малых значений  $D$  в область более высоких значений  $D$ . Сдвиговая вязкость  $\eta$  или градиент скорости сдвига  $D$  являются неоднозначными функциями напряжения сдвига  $\tau$ .

После определения значения динамической вязкости при возрастании и убывании градиента скорости сдвига  $\eta$  также были рассчитаны следующие реологические показатели: степень тиксотропного восстановления  $A$  и коэффициент кинетической устойчивости системы (КУС), значения которых приведены в табл. 1. Для большинства загусток и печатных красок  $A_{cp} = 70 \dots 95\%$ , но для каждого из них, которые обладают упругостью составляющих фаз, значения  $A_{cp}$  могут превышать 100%, что свидетельствует о проявлении ими реопектических свойств.

Таблица 1

Тип загустителя или состав печатной краски	Концентрация, %	$A_{cp}$ , %	КУС, %
Загуститель G-8	4	68,23	7,59
	6	88,19	18,62
	8	91,29	12,71
	10	85,85	-
Загуститель РТЛ	1	102,25	2,97
	1,4	103,76	5,86
	1,8	118,51	6,2
	2,2	114,6	6,06
	2,6	107,04	7,09
Загуститель G8 + связующее		87,25	-
То же с введением сшивающего		83,92	11,9
С дополнительным введением пигмента		75,56	4,61
Оптимизированный вытравной пигментный состав		83,94	13,1

Было установлено, что входящие в состав печатных красок красящие вещества обладают различной способностью взаимодействовать с разными загустителями и тем самым оказывают заметное влияние на реологические свойства печатных красок. Также установлено, что вводимые в состав печатной краски красящие вещества вызывают дополнительное повышение эффективной сдвиговой вязкости. Для водонерастворимых красящих веществ, находящихся в печатной краске в виде суспензии частиц интерференционного пигмента коллоидных размеров (2...50 мкм), основной причиной повышения вязкости печатной краски (кривая 4, рис.2) может являться ориентирующее действие поверхности частиц на макромолекулы загустителя, образующие структурную сетку полимера. Иными словами, суспензия частиц пигмента играет роль активного наполнителя.

Наиболее простым печатно-техническим показателем с точки зрения возможности установления связи с реологическими свойствами загусток является резкость контуров рисунка. Растекание в

каком-либо одном направлении  $\Delta L$  будет равно:

$$\Delta L = (L - L_0)/2.$$

При малом давлении и высокой вязкости печатная краска слабо проникает в ткань, значительная ее масса остается на поверхности, и величина растекания в преобладающей степени определяется реологическими свойствами краски. При понижении вязкости краски и повышении давления скорость проникания печатной краски внутрь ткани может стать выше скорости ее растекания, и основная масса краски окажется внутри субстрата. В этом случае величина растекания печатной краски будет определяться не столько ее реологическими свойствами, сколько структурой и плотностью ткани. Показатели растекания контура печатного рисунка, полученного с помощью вытравного состава на основе интерференционных пигментов с использованием загустителя G8 на предварительно окрашенной полиамидной ткани, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Красители фона	Пигменты в составе печатной краски	Растекание контура $\Delta L$ , мм
Дисперсный фиолетовый К	КС-400	0
	Золото 306	0,05
	2049	0,05
	2011А	0,1
	2018В	0,05
	КС-100	0
	КС-123	0,05
Дисперсный желтый прочный 2К	КС-153	0,025
	Золото 306	0
	2011А	0,15
	2049	0,025
	КС-400	0
	2018В	0,05
	КС-100	0
КС-123	0,05	
КС-153	0,075	

Таким образом, применение загустителя G8, обладающего хорошими реологическими свойствами, позволяет сформировать на текстильном материале рисунки с высокой четкостью контура.

## В Ы В О Д Ы

1. Проведено сравнительное изучение реологических свойств загустителей на основе акриловых сополимеров и полисахаридов. Показано, что они имеют псевдо-

пластический характер вязкого течения и высокую степень тиксотропного восстановления структуры.

2. Установлено, что пигментные печатные составы на основе загустителя G8 более стабильны по сравнению с композициями на основе акриловых сополимеров и позволяют получить в процессе фотофильмпечати рисунки с высокой четкостью контура.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Епишкина В.А., Киселев А.М., Целмс Р.Н., Васильев В.К. Реологические и печатные свойства синтетических загустителей для пигментной печати // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2006, №6. С. 70...72.

2. Алексеева О.В., Пожкова О.В., Прусов А.Н. Влияние природы растворителя на вязкостные

свойства смесей полимеров на основе эфиров целлюлозы // Журнал прикладной химии. – 1999. Т. 66, № 4. С. 679...682.

3. Волхонская Н.С. Основные тенденции в использовании пигментных композиций в текстильной промышленности // Текстильная химия. – 1996, № 1(8). Спец. вып. С. 11...13.

4. Сенахов А.В. Загустки, их теория и применение. – М.: Легкая индустрия, 1972.

5. Киселев А.М. и др. Методические указания по проведению вискозиметрических измерений. – СПб.: СПГУТД, 1995.

6. Жидкова В.В., Дащенко Н.В. Разработка технологии совмещенного способа вытравной и пигментной печати с использованием неорганических пигментов// Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2012, №3. С. 95...98.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна. Поступила 08.07.13.