

**KAPITEL 1 / CHAPTER 1¹****THEORETICAL PRINCIPLES OF STABILIZATION OF METALLIZED COLLOIDAL SOLUTIONS OF PRINTING PURPOSE AND THEIR STRUCTURAL FORMATION IN THE FORM OF A PRINT***ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ СТАБІЛІЗАЦІЇ МЕТАЛІЗОВАНИХ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІГРАФІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ ТА ЇХ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У ВИГЛЯДІ ВІДБИТКА***DOI: 10.30890/2709-2313.2022-08-02-022****1.1. Активація металізованих колоїдних розчинів**

Одним з найважливіших чинників стабілізації є гідродинамічний опір витісненню рідкого дисперсійного середовища з прошарку між частинками, що зближуються. Враховуючи його неоднорідність (гетерогенність), досить складно спрогнозувати вплив в'язкісних властивостей на таку гідродинамічну характеристику. Непрямою характеристикою кінетичної стійкості металізованої фарби як колоїдної системи є її схильність до седиментації.

На початку полімеризації рідка металізована система поступово перетворюється на гель і частково втрачає агрегатну стійкість, але зберігає кінетичну або тимчасову седиментаційну. Вплив сил на седиментаційну стійкість системи залежить від кількості та дисперсності частинок металевго наповнювача. Седиментаційна стійкість металізованої колоїдної системи пов'язана опосередковано з умовами для активації такої системи зовнішніми коливаннями. Тому виникає актуальна задача аналізу прогнозованої поведінки металевих частинок при акустичній обробці дисперсійного середовища[75].

Відомо, що при відносно великих відстанях (30...50 мкм) між компонентами дисперсної фази, зближення частинок відбувається за рахунок інерційних, гравітаційних сил; при зменшенні відстані проявляються молекулярні сили взаємодії[76]. Рух частинок наповнювача у бідисперсній системі(якою є металізована колоїдна) визначається в основному дією інерційних сил, які виникають на початку викривлення ліній потоку рідини, що обтікає поверхню дисперсних частинок. За даними сучасних досліджень, при відстані 10...20 мкм між ними, седиментації починає перешкоджати гідродинамічна взаємодія, зумовлена в'язким опором шарів рідини. Однак, при таких відстанях частинки можуть зближатися завдяки дії гідродинамічної сили, яка не може забезпечити безпосередній контакт між компонентами внаслідок зростаючого опору прошарків дисперсної фази.

При введенні у композицію дрібнодисперсного електромагнітного

¹ *Authors: Morozov A.*



наповнювача виникає сила магнітної взаємодії, яка створюючи електромагнітний бар'єр, сприяє рівномірному розподілу магнітного наповнювача в об'ємі композиції. Отже, сумарна сила, що діє на дисперсну частинку, яка наближається у процесі седиментації до задрукованої поверхні, в загальному випадку дорівнює:

$$F=F_t+F_m+F_u+F_e, \quad (4.1)$$

де F_t – сила тяжіння малої частинки; F_m – сила міжмолекулярної взаємодії, F_u – сила гідродинамічної взаємодії, F_e – сила електромагнітної взаємодії.

При формуванні каркасу просторової сітки наповнювача, в прошарках якої розміщується полімерна матриця, обробка наповнених полімерних композицій електромагнітним полем дозволяє підвищити агрегативну та седиментаційну стійкість систем і отримати захисні полімеркомпозиційні покриття з достатньо рівномірним розподілом наповнювача.

У процесі седиментації і заповнення (у випадку неспливаючих пігментів) впадин мікронерівностей матеріалу з нанесеною друкарською фарбою дрібні частинки, у тому числі й металеві, утворюють коагулянти, площа контакту яких із поверхнею перехідного шару задрукованого матеріалу перевищує площу контакту початкових частинок. Коагулянти формуються з дрібних фракцій порошку на мікронерівностях поверхні достатньо щільної підкладки, які забезпечують адгезійну стійкість покриття за рахунок ван-дер-ваальсівської взаємодії.

Поліграфічне покриття у більшості випадків є фарбовою плівкою на основі наповнених полімерів, структура яких була обумовлена поступовим перетворенням рідкоподібного в'язучого у тверду композиційну сполуку[77]. Кінетика цього перетворення визначається гамою фізико-хімічних показників: швидкістю всотування і випаровування розчинника; градієнтом його концентрації у локальних поверхневих зонах задрукованих матеріалів; присутністю сторонніх включень у вигляді мікрокрапель води та інших домішок.

На активацію металізованих колоїдних розчинів ультразвуковими коливаннями в реальних умовах та швидкість укрупнення і осадження частинок, завислих у рідкому середовищі, впливають інтенсивність та час ультразвукового впливу, а також параметри оброблюваного технологічного об'єму. Для досягнення максимально можливої інтенсивності процесу коагуляції частинок в процесі ультразвукової обробки металізованого колоїдного розчину необхідно оптимізувати інтенсивність або час



ультразвукового впливу.

Металізовані колоїдні розчини поліграфічного призначення можуть бути використані як модельні системи для виявлення закономірностей впливу полімерів на тверду поверхню. Виникає необхідність в проведенні досліджень, скерованих на виявлення оптимальних режимів ультразвукового впливу при умові досягнення максимальної стабілізації і гомогенізації металізованих колоїдних розчинів шляхом одночасного подрібнення крупних пластифікованих гранул на більш дрібні та коагуляції у відносно рівноважну дисперсну фазу у вигляді полімерофільних кулькоподібних частинок.

Механізм акустичної коагуляції пов'язують з дією на частинки сил гідродинамічної природи - сили Бернуллі та сили Б'єркнеса. Проте вирази для цих сил отримані для випадку гідродинамічної дії частинок в однорідному стаціонарному потоці ідеальної нестисливої рідини, у той же час, як при поширенні звукової хвилі течія рідини суттєво неоднорідна і нестационарна.

При вивченні гідродинамічної взаємодії частинок у рідині можливі різні постановки задачі. Це пов'язано з можливими спрощеннями рівнянь гідродинаміки, які є нелінійними в частині змінних величин. В літературі достатньо багато праць, присвячених задачі по взаємодії частинок у потоці в'язкої нестисливої рідини при малих числах Рейнольдса[78]. Рівняння руху рідини при цьому суттєво спрощуються і стають лінійними рівняннями Стокса. При великих частотах нестационарні доданки в рівняннях руху стають основними.

Відомо, що розподілення швидкості тиску навколо двох частинок однакового радіусу, розташованих у потоці нестисливої рідини, швидкість якої U на нескінченності є залежна від часу лінійна функція координат

$$U_i(t) = U_{0i}(t) + E_{ij}(t) x_j \quad (4.2)$$

Причому тензор E_{ij} задовольняє умовам

$$E_{ij} = 0, E_{ij} = E_{ji}$$

Аналітичне рішення задачі про взаємодію двох частинок в ідеальній нестисливій рідині дозволяє провести прямі розрахунки сил F^A і F^B , діючих на сфери A і B з боку рідини[79]. Сила розраховується як

$$F_i^A = \oint (\rho \delta + \rho(U_i + u_i)) (U_j + u_j) n_j A ds, \quad (4.3)$$



де p – тиск, u – збурення швидкості, ρ – щільність рідини. Інтеграл береться по поверхні S^A частинки A , зовнішня нормаль до якої є вектором n_A .

Тиск p дорівнює

$$p = -\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} - \rho (U_j + u_j)/2 \quad (4.4)$$

Одержані вирази для сил F^A і F^B , діючі на частинки A і B в ідеальній нестисливій рідині дозволяють визначити швидкості руху частинок, набуті ними у результаті взаємодії з потоком рідини між собою та прослідити динаміку їх руху. Використовуючи другий закон Ньютона, отримуємо систему диференціальних рівнянь. В силу складності виразів для сил, діючих на частинки, система рівнянь вирішувалась кількісно. Нижче на графіках наведені результати розрахунків для випадку, коли щільність частинок менше щільності рідини при положенні орієнтованих уздовж та поперек швидкості потоку рідини, що набігає (рис.4.1.).

Результати кількісного моделювання показують, що можливо як зближення частинок, так і їх віддалення один від одного. До того ж, якщо швидкість набігаючого потоку нестислої рідини направлена під кутом, близьким до прямого, відносно лінії, з'єднуючої центри сфер, то частинки зближуються (рис.4.2) під дією результату сили Бернуллі. При положенні сфер уздовж швидкості і здійснюється їх віддалення одне від одного.

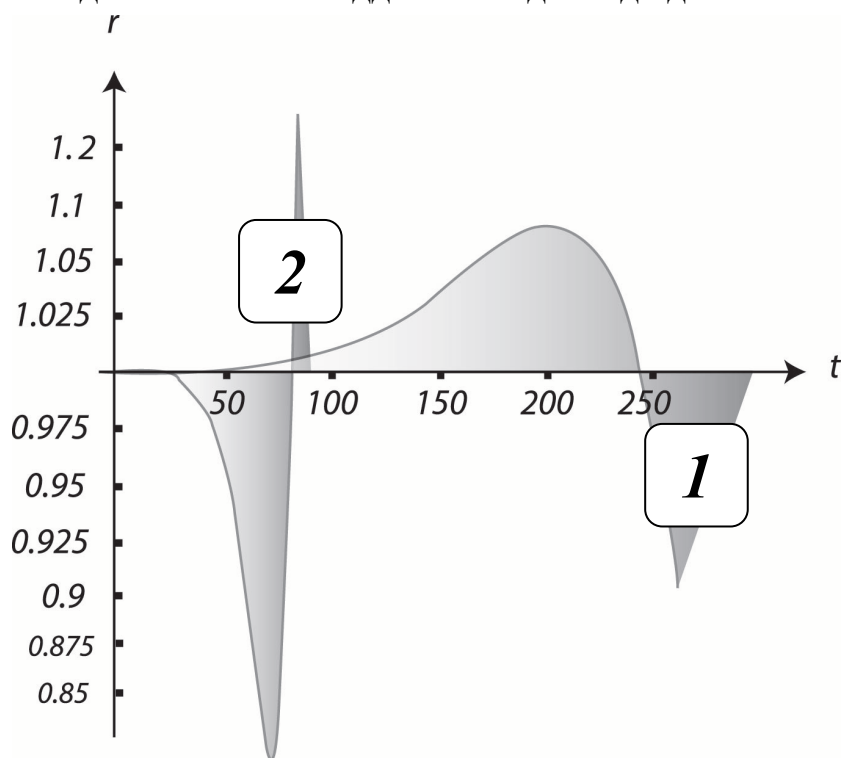


Рис.4.1. Результати розрахунків для випадку орієнтації частинок уздовж (1) та поперек (2) потоку



Розглянемо зараз дві частинки, які розташовані у потоці ідеальної стисливої рідини : $E_{ii} = 0$, $E_{ij} = E_{ji}$

Розподілення швидкості та тиску навколо частинок описуються рівняннями нестисливої рідини. Проте, якщо характерний розмір λ течії, на якій відбувається зміння величин у рідині за рахунок стисливості, задовольняє умові $\lambda \gg r$, де r – відстань між частинками, то поблизу частинок рівняння для швидкості і тиску можна записати у вигляді аналогічному для нестисливої рідини [77]. Відмінність полягає тільки в умові $E_{ii} = 0$. Це легко враховується додатковими доданками у виразі для потенціалу.

Використовуючи вираз для потенціалу швидкості рідини навколо двох частинок в ідеальній стислій рідині, знаходимо вирази для сил F^A і F^B , діючих на сфери A і B з боку рідини та складаємо диференціальні рівняння руху частинок. Рівняння вирішуються кількісно. Результати розрахунків наведені нижче на графіках для випадку, коли щільність частинок менше щільності рідини і вектор, з'єднуючий центри частинок, орієнтований уздовж або поперек швидкості набігаючого потоку рідини (рис.4.2).

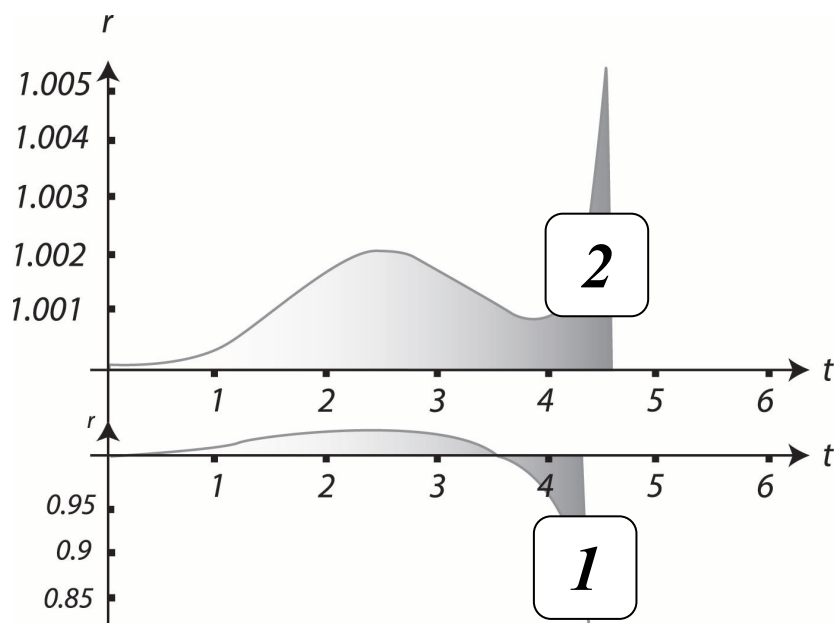


Рис.4.2 . Результати розрахунків для розташування частинок уздовж (1) та поперек (2) потоку.

Стисливість рідини значно впливає на рух частинок у звуковій хвилі. На відміну від випадку взаємодії частинок в потоці нестисливої рідини об'єднання частинок можливо у випадку, коли вони знаходяться одна за одною відносно напрямку розповсюдження хвилі (рис.4.1). При розташуванні частинок поперек хвилі відбувається їх віддалення одне від одної (рис.4.2).



Одержані результати вказують, що механізм коагуляції частинок у звуковій хвилі якісно відрізняється від того, що дає сила Бернуллі у потоці нестисливої рідини.

В реальних умовах при ультразвуковій обробці на швидкість укрупнення та осадження частинок, завислих у рідкому середовищі, впливають інтенсивність та час ультразвукового впливу, а також параметри оброблюваного технологічного об'єму. Для досягнення максимально можливої інтенсивності процесу коагуляції частинок в процесі ультразвукової обробки металізованого колоїдного розчину необхідно оптимізувати інтенсивність або час ультразвукового впливу.

Поглинута у дефектних зонах кристалічної ґратки стружкових частинок енергія ультразвукової хвилі затрачується на зняття локальних напружень, розблокування дислокацій, збільшення їх рухомості, що забезпечує більш інтенсивний хід очищення металевих пігментів.

Отримані експериментальні результати дозволили провести аналіз процесів, які відбуваються в металізованих колоїдних розчинах при акустичному впливі різної інтенсивності.

Для реалізації процесу інтенсивної коагуляції в малому технологічному об'ємі достатньо 25 % потужності та часу впливу порядку 2-х хвилин. При збільшенні часу впливу спостерігається невелике погіршення процесу коагуляції, що засвідчує: на малій потужності процес іде більш ефективно, але малий об'єм та більша величина інтенсивності випромінювання у ньому призводять до поступового кавітаційного руйнування збільшених частинок.

Проведені дослідження підтвердили ефективність застосування інтенсивної ультразвукової обробки для прискорення процесу гомогенізації металізованих колоїдних розчинів[78].

1.2. Формування міжфазного шару між наповнювачем і полімерною матрицею

Передумовою для початку процесу твердіння є полімерофільність поверхні металевих частинок. Вона може бути досягнута попередньою поверхневою хімічною обробкою металевих порошків, яка збільшує спорідненість наповнювача з полімерною матрицею, а також за рахунок можливого часткового насичення поверхні частинок твердої фази хемосорбуючим модифікатором. На цій стадії відбувається поява ланцюгових коагуляційних



структур, на яких як на матриці розвивається структура полімеру.

Для формування міжфазного шару велику роль відіграє морфологія поверхні металевих частинок, їх форма - це далеко неідеальна сфера, що має певну шорсткість: чим більше вона, тим більше ступінь адгезії в зоні контакту.

Досягнення рівноважної структури міжфазної зони відбувається повільно, в адсорбційному шарі знаходиться переважно високомолекулярна фракція полімеру, макромолекули якої випрямляються перпендикулярно поверхні і утворюють шар з більшою густиною і жорсткістю. Якщо полімер кристалізується, то в адсорбційному шарі підвищується частка витягнутих кристалів і об'єму кристалевої фази, а також покращується з'єднання полімеру з наповнювачем (металевими пігментами).

Характер взаємодії полімерної матриці з металевими наповнювачами може бути оцінений реологічними властивостями за допомогою відомого рівняння [79]

$$\eta_{\phi} = \eta_0 (1 + k\phi), \quad (4.5)$$

де η_{ϕ} , η_0 – відповідно в'язкість наповненого полімеру і полімерної матриці;

k – коефіцієнт форми частинок наповнювача;

ϕ – об'ємна частка наповнювача.

Питання про концентрацію наповнювача визначається шляхом утворення з нього просторової ґратки в полімерних плівках обмеженої товщини і в протилежному випадку, якщо не буде суцільної ґратки, не буде досягнутий бажаний ефект (перетворення адгезійного зв'язку в хімічний між двома контактними поверхнями).

Одним з важливих факторів визначення міцнісних характеристик є міцність адгезійного зв'язку полімера і наповнювача, тобто енергія взаємодії на границі розподілу. На деяких ділянках оксидних плівок металевого наповнювача в системі «полімер-метал» виникають локалізовані напруження, які призводять до помітного росту дефекту і руйнування матеріалу. Тому поверхнева обробка наповнювача перед змішуванням у середовищі полімера має великий вплив на міцнісні властивості. Формування металополімерної системи по запропонованій технології відрізняється від інших тим, що утворення нових поверхонь наповнювача здійснюється в середовищі олігомера [80].

Ця обставина запобігає окисненню знов утворених поверхонь, а тому на поверхні розділу можуть виникати окрім адгезійних, також і хімічні зв'язки.



Як було вже зазначено вище, на міцнісні характеристики металополімерних систем великий вплив має різниця у коефіцієнтах термічного розширення полімера і наповнювача. При зміненнях температур (охолодження після диспергування, нагрів в процесі нанесення фарби на задруковуваний матеріал, охолодження після формування металізованої фарбової плівки) виникають на границі розподілу перенапруження [81].

Для вибору оптимальних умов переробки металополімерних систем важливим є врахування реологічних властивостей полімеру. Температура текучості T_k і в'язкість композиційної плівки дуже сильно залежать від концентрації наповнювача та його форми. Реологічні властивості самого полімерного середовища грають вирішальну роль і по різному впливають на реологічну поведінку наповненої різними наповнювачами системи.

Емпіричних рівнянь, які описують реологічні властивості наповнених полімерів, багато, але практичне їх застосування до реальних систем дуже обмежено. Проте, необхідно відмітити, що існують загальні теоретичні принципи, які визначають реологічну поведінку металонаповнених систем та пов'язують геометрію частинок наповнювача та його концентрацію у складі полімеру з показником в'язкості.

Характер взаємодії полімерної матриці з металевими наповнювачами може бути оцінений реологічними властивостями за допомогою відомого рівняння[82]

$$\eta_{\phi} = \eta_0 (1+k\phi) , \quad (4.6)$$

де η_{ϕ} , η_0 – відповідно в'язкість наповненого полімеру і полімерної матриці;
 k – коефіцієнт форми частинок наповнювача;
 ϕ – об'ємна частка наповнювача.

Передбачається, що частинки наповнювача гранично жорсткі, їх об'єм малий по відношенню до об'єму дисперсійного середовища, вони значно відділені одна від одної і не відчують взаємного впливу. Для частинок кулькоподібної форми маємо $k = 2,5$. Відхилення форми частинок від кулькоподібної призводить до збільшення k . Для області концентрації металевих частинок більше 50 % ця формула не коректна.

Аналіз рівнянь [83], які описують зміну в'язкості властивостей від об'ємного складу наповнювача, показує, що найбільш поширеними рівняннями є:



рівняння Ейлера

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 1,25\varphi / (1 - \varphi/\varphi^*) \right\}^2, \quad (4.7)$$

де φ^* – об'ємна частка наповнювача з гранично можливою концентрацією;

рівняння Кандела-Мозера-Баумана

$$\eta = \eta_0 / (1 - \varphi/\varphi^*)^{2,5}; \quad (4.8)$$

експоненційне рівняння Муні

$$\ln \eta/\eta_0 = k/1 - \varphi/\varphi^*, \quad k=2,5 \quad (4.9)$$

У даних рівняннях величина φ може змінюватись для частинок сферичної форми від 0,52 до 0,74. Для нашого випадку перехід від монодисперсного до полідисперсного наповнювача призводить до підвищення φ^* .

Для зниження критичного ступеню наповнення використовують наповнювачі з частинками поздовжньої чи плоскої форми. Відомо застосування як електропровідного наповнювача алюмінієвих і нікелевих пластинок, срібла з формою частинок у вигляді луски. В'язкість полімерного в'язучого дуже залежить від питомої поверхні наповнювача і може бути описана рівнянням:

$$\eta = \eta_0 \rho^{k\varphi}, \quad (4.10)$$

де φ – об'ємний вміст;

η – в'язкість полімерного в'язучого з наповнювачем;

η_0 – в'язкість окремого в'язучого;

ρ – питома поверхня наповнювача;

k – кількість полімеру, адсорбованого 1 м^2 наповнювача з питомою поверхнею ρ .

1.3. Фізична модель кінетики початку полімеризації металізо-ваних розчинів

Одним з найважливіших чинників стабілізації дисперсних систем є гідродинамічний опір витісненню рідкого дисперсійного середовища з прошарку між частинками, що зближаються. 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. У 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 повітряними бульбашками піни в результаті гелеутворення або процесів полімеризації [84].

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 плоско паралельними поверхнями у формі круга радіусу r пов'язана з об'ємом рідини, витікаючої через поверхню циліндрового зазору за одну секунду dV/dt співвідношенням (рис. 4.3):

$$dh/ dt= 1/\pi r^2 dV/dt \quad (4.11)$$

Якщо Δp – деяке середнє значення надмірного тиску (рис. 4.3), під яким знаходиться рідина в зазорі, то відповідно до рівняння Ньютонa, величина dV/dt повинна бути обернено пропорційна в'язкості рідини λ і прямо пропорційна градієнту тиску, тобто величині порядку $\Delta p/r$, а також периметру зазору $2\pi r$, через який йде витіснення рідини.

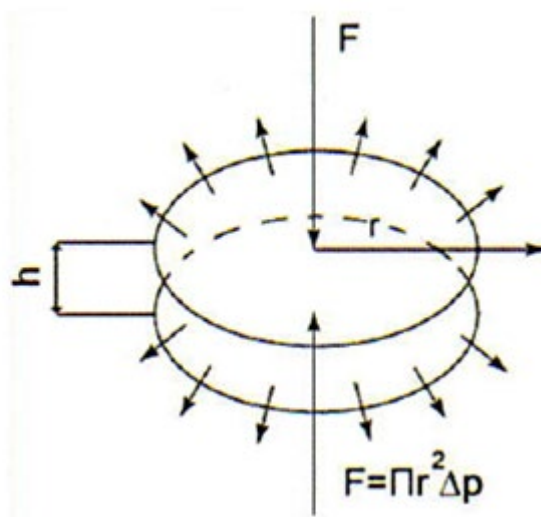


Рис. 4.3. Схема витіснення об'єму рідини між двома плоско-паралельними частинками

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'язучою складовою. Якщо плівка, що оточує металеву частинку >1 мкм, то витікання в'язучого компонента у фарбі обумовлене капілярним тиском [85].

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

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

$$P_1 = N_e^2/b^2 4 \pi \xi_0, \quad (4.12)$$

де N – число валентних зв'язків, що виникають в контакті;

e – заряд електрону;

ξ_0 – електрична постійна;

b – характерна міжатомна відстань.

1.4. Внутрішні напруження та їх вплив на міцність і структуру фарбової металізованої плівки

Металізовані поліграфічні покриття малої товщини можна розглядати як псевдо дисперснозміцнений матеріал, наповнений металевими частинками (стружкового походження), а матрицю як отверділу полімерну композицію.

В процесі утворення стружка алюмінієвої бронзи набуває великого запасу внутрішньої енергії в результаті деформації і накопичення значної кількості дислокацій, які є активними центрами і каталізаторами при будь-яких фізико-хімічних процесах. На стадії подрібнення мікротвердість стружкових частинок значно збільшується, особливо в зонах евтектоїду, і обумовлена значним запасом прихованої енергії [86].



Міцнісні властивості такого композиційного покриття визначатимуться якоюсь критичною відстанню між частинками ($S_{кр}$), як в об'ємі, так і на поверхні в залежності від природи частинок. Зазначений розподіл частинок в полімерних плівках є бар'єром для подальшого розвитку виникаючої тріщини (як результат механічного пошкодження) і локалізує подальше розповсюдження концентратора напружень (рис. 4.4).

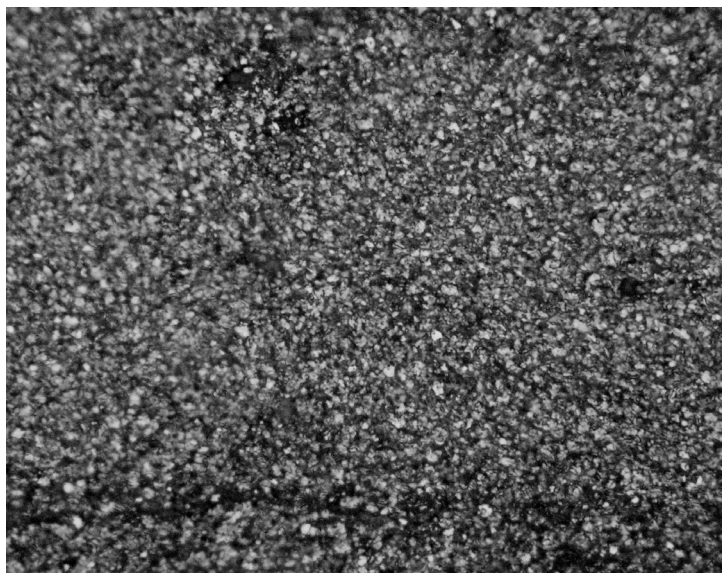


Рис. 4.4. Поверхня металізованої поліграфічної плівки на основі стружкових пігментів

На поверхні полімерної плівки після процесу твердження є в достатній кількості мікротріщин, які обумовлені різним походженням. Якщо при певних умовах здійснюється адсорбція поверхнево-активних речовин або випадкове попадання рідини із агресивного середовища, активні молекули досягають місць, де зазор дорівнює розміру однієї-двох молекул, адсорбційний шар своїм тиском намагається розклинити тріщину (ефект Ребіндера). Тиск при цьому на стінки тріщини може досягати до 100 МПа (рис. 4.5).

Локальні напруження в твердих покриттях частіше усього являються центрами адсорбції. Вони пов'язані з лініями дислокацій, які знаходяться у стані високого поверхневого напруження і хімічний потенціал настільки великий, що речовина може виходити за межі дислокації, залишаючи за собою порожнину [87].

Можна припустити, що за рахунок дії багаточисельних розклинюючих мікротисків, діючих на стружкову частинку по всьому зовнішньому периметру її поверхні, вона умовно на деякий час стабілізує себе в дисперсійному середовищі. Також при цьому врівноважуються і внутрішні напруження, які безпосередньо локалізуються біля джерел структурних дефектів.

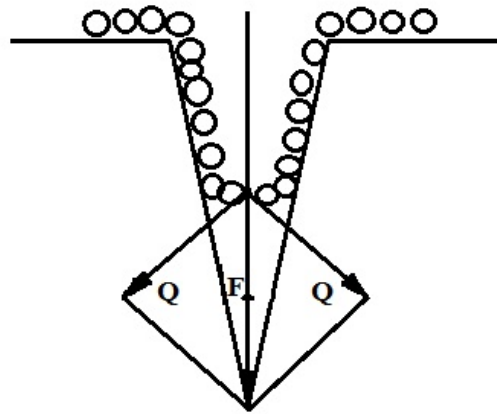


Рис. 4.5. Схема адсорбційно-розклинюючої дії молекул ПАР
(F -тиск адсорбційного шару; Q -розклинюючі сили)

Хімічна усадка полімерної фарбової плівки в процесі твердження призводить до появи залишкових напружень в її шарах, що визначаються за формулами [88]:

$$\sigma_{1i}^{cm} = \bar{E}_{1i} \left[\left(\xi_x \cdot \cos^2 \varphi_i + \xi_y \cdot \sin^2 \varphi_i + \xi_{xy} \cdot \cos \varphi_i \cdot \sin \varphi_i - \xi_{1i} \right) + \right. \\ \left. + M_{21i} \left(\xi_x \cdot \sin^2 \varphi_i + \xi_y \cdot \cos^2 \varphi_i - \xi_{xy} \cdot \cos \varphi_i \cdot \sin \varphi_i - \xi_{2i} \right) \right];$$

$$\sigma_{2i}^{cm} = \bar{E}_{2i} \left[\left(\xi_x \cdot \sin^2 \varphi_i + \xi_y \cdot \cos^2 \varphi_i - \xi_{xy} \cdot \cos \varphi_i \cdot \sin \varphi_i - \xi_{2i} \right) + \right. \\ \left. + M_{12i} \left(\xi_x \cdot \cos^2 \varphi_i + \xi_y \cdot \sin^2 \varphi_i + \xi_{xy} \cdot \cos \varphi_i \cdot \sin \varphi_i - \xi_{1i} \right) \right]; \quad (4.13)$$

$$\tau_{12i}^{cm} = G_{121} \left[\left(\xi_y - \xi_x \right) \cdot \sin 2\varphi_i + \xi_{xy} \cdot \cos 2\varphi_i \right],$$

де ξ_x, ξ_y, ξ_{xy} – величини коефіцієнтів усадки;

$\bar{E}_{1i}, \bar{E}_{2i}$ – модулі пружності;

M_{21i}, M_{12i} – коефіцієнти Пуасона;

G_{121} – модуль зсуву;

φ_i – кут, під яким зорієнтовані металеві пігменти у в'язучому;

$\sigma_{1i}^{cm}, \sigma_{2i}^{cm}, \tau_{12i}^{cm}$ – залишкові напруження при усадці полімерної плівки.

Рівноважний стан тіла з заданою структурою визначається, виходячи з



умов мінімуму повного термодинамічного потенціалу:

$$F = U - \theta S + PV, \quad (4.14)$$

де U – внутрішня енергія;

θ – температура;

S – ентропія;

P – тиск;

V – об'єм.

Умова зростання початкової поперечної тріщини довжиною l_0 розглядається з точки зору балансу пружної і вільної поверхневої енергії металізованої полімерної плівки:

$$\sigma_G = X_0 \sqrt{\frac{\alpha E}{l_0}}, \quad (4.15)$$

де σ_G – порогове напруження руйнування за Гріффітсом (при $\sigma < \sigma_G$ тріщина збільшується, а при $\sigma > \sigma_G$ – ефект відсутній);

E – модуль Юнга;

α – питома вільна поверхнева енергія матеріалу;

l_0 – початкова довжина тріщини;

X_0 – коефіцієнт для крайових і внутрішніх напружень перебуває у діапазоні від 0,8 до 1,3.

Концентрацію напружень q поблизу тріщини можна оцінити формулою:

$$q = 2\sqrt{\frac{l}{r}}, \quad (4.16)$$

де l – довжина тріщини; r – радіус закруглення в її вершині.

В плівках з наповнювачем при деформації має місце більш рівномірне розподілення напружень в полімерній матриці, яка структурована додатково поверхнею часток металевого пігменту, спостерігається зміння характеру розповсюдження мікротріщин, збільшення їх хвилястості. Введення наповнювачів призводить до значного зміння внутрішніх напружень, як в



процесі формування поліграфічного покриття, так і після завершення формування. Це пов'язано з перерозподілом дислокацій на границі дисперсної фази і матриці.

Якщо пігменти доволі активно взаємодіють з полімерною основою, внутрішні напруження збільшуються унаслідок підвищення шорсткості молекул плівкоутворювача поблизу поверхні пігментних частинок і уповільнення релаксаційних процесів в покритті на стадії тверднення (рис. 4.6).

Сама поверхня полімерної плівки може бути джерелом дислокацій за рахунок утворення дислокаційного кільця. Специфічна роль поверхні у розмноженні дислокацій полягає у тому, що вона, являючи собою потужне джерело і стік вакансій, інтенсифікує процеси переповзання лінійних дефектів. Це, в свою чергу, призводить до утворення поверхневих джерел, при активації яких відбувається ковзання дислокаційної лінії. Існування на поверхні металізованої плівки мікровиступу з радіусом кривини ребра атомного розміру незалежно від висоти самого виступу створює за рахунок сил поверхневого натягу локальну концентрацію напружень порядку теоретичної міцності, що направлені вглиб матеріалу [89, 90].

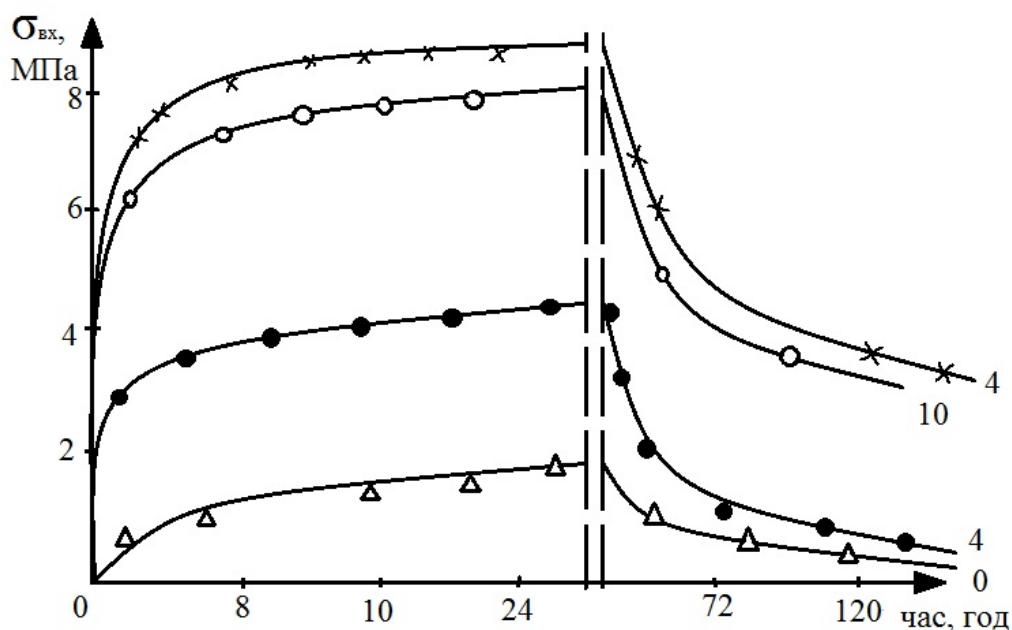


Рис. 4.6. Збільшення та релаксація внутрішніх напружень

Пігментація плівкоутворювальних систем сповільнює випаровування розчинників, особливо якщо використовуються пігменти і наповнювачі лускатої будови (алюмінієва або бронзова пудра, мікрослюда тощо). Ці фактори, пов'язані між собою. Так, наприклад, при зникненні розчинників



внаслідок неоднакової їх концентрації в поверхневому C_2 і глибинному C_1 шарах створюється градієнт поверхневого натягу по товщині плівки: $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$. Його значення тим більше, чим більше різниця $C_1 - C_2$ і чим сильніше розрізняються поверхневі натяги плівкоутворювача і розчинника.

Наявність градієнта $\Delta\sigma$ викликає утворення турбулентних потоків у розчині, які і створюють відповідний рельєф його поверхні. При досягненні високої в'язкості лакофарбового матеріалу в поверхневому шарі цей рельєф фіксується в плівці у вигляді відповідного малюнка, утворення якого небажано, тому що знижуються блиск і погіршується зовнішній вигляд покриття [91].

Якщо градієнт концентрації можна віднести до зовнішнього чинника, який формує структурну неоднорідність фарбової плівки, то металеві частинки є внутрішнім структуроутворювачем, який генерує локальні зони внутрішніх напружень.

При невеликому вмісті (10 %) наповнювача (металевих пігментів) в полімерній плівці навколо його частинок виявляється більш орієнтовна і напружена структура, а забарвлення структури полімеру навколо зерен наповнювача нерівномірне і воно змінюється по перерізу від поверхні наповнювача до зовнішніх шарів плівки. Встановлено [92], що змінення кольору полімерної складової пов'язано з нерівномірним розподілом внутрішніх напружень. При цьому максимальні напруження проявляють себе в шарах, прилягаючих до поверхні наповнювача. При дії таких напружень в полімерній основі з'являються мікротріщини, які у деякій мірі послаблюють її зв'язок з металевими пігментами.

При руйнуванні локального об'єму плівки частина пружної енергії E_0 , яка підводиться в зону руйнування, витрачається на роботу пластичної деформації $E_{пл}$ та утворення поверхонь розриву $E_{п}$, а інша частина перетворюється в кінетичну енергію E_k розвитку тріщини, тобто маємо [93]:

$$E = E_{пл} + E_{п} + E_k \quad (4.17)$$

У відповідності з ергодинамічною теорією тіло вважається зруйнованим, якщо хоча б в одному макрооб'ємі, відповідальному за руйнування, щільність внутрішньої енергії досягає критичної величини u^* . Цьому моменту відповідає поява у системі біфуркацій утворення тріщини критичного розміру та різка локалізація процесу в її основі. Умова локального руйнування записується у вигляді:



$$u(r^*, t^*) = u(r^*, 0) + \int_0^{t^*} u(r^*, t) dt = \text{const}, \quad (4.18)$$

де $u(r^*, 0)$ - щільність внутрішньої енергії матеріалу у вихідному (до деформування $t=0$) стані, $u(r^*, t)$ – швидкість змінення щільності внутрішньої енергії в локальному макрооб'ємі матеріалу, відповідальному за руйнування, r^* – параметр, характеризуючий координати (x^*, y^*, z^*) локального об'єму тіла, відповідального за руйнування.

Для вирішення питання про критичне значення щільності u^* , яка накопичується у деформовуваних об'ємах до моменту їх руйнування (втрата стійкості кристалічної ґратки), скористаємося ідеєю про енергетичну аналогію процесів плавлення і механічного руйнування матеріалів [94].

Тому питому енергію u^* , накопичену в об'ємі матеріалу, відповідальному за руйнування, треба розглядувати як складову з двох частин: питомої енергії $u^{>*}$, витрачаємої на створення граничних статичних спотворень, зв'язаних з дислокаціями та іншими дефектами, зародкоутворюваними та затримуваними у матеріалі в процесі пластичної деформації, і питомої енергії $u^{>>*}$, витрачаємої на руйнування міжатомних зв'язків в об'ємі з граничними статичними спотвореннями, тобто

$$u^* = u^{>*} + u^{>>*} \quad (4.19)$$

Далі приймається, що при деформуванні матеріалу весь його об'єм V стане рівномірно поглинати енергію спотворень і до певного моменту буде насичений граничною енергією спотворень, рівною ентальпії матеріалу у твердому стані при температурі плавлення

$$u^{>*} = \Delta H_{\text{ТВ}} = \int_0^T c dT, \quad (4.20)$$

де $\Delta H_{\text{ТВ}}$ – ентальпія матеріалу у твердому стані;

c_p – теплоємність матеріалу.

У той же час критичний об'єм руйнування V_p буде у цьому випадку по своїй величині менше вихідного V . Для порушення міжатомних зв'язків з граничними спотвореннями потрібно підвести додаткову енергію, рівну

$$u^{>>*} = (V_p / V) L_s \quad (4.21)$$

де L_s – прихована теплота плавлення.



Таким чином, сумарна питома внутрішня енергія, поглинена деформуємим об'ємом в процесі пластичної деформації, до моменту руйнування буде дорівнювати

$$u^* = \int_0^T c dT + V_p / V L_s \quad (4.22)$$

В залежності від структури матеріалу та умов деформування і руйнування співвідношення V_p / V може змінюватись в межах

$$0 < V_p / V < 1,0 \quad (4.23)$$

тому критичне значення внутрішньої енергії, поглинене деформуємим об'ємом, може змінюватись у межах

$$\Delta H_{\text{ТВ}} < u^* < \Delta H_s, \quad (4.24)$$

де ΔH_s - ентальпія плавлення.

У локальному об'ємі, відповідальному за руйнування $V_p / V \rightarrow 1$, тому $u^* \rightarrow \Delta H_s$.

При пластичному деформуванні великих об'ємів V в умовах однорідного напруженого стану до моменту утворення тріщин критичного розміру співвідношення $V_p / V \rightarrow 0$, тому $u^* \rightarrow \Delta H_{\text{ТВ}}$.

Навпаки, при тонкому диспергуванні матеріалу (в умовах зносу)

$$V_p \rightarrow V,$$

тому $V_p / V \rightarrow 1$ та $u^* \rightarrow \Delta H_s$. Такий процес спостерігається, зазвичай, при експлуатації металізованих поліграфічних покриттів.

Прогнозувати структуру металонаповненого полімеру можна ще на стадії вихідної поліграфічної фарби шляхом додавання необхідних компонентів, регулюючих в'язкість та пігментоутворення композиції, яка полімеризується [95].

В праці була відмічена аналогія між текучістю в'язкої рідини, яка описана співвідношенням

$$de/dt = 1/\eta \cdot \sigma \quad (4.25)$$

та пластичною текучістю твердого тіла, підпорядкованою співвідношенню



$$d\epsilon/dt = C_1 U^* \cdot (\sigma - \sigma_k) + C_2 U \cdot d\sigma/dt + 1/G \cdot d\sigma/dt \quad (4.26)$$

де ϵ – деформація зсуву; t – час; σ – напруга зсуву; U – концентрація активних дислокацій; σ_k – поверхня межі пружності, залежної від температури і деформації.

При переході через поверхню при $\sigma < \sigma_k$ тепловий ефект відсутній, тобто при $\sigma > \sigma_k U^* > 0$, а при $\sigma < \sigma_k U^* \approx 0$. При $\sigma > \sigma_k$ співвідношення (4.25) перетворюється в (4.26).

Відмічено, що пластична деформація кристалічної частини наповнених полімерів нагадує вихрові переміщення турболізованої рідини при великих числах Рейнольдса. При цьому виділяються три типу вихру: перший мікровихор у вигляді часткової дислокації, другий – статичний вихор, локалізований у конкретному місті кристалічної структури, у вигляді обертального фрагменту або стикової дислокації і третій – великомасштабні ротаційні нестійкості.

Аналогічні вихри можна виділити і в потоках в'язкої рідини, але вихри, виникаючі при пластичній деформації матеріалів, утворюються у середовищах з пам'ят'ю [96], тобто по векторам дезорієнтування можна відновити картину вихороподібної пластичної текучості. Якщо притримуватися аналогії між пластичною деформацією і текучістю в'язкої рідини та можливістю описання цього процесу з використанням критерія, подібного критерію Рейнольдса, то треба спочатку виділити ламінарне і турбулентне пластичні течії. Точка переходу від ламінарної течії (одинарне ковзання) до турбулентної (множинне ковзання) є точкою біфуркації, а параметри, контролюючі цей перехід при рості тріщини, дають фундаментальну інформацію.

Таким чином, утягування у процес деформування дефектів різного рівня – точкових (міжвузілья, вакансії та їх комплекси), лінійних (дислокації різних типів), планарних (дефекти пакування, малокутові границі) та, нарешті, об'ємних (макротріщини, мікропори) знаходить своє відображення у змінні макроскопічних властивостей матеріалу. Послідовність виникнення структур, утворених дефектами різного рівня, залежить від попередньої історії досліджуваного матеріалу (рідка поліграфічна фарба), від виду початкової дисипативної структури, типу кристалічної ґратки, способу експлуатації, а також від вихідних компонентів.

Сучасні теорії пояснюють ріст утомної тріщини на основі діаграм циклічної тріщиностійкості. На рис. 4.7 розглянуто порогові ситуації з точки зору досягнення порогових значень амплітуди коефіцієнту інтенсивності



напружень ΔK .

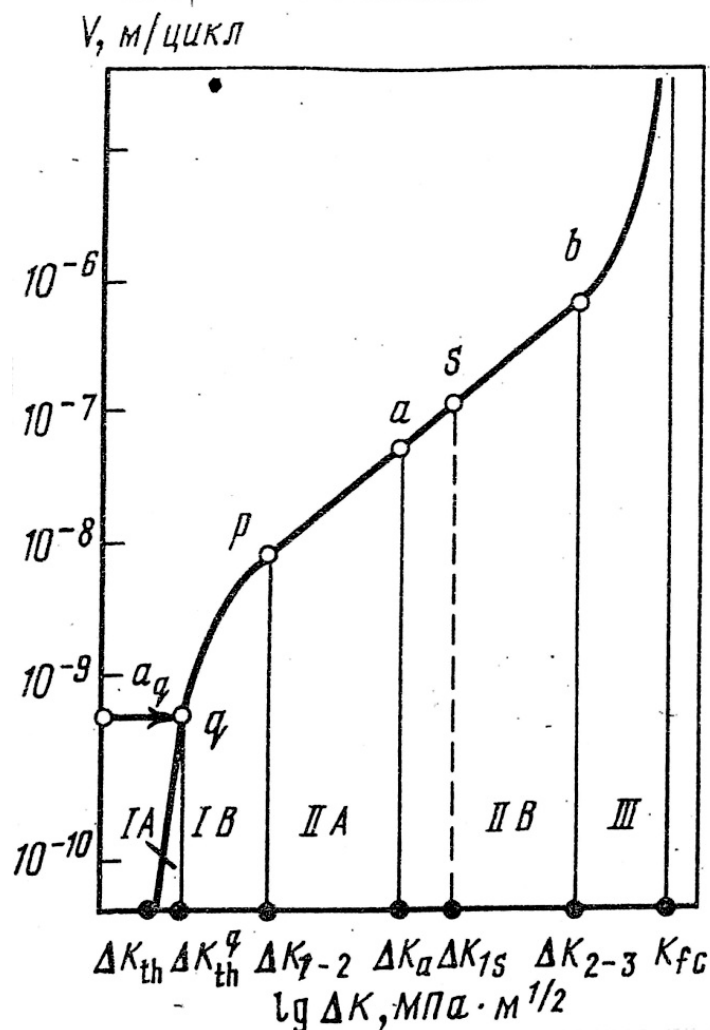


Рис. 4.7. Кінетична діаграма циклічної тріщиностійкості

У зв'язку з асимптотичним характером кривої залежності швидкості росту утомної тріщини від ΔK у припороговій області діаграми циклічної тріщиностійкості (ДЦТ) якісне значення ΔK_{th} залежить від вибраної базової швидкості розвитку тріщини.

Вважають також, що умовою для визначення даного порогу може бути певне вибране довільно число циклів, на протязі яких тріщина не просувається на якусь мінімальну відстань, яку можна виміряти. Умовність визначення ΔK_{th} полягає також у залежності цього параметру від схеми змінення навантаження (підвищення або зниження) та ступеню його послідовного східчастого змінення. Тому видається доцільним та більш фізично обґрунтованим визначати величину ΔK_{th} при детермінованій швидкості росту тріщини, а також визначати поріг при швидкості росту тріщини. Абсолютне значення якої дорівнює кванту руйнування a_q .

Ріст утомленої тріщини пов'язують з кооперацією двох конкуруючих



механізмів руйнування – мікрозсуву та мікровідриву, причому кожний акт просування тріщини пов'язан з утворенням критичного зародку тріщини по механізму мікрозсуву та мікровідриву у залежності від структурного рівня деформації і характеру структурно-неврівноважених станів. Зародження мікротріщини по механізму мікрозсуву пов'язано з досягненням критичної щільності дислокацій (у площині ковзання), а по механізму відриву – з досягненням критичної щільності дисклінацій в елементі об'єму, який зазнав деформацію.

Отже, проведений аналіз, показав, що тверде тіло, яким є полімерна фарбова плівка з металевими пігментами, представляє собою елемент конструкції, і в процесі експлуатації випробує складний комплекс змінюваних по рівню, періодичності і тривалості циклічних навантажень.

Багатофакторна ситуація із впливом на матеріал при розповсюдженні у ньому утомної тріщини припускає комплексний аналіз процесів з позицій сінергетики. Використання принципу аналогії дозволяє змодельовати механізми утворення утомної тріщини для класу матеріалів, маючих загалом кристалічну структуру та в незначній мірі аморфну.

1.5. Характеристики поверхні металізованої плівки.

Фізичні властивості та характеристики мікрогеометрії шорстких поверхонь мають першочергове значення для службових оптичних характеристик металізованих поліграфічних покриттів. Одна із властивостей металізованих поверхонь – це зміна їх тону та кольору. Наприклад, залежно від освітлення «золота» фарба може бути «світло-золотою», «темно-золотою», «червоно-золотою» тощо, тому для прогнозованого і коректного відображення у тиражі треба застосовувати параметричне оцінювання геометричних структур поверхні (ГСП), де наявність «металу» виправдана маркетинговими і рекламними прийомами.

З огляду на це, особливого значення набуває проблема підтримки на належному рівні ефекту «металізації», зумовленого спектром різних оптичних комбінацій.

Дослідженню питань впливу топографії поверхні на реальні характеристики світла, яке через неї проходить, відбивається, розсіюється тощо, присвячено багато робіт, як вітчизняних, так і зарубіжних [96]. Велика кількість і різноманітність публікацій свідчить про складність предмета



наукових досліджень. Проте, незважаючи на широту теоретичних і практичних розробок, суттєві складнощі полягають не тільки в їх частковості, але й, насамперед, у їх розумінні, обґрунтованості теорії відбиття хвиль світла від поверхні з випадковим розподіленням нерівностей, які, у свою чергу, мають різні морфологічні ознаки. Подальший розвиток подібних робіт відбувався у зв'язку з вирішенням важливих практичних завдань, особливо в поліграфії.

Актуальність роботи зумовлена тим, що:

- регулюючи відбивну здатність різних поверхонь (фольги гарячого та холодного тиснення, різних металізованих матеріалів), можна отримати різні псевдоголографічні ефекти, приховані зображення, що у свою чергу, можна використовувати як захист від підробок під час виготовлення цінних паперів та сертифікатів;
- створення «нанотексту» в голографічних композиціях, що зумовлено передусім дефектністю поверхні, шорсткість якої утворена дислокаційними сходами.

Технологія MetalFX дає змогу отримувати мільйони колірних відтінків з металевим блиском, а також сприяти формуванню прихованого зображення, кодів, що зчитуються та містяться у голограмі. Для цього можна використовувати спеціальні дифракційні пігменти для виробництва «простих» голографічних зображень за рахунок включення феромагнітного шару в частинки пігменту та застосування магнітного поля у момент нанесення друку для орієнтування частинок. Коли задруковуваний об'єкт повертають перед оглядовим пристроєм, ступінь мерехтіння дифракційного ефекту буде різним, а якщо друкувати фарбою з двома різними пігментами окремо, то зовнішній вигляд буде змінюватися від темного зображення на світлому фоні до світлого зображення на темному. Іншим способом псевдоголографічний ефект можна отримати, знижуючи рівень концентрації основного срібла на спеціальних ділянках або ж повністю його виключаючи, зберігаючи незмінними кольори тріади.

За допомогою програмного забезпечення MetalFX можна отримати різні ефекти: голографічний, ефект світіння, ефект просторових ілюзій геометричних форм, ефекти блиску металевих поверхонь, візуальне збільшення глибини зображення, посилити сприйняття перспективи, імітації світіння, тривимірні ефекти за допомогою інвертування додаткового каналу в зоні тіней, а також, комбінуючи різні інструменти, імітувати захисні технології цінних паперів та продукції від підробки. У створенні дизайну продукції та друку за технологією MetalFX допоможе каталог, що демонструє основні кольори MetalFX та диск з



«палітрами», що містить набір та опис підбору кольорів цього каталогу для популярних графічних програм (Adobe, Quark, Macromedia). Додаткові особливості дадуть змогу побачити на екрані ефект MetalFX та встановити палітри в різні програми, отримати рекомендації щодо створення металевих ефектів у додрукарській підготовці та під час друку.

Нині застосовують металізовані кольори спеціальних фарб Pantone, але це обмежує кількість відтінків, одночасно отриманих за прогін, оскільки для нанесення кожного кольору потрібна окрема друкарська секція, що збільшує тривалість виготовлення продукції. Кольори MetalFX можуть бути використані для створення будь-яких графічних та текстових елементів. У векторних редакторах та програмах верстки елементи, які будуть відтворюватися із застосуванням металізованої фарби, слід продублювати, після чого поставити їм колір базової фарби MetalFX і атрибут *overprint*. Для спрощення контролю доцільно скопіювати їх на окремий шар. Щоб отримати вдалий вигляд металізованих кольорів, рекомендовано використовувати їх для відтворення лише основних елементів зображення. У разі покриття металізованою фарбою близько 40 % відбитка забезпечується візуальний ефект. Технологія кольороподілу та друку MetalFX призначена для відтворення різних металізованих кольорів за допомогою лише п'яти фарб. MetalFX сумісна з усіма технологіями растровання, проте оптимальних результатів досягають за використання нерегулярних растрів. У разі застосування регулярних алгоритмів для тріадних фарб бажано застосовувати класичні кути повороту растрової структури, а для металізованої – кут, який відповідає чорній або жовтій фарбі. Отже, можна досягти растрового переходу від насиченого тону до світлого. Крім того, на одному аркуші може бути розміщено декілька виробів, навіть якщо вони мають різні металізовані кольори – це сприяє зменшенню собівартості кожного тиражу.

Новизна в технології MetalFX – тип та склад фарби-основи («срібло» або «золото»), поверх якої наносять тріадні фарби.

Забезпечення найкращої адгезії завдяки підібраним фарбам гарантує яскравість відтінків та можливість друку за один прогін. Перевагами технології MetalFX є те, що металізована фарба-основа дозволяє створювати дуже широкий спектр кольорів, що суттєво впливає на собівартість готової поліграфічної продукції. До того ж зникає потреба постійно змінювати фарбу та очищати друкарську машину. Також можна підтримувати металізований колір на усіх тиражах, контролюючи параметри за допомогою вимірювальних приладів (денситометрів і спектрофотометрів). Не завжди можливий контроль



щільності та кольору у разі використання при «звичайних» металізованих фарбах. Колір металевого пігменту MetalFX чистіший, ніж у звичайного срібла, що дозволяє створювати більш яскраві насичені кольори застосовуючи більш тонкий шар фарби. Коротка тривалість висихання фарб дає змогу скоротити час друку тиражу.

Програму MetalFX можна поєднати з програмою Maxwell Render (редактор матеріалів), яка забезпечує спеціальний підхід для створення матеріалів із складною структурою. Зокрема, використовуються шари, які дають змогу не тільки змішувати два різних матеріали, а й спланувати матеріал із двох чи більше складових з урахуванням їх геометричного рельєфу, текстури, прозорості, ступеня відбиття цих шарів. Програма дозволяє отримати різний рівень змішування цих шарів, що особливо важливо для застосування у друкарських процесах, де задруковувані матеріали мають праймер і заплановано операцію лакування. Одночасно можна регулювати оптичні показники шарів і підшарів: відбиття кольору під певним кутом, інверсію світла крізь товщу об'єкта, вплив шорсткості поверхні на яскравість відображення, керування кутом анізотропного відбиття, використання чорно-білої текстури з коловим градієнтом від чорного до білого кольору, можливість конструювання користувачем майже будь-якого джерела освітлення.

Нові можливості для описання процесів, які відбуваються на поверхні задруковуваних матеріалів за початкового контакту з металізованою фарбою, дає параметричне оцінювання геометричних структур поверхні (ГСП) в системі 3D. Дослідження в системі 3D відкривають нові можливості просторово-об'ємного оцінювання ГСП, а також більш коректного обґрунтування кінетики процесів, які відбуваються під час полімеризації фарб.

Спеціальний блок цієї програми Image Properties містить настройки, що відповідають за зображення текстури в цілому та уможливають регулювання: інвертування, фільтрації, яскравості, контрастності, насиченості, можливості секвенції зображення для анімації текстури (рис.4.7). Функціональні можливості цієї програми подано на рис. 4.8.

Основа об'єктивного аналізу ГСП формується за допомогою розміру Hausdorff'a-Колмогорова. Лапідарно в системі 3D цей об'ємний (або фрактальний) розмір можна подати у вигляді залежності[97]:

$$D = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lg N(\epsilon) / \lg(1/\epsilon), \quad (4.27)$$

де D – фрактальний розмір (стосовно ГСП – параметр St_d); ϵ – елементарний кубічний об'єм; $N(\epsilon)$ – мінімальна множина елементарних кубічних об'ємів, потрібних для покриття всього об'єму поверхні.



Параметри, які відображають реальні властивості поверхонь	
Світло	Attenuation дозволяє вказати відстань, що пройде світло через об'єкт. перш ніж втратить половину своєї енергії
	Reflectance описує колір, який відображається від об'єкту при різних кутах огляду
	Transmittance визначає колір променів, що попали в товщу матеріалу
	Reflect визначає ступінь відображення, яка залежить від яскравості вказаного кольору
	Glossy впливає на рівень розмитості відображення
	Addmitter додає до обраного шару емітер, що дозволяє об'єкту випромінювати світло відповідно вказаним налаштуванням
	Luminance визначає інтенсивність випромінювання
Поверхня	Roughness показник шорсткості поверхні
	Opacity (f) значення прозорості матеріалу (пікселі з білим кольором $f=100$ – абсолютна непрозорість, пікселі чорного кольору $f=0$ – абсолютна прозорість)
	Показник N_d відповідає за коефіцієнт заломлення
	Abbe відповідає за ступінь дисперсії світла
	Anisotropy - напрям блику, що пов'язаний зі штучною текстурою
	Angle керує кутом напряму анізотропного відображення
	Bump відповідає за геометричний рельєф
	Adddisplacement відповідає за геометричний рельєф поверхні матеріалу
	Addcoat – товщина оболонки
	Coating – дуже тонка оболонка, яка дає можливість утворення кольорових візерунків на поверхні оболонки
Кольорові параметри	Scattering – колір підповерхневого відображення
	Coef asymmetry – показник щільності частинок усередині матеріалу
Текстура	Invert інвертує текстуру
	Brightness регулює яскравість текстури
	Contrast регулює контрастність текстури
	Saturation регулює насиченість текстури

Рис.4. 7. Функціональні можливості програми «Редактор матеріалів»

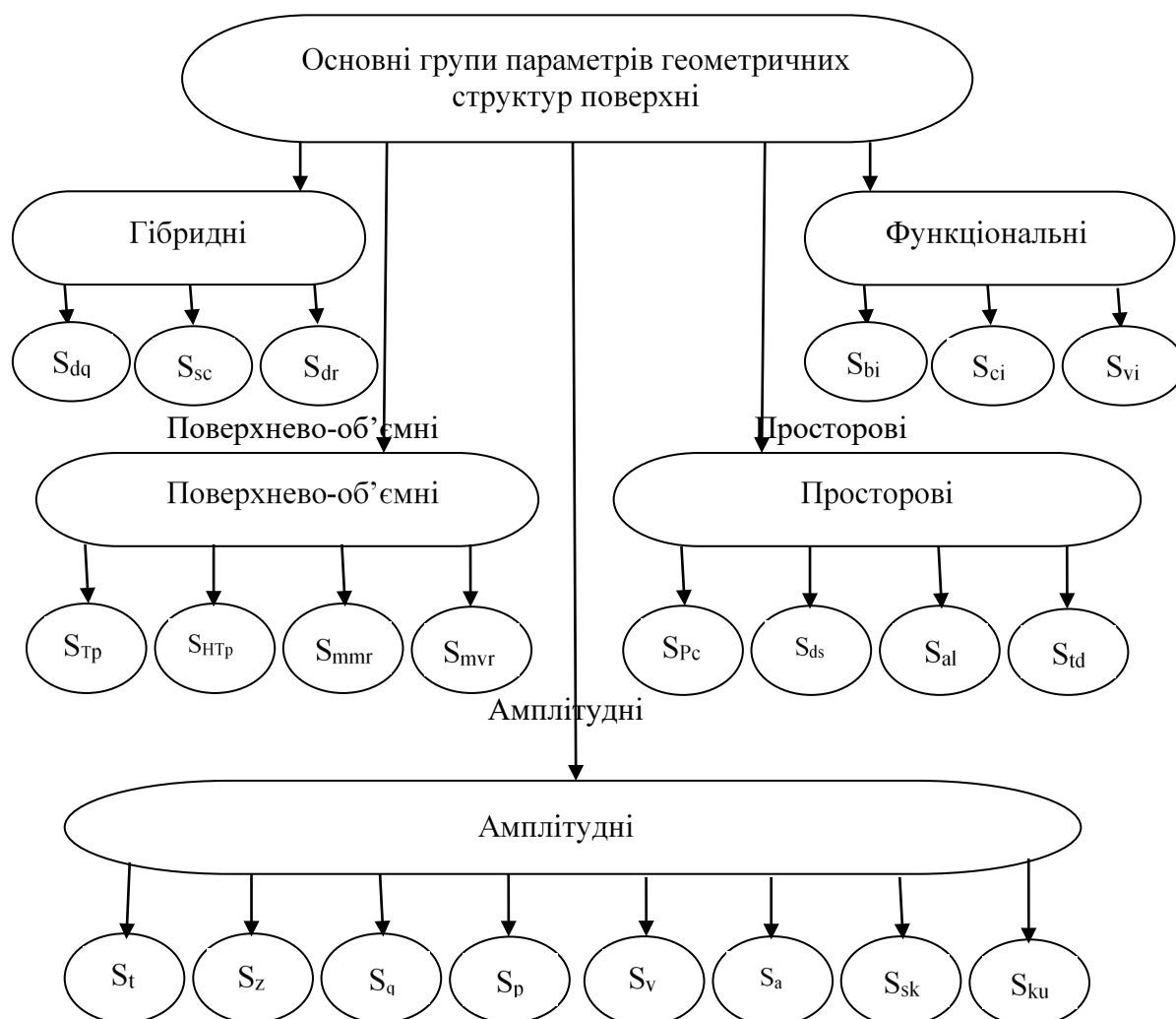


Рис.4.8.. Основні групи параметрів геометричних структур поверхні

де S_{dq} – середньоквадратичний нахил нерівностей поверхні, $\mu\text{m}/\mu\text{m}$;

S_{sc} – середньоарифметична кривина вершин, $1/\mu\text{m}$;

S_{dr} – розвиток поверхні, %;

S_{bi} – показник носійної властивості, μ ;

S_{ci} – показник утримування змазки коренем нерівностей;

S_{vi} – показник утримування змазки залишковими заглибленнями;

S_{Tr} – показник носійної властивості, на арбітрально заданій висоті відносно найвищої вершини, %;

S_{HTr} – висота опорної зони, μm ;

S_{mmr} – показник об'єму матеріалу, mm^3/mm^2 ;

S_{mvr} – показник об'єму порожнин, mm^3/mm^2 ;

S_{Pc} – щільність розподілу місцевих вершин між арбітрально заданими рівнями C_1 і C_2 , кількість вершин, mm^2 ;

S_{ds} – щільність розподілення вершин; кількість вершин, mm^2 ;

S_{al} – коефіцієнт загасання функції автокореляції;

S_{td} – фрактальний розмір;



S_l – висота нерівностей, Mm ;

S_z – висота нерівностей по десяти точкам, Mm ;

S_q – середньоквадратичне відхилення ординат, μm ;

S_p – максимальна висота вершин (від середньої площини), μm ;

S_v – максимальна глибина западини (від середньої площини), μm ;

S_a – середньоарифметичне відхилення ординат (від середньої площини), μm ;

S_{sk} – коефіцієнт зміщення, μm ;

S_{ku} – коефіцієнт щільності, μm .

У якості металевого наповнювача для металізованих поліграфічних покриттів можна використовувати стружкові відходи кольорових сплавів, попередньо подрібнені до кондиційного розміру. В процесі утворення стружка, наприклад алюмінієвої бронзи, набуває великого запасу внутрішньої енергії в результаті деформації і накопичення значної кількості дислокацій, які є активними центрами і каталізаторами при будь-яких фізико-хімічних процесах, зокрема при полімеризації (рис.4.9).

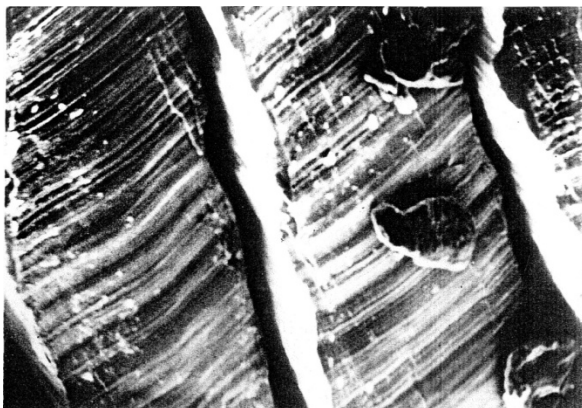


Рис.4.9. Рельєф поверхні стружкової частинки алюмінієвої бронзи (збільшення x 200).

Зазначимо, що: для оптимізації формування захисних елементів на будь-якій поверхні (особливо на металізованій), дизайнеру слід звернути увагу на можливість поєднання програм MetalFX та Maxwell Render (редактор матеріалів), яке б дало змогу користувачу застосовувати налаштування, відображаючи реальні властивості поверхонь. Ймовірність використання штучно створеної дефектної структури на поверхні задруковуваних матеріалів як основу для спеціального мікрорельєфу, у тих випадках, де це доречно. Для створення «ідеальної» моделі відтворення відбивної здатності задруковуваних



поверхонь у друкарських процесах потрібно вводити дуже багато умовних показників, які б спрощували показники початкових вихідних даних.

1.6. Офсетний металізований друк

Сьогодні компанії-виробники пропонують не занадто великий асортимент металізованих фарб — звичайно це золото, срібло й лінійка кольорів серії Pantone 871-877. Асортименти ж готових металізованих фарб фірми ECKART GmbH доволі широкі — це фарби стандартної лінійки, серія Pantone, серія «Супер Глос», фарби для растрового друку, для УФ-друку, зі зниженим вмістом органічних розчинників, на основі алюмінієвого пігменту, більш хімічно інертні, і, звичайно ж, фарби для популярної сьогодні технології MetalFX.

Для різних способів друку застосовується пігмент із тієї ж металеві сировини, але з частинками різного розміру. Для офсетного і високого друку потрібні луски товщиною близько 0,1 мікрона й діаметром 3,5 мкм.

У будь-якому випадку розмір частинок пігменту не має перевищувати 0,1-0,5 мкм, а їхня кількість на 1 см² — складати 10¹²-10¹⁵. На 1000 г в'язучого береться до 200 г металізованого пігменту, завдяки цьому фарбовий шар сприймається як однорідне середовище.

Сухий металевий порошок перетворюється на придатну для друкарських процесів фарбу завдяки в'язучим компонентам, які обволікають і несуть кожен частинку пігменту. До складу фірнісов (приготовлених в'язучих) для офсетних фарб входять тверді смоли (модифікована каніфоль і/або вуглеводнева смола), алкідна смола на рослинній основі, мінерально-олійний розріджувач, рослинні олії, структуроутворювачі [96].

Насамперед при створенні композиції фарби враховується метод друку. В офсетних машинах фарбовий апарат складається з безлічі валиків, і фарба досить довго перебуває в машині. Якби вона містила легко летючі розчинники, то встигала б, висихаючи, багато разів змінити свої властивості за час друкування, чого не повинно бути в жодному разі. Тому в офсетних фарбах використовуються малолетючі розріджувачі з дуже високою (до 300 °C і вище) температурою кипіння — мінеральні олії. Кількість розріджувача в пастоподібних офсетних фарбах зазвичай не перевищує 30 %.

При друці металізованими фарбами офсетним способом необхідно знати і враховувати цілий ряд особливостей, пов'язаних з властивостями фарб, з взаємодією фарби із зволожуючим розчином і папером, з впливом



навколишнього середовища (температура і вологість в приміщенні) і з деякими іншими чинниками [97].

У разі великих тиражів рекомендується застосовувати моно-металічні пластини з термообробкою оскільки металеві частинки пігменту прискорюють зношування пластини і знижують його тиражестійкість. Металеві пігменти мають розмір 1,5-3,5 мкм, а поверхня пластини може мати глибину рельєфу 3,5 мкм.

Металеві пігменти достатньо вибагливі до рівня рН зволожуючого розчину і легко окиснюються у кислому середовищі. Для оптимальної якості друку рН зволожуючого розчину повинен бути нейтральним. Якщо значення рН зволожуючого розчину високе, то погіршуються друкарські властивості, якщо значення рН зволожуючого розчину низьке, то фарба буде погано закріплюватися та можлива втрата кольору металевого пігменту. Тому, при друці металізованими фарбами окремим прогоном бажано підтримувати рН в діапазоні 6,0 – 6,2. Якщо друк виконується на багато фарбувальній машині з загальною системою зволоження для всіх фарбувальних секцій, то величина рН повинна бути біля 5,5.

При друку на низькоякісних паперах пігменти металізованих фарб «провалюються» у пори паперу та ефект глянцею і блиску пропадає. Найвища якість відбитку досягається при друку на якісних крейдованих глянцевих паперах або паперах з шаберним крейдуванням. Проте, треба звертати увагу на якість крейдування, так як всотуюча здатність багатьох зовнішньо блискучих та привабливих паперів може бути занадто високою, а це може привести до проникнення в'язучого занадто глибоко в поверхню паперу і викликати ефект «меління». Для усунення подібного ефекту пропонується попередньо задрукувати поверхню паперу спеціально розробленими фірмою ESKART ґрунтовками (праймерами) для золотої фарби серії 990237 і для сріблястої фарби серії 990559. Використання праймерів дозволяє максимально вирівнювати поверхню паперу і створити основу для розподілення металізованого пігменту [98].

Ідеальним друкованим матеріалом при використанні металізованих фарб є гладенький крейдований папір з низькою адсорбцією олій. Її гладенька поверхня і слабе вбирання в'язучого матеріалу збільшують глянець відбитку, підсилюють ефект металевого блиску і забезпечують добру стійкість відбитку до стирання. При роботі з паперами без покриття досягти гарних результатів, як було вказано вище, можна за рахунок нанесення ґрунтового шару-лаку або фарби. Для ґрунтування слід застосовувати ахроматичні фарби (білу або чорну)



або фарби, колір яких близький до кольору металевих пігментів (жовта і жовтогаряча фарби – під золото, синя – під срібло).

Для друку з високою швидкістю (більше 10 тис. відбитків на годину) переважно використовуються фарби з особливо дрібними пігментами. Металізовані фарби, як правило, мають добру стійкість до спиртів і низьку стійкість до лугів. Світлостійкість золотих фарб складає близько 34 одиниць, срібних фарб – до 7 одиниць за шкалою Blue Wool (ISO 28351974) [99].

Налаштування подачі фарби і зволожуючого розчину в секціях, що друкують металізованими фарбами, рекомендується починати лише після того, як буде встановлений оптимальний воднофарбовий баланс і досягнуто нормованої величини оптичної щільності на відбитках у всіх інших кольорових секціях. При налаштуванні секцій друку металізованими фарбами слід встановити мінімально необхідну подачу зволоження, після чого поступово збільшувати подачу фарби, доки не буде досягнуто необхідної величини оптичної щільності плашки на відбитку. В процесі друку слід підтримувати мінімальну подачу зволоження і контролювати величину оптичної щільності.

Мінімізація подачі зволожуючого розчину сприяє швидкому висиханню відбитків і отриманню найкращого ефекту металевого блиску. При підвищеному емульгуванні фарби відбитки повільно сохнуть і виглядатимуть тьмяними, а у найгіршому випадку можлива поява осипання фарби.

На рис. 4.10 надана схема усіх важливих факторів, які впливають на якість металізованого офсетного друку.

Інколи для металізованого офсетного друку застосовуються фарби на основі лаку, що не містять мінеральних олій, зі стабільною липкістю. Такі фарби забезпечують баланс фарба-вода при офсетному друці, стабільні друкувальні властивості, використовуються для друкування на невсотуючих поверхнях і підходять для подальшого лакування водно-дисперсійним або олійним лаком.

Для оптимізації умов друку металізованими фарбами у поліграфічних процесах є кілька чинників:

- матеріалознавчий, який містить у собі підбір матеріалів для кожного технологічного процесу друку;
- технологічний – полягає в оптимізації таких показників як рівень рН оптимізованого водного балансу металізованих фарб.

На практиці колір металізованої фарби часто намагаються змінити шляхом додавання до неї кольорової фарби. Наслідком цього може бути зменшення терміну зберігання фарби та зменшення її металевого блиску.

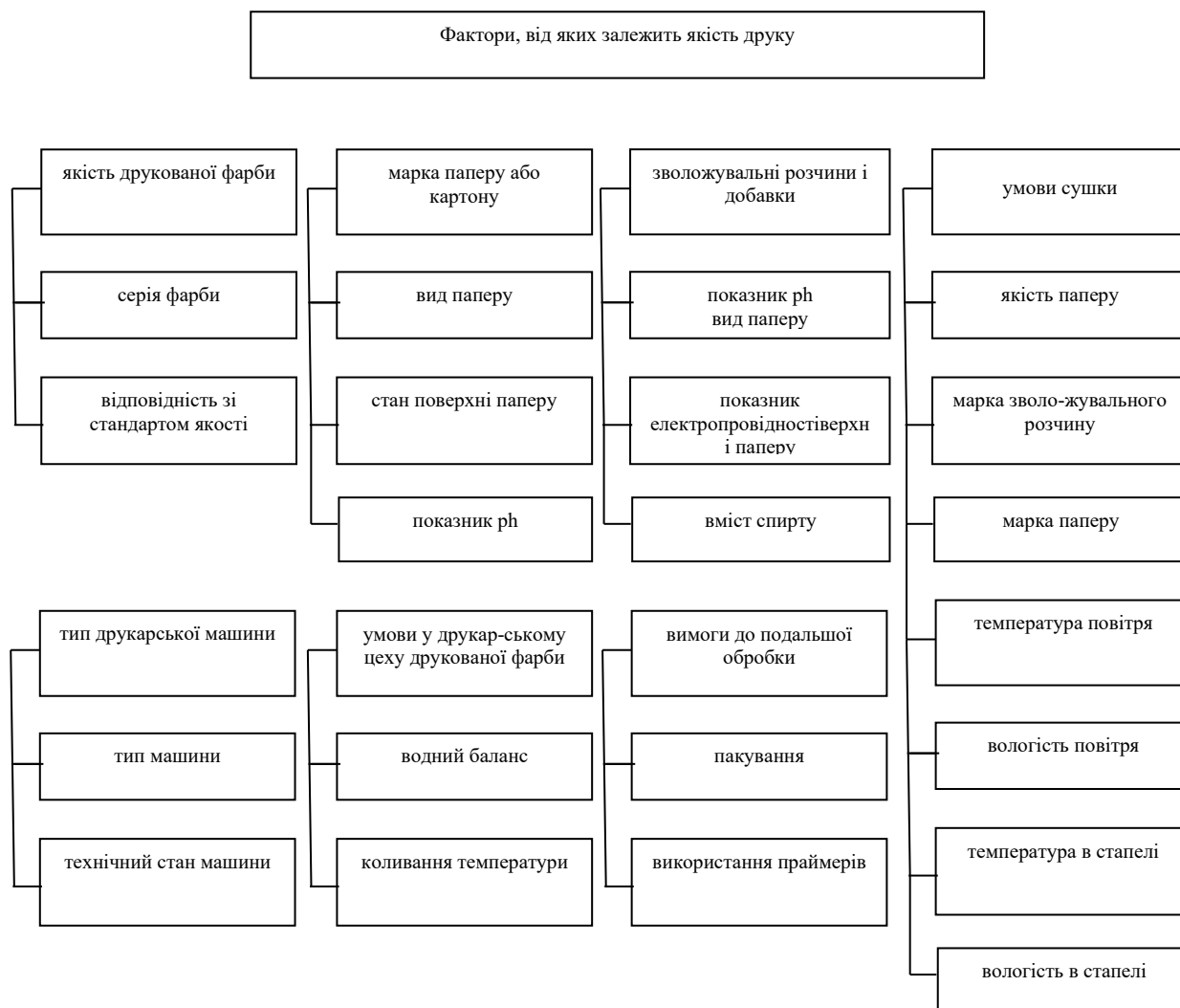


Рис.4.10. Схема усіх важливих факторів, які впливають на якість металізованого офсетного друку

Металевий блиск суміші з металізованої та кольорової фарб максимальний відразу після змішування – доки фарба свіжа. З часом пігменти починають зліпатися один з одним, що ускладнює підйом металевих пігментів на поверхню фарбового шару та обумовлює зменшення металевого блиску відбитків.

Окрім того, зниження металевого блиску зумовлене різницею у властивостях (головним чином різним поверхневим натягом) в'язучим кольорових та металізованих фарб. Якщо в'язуче кольорової фарби повинно добре змочувати пігмент, то в'язуче металізованої повинно поліпшувати підйом пігменту на поверхню фарбового шару [100].

В кінці технологічного процесу стоїть лакувальна секція. Оптимізація умов друку на даному етапі полягає в тому, щоб при використанні лаку не погіршувався металевий блиск. Саме для цього використовують проміжні шари між самою поверхнею паперу і лаком. Це робиться для підвищення міцності



паперу.

Відомо, що пігменти та наповнювачі мають різну кристалічну структуру, щільність, структуру поверхні тощо. Навіть один і той же пігмент має частинки різної форми і розміру. З цієї точки зору їх можна поділити на:

- первинні частинки;
- агрегати;
- агломерати;
- флокулянти.

Первинні частинки – це найменші частинки у виробництві пігментів. Вони представляють собою кристали або кластери кристалів, які не руйнуються в процесі диспергування.

Агрегати – це частинки, в яких первинні частинки дотикаються своїми сторонами та їх дуже складно зруйнувати в процесі подрібнення.

Агломерати представляють собою первинні частинки та агрегати, пов'язані разом по граням і кутам та одночасно слабкими силами Ван-Дер-Ваальса. Агломерати можуть мати розмір частинок до 100 мкм і більше, і тому їх присутність в металізованому покритті небажана, тобто вони мають негативний вплив на глянець та кольоросприйняття. Такі механічні скупчення повинні бути зруйновані на стадії подрібнення і змішуванні при виробництві фарб.

Флокулянти утворюються, коли первинні частинки, агрегати та агломерати, вже покриті адсорбованими в'язучими та добавками при відсутності доброї стабілізації. В цьому випадку молекули в'язучого та домішок, адсорбовані на поверхні пігментів і наповнювачів, взаємодіють між собою, утворюючи флокулянти [101].

Взагалі, такі утворення вважаються небажаними з точки зору колоїдної хімії, але металевий пігмент в полімерній оболонці, приймає активну участь в процесі полімеризації і такий флокулянт стає структурною складовою металізованої фарбової плівки.