



## تأثیر غلظت و توزیع اندازه ذرات رنگدانه بر رفتار رئولوژیکی مرکب‌های لیتوگرافی

سعید باستانی<sup>۱\*</sup>، ملیحه پیشوایی<sup>۲</sup>، مجتبی جلیلی<sup>۳</sup>، شقایق سروش‌نیا<sup>۴</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- کارشناس، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۵- کارشناس، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۸/۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۶/۲۰

### چکیده

در این مقاله، مرکب چاپ لیتوگرافی بر پایه رزین‌های مالئیک و آلکید تهیه شده و سپس پارامترهای رئولوژیکی از قبیل گرانشی برشی، تیکسوتروپی، مدول‌های ذخیره و اتلاف و گرانشی دینامیکی مطالعه شده است. مشاهده شد که مقادیر گرانشی با افزایش غلظت رنگدانه و کاهش توزیع اندازه ذرات شدیداً افزایش می‌یابند. میزان تیکسوتروپی یا وابستگی به زمان در نمونه‌های با ذرات ریزتر و نیز نمونه‌هایی که در آنها درصد رنگدانه افزایش داشته قابل توجه می‌باشد. این رفتار نتیجه ساختار شبکه‌ای و تجمعی ذرات کربن بلک و نیز برهم‌کنش‌های آنها با یکدیگر و با رزین می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات و یا افزایش غلظت رنگدانه، مدول‌های ذخیره و اتلاف هر دو افزایش می‌یابند. همچنین اختلاف بین پارامترهای دینامیکی در فرکانس‌های پایین مشهودتر است.

واژه‌های کلیدی: مرکب لیتوگرافی، توزیع اندازه ذرات، غلظت، رئولوژی، گرانشی، تیکسوتروپی، مدول.

## The Effect of Pigment Concentration and Particle Size Distribution on the Rheological Behavior of Lithography Inks

S. Bastani<sup>1,2</sup>, M. Pishvaei<sup>3</sup>, M. Jalili<sup>1</sup>, Sh.Sorooshnia<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Printing Science & Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

### Abstract

In this research, a lithography ink formulation based on the Maleic and Alkyd resin has been prepared and its rheological parameters such as viscosity vs. shear rate, thixotropy cycle, storage and loss modules and dynamic viscosity were studied. It was observed that viscosity values augmented severely by increasing the pigments concentration and reducing the particle size distribution. Time dependence thixotropy values were significant in samples containing small particle size and high pigment concentration. Structural networking and association of carbon black particles as well as particle-particle and particle-binder interaction are reasons for this behavior. Storage and loss modules were increased with reduction of particle size and/or increasing of pigment concentration. Besides, the differences between dynamic parameters in low frequencies were obvious. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 91-103 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Lithography ink, Particle size distribution, Concentration, Rheology, Viscosity, Thixotropy, Modulus.

## ۱- مقدمه

رفتار رئولوژیکی مرکب که در واقع پراکنه‌ای از رزین، رنگدانه و انواع افزودنی‌ها بوده تابع پارامترهای گوناگونی از جمله درصد حجمی رنگدانه، اندازه ذرات و توزیع آن و دما می‌باشد. زتله مویر<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که اندازه ذره رنگدانه تأثیر قابل توجهی روی گرانروی مرکب دارد به طوری که با کاهش اندازه ذرات، گرانروی افزایش می‌یابد [۱].

از طرفی با بررسی خواص ویسکوالاستیک سه محمل مختلف حاوی کربن بلک، مشخص شده است که تغییر خواص دینامیکی، به تمایل محمل به رنگدانه و میزان لخته شدن بستگی دارد [۲].

علاوه بر این محققین دیگری نیز اشاره کرده‌اند که درصد حجمی و میزان کلوخه‌های رنگدانه از عوامل مؤثر بر پارامترهای دینامیکی هستند و تحت تأثیر سرعت نفوذ محمل به داخل کلوخه‌ها می‌باشد [۳]. با بررسی تأثیر دما و درصد حجمی رنگدانه بر خواص ویسکوالاستیک سوسپانسیون مشخص شده است که خواص رئولوژیکی، تابع خواص محمل یا جزء پلیمری آن در دماهای مختلف می‌باشد [۴،۵]. در سوسپانسیون‌های غلیظ محمل‌های نیوتنی حاوی کربن بلک، تأثیر درصد حجمی و مساحت سطح ویژه کربن بلک و دما بر گرانروی سوسپانسیون مطالعه و مشخص شده که با افزایش این دو عامل گرانروی افزایش می‌یابد [۶].

تأثیر نوع، کسر حجمی و توزیع اندازه ذرات در رفتارهای رئولوژیکی سیستم‌های دیسپرسیونی مانند لاتکس‌ها توسط مؤلفین بررسی و مدل‌سازی شده است [۷-۹].

با این وجود تا کنون تحقیق جامعی در مورد تأثیر پارامترها بر ویژگی‌های رئولوژیکی مرکب‌های لیتوگرافی تثبیت شونده در دمای محیط<sup>۲</sup> منتشر نشده است. در این تحقیق اثر توزیع اندازه ذرات رنگدانه کربن بلک و درصد وزنی رنگدانه بر خواص رئولوژیکی خطی (دینامیکی) و غیر خطی مرکب افسست حاوی رزین‌های آلکیدی و مالئیکی مطالعه شده است. همچنین اثر همزمان دما و اندازه ذرات رنگدانه روی خواص رئولوژیکی بحث و بررسی شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مشخصات مواد مورد استفاده در ساخت مرکب افسست به شرح جدول ۱ است.

از دستگاه‌های آسیاب سه‌غلطکی شرکت زرگریان و همزن مکانیکی شرکت Ika، جهت فرآیند ساخت و رنومتر شرکت Anton- Paar مدل MCR300 با ژئومتری مخروط - صفحه برای اندازه‌گیری

جدول ۱: مشخصات مواد.

ردیف	نوع ماده	کد یا نام تجاری	شرکت سازنده
۱	رزین آلکیدی	RSL-6408	شیمی‌رزین
۲	ورنی مالئیک	۷۰۱/۰۰۱	آذران‌بسپار
۳	رنگدانه کربن بلک	Hiblack 20L	ایونیک
۴	خشک‌کن کلسیم	SRD-CA-5	شیمی‌رزین

خواص رئولوژیکی استفاده شده است. همچنین بررسی اندازه ذرات توسط دستگاه گریندومتر اندازه‌گیری شد.

### ۲-۲- روش کار

مرکب افسست مطابق با فرمولاسیون ارائه شده در جدول ۲ تهیه شده است.

جدول ۲: فرمولاسیون مرکب افسست.

جزء	رزین آلکیدی	ورنی	حلال	خشک‌کن کربن بلک	درصد وزنی
درصد وزنی	۳۶	۳۶	۷	۱	۲۰

رزین آلکیدی، ورنی، خشک‌کن و حلال با استفاده از همزن مکانیکی مخلوط شده و سپس رنگدانه به آن اضافه می‌گردد. پس از اینکه مخلوط یکنواختی حاصل شد مخلوط با استفاده از آسیاب سه‌غلطکی آسیاب شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### بررسی خواص رئولوژیکی

در این بخش بطور جداگانه تأثیر اندازه ذرات رنگدانه، درصد وزنی رنگدانه بر خواصی از قبیل گرانروی برشی پایا<sup>۳</sup> و گرانروی برشی دینامیکی<sup>۴</sup>، تیکسوتروپی، مدول‌های اتلاف (G'') و ذخیره (G') مطالعه شده است. در آزمون گرانروی برشی پایا، گرانروی بر حسب سرعت برشی از ۰.۱ تا ۶۰ (بر ثانیه) اندازه‌گیری شده است و تأثیر اندازه ذرات رنگدانه و نیز درصد وزنی رنگدانه بر گرانروی بررسی و تشریح شده‌اند. پارامترهای رئولوژیکی دینامیکی در محدوده خطی تغییرات ویسکوالاستیسیته مطالعه شده‌اند.

نمودار تیکسوتروپی بوسیله اعمال برش از ۰.۱ تا ۶۰ (بر ثانیه) و سپس توقف برش به مدت ۲ ثانیه و اعمال سرعت‌های برشی کاهشی از ۶۰ تا ۰.۱ به دست آمد.

3- steady shear viscosity  
4- dynamic shear viscosity

1- Zettlemoyer  
2- Cold Set

متفاوت رفتار رقیق شونده با برش<sup>۲</sup> دارند. گرانیروی به طور قابل توجهی با کاهش سرعت برشی افزایش یافته تا به ناحیه‌ای خطی با شیب تقریبی صفر می‌رسد که در این ناحیه سرعت برشی صفر و گرانیروی را  $\eta_0$  نامند. در محلول‌های پلیمری و پراکنش‌های رنگدانه به علت جهت‌گیری مولکول‌ها یا غیر کروی بودن ذرات رنگدانه و شکسته شدن لخته‌ها در سرعت‌های برشی بالا، گرانیروی به مقداری حداقل و ثابت می‌رسد که به آن  $\eta_\infty$  گفته می‌شود که مقدار آن را نمی‌توان مستقیماً به روش دستگاهی محاسبه نمود و با روش برازش مدل و برون‌یابی آن به دست می‌آید. رفتار گرانیروی هر چهار نوع مرکب با استفاده از معادله کارو - گالیتنر<sup>۳</sup> (رابطه ۱) برازش شده و کمیت‌های مربوطه در جدول ۴ گزارش شده است [۱۰].

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (c_1 \dot{\gamma})^{p_1})^{p_1}} \quad (1)$$

که  $p$  ضریب نمایی کارور،  $c_1$  ثابت کارور و  $p_1$  ضریب نمایی گالیتنر می‌باشد.

- 1- Temperature sweep
- 2- Shear-Thinning
- 3- Carreau-Gahleitner

همچنین به علت تأثیر قابل توجه دما بر رئولوژی، اثر همزمان دما- اندازه ذرات بررسی گردید. در این بررسی آزمون روبش دمایی<sup>۱</sup> در فرکانس ثابت ۱۰ (بر ثانیه) از دمای ۲۵ الی ۶۰ درجه سانتیگراد انجام شد و تغییرات مدول‌های ذخیره و اتلاف بر حسب دما به دست آمدند.

### ۱-۳- بررسی اثر اندازه ذرات رنگدانه

به منظور بررسی اثر اندازه ذرات رنگدانه روی خواص رئولوژی مرکب، مرکب افست با اندازه ذرات مختلف مطابق جدول ۳ تهیه شد.

جدول ۳: اندازه ذرات رنگدانه نمونه‌ها.

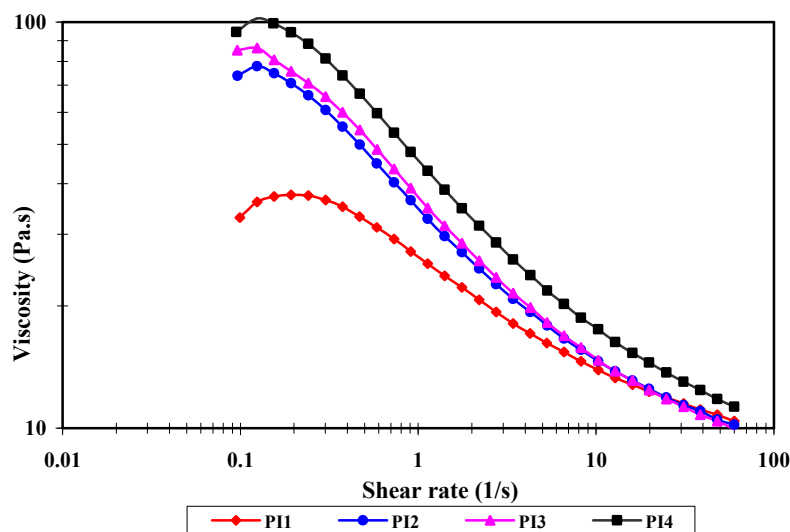
نمونه	PI 4	PI 3	PI 2	PI 1
اندازه ذرات ( $\mu$ )	$\leq 1$	۲۰-۳۰	۶۰-۷۰	$\geq 100$

### ۱-۱-۳- مطالعه گرانیروی برشی پایا

نمودار گرانیروی برشی بر حسب سرعت برشی در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که هر چهار نمونه مرکب با توزیع اندازه ذرات

جدول ۴: گرانیروی مرکب در سرعت‌های برشی صفر و بینهایت.

نمونه	اندازه ذرات ( $\mu$ )	$\eta_0$ (Pa.s)	$\eta_\infty$ (Pa.s)
PI 1	$> 100$	۳۸,۶	۱,۲ E -۶
PI 2	۷۰-۶۰	۸۴,۴	۷,۶
PI 3	۳۰-۲۰	۹۴	۷,۹
PI 4	$\leq 1$	۱۰,۸	۸,۴



شکل ۱: گرانیروی برشی - سرعت برشی ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت.

برشی بیش از ۳۰ واحد می‌باشد. حضور کربن بلک در این نمونه‌ها را می‌توان علت اصلی بروز رفتار تیکسوتروپی عنوان نمود، ساختار تجمعی ذرات این رنگدانه و شکستن شبکه‌های آن تحت برش و بازگشت جزئی به وضعیت اولیه شبکه‌های رنگدانه باعث بروز خواص وابسته به زمان در نمونه‌های مرکب شده است [۶]. از طرف دیگر پارامترهای مختلفی مثل رفتار غیر نیوتنی رزین محمل و برهم‌کنش‌های آن با ذرات شبکه‌ای رنگدانه و نیز جذب رزین بر سطح کربن بلک از عوامل تأثیرگذار بر کلیه رفتارهای رئولوژیکی این نوع مرکب می‌باشد.

### ۳-۱-۳- خواص ویسکوالاستیک

خواص ویسکوالاستیک بر پارامترهایی از قبیل نیروی لازم جهت برداشت مرکب از مخزن، انتقال مرکب بین غلطک‌ها، جدایش فیلم مرکب بین غلطک‌ها و غلطک-زیرآیند و میزان مرکب برداشت شده توسط هر یک، کیفیت چاپ و آلودگی محیط و چاپ مؤثر است [۲،۳] از طرفی اندازه‌گیری خواص ویسکوالاستیک معیاری از میزان برهم‌کنش‌های بین مولکولی و بین فازی ماده می‌باشد. در ادامه با بررسی نتایج به این روابط پرداخته می‌شود.

شکل ۴ نشان می‌دهد که مشابه با رفتار گرانروی پایا با کاهش اندازه ذرات گرانروی دینامیکی افزایش می‌یابد.

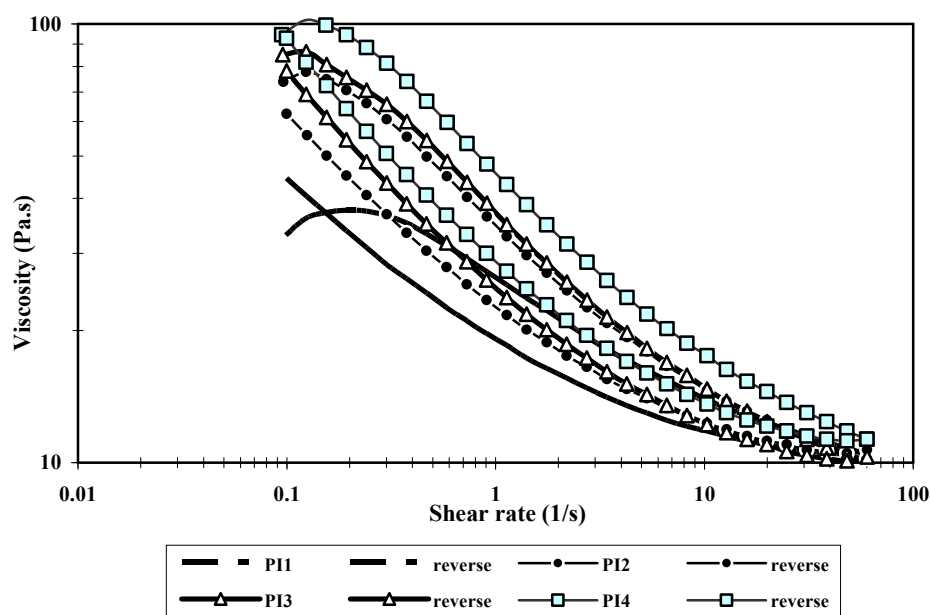
شکل ۵ مدول برشی ذخیره ( $G'$ ) و شکل ۶ مدول برشی اتلاف ( $G''$ ) را بر حسب فرکانس برای ۴ نمونه با اندازه ذرات مختلف نشان می‌دهد. در هر دو شکل ۶ و ۷ مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه ذرات مدول‌ها افزایش می‌یابند (منحنی‌ها لگاریتمی هستند).

با توجه به جدول ۴ مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه ذرات، مقادیر  $\eta_0$  و  $\eta_{\infty}$  افزایش یافته‌اند. این افزایش در مقادیر  $\eta_0$  مشهودتر است به طوری که با مقایسه نمونه‌های مرکب اول و چهارم بوضوح دیده می‌شود که اندازه ذرات تا حد زیادی بر این کمیت مؤثر است. واضح است که با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، سطح مؤثر کلی ذرات زیاد شده و لذا برهم‌کنش‌های بین اجزا و مرکب افزایش می‌یابد که این امر باعث افزایش خواص رئولوژیکی مانند گرانروی و پارامترهای ویسکوالاستیکی مانند مدول می‌شود.

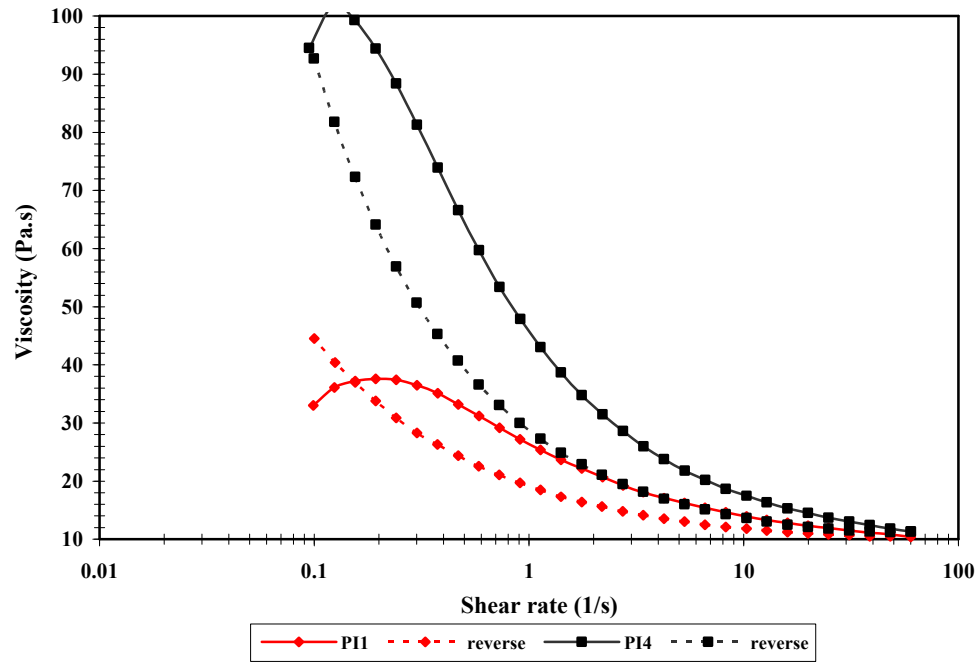
### ۳-۱-۲- تیکسوتروپی

در طی فرآیند چاپ، تیکسوتروپی بیشترین نقش در مراحل برداشت مرکب از مخزن مرکب و تثبیت آن بر روی زیرآیند را دارد که به ترتیب روی نیروی لازم جهت برداشت مرکب و میزان مرکب منتقل شده به غلطک مؤثر بوده و از طرفی بر میزان نفوذ مرکب در زیرآیندهای نفوذپذیر و همچنین توازن زمان همترازی فیلم مرکب و خشکانش آن مؤثر است [۱۱].

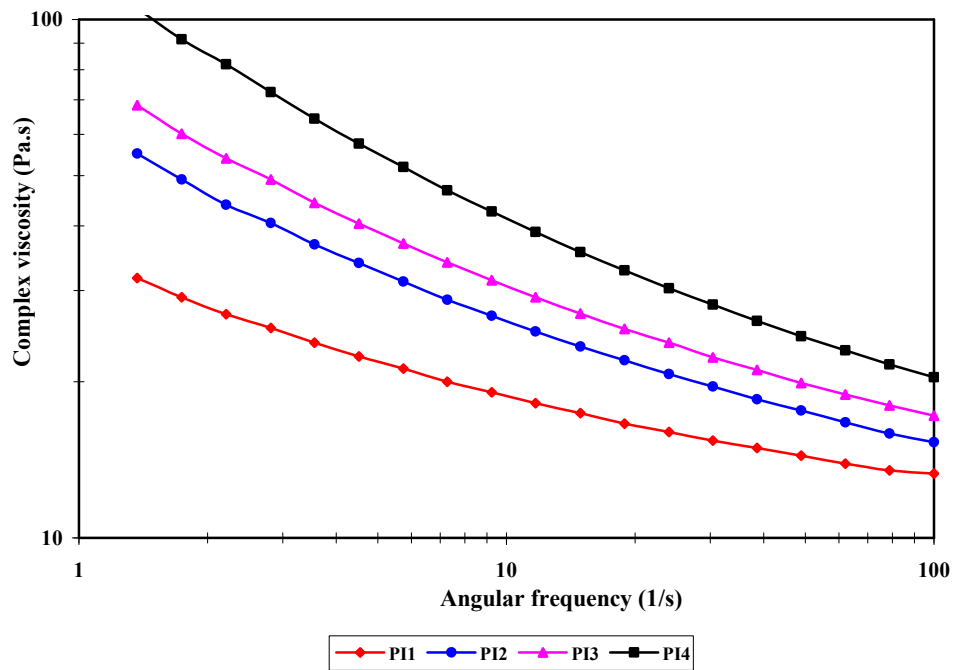
با بررسی منحنی‌های تیکسوتروپی (شکل ۲ و ۳) اولاً مشاهده می‌شود که تمام نمونه‌ها رفتار تیکسوتروپی نشان داده‌اند و ثانیاً میزان این کمیت با کاهش توزیع اندازه ذرات افزایش می‌یابد و همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد میزان تیکسوتروپی در نمونه چهارم بخصوص در سرعت‌های برشی کم خیلی بیشتر از نمونه اول است. به طور مثال در نمودار شکل ۳ فلش‌ها نشان می‌دهند که در سرعت برشی ۰٫۲۵ (بر ثانیه)، گرانروی نمونه ۱ حدود ۷ واحد (پاسکال.ثانیه) کاهش با زمان داشته است در حالی که در نمونه ۴، این کاهش در همان سرعت



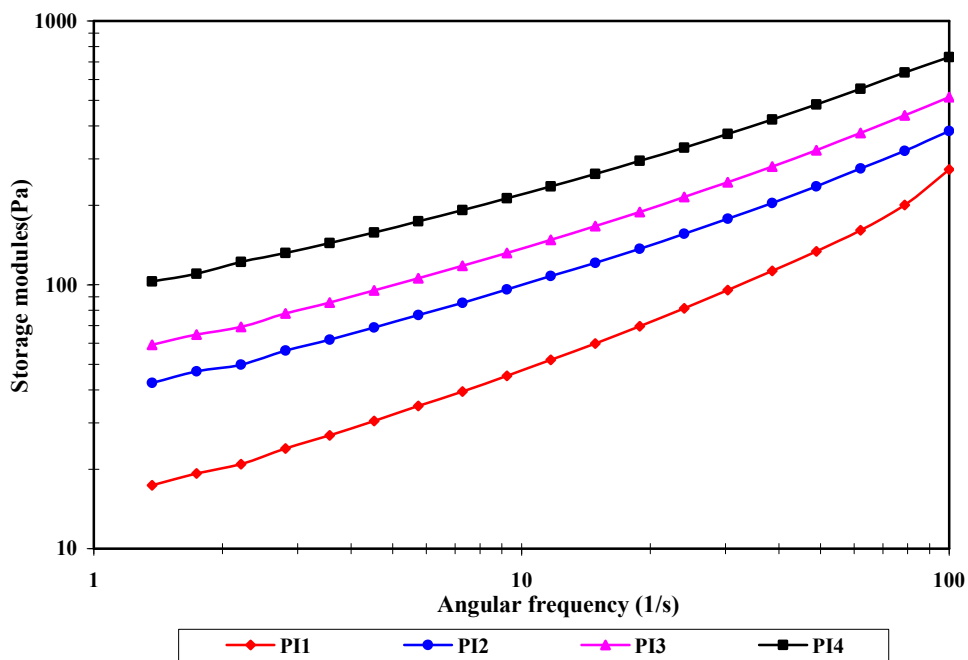
شکل ۲: رفتار تیکسوتروپی ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت.



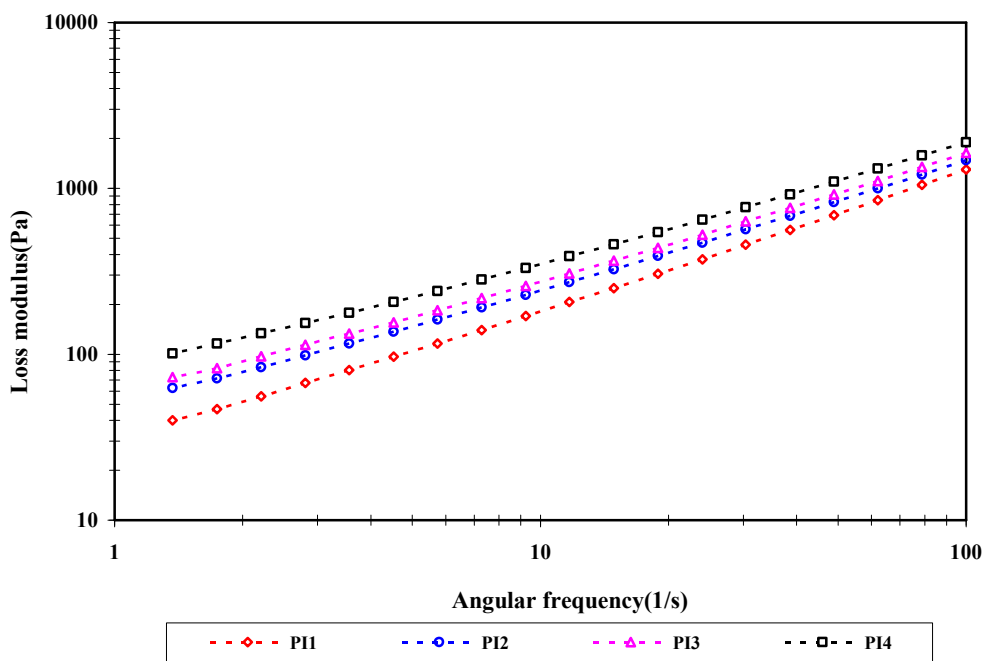
شکل ۳: رفتار تیکسوتروپی نمونه‌های مرکب نمونه اول و چهارم.



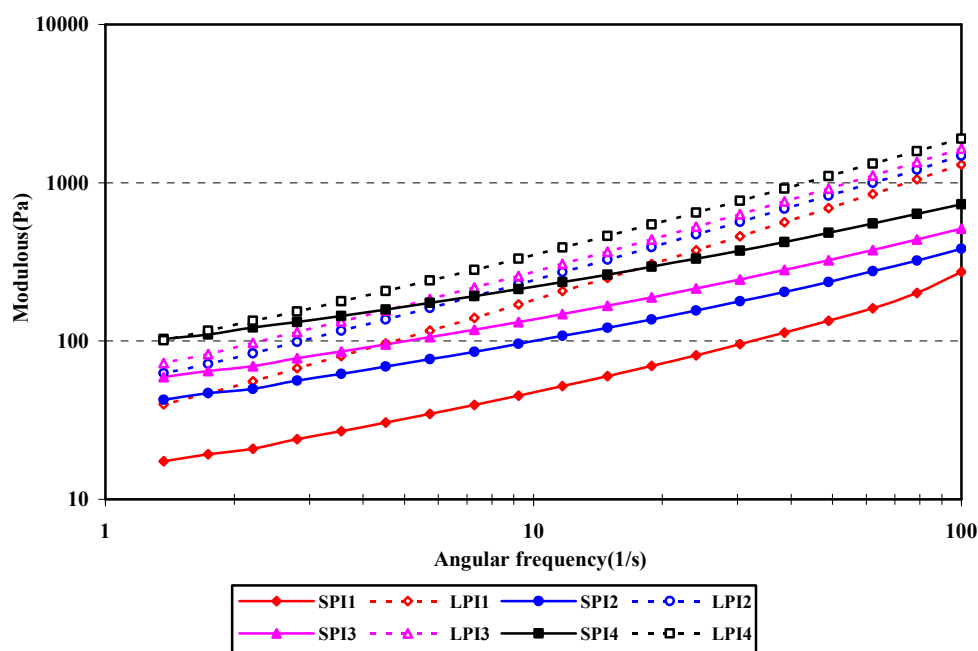
شکل ۴: گرانروی دینامیکی ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت.



شکل ۵: مدول ذخیره ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت.



شکل ۶: مدول اتلاف نمونه‌ها.



شکل ۷: مدول‌های اتلاف و ذخیره چهار نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت - خط چین: مدول اتلاف و خط پر: مدول ذخیره.

ذخیره و اتلاف هر دو کاهش می‌یابند کاهش این مقادیر با افزایش دما از طرفی مربوط به کاهش گرانروی و مدول رزین محمل و از طرف دیگر مربوط به تغییرات بر هم‌کنش‌های ذرات رنگدانه با یکدیگر و با رزین می‌باشد [۶].

در شکل ۱۰ که هر دو مدول را همزمان ارائه می‌دهد دیده می‌شود که با تغییر اندازه ذرات محل تلاقی مدول‌های اتلاف و ذخیره تغییر می‌کنند به طوری که در حالت کلی در دماهای پایین مدول اتلاف بیشتر از ذخیره است ولی با افزایش دما از طرفی و کاهش اندازه ذرات از طرف دیگر، محل تلاقی در دماهای پایین‌تر واقع شده و پس از آن مدول ذخیره پیشی می‌گیرد.

تغییرات بسیار شدیدتر مدول اتلاف یا گرانو با افزایش دما نسبت به مدول ذخیره برای هر نمونه که از شیب این منحنی‌ها مشاهده می‌شود موجب بالاتر رفتن مدول الاستیک یا ذخیره برای هر نمونه نسبت به مدول اتلاف آن در دماهای بالاتر می‌گردد.

افزایش مدول الاستیک یا ذخیره نسبت به مدول اتلاف در دماهای بالاتر که حاکی از غلبه خواص الاستیکی بر گرانو است نشان می‌دهد که با افزایش دما به گونه‌ای شبکه‌های الاستیکی فیزیکی یا شیمیایی ایجاد شده‌اند.

از طرفی کاهش دمای نقطه تلاقی دو مدول برای نمونه حاوی ذرات ریزتر نشان می‌دهد که در این نمونه‌ها شبکه‌ها در دماهای کمتری شروع به شکل‌گیری کرده‌اند. واضح است که با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، سطح مؤثر کلی ذرات زیاد شده و لذا برهم‌کنش‌های

در شکل ۷ که هر دو مدول را همزمان ارائه می‌دهد مشاهده می‌شود که در دامنه فرکانس مورد مطالعه، مدول اتلاف همواره بیشتر از ذخیره بوده و با کاهش فرکانس مقادیر آنها به یکدیگر نزدیک شده بطوری که ممکن است در فرکانس‌های کمتر از ۱,۳۷ همدیگر را قطع کرده و مدول ذخیره بیشتر شود. این نوع رفتار مدول مشخصه رفتار انتقالی بین ناحیه لاستیکی<sup>۱</sup> و شیشه‌ای<sup>۲</sup> ماده مرکب می‌باشد. همان طور که در بخش قبل اشاره شد علاوه بر برهم‌کنش‌های رزین با ذرات شبکه‌ای رنگدانه و نیز جذب رزین بر سطح کربن بلک، ساختار جمعی ذرات کربن بلک که شبکه‌هایی را ایجاد می‌کند موجب رفتار شبه جامد این نمونه‌ها شده است.

علاوه بر این، نزدیک شدن دو مدول در فرکانس‌های پایین در واقع تمایل به رفتار ناحیه لاستیکی بوده و در شکل ۷ دیده می‌شود که نمونه‌های با ذرات ریزتر رفتار لاستیکی بیشتری از خود نشان داده‌اند، درحالی که در نمونه‌های با ذرات درشت‌تر رفتار شیشه‌ای غالب‌تر است.

### ۴-۱-۳ تأثیر دما بر پارامترهای دینامیکی

شکل ۸، تغییرات مدول ذخیره و شکل ۹ تغییرات مدول اتلاف را با دما برای ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های مذکور مشاهده می‌شود که با افزایش دما، مدول‌های

- 1- Rubbery
- 2- Glassy

۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد با نام‌های PI 10، PI 20، PI 30 و PI 40 با اندازه ذرات ثابت کمتر از ۱ میکرون تهیه شدند به طوری که درصد جامد کل ثابت بود.

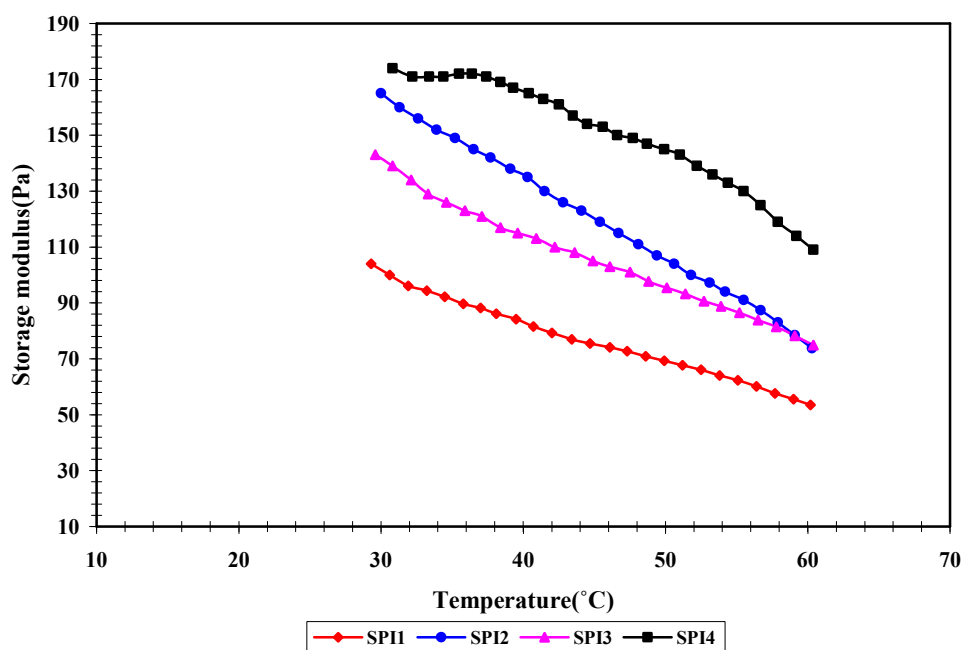
بین اجزا و مرکب افزایش می‌یابد و این علاوه بر ساختار تجمعی ذرات کربن بلک که شبکه‌هایی را ایجاد می‌کند موجب این رفتار نمونه‌ها شده است.

### ۲-۳- بررسی اثر میزان رنگدانه

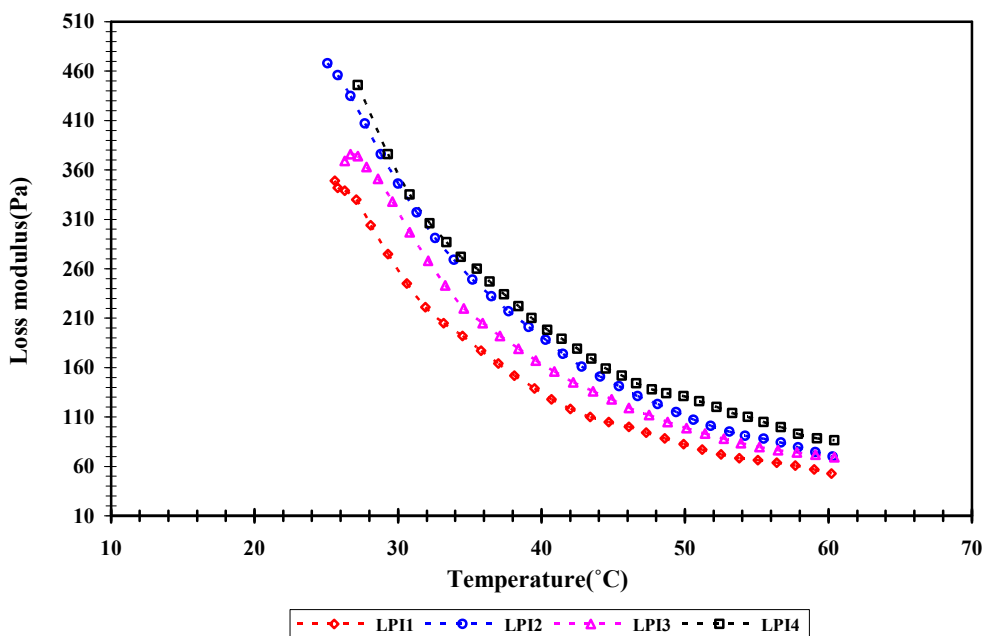
به منظور بررسی تأثیر میزان رنگدانه بر خواص رئولوژیکی، خمیرهای مرکب مطابق فرمولاسیون پیشنهادی با درصدهای وزنی رنگدانه ۱۰،

### ۳-۲-۱- مطالعه گرانیروی برشی پایا

نمودار گرانیروی برشی بر حسب سرعت برشی در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

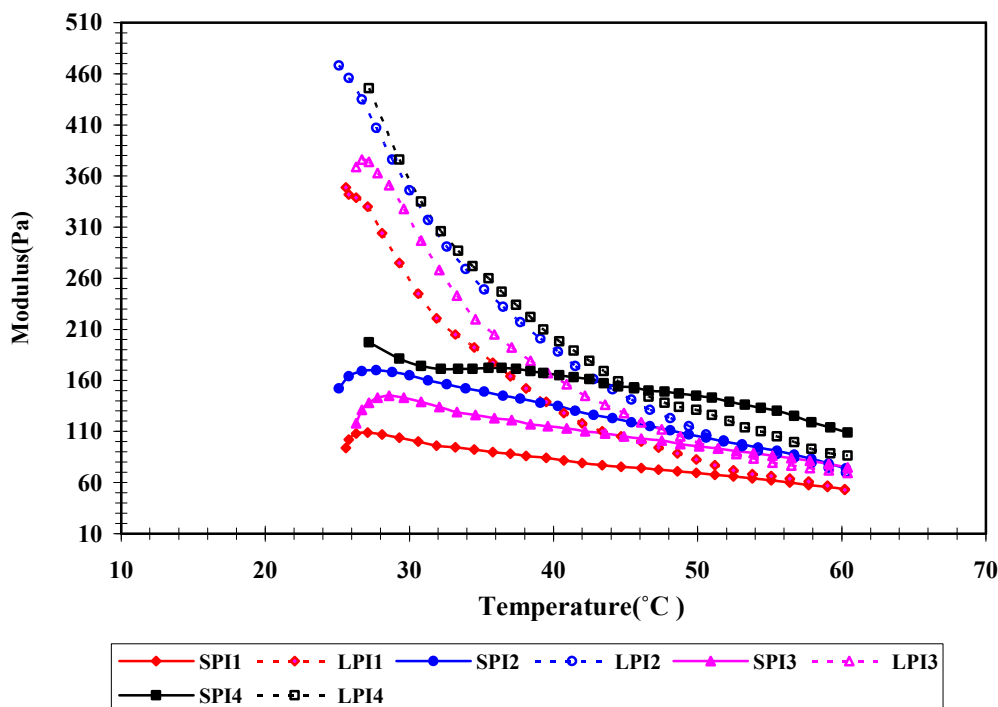


شکل ۸: تغییرات مدول ذخیره با دما برای ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت.

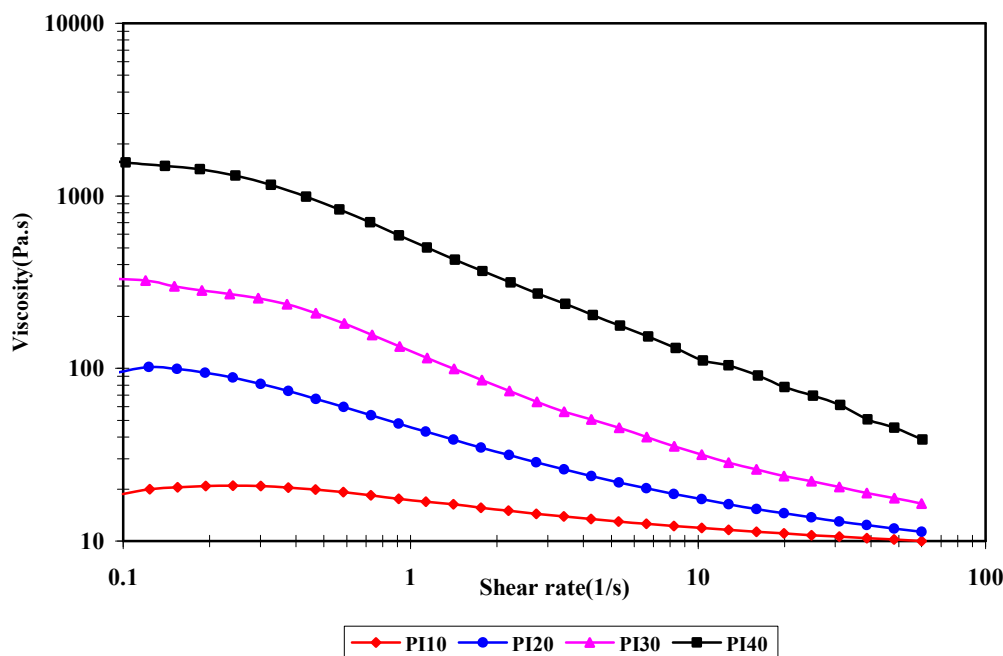


شکل ۹: تغییرات مدول اتلاف با دما برای ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت.





شکل ۱۰: مقایسه تغییرات مدول‌های ذخیره و اتلاف با دما برای ۴ نمونه مرکب با اندازه ذرات متفاوت.



شکل ۱۱: گرانیوی چهار نمونه مرکب با درصد رنگدانه مختلف.

نمونه‌ها یکسان بوده و نشان می‌دهد که در این محدوده ترکیب درصد، جایگزینی رزین با رنگدانه باعث افزایش گرانیوی می‌شود. در واقع ساختار شبکه‌ای رنگدانه و نیز برهم‌کنش آن با دیگر اجزاء مرکب به گونه‌ای است که جریان‌پذیری مرکب را کاهش داده است. مقادیر  $\eta_0$  و  $\eta_{\infty}$  مطابق با معادله اصلاح شده کارو - گالیتنر

با توجه به این نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش درصد وزنی رنگدانه در فرمولاسیون‌ها، گرانیوی افزایش می‌یابد. نمونه با درصد رنگدانه ۱۰ درصد تقریباً رفتار نیوتنی نشان می‌دهد در حالی که نمونه‌های با درصد‌های بیشتر شدیداً رفتار غیر نیوتنی رقیق شونده با برش نشان داده‌اند. این نکته قابل توجه است که درصد جامد همه

جدول ۵: گرانیروی مرکب در سرعت‌های برشی صفر و بینهایت.

نمونه	درصد وزنی رنگدانه	$\eta_0$ (Pa.s)	$\eta_\infty$ (Pa.s)
PI 10	۱۰	۲۰,۹	۱,۲E-۶
PI 20	۲۰	۱۰۸,۷	۸,۴
PI 30	۳۰	۳۴۳,۴	۱۱,۳
PI 40	۴۰	۱۶۸۷	۱۰,۳

### ۳-۲-۳- خواص ویسکوالاستیک

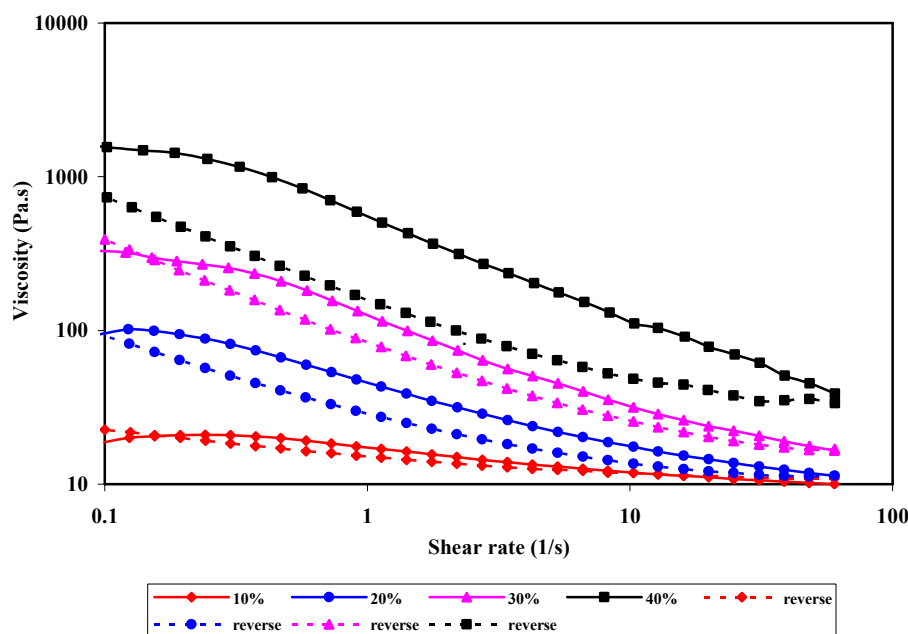
مشابه رفتار گرانیروی برشی پایا، شکل ۱۳ نشان می‌دهد که گرانیروی دینامیکی نیز با افزایش درصد رنگدانه افزایش می‌یابد و از درصد رنگدانه بیست درصد بیشتر، این افزایش قابل توجه است (با توجه به لگاریتمی بودن نمودار).

شکل‌های ۱۴ و ۱۵ به ترتیب تغییرات مدول ذخیره و تغییرات مدول اتلاف با فرکانس را برای چهار نمونه با درصد رنگدانه مختلف نشان می‌دهند. در این نمودارها افزایش مدول با افزایش درصد رنگدانه به خوبی مشاهده می‌گردد و در اینجا نیز از بیست درصد رنگدانه بیشتر، این افزایش قابل توجه است.

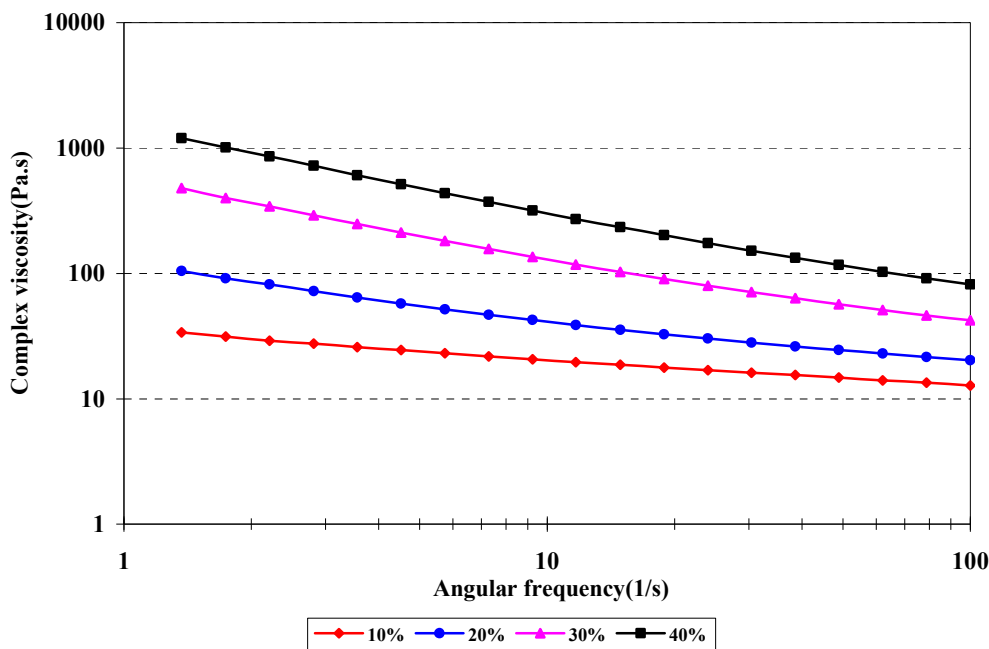
محاسبه شده و در جدول ۵ گزارش شده است. این دو مقدار حدی نیز همان روند را با افزایش درصد رنگدانه نشان می‌دهند.

### ۳-۲-۳- تیکسوتروپی

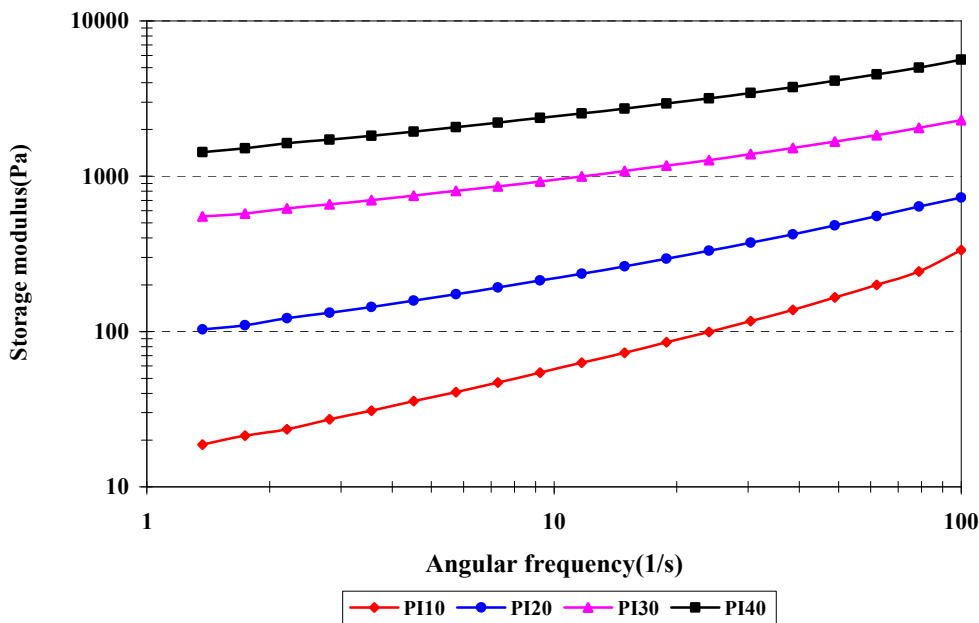
منحنی‌های تیکسوتروپی در شکل ۱۲ نشان می‌دهند که با افزایش درصد وزنی رنگدانه مساحت محصور شده بین منحنی‌های رفت و برگشت افزایش یافته که بیانگر افزایش تیکسوتروپی نمونه‌های مرکب می‌باشد. در شکل ۱۲ مشاهده می‌گردد که منحنی رفت و برگشت نمونه حاوی ۱۰ درصد رنگدانه بر هم منطبق است و همان طور که در شکل ۱۱ هم دیده شد این نمونه رفتار مشابه نیوتنی دارد و لذا عدم وابستگی به زمان در رفتار رئولوژیکی آن نیز منطقی می‌باشد. ولی از ۲۰ درصد به بالا رفتار غیر نیوتنی همراه با وابستگی زمانی در نمونه‌ها مشهود است. می‌توان گفت که با وجود درصد جامد ثابت، برهم‌کنش‌های بیشتر رنگدانه با دیگر اجزای تشکیل دهنده نسبت به رزین موجب این نوع رفتار گردیده است. از طرفی همان طور که در بخش قبل اشاره شد حضور بیشتر کربن بلک در این نمونه‌ها را میتوان علت اصلی بروز رفتار تیکسوتروپی عنوان نمود، چرا که ساختار جمعی ذرات این رنگدانه و شکستن شبکه‌های آن تحت برش و بازگشت جزئی به وضعیت اولیه باعث بروز خواص وابسته به زمان در نمونه‌های مرکب شده است.



شکل ۱۲: تیکسوتروپی نمونه‌های مرکب با درصد وزنی رنگدانه مختلف.



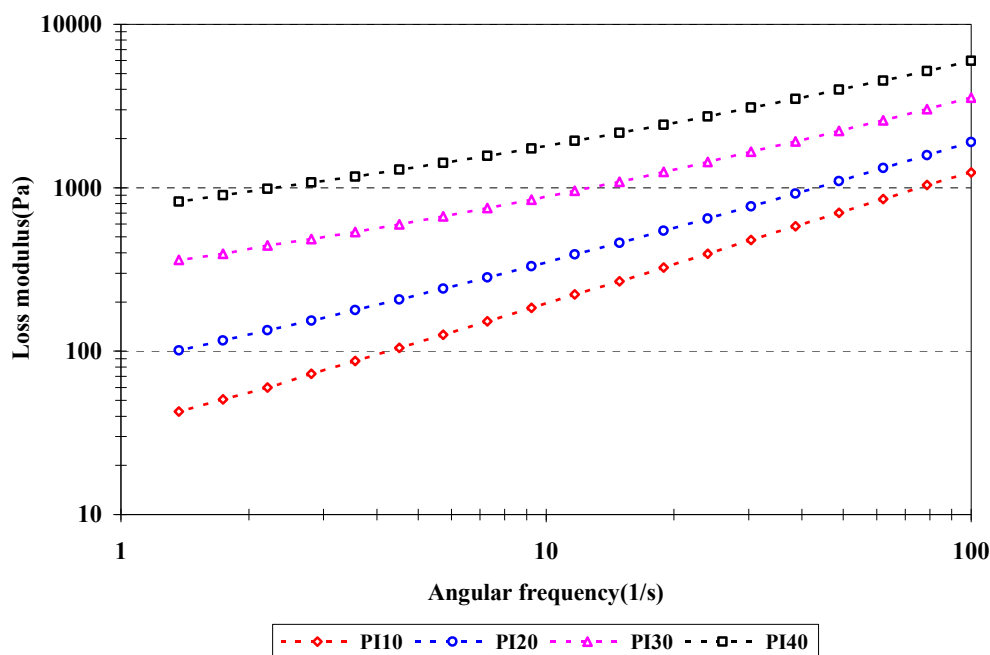
شکل ۱۳: گرانروی دینامیکی چهار نمونه با درصد رنگدانه مختلف.



شکل ۱۴: تغییرات مدول ذخیره با فرکانس برای چهار نمونه با درصد رنگدانه مختلف.

رنگدانه نسبت به رزین در یک درصد جامد ثابت، موجب افزایش برهم‌کنش‌ها و ایجاد شبکه‌های الاستیکی فیزیکی شده است. می‌توان گفت که در نمونه‌های با درصد رنگدانه بیشتر ساختار تجمعی ذرات کربن بلک که شبکه‌هایی را ایجاد می‌کند علاوه بر برهم‌کنش‌های رزین با ذرات شبکه‌ای رنگدانه، موجب غلبه خواص الاستیکی بر گرانروی شده است.

در محدوده فرکانس مطالعه شده، برای نمونه با ده درصد رنگدانه، روند تغییرات دو مدول به خوبی رفتار شبه نیوتنی آن را تایید می‌کند. در حالی که در نمونه‌های با درصد رنگدانه بیشتر رفتار غیرنیوتنی از روند مدول‌ها نیز مشهود است. در نمونه حاوی ۴۰ درصد رنگدانه افزایش مدول الاستیک یا ذخیره نسبت به مدول اتلاف در محدوده فرکانس مطالعه شده دیده می‌شود. این افزایش که حاکی از غلبه خواص الاستیکی بر گرانروی است نشان می‌دهد که ازدیاد قابل ملاحظه درصد



شکل ۱۵: تغییرات مدول اتلاف با فرکانس برای چهار نمونه با درصد رنگدانه مختلف.

برهم‌کنش‌های ذرات رنگدانه-محمل است. البته در محدوده‌ای از غلظت رنگدانه که در این تحقیق مطالعه شده این اثرات مشاهده شده است و بدیهی است که در غلظت‌های بالاتر ممکن است تاثیرات معکوسی در برخی خواص مشاهده شود.

#### تشکر و قدردانی

از شرکت‌های Evonik Degussa، آذران بسپار و شیمی‌رزین که در تهیه مواد اولیه جهت انجام این تحقیق ما را یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

از آنجا که با کاهش اندازه ذرات رنگدانه میزان تیکسوتروپی و گرانروی برشی مرکب افزایش و از طرفی پارامترهای دینامیکی نیز افزایش می‌یابند می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش اندازه ذرات، سطح تماس بین ذرات رنگدانه و محمل افزایش یافته که در پی آن برهم‌کنش‌ها و نیروهای جاذبه بین آنها افزایش و در نتیجه باعث افزایش پارامترهای رئولوژیکی می‌شود.

با افزایش درصد رنگدانه رفتار مرکب از حالت شبه نیوتنی به رقیق شونده با برش تغییر می‌کند و مشاهده می‌شود که همزمان پارامترهای رئولوژیکی نیز افزایش می‌یابند که در واقع به علت افزایش میزان

#### ۵- مراجع

1. A. C. Zettlemoyer, G. W. Lower, The rheology of printing inks. III. Studies of simple dispersions. *J. Coll. Sci.* 10(1955), 29-45.
2. A. Yuji, H. Akira, W. Hiroshi, Rheology of carbon black suspensions. I. Three types of viscoelastic behavior. *Rheol. Acta.* 42(2003), 209- 216.
3. Y. Aoki, A. Hatano, H. Watanabe, Rheology of carbon black suspensions. II. Well dispersed system. *Rheol. Acta.* 42(2003), 321-325.
4. Y. Aoki, H. Watanabe, Rheology of carbon black suspensions. III. Sol-gel transition system. *Rheol. Acta.* 43(2004), 390-395.
5. Y. Aoki, Rheological characterization of carbon black/varnish suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 308(2007), 79-86.
6. F. R. Graziano, R. E. Cohen, A. I. Medalia, Rheology of concentrated suspensions of carbon black in low molecular weight vehicles. *Rheol. Acta.* 18(1979), 640-656.
7. M. Pishvaei, C. Graillat, T. F. McKenna, P. Cassagnau, Rheological behaviour of polystyrene latex near the maximum packing fraction of particles. *Polym.* 46(2005), 1235-1244.

8. M. Pishvaei, C. Graillat, T. F. McKenna, P. Cassagnau, Modelling the zero shear viscosity of bimodal high solid content latex: calculation of the maximum packing fraction. *Chem. Eng. Sci.* 61(2006), 5768-5780.
9. M. Pishvaei, C. Graillat, T. F. McKenna, P. Cassagnau, Experimental investigation and phenomenological modelling of the viscosity- shear rate of bimodal high solid content latex. *J. Rheol.* 51(2007), 51-69.
10. T. G. Mezger, The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers, 2<sup>nd</sup> Ed., Vincentz networks, Honnover, Germany. 2006.
11. J. M. Oyarzun, Pigment processing: physico-chemical principles. Vincentz networks, Honnover, Germany. 2000, 108-111.
12. K. Igarashi, F. Giger, R. Tschudy, No contradiction: Optimised resins can offer lithographic inks with good flow, gloss, misting and setting behaviour - all at once, *Eur. Coating. J.* 2002(10), 52-57.
13. T. C. Patton, Pigment handbook, Vol. III: Characterization and physical relationships, A Wiley-interscience publication. New York, 1973, 409-416.