Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

Vliv přídavku vlhčicího roztoku na reologické vlastnosti tiskové barvy

Tereza Kopecká

Bakalářská práce

2018

Univerzity of Pardubice

Faculty of chemical technology

Department of graphic arts and photophysics

The influence of fountain solution on rheological properties of printing inks

Tereza Kopecká

Bachelor thesis

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2015/2016**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Tereza Kopecká**
Osobní číslo:	**C13198**
Studijní program:	**B3441 Polygrafie**
Studijní obor:	**Polygrafie**
Název tématu:	**Vliv přídavku vlhčicího roztoku na reologické vlastnosti tiskové barvy**
Zadávající katedra:	**Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování:

1. Na základě studia odborné literatury se podrobně seznamte s problematikou emulgace vlhčicího roztoku v ofsetovém tisku a dále s měřením reologických vlastností tiskových barev.
2. V experimentální části práce proveďte srovnávací studii reologických vlastností (toková křivka, viskozita, tixotropie apod.) ofsetových barev s rozdílným podílem emulgovaného vlhčicího roztoku.
3. Získané výsledky analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **29. února 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji: Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 02.07. 2018

Tereza Kopecká

PODĚKOVÁNÍ

Velké díky patří panu Ing. Bohumilu Jašúrkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, nesmírnou ochotu, vzácnou trpělivost a vstřícnou pomoc při tvorbě bakalářské práce i při jejím praktickém zpracování. Poděkování patří i personálu laboratoří za poskytnuté zázemí při provádění měření.

ANOTACE

Tato práce je zaměřena na zkoumání chování emulze, sady procesních barev od firmy T&K TOKA z řady Bestack Process a vlhčicího roztoku V 45 od firmy POOLA. Teoretická část se soustředí na popis reologických vlastností a jednotlivých technik měřených parametrů. Praktická část je zaměřena na měření a vyhodnocení naměřených parametrů tokové křivky, viskozity, hysterezní smyčky a regenerace viskozity. Reologické parametry byly stanovovány pomocí viskozimetru HAKE RotoVisco 1.

KLÍČOVÁ SLOVA: ofsetový tisk, emulze, viskozita, reologie, tixotropie

TITLE

The influence of fountain solution on rheological properties of printing inks

ANNOTATION

This work is focusing on observating behaviour of emulsion from company T&K TOKA of the product line Bestack Process and fountain solution V 45 from company POOLA. The first theoretical part is focusing on description of rheological properties and technologies of measured parameters. Experimental part is focused on evaluation of parameters as are flow curve, viscosity, hysteresis loop, regeneration of viscosity. Reological parameters were determined by viscosimeter HAKE RotoVisco 1.

KEY WORDS: offset print, emulsion, viscosity, rheology, thixotropy

OBSAH

ÚVOD 10
1 TEORETICKÁ ČÁST 11
1.1 OFSETOVÝ TISK S VLHČENÍM 11
1.2 OFSETOVÁ TISKOVÁ BARVA 12
1.2.1 Barvotvorné látky 12
1.2.2 Pojivo 13
1.2.3 Aditiva 14
1.3 VLHČICÍ ROZTOK 15
1.3.1 Voda 15
1.3.2 Isopropylalkohol 17
1.3.3 Stabilizátor pH (pufr) 18
1.4 EMULZE 18
1.4.1 Surnaldův test 18
1.5 REOLOGIE 20
1.5.1 Viskozita 20
1.5.2 Viskozimetry 22
1.6 KAPALINY A JEJICH VLASTNOSTI 23
1.7 HUSTOTA 25
1.8 SMĚRODATNÁ ODCHYLKA 25
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 26
2.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁLY 26
2.1.1 Tisková barva 26
2.1.2 Vlhčicí koncentrát 26
2.2 EXPERIMENTÁLNÍ PŘÍSTROJE 26
2.2.1 Přístroj pro tvorbu emulze 27
2.2.2 Měření reologie 27
2.2.3 Měření hustoty barvy 27
2.3 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY 28
2.3.1 Vlhčicí roztok 28
2.3.2 Emulgace 29
2.3.3 Tixotropie 36
2.3.4 Hustota 40
ZÁVĚR 42
ZDROJE 44

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Základní sestava ofsetového tiskového stroje 12
Obrázek 2 – Odraz světla od barevného povrchu 13
Obrázek 3 – Stupnice pH 16
Obrázek 4 – Křivky přijímavosti vlhčicího roztoku barvou 19
Obrázek 5 – Laminární proudění trubicí 21
Obrázek 6 – Základní typy rotačních viskozimetrů 23
Obrázek 7 – Typy chování kapalin 25
Obrázek 8 – Objem pohlceného vlhčicího roztoku procesními barvami 30
Obrázek 9 – Toková křivka černé nasycené emulze v celém rozsahu měření 32
Obrázek 10 – Tokové křivky azurové barvy 32
Obrázek 11 – Tokové křivky purpurové barvy 33
Obrázek 12 – Tokové křivky žluté barvy 33
Obrázek 13 – Tokové křivky černé barvy 33
Obrázek 14 – Viskozitní křivka pro azurovou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi 34
Obrázek 15 – Viskozitní křivka pro purpurovou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi 34
Obrázek 16 – Viskozitní křivka pro žlutou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi 35
Obrázek 17 – Viskozitní křivka pro černou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi 35
Obrázek 18 – Hysterezní smyčky pro vzorky neemulgovaných barev 37
Obrázek 19 – Hysterezní smyčky pro vzorky emulzí emulgovaných po dobu 2 minut 37
Obrázek 20 – Hysterezní smyčky pro vzorky nasycených emulzí 38
Obrázek 21 – Regenerace viskozity azurových vzorků 39
Obrázek 22 – Regenerace viskozity purpurových vzorků 39
Obrázek 23 –Regenerace viskozity žlutých vzorků 39
Obrázek 24 – Regenerace viskozity černých vzorků 40

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Stupnice tvrdosti vody. [4] 16
Tabulka 2 – Spotřeba chelatonu při titraci a výsledná tvrdost vody 28
Tabulka 3 – Hodnoty vodivosti a pH ve vzorcích s různou koncentrací vlhčícího koncentrátu 28
Tabulka 4 – Objem pohlceného vlhčicího roztoku procesními barvami pro nasycené emulze ..... **Chyba! Záložka není definována.**
Tabulka 5 – Množství zaemulgovaného roztoku po dvou minutách emulgace 29
Tabulka 6 – Stabilita nasycených emulzí 31
Tabulka 7 – Kritická smyková rychlost [s^{-1}] 32
Tabulka 8 – Plocha hyserézních křivek a směrodatná odchylka 36
Tabulka 9 – Regenerace viskozity po 3 minutách od ukončení smykového namáhání 40

ÚVOD

Ofsetový tisk neboli nepřímý tisk z plochy, jako je specifický konstrukcí tiskového stroje a tiskové desky. Ke svému správnému a efektivnímu přenosu barvy na potiskovaný materiál, potřebuje nejen samotnou barvu, nýbrž emulzi barvy a vlhčícího roztoku. K její tvorbě a stabilizaci dochází ve styčném proužku v průběhu samotného tisku v ofsetovém stroji. V místě dotyku válců dochází díky jejich otáčení ke smykovému tření a výsledkem je stabilní emulze. Ta má oproti samotné barvě rozdílné fyzikální i chemické vlastnosti. Například nižší viskozitu, lepivost, rozdílnou optickou hustotu nebo rozdílné tokové chování. [1]

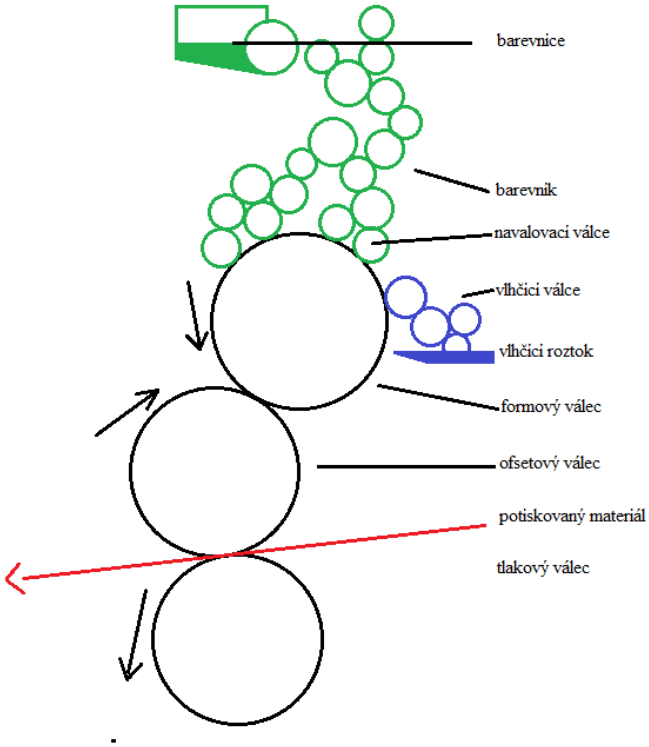
Tato bakalářská práce se zabývá vlivem rozdílného množství zaemulgovaného vlhčicího roztoku na reologické vlastnosti ofsetových tiskových barev. Cílem této práce je zjistit do jaké míry ovlivní doba emulgování barvy a množství zaemulgovaného vlhčicího roztoku jeho reologické vlastnosti.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 OFSETOVÝ TISK S VLHČENÍM

Ofsetový tisk je označován jako nepřímý tisk z plochy. Tisková forma, v tomto případě, nepřichází do přímého kontaktu s potiskovaným materiálem. Barva a vlhčicí roztok jsou nejdříve naneseny na tiskovou formu na formový válec, následně na pryžový ofsetový nebo též přenosový válec a až poté na potiskovaný materiál pomocí tlaku tlakového válce. Při tomto postupu dochází ke dvojitému štěpení emulze, díky kterému je na potiskovaný materiál nanášena nejtenčí vrstva barvy ze všech tiskových technik. Aby bylo dosaženo požadovaného vybarvení, je zde kladen důraz na vyšší obsah a velikost částic pigmentů, která se pohybuje v rozmezí 0,7–1,2 μm. [1] Tiskem z plochy je ofsetový tisk nazýván, protože jeho tisková forma má rovinný charakter. Její reliéf/obraz je na tiskové formě tvořen tisknoucími a netisknoucími místy. Tisková místa jsou hydrofobní, vážnou na sebe primárně barvu. Netisknoucí hydrofilní místa vodu odpuzují a vážou na sebe vlhčicí roztok. [2]

Samotná tisková deska je tvořena tenkou hliníkovou nebo polyesterovou podložkou s upraveným povrchem, na které je nanesena tenká vrstva fotocitlivého materiálu. Obraz se poté přenáší pomocí záření z filmové nebo digitální předlohy. Výsledkem je reliéf o hloubce 2–3 μm. [1] Tisková barva je poté přenášena na desku soustavou tiskových válců s pryžovými a kovovými povrchy. Jedním ze základních pravidel konstrukce ofsetových stojů je, že nesmí dojít ke kontaktu válců se stejným materiálem. Vždy se tedy mezi kovovými válci nachází jeden pryžový. V opačném případě dochází k poškození povrchu, nekvalitnímu přenosu barvy a tím pádem i k nekvalitnímu tisku a silnému opotřebení stroje. Konstrukci standardního ofsetového tiskového stroje s vlhčením je uveden na obrázku 1. [3]



Obrázek 1 – Základní sestava ofsetového tiskového stroje

1.2 OFSETOVÁ TISKOVÁ BARVA

Ofsetový tisk tvoří nejtenčí barevný film ze všech tiskových technik. Podstatná je velikost pigmentových částic, a přitom zachování kvalitního vybarvení výtisku. [2]

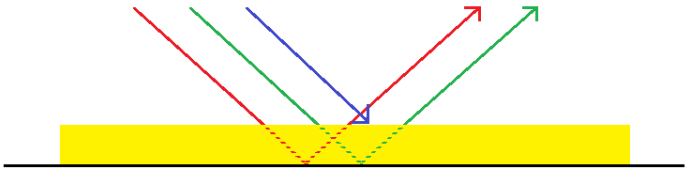
Základní vlastností ofsetové barvy je hydrofobní charakter. Barvy se skládají ze základních komponent: barvotvorné složky, pojivo (filmotvorné látky a rozpouštědla) a aditiva. Největší poměr v barvách, a tudíž jejich základ tvoří tvrdé pryskyřice, alkydy, oleje a rozpouštědla. [1]

Při volbě barvy je vhodné zvážit následné použití potiskovaného materiálu. V potravinářském a chemickém průmyslu je kladen důraz na reakci potravin a chemikálií s vytištěnou vrstvou, aby nedocházelo ke kontaminaci barvou. Použití v exteriérech je náročné na vystavení teplotním změnám, vodě a světelnému záření. Barvy se potom mohou vymývat a blednout.

1.2.1 Barvotvorné látky

Barvotvorné látky, neboli koloranty, stanovují optické vlastnosti dané barvy. Po dopadu světelného záření na barevnou vrstvu dochází k částečné absorpci světleného záření, jak

můžeme vidět na obrázku 2. Ve vyobrazeném případě dopadá na barevnou plochu záření, skládající se z červené, zelené a modré složky. Modrá složka barvy je pohlcena a zelená s červenou odraženy. [1]



Obrázek 2 – Odraz světla od barevného povrchu

Jako koloranty se v barvách používají pigmenty nebo rozpustná barviva. Pigmenty jsou malé částice velikosti 0,7–2,5 µm, které jsou zcela nerozpustné ve vodě, organických rozpouštědlech a pojidle. Zároveň jsou rovnoměrně dispergované v pojivě. [1]

Barviva jsou látky v pojivě zcela rozpustné, které se používají v kombinaci s pigmenty pro úpravu odstínu. Jsou to organické prášky, oproti pigmentům méně odolné vůči chemickým a fyzikálním vlivům. Mají nižší barevnou sytost a jsou nositeli transparentního zabarvení. [3]

1.2.2 Pojivo

Pojivo je tvořeno filmotvornou složkou a rozpouštědlem. Tyto látky musí splňovat některé základní podmínky, jako je rozpustnost ve slabých rozpouštědlech, nízká hodnota povrchového napětí, nemísitelnost s vodou (zároveň se nesmí odpuzovat), a musí vykazoval homogenní charakter při smísení se slabým rozpouštědlem. V barvách tuto funkci plní kupříkladu pryskyřice rozpuštěná v rozpouštědle, vysychavé oleje (sojový, lněný). [3]

Tvoří hlavní podíl tekuté složky a umožňují správný přenos barvy na potiskovaný materiál. Během tisku zajišťují pevné a dostatečně přilnavé spojení barevného filmu s potiskovaným substrátem. Po zaschnutí tvoří tenký a pružný, nelepivý film, který chrání pigmenty vůči působení chemických a mechanických vlivů. Jeho tloušťka se standardně pohybuje v rozmezí 1–3 µm. [1] Rychleschnoucí barvy vykazují vyšší obsah ropných destilátů pryskyřic. [3]

Rozpouštědla bývají povětšinou těkavé látky, které rozpouštějí filmotvornou složku i při pokojové teplotě. V průběhu tisku z barvy vyprchávají a při kontaktu s potiskovaným materiálem se do jeho povrchu navíc vsakují. Kvůli vysoké těkavosti je nutné, aby byla zdravotně nezávadná a prostory byly dobře odvětrávané. Rozpouštědla použitá v barvách mohou být alkoholy, ketony, estery, alifatické uhlovodíky a další. [1]

1.2.3 Aditiva

Jako aditiva jsou v tiskových barvách označovány přísady, které se v nich vyskytují pouze v malém množství, ale mají zásadní vliv na jejich chování. Patří mezi ně vosky a parafíny. Velikost jejich částic je vyšší než vytištěný barevný film a tím pádem zasahují nad povrch vytištěného filmu. Zvyšují kluzkost a tím odolnost barevného filmů vůči mechanickému poškození. Po vytištění se snižuje obtahování a po zaschnutí odírání tiskovin. Zvyšují lesk a voděodolnost vytištěné vrstvy. Při štěpení barvy při tisku zkracují její vlákno a tím snižují její lepivost. Vysoký obsah vosků a parafínu v barvě zvyšuje viskozitu a tím zhoršuje přenos tiskové barvy na potiskovaný materiál. Jejich vysoký obsah zapříčiňuje nižší adhezi při více barvovém tisku, kde jsou jednotlivé ofsetové barvy nanášeny na potiskovaný materiál jednotlivě. [3]

Látky, které urychlují zasychání vytištěné vrstvy se nazývají sušidla. Při oxidaci vysychavými oleji v barvě fungují jako katalyzátor. [1]

Vyšší trvanlivost barev při skladování a stabilitu barev při tisku, zajišťují antioxidanty, které reagují s volnými radikály. Během tisku regulují proces oxidačního sušení. Díky nim můžeme docílit poměrně dlouhého času sušení, který zajistí dokonalé spojení barvy se strukturou potiskovaného materiálu. Zároveň snižují rychlost zasychání na tiskové formě a obtahování nově vytištěného barevného filmu. [3]

Smáčedla obsahují tenzidy, které by tvořily nežádoucí pěnu. Napomáhají dispergaci a smáčení pigmentů, díky ovlivnění mezifázového rozhraní na jejich povrchu. Odpěňovače tyto tenzidy rozpouštějí. [3]

Proti zápachu barev jsou používány deodoranty a reodoranty, které ho potlačují. [3]

1.3 VLHČICÍ ROZTOK

Vlhčicí roztok se skládá převážně z vody a přísad (stabilizátorů pH, isopropylalkoholu, antifungicidních látek, povrchově aktivních látek atd.). Výběru vlhčicího roztoku je potřeba věnovat značnou pozornost. Je nutné vzít v potaz následující podmínky: konstrukci ofsetového tiskového stroje, druh barevníku, typ vlhčicího zařízení, rychlost tisku a druh barvy, která bude použita. Ze zkušeností a dlouhodobých testů, byly stanoveny parametry vymezující rozmezí hodnot, optimálních pro dosažené kvalitního tisku. [1, 2]

1.3.1 Voda

Vlhčící roztok tvoří z velké části voda. Protože v závislosti na čase a místě se její složení liší, jsou stanoveny rozsahy hodnot níže uvedených parametrů, které zajišťují stabilní a opakovatelný průběh tisku. Jejich změnou dochází k výrazným výkyvům v chování vlhčicího roztoku i výsledné stability emulze. [4]

Tvrdost vody

Hlavní vliv na tvrdost vody má obsah a koncentrace rozpuštěných vápenatých a hořečnatých solí. Dle jejich obsahu ji můžeme rozdělit na přechodnou a trvalou (rozdílem mezi nimi jsou obsažené látky). Přechodnou tvrdost lze odstranit například varem, je zapříčiněná přítomností hydrogenuhličitanů. Tvrdost trvalá, se odstraňuje poněkud složitěji, vyznačuje se přítomnosti například síranů. Koncentrace vápenatých solí, které mají největší dopad na emulgaci barvy a vlhčicího roztoku, může narůstat i během samotného tisku. Následkem toho jsou z ofsetových barev uvolňovány pigmenty do vlhčicího roztoku nebo dochází k vymývání nátěru a plniv z povrchu papíru při kontaktu s ofsetovým válcem. [1, 4]

Dle výpočtů a dlouhodobých zkušeností je stanovena ideální tvrdost vody pro vlhčicí roztok 8–12 °dH. Pro přepočet na mg platí vztah: jeden °dH odpovídá 10 mg CaO v 1 litru destilované vody. Následující tabulka 1 vymezuje do kategorií rozsahy tvrdosti vody. [1]

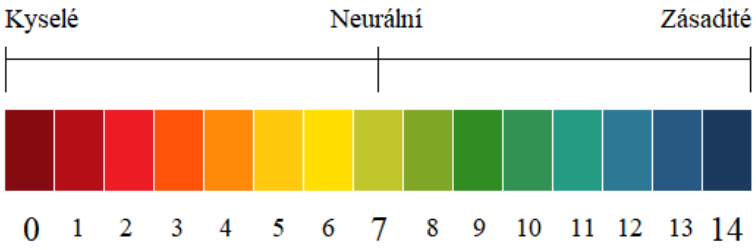
Tabulka 1 – Stupnice tvrdosti vody. [1]

Kategorie	Tvrdost vody (°dH)
Velmi měkká	0–4
Měkká	4–8
Středně tvrdá	8–12
Mírně tvrdá	12–18
Tvrdá	18–30
Velmi tvrdá	>30

pH

Definice pH je záporně vzatý dekadický logaritmus H_3O^+ iontů. Jedná se o stupnici v rozmezí hodnot 0–14, kde 0–6 je kyselé, hodnota 7 neutrální a 8–14 zásadité prostředí vis obrázek 3. Kyselost či zásaditost daného roztoku či látky určujeme pomocí vzorce 1. [1]

$$pH = -log\,[H_3O^+] \tag{1}$$



Obrázek 3 – Stupnice pH

Pro ofsetový tisk je ideální rozmezí hodnot pH pro vlhčicí roztok 4,8–5,3 (místně kyselé). Pokud je pH>5,3 tzn. slabě kyselé, normální až zásadité, dochází k tónování tisku, slepnutí tiskových forem, ke špatnému štěpení barvy v průběhu tisku a snížení lepivosti barvy. Naopak pokud se vyskytuje pH<4,8 tzn. kyselejší, hlavním negativním dopadem je koroze jednotlivých součástí stroje, tiskové desky a zabraňuje plné účinnosti sušidel (na samotný tisk se nemá velký vliv). [1]

Pro rychlé a orientační určení pH vody může být použit tzv. indikační lakmusový papírek, na který se nanese kapka kapaliny a dané místo indikuje změnu barvy podle barevné stupnice. K přesnějšímu měření může být použit pH metr, který měří rozdíl na základě potenciometrického stanovení. Jeho čidlo se ponoří do daného roztoku a na displeji se odečte hodnota pH a čidlo je poté nutno opláchnout destilovanou vodou, pro odstranění zbylého vzorku. [1,4]

Elektrická vodivost

Elektrickou vodivostí roztoku vyjadřujeme pohyblivost a koncentraci obsažených nabitých iontů v roztoku. S rostoucí teplotou stoupá lineárně i vodivost, částice se teplem rychleji pohybují a tím pádem i rychleji přenášejí náboj. Nejčastěji měříme digitálním konduktometrem, který funguje na principu vodivosti elektrolytů v rozpouštědle (nejčastěji používaným rozpouštědlem je voda). Rozmezí vodivosti zaručující kvalitní tisk se pohybuje v rozmezí 1500–1700 μS/cm při 25 °C. U vlhčicích roztoků platí pravidlo, že čím je vyšší tvrdost roztoku, tím vyšší je i jeho vodivost. Na vodivost mají zásadní vliv nečistoty, jako jsou vlákna papíru anebo částečky barvy, které se do roztoku mohou dostat v průběhu tisku. Snížení vodivosti můžeme dosáhnout i přídavkem isopropylalkoholu (IPA). [1]

1.3.2 Isopropylalkohol

Isopropylalkohol (IPA) je organická sloučenina, která se používá pro alkoholové vlhčení ve vlhčicích roztocích hlavně pro stabilizaci tisku. V Evropě se úřady snaží jeho používání v při tisku snížit na minimum. Jeho nespornými výhodami je, snižování povrchového napětí výsledné směsi, důsledkem je rovnoměrné smáčení hydrofobních míst na tiskové desce. Zabezpečuje rychlejší a stabilnější emulgaci, tím pádem se ustaví rychleji i rovnováha tisku, což snižuje objem spotřebované makulatury. Dále dochází k rychlejšímu chlazení válců vlivem odpařování alkoholu při samotném tisku. Jeho negativem je špatný vliv na životní prostředí a to hlavně díky vysoké těkavosti do ovzduší. [1, 2]

1.3.3 Stabilizátor pH (pufr)

Je směs látek, které stabilizují tisk, tím že upravují hodnotu pH a tím i výsledné fyzikální a chemické vlastnosti vlhčícího roztoku, emulgaci a zasychání barev a chrání tiskovou desku před korozí a slepnutím. [1]

1.4 EMULZE

Emulze vzniká smícháním dvou nemísitelných tekutin, které mají vysoce rozdílné povrchové napětí a tím pádem nejsou schopny tvořit homogenní roztok. Typickým příkladem je voda a olej nebo v našem případě barva a vlhčicí roztok. Tato směs není za žádných okolností schopna tvořit roztok, ale může tvořit emulzi. [1, 5, 6]

V polygrafii ji využíváme v ofsetovém tisku, kde je klíčová pro správný přenos barvy na tiskovou desku. K emulgaci, zde dochází ve styčném proužku mezi válci díky působení smykových sil v místě, kde se setkává vlhčicí roztok s barvou. Stabilní emulze nevzniká ihned po styku, nýbrž až po určité době působení smykového namáhání. V první fázi se tvoří v barvě velké kapky vlhčicího roztoku, nebo ho barva nepřijímá vůbec. Až po určitém čase působení smykových sil a díky štěpení barvy dochází ke zjemnění kapiček a tím i k dosažení dynamické rovnováhy, což se projevuje ustálením a stabilizací emulze.[1,5]

Simulovat tiskové podmínky mimo tiskový stroj je složité, ale existuje několik metod, které pomáhají přiblížit chování barvy a vlhčicího roztoku v laboratoři.

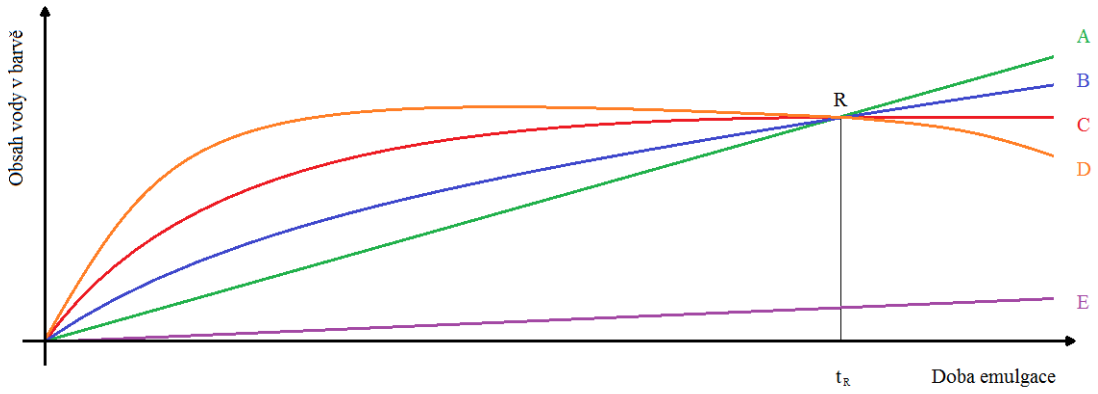
1.4.1 Surnaldův test

Ten probíhá v míchacím zařízení (například Duke-Ink-Water Emilsification Tester), které má přesně definované parametry tvaru a velikosti míchacích segmentů. Postup měření vzorků musí probíhat za stálého otáčení dvou míchacích segmentů („metel“) při konstantní teplotě. V přístroji tyto segmenty rotují povětšinou rychlostí 90 otáček za minutu. Samotný test poté probíhá po dobu 10 minut, během kterých je emulgováno 50 g barvy s přebytkem vlhčicího roztoku a v minutovém intervalu se odebírají vzorky, které se dále vyhodnocují. Gravimetrickou metodou se určuje, kolik vody je emulgováno v daném vzorku barvy a vlhčicího roztoku. V ideálním případě má tento průběh emulgace exponenciální charakter, který lze popsat vztahem 2. [7, 8]

$$E = E_{max}(1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

E_{max} je maximální podíl vlhčicího roztoku, který lze do barvy emulgovat. Emulgační koeficient je k a dobu emulgace značíme t. [1]

Různé druhy barev v kombinaci s vlhčícími roztoky vykazují rozdílné průběhy křivek přijatého vlhčicího roztoku v barvě v závislosti na době emulgace, jak můžeme pozorovat na obrázku 4. [1]



Obrázek 4 – Křivky přijímavosti vlhčicího roztoku barvou

Červená křivka (C) znázorňuje ideální typ, který má exponenciální charakter a přesně ty atributy, které zajišťují stabilní tisk (širokou oblast tolerance pojímavosti vlhčícího roztoku a minimální nárůst tiskového bodu). Vyznačený bod R zde znázorňuje dosažení dynamické rovnováhy (E_{max}) po uplynutí času emulgace t_R, která určuje minimální čas po zapnutí a rozjetí stroje, po který je potřeba emulgovat barvu s vlhčicím roztokem, než dojde k požadované kvalitě tisku. [1]

Zelená křivka (A) znázorňuje typ barvy, která přijímá vlhčicí roztok neomezeně a tudíž nedochází k ustavení rovnováhy. Barva z emulze se při přenosu na tiskovou formu váže jak na hydrofilní, tak na hydrofobní místa. Na tisku se projeví tónováním. [1]

Modrá křivka (B) znázorňuje barvu, která přijímá velké množství vlhčícího roztoku. Tato tisková barva není pro tisk vhodná, bylo by potřeba stálé regulovat vlhčení. Na tisku by nebyla pokryta celá plocha barvou, což by se projevilo obláčkováním a byly by patrné rozšířené tiskové body. Výsledný tisk by měl nízkou optickou hustotu, která se však nedá upravit přídavkem barvy, protože pak by docházelo k tónování. [1]

Oranžová křivka (D) znázorňuje tiskovou barvu, která se bude chovat při malém množství přídavku vlhčicího roztoku jako ideální, ale při navyšování bude docházet ke srážení emulze a bude vznikat povrchová voda, bude docházet k odstřikování a k ulpívání barvy na tiskových válcích stroje. [1]

Fialová křivka (E) tiskové barvy netvoří emulzi, protože přijímá vlhčicí roztok jen v minimálním množství. [1]

Emulgaci můžeme obecně rozdělit z hlediska její stability na nestálou, kde se s narůstajícím časem jednotlivé složky kapaliny od sebe oddělují a stálou, kde se i s rostoucím časem smísené kapaliny neseparují. [1]

1.5 REOLOGIE

Je vědní disciplína zabývající se vnitřní reakcí látek za reálných podmínek působením vnějších sil. To znamená, že zkoumá deformaci (převážně u pevných látek) a tok materiálů (převážně u kapalin). U daných látek se zaměřuje na parametry jako je viskozita, tixotropie, mez toku, modul pružnosti. Vztahy mezi smykovým napětím (τ) a deformací kapaliny, se graficky znázorňují tokovými křivkami. [8, 9]

Deformaci lze rozdělit do tří kategorií na elastickou, plastickou a viskózní tok. Toto je pouze ideální členění. V reálném prostředí jsou deformace u materiálů kombinací těchto skupin v různých poměrech. Látky, které projdou plastickou deformací, zůstávají deformované i po odstranění napětí. Ideálně elastické látky se po odstranění působícího napětí vrátí do původního stavu. Látky s viskózním tokem se i po odstranění napětí do původního stavu nevrátí. [10, 11]

Toková křivka popisuje závislost smykového napětí τ na smykové rychlosti D. Viskózní křivkou lze popsat závislost viskozity η na smykové rychlosti D. [12]

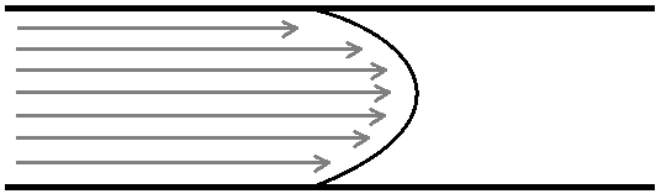
1.5.1 Viskozita

Viskozitu můžeme popsat vztahem smykového napětí τ [Pa] ku smykové rychlosti D [s^{-1}]. [8]

$$\eta = \frac{\tau}{D} \tag{3}$$

Je to fyzikální veličina, která vyjadřuje vnitřní tření v kapalinách. Lze si ji zjednodušeně představit (na modelu), jako jednotlivé vrstvy materiálu, které se vůči sobě pohybují ve směru proudění, ale zároveň ty pomalejší brzdí ty rychlejší. Na obrázku 5 můžeme pozorovat proudění kapaliny trubicí. Čím blíže je vrstva kapaliny ke středu, tím rychleji se pohybuje. [8]

Dynamická viskozita vyjadřuje poměr mezi změnou rychlosti a tečným napětím v závislosti na vzdálenosti jednotlivých vrstev kapaliny. Viskozitu může měřit několika způsoby. Zvolená metoda závisí na testovaných vzorcích. [8]



Obrázek 5 – Laminární proudění trubicí

Newtonův zákon viskozity

Newtonův zákon viskozity můžeme popsat vztahem (4), který popisuje chování ideální kapaliny. Kde τ je smykové napětí [Pa], η značí dynamickou viskozitu [Pa.s] a nakonec D znázorňuje smykovou rychlost, kterou je namáhán měřený vzorek [s^{-1}]. [13]

$$\tau = \eta \, . D \tag{4}$$

Kapaliny s vysokým koeficientem viskozity tečou pomalu (olej) oproti kapalinám s nízkým koeficientem viskozity, které tečou rychleji (mléko). Každá hodnota viskozity pro danou látku platí pouze pro určitou teplotu, protože s rostoucí teplotou viskozita klesá. Tokové vlastnosti polymerních systémů s vysokou viskozitou nepodléhají Newtonovu zákonu, ale vykazují nenewtonské chování. [13]

1.5.2 Viskozimetry

Při volbě správného systému měření, musíme brát vždy ohled na měřený vzorek. Přihlížíme hlavně k velikosti obsažených částic, v polygrafii hlavně pigmentů a poté k viskozitě.

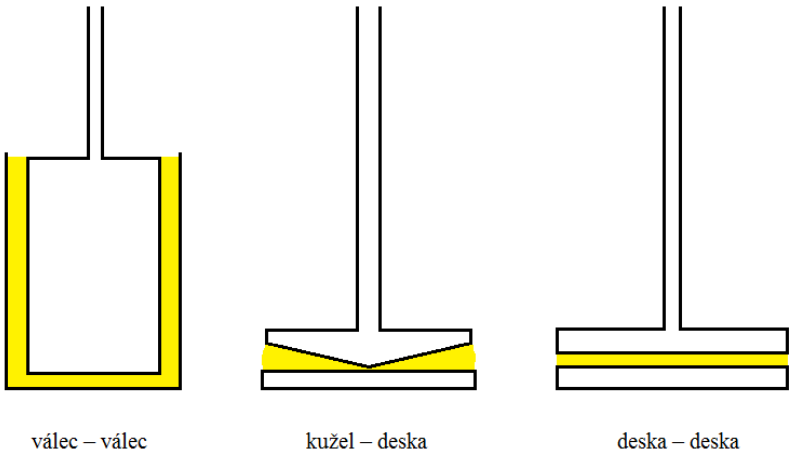
V polygrafii se používají hlavně rotační viskozimetry. Z kapilárních viskozimetrů se pro měření barev používá pouze Fordův pohárek, kde je měřen čas průtoku vzorku. Je to nádobka s definovaným obsahem, ze které v jejím dně vytéká měřený vzorek. [1]

Rotační viskozimetry jsou určeny pro velmi viskózní kapaliny v našem případě pro tiskové barvy. Spočívají v namáhání vzorku smykem, který probíhá mezi plochami s přesně definovanými parametry, kde jedna pevně stojí a druhá se otáčí kolem své osy. Přístroj přitom vyhodnocuje při různých rychlostech brzdný účinek měřené kapaliny. Na trhu existuje několik typů sestav, pro měření barev se však nejčastěji používají tři základní. [1, 6]

Systém válec – válec, ten se používá pro méně viskózní vzorky. Viskozimetr se skládá ze dvou souosých válců, přičemž jeden stojí, druhý rotuje a měřená kapalina je umístěna v prostoru mezi nimi. Čím menší je vzdálenost mezi válci, tím je měření přesnější a lépe se reguluje teplota měřeného vzorku. Tato sestava je vhodná pro méně viskózní kapaliny (kupříkladu pro flexotiskové a hlubotiskové barvy). [1, 6]

Deska – deska, toto uspořádání se používá pro výše viskózní vzorky, něž je tomu u systému válec – válec. Konstrukce se skládá ze dvou kulatých plošek, kde jedna se opět točí a druhá stabilně stojí. Nákres tohoto systému můžeme je znázorněn na obrázku 6. [1, 6]

Kužel – deska je systém nejvýhodnější pro ofsetové barvy z hlediska vyšší viskozity i velikosti pigmentů. V tomto uspořádání se nad stabilní deskou otáčí kužel, který je umístěn v přesně definované vzdálenosti například 52 mikrometrů pro HAKE RotoVisco 1. [15] Kdyby byla použita kupříkladu barva pro knihtisk, která má větší velikost pigmentů, došlo by k poškrábání špičky jehlanu, tím ke zkreslení měření a zničení nástavce. Na následujícím obrázku 6 můžeme vidět tři výše zmíněné uspořádání s vyznačenu barvou. [1, 6]



Obrázek 6 – Základní typy rotačních viskozimetrů

1.6 KAPALINY A JEJICH VLASTNOSTI

Newtonské kapaliny se chovají za všech okolností podle Newtonova zákona o viskozitě již zmíněného v kapitole (1.5.1). Vyznačují se tím, že při konstantní teplotě se jejich dynamické vlastnosti nemění se zvyšující se smykovou rychlostí *D*. [16]

Pro nenewtonské (zdánlivé) kapaliny neplatí Newtonův zákon viskozity, popsaný vzorečkem 4. Zde záleží hlavně na rychlostním gradientu. Poměr rychlostního gradientu d_x/d_y a tečného napětí τ zde není konstantní. [16]

Chování kapalin

Následné rozdělení chování kapalin je časově závislé. S působením namáhání, které závisí na uspořádání primárních částic a aglomerátů, ty se díky působení smykového napětí orientují ve směru toku. [17]

Pseudoplastické chování je zobrazeno na obrázku 7. zelenou křivkou. Vyznačuje se klesající viskozitou s rostoucím smykovým namáháním. Toto chování můžeme pozorovat například u zubní pasty. [17]

U dilatantního typu chování kapalin je princip obrácený, viskozita se zvyšujícím se smykovým napětím roste. Tento jev můžeme sledovat na suspenzi kukuřičného škrobu. Na obrázku 7. je zobrazeno červenou křivkou. [17]

Modrá křivka zobrazuje newtonskou kapalinu, u této se zvyšujícím se smykovým napětím roste i viskozita. Proto je její křivka lineární. [1]

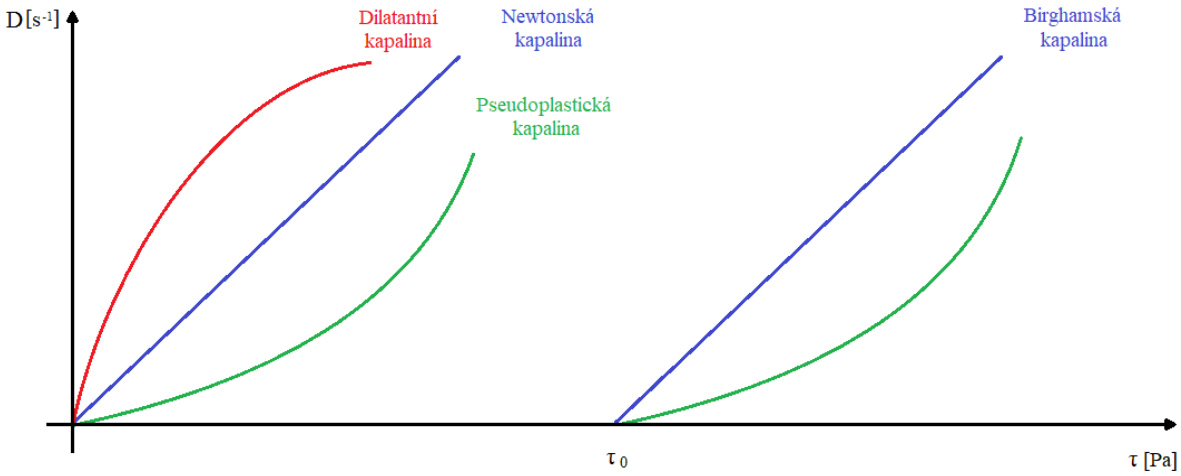
Další kategorii je tixotropní a reopexní chování, které se projevuje u dispergovaných směsí kapalin. [1]

Konstantní smykové napětí (při dodání mechanické energie) může mít vliv na pseudostabilní nadmolekulární uspořádání, při stálé teplotě. To se projevuje přechodem látky z tuhého do kapalného stavu a tento jev nazýváme tixotropie. Po odstranění toho působení dochází k vrácení hodnoty viskozity a látky do původního stavu. [11] Můžeme ho určit časovou křivkou (deformace při konstantní smykové rychlosti) a nebo tokovou křivkou (hysterezní křivka, měřená v závislosti na teplotě) [14]. V některých případech napomáhá působení smykového napětí uspořádání složitějších molekulárních řetězců. Důsledkem toho je potom růst viskozity a dané látky tuhnou. Tento jev označujeme jako reopexní (převrácený k tixotropnímu). [1]

Tixotropní látka – rychlost deformace s rostoucím působením konstantního napětí roste. [18]

Rheopexní látka – rychlost deformace s rostoucím působením konstantního napětí klesá. [18]

Speciálním případem je Birghamské (Nenewtonské) chování kapalin. K toku dané kapaliny dochází až po překonání určitého smykového napětí. Je to zapříčiněno tím, že obsahují plastickou složku deformace. Příkladem je suspenze křídy. [18]



Obrázek 7 – Typy chování kapalin

1.7 HUSTOTA

Hustota je jedna ze základních fyzikálních veličin, které určují poměr hmotnosti *m* a objemu *V*. Můžeme ji vypočítat podle vzorce 5 a jejími jednotky jsou g/cm^3. [1]

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{5}$$

U tiskových barev ji stanovujeme použitím speciální nádobky kalibrované na určitý objem takzvaným pyknometrem. Je to kalíšek s víčkem, které má uprostřed otvor, kudy je vytlačen přebytečný vzduch a vzorek. Měření spočívá na rozdílu hmotností prázdného a plného standardizovaného kalíšku. [1]

1.8 SMĚRODATNÁ ODCHYLKA

Hodnota σ směrodatné odchylky vyjadřuje míru odchýlení výsledku od průměru. Můžeme říci, že je to rozptyl parametru přesnosti měření. Rozptyl můžeme vyjádřit jako σ^2. Spočítáme ji vztahem 6. [19]

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2} \tag{6}$$

Kde σ je směrodatná odchylka, x_i, ..., x_N vyjadřuje soubor hodnot a $\bar{x}$ je průměrná hodnota. [19].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁLY

2.1.1 Tisková barva

Pro účely práce byly všechny použité barvy od stejného výrobce, firmy T&K TOKA z řady Bestack Process. Použitá byla základní kombinace procesních barev: azurová, purpurová, žlutá a černá. Rozdíly mezi testovacími sadami vzorků byly v množství zaemulgovaného vlhčícího roztoku. Pro porovnání testovacích parametrů byly testovány celkem tři sady: čistá neemulgovaná procesní barva, její nasycená emulze a emulze emulgovaná po dobu 2 minut.

2.1.2 Vlhčicí koncentrát

Pro experimenty byl použit vlhčící koncentrát pro ofsetové stroje od firmy POOLA s názvem V 45, který je určen pro tvrdou vodu a pro všechny klasické a alkoholové vlhčicí systémy. Doporučené dávkování je 2–3 %.

2.2 EXPERIMENTÁLNÍ PŘÍSTROJE

Měření tvrdosti vody

Měření tvrdosti vody bylo určováno chelatometrickou metodou. Do 100 ml odebraného vzorku bylo přidáno 5 ml pufru a malého množství indikátoru murexid. Ten způsobuje lehké zabarvení a díky němuž je barevný přechod z oranžové do světle fialové patrný. Poté byla provedena titrace 0,1 M roztokem komplexonu III. Spotřeba 1 ml komplexonu III odpovídá 5,6°dH.

Měření vodivosti

Pro měření vodivosti byl použit Mikroprocesorový konduktometr WTW LF 315. Byla změřena laboratorní teplota vzorku a nastavena na zařízení.

Měření pH

Pro měření pH byl použit pH metr HI 2221 Calibration Check pH/ORP Meter od firmy Hannah Instruments. Přístroj bylo třeba na začátku měření nakalibrovat na pH 3 a na pH 7 přiloženými roztoky. Vždy mezi měřeními byla sonda opláchnuta destilovanou vodou, aby se smyl testovaný vzorek. Do roztoku vzorků vody bylo nadávkováno různé množství vlhčícího roztoku a následně byla proměřena hodnota pH.

2.2.1 Přístroj pro tvorbu emulze

Pro připravení jednotlivých emulzí bylo použito mísicí zařízení Duke Ink/Water Emulsification Tester Model D-10. Tento model je složen z mísicí nádoby a z mísicích segmentů. Test spočívá v oddělování přebytečného vlhčicího roztoku po 90 otáčkách. Cílem testu je zjistit objem přijatého vlhčicího roztoku. Do mísicí nádoby bylo vloženo 50 g barvy a 50 ml vlhčicího roztoku, které se následně emulgují. [8]

2.2.2 Měření reologie

Pro měření viskozity byl použit Rotační viskozimetr HAAKE™ RotoVisco™ 1, od firmy Thermo Fisher Scientific, Inc., se systémem kužel – deska. Byl použit kužel o průměru 20 mm, a úhlu zkosení 1°. Díky přidanému termostatu Thermo HAAKE DC 30) bylo možné temperovat měřicí zařízení na konstantní teplotu 30 °C.

2.2.3 Měření hustoty barvy

Měření hustoty barvy probíhalo v kelímku od firmy Sheen (model REF 1501/50) s přesně definovaným objemem (50 ml). Do tohoto kelímku s definovaným obsahem byla přenesena postupně samotná barva, nasycená emulze i emulze emulgovaná 2 minuty. Tento kelímek byl následně uzavřen víčkem a přebytečná barva, která vytekla po stlačení, byla otřena. Následně byl vzorek i s kelímkem zvážen. U všech 12 vzorků byla změřena hmotnost a následně vypočítaná hustota.

2.3 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

2.3.1 Vlhčicí roztok

Vlhčičí roztok byl namíchán z vlhčicího koncentrátu, vody z vodovodního řadu a z destilované vody v poměru zjištěném z měření níže. Zatímco vlhčicí koncentrát má dané (známé/stále stejné) parametry, u vody z vodovodního řadu se zkoumané hodnoty mění. Abychom dosáhli opakovatelných výsledků a aby byl vytvořen vlhčicí roztok s vhodnými vlastnostmi pro tisk, bylo nutno nejdříve stanovit tvrdost vody, vodivost κ, a hodnotu pH.

Tvrdost vody z vodovodního řadu byla měřena při laboratorní teplotě 22 °C chelatometrickou metodou, následně určena výpočtem stanovena na 13,5 °dH. Výsledky spotřeby chelatonu jsou zobrazeny v tabulce 2.

Tabulka 2 – Spotřeba chelatonu při titraci a výsledná tvrdost vody

Vzorek	**1.**	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**Průměr**	**Směrodatná odchylka σ**	**Tvrdost vody [°dH]**
Spotřeba Komplexonu III [ml]	2,5	2,6	2,2	2,2	2,3	2,6	2,5	**2,4**	**0,2**	**13,5**

Dle vzorce (6) byla stanovena směrodatná odchylka σ měření 0,2 ml. Po určení tvrdosti vody z vodovodního řadu byl vypočítán přídavek destilované vody, tak aby výsledná tvrdost roztoku byla 9 °dH. Výsledný roztok byl připraven smícháním 0,335 l destilované vody a 0,665 l vody z vodovodního řadu. Po smíchání obou druhů vody byl přidán vlhčicí koncentrát. Následně byly proměřeny hodnoty vodivosti κ a pH u vzorků s různou koncentrací vlhčicího koncentrátu při laboratorní teplotě 22 °C viz. tabulka 3. Bylo změřeno, že na danou tvrdost vody, která spadá do kategorie mírně tvrdá, připadají 3 % vlhčícího koncentrátu V 45.

Tabulka 3 – Hodnoty vodivosti κ a pH ve vzorcích s různou koncentrací vlhčícího koncentrátu

Množství vlhčícího koncentrátu [%]	0,5	1	1,5	2	2,5	**3**	3,5	4
Vodivost [µS/cm]	514	672	895	1010	1181	**1351**	1551	1661
pH	5,62	5,07	4,85	4,75	4,74	**4,67**	4,65	4,63

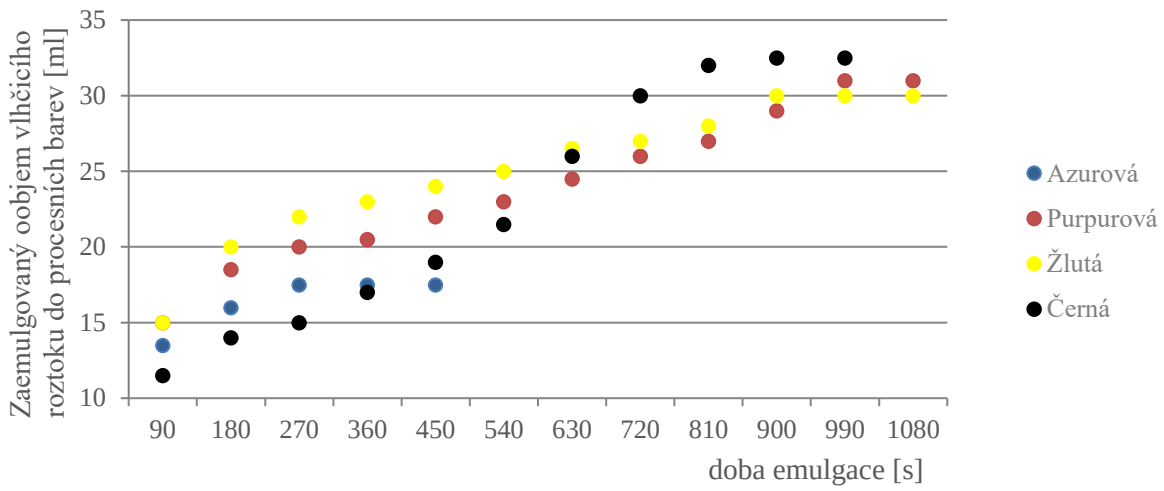
Pro další měření byl zvolen přídavek vlhčicího koncentrátu 3 % na jeden litr pro tvrdost vody 9 °dH a vodivost 1351 μS/cm. Hodnota pH poté měla hodnotu 4,67. Nižší hodnota byla zvolena, protože při samotném tisku bývá teplota v tiskovém stroji vyšší a tím i vodivost stoupá.

2.3.2 Emulgace

Měření probíhalo za laboratorní teploty (22 °C), dle Surlandova testu (kap. 1.4.1) na přístroji Ink/Water Emulsification Tester na Modelu D-1. Naváženo bylo 50 g procesní barvy T&K TOKA z řady Bestack Process, která byla smísena s 50 ml vlhčicího roztoku. Pro experimentální měření byly vytvořeny dvě sady emulzí vlhčicího roztoku a tiskové barvy. První sada tvořila nasycenou emulzi procesních barev (azurové, purpurové, žluté a černé), do kterých bylo postupně zaemulgovávano maximální množství vlhčicího roztoku. Barva byla v míchacím zařízení emulgována po dobu 2 minut (90 ot.) a poté bylo odlito přebytečné množství vlhčicího roztoku a barva byla následně vymíchávána ručně do doby, než přestala vylučovat kapičky vlhčicího roztoku. Poté bylo odečteno vyloučené množství a roztok byl přidán znovu k barvě. Tento postup se opakoval, dokud hodnota vyloučeného vlhčicího roztoku nebyla konstantní. Tímto postupem byla proměřena každá z barev. Každá barva pohlcovala jinou rychlostí jiný objem roztoku, což je možné pozorovat v tabulce 4. a na obrázku 8.

Tabulka 4 – Objem pohlceného vlhčicího roztoku procesními barvami

	Azurová	**Purpurová**	**Žlutá**	**Černá**
Emulgace po dobu 2 minut [ml]	17,5	31,0	30,5	32,5
Nasycená emulze E_{max} [ml]	17,0	27,5	27,0	28,5
Doba emulgace t_R [s]	180	660	600	600



Obrázek 8 – Objem pohlceného vlhčicího roztoku procesními barvami

V tabulce 5. byla zhodnocena vizuální kontrolou stabilita nasycených emulzí. Jako nejméně stálá, byla stanovena černá nasycená emulze. U tohoto vzorku docházelo i po prvních 7 dnech klidu k výraznému vypadávání vlhčicího roztoku z emulze. Byla tedy ohodnocena jako nestálá. Naopak nejstálejší emulzí se dle vizuální kontroly zdála být nasycená emulze žluté barvy. V závislosti na čase tvořila nejstabilnější emulzi a největší kapky vlhčicího roztoku v emulzi. I po nejdelším kontrolním úseku z emulze vypadávalo pouze pár kapek vlhčicího roztoku.

Nejvíce vlhčicího roztoku přijala černá barva, ale i když se projevila jako nestálá, nedá se tvrdit, že čím více vlhčicího roztoku barva pohltí, tím je stabilnější. To se během těchto měření neprokázalo. Z obrázku 8. můžeme odečíst, že azurová barva vytvořila až překvapivě rychle stabilní nasycenou emulzi s poměrně malým objemem emulgovaného vlhčicího roztoku. V tabulce 4. jsou uvedeny hodnoty t_R, minimální doby emulgace (dle Surlandova testu), které byly nutné pro dosažení dynamické rovnováhy R u našich vzorků emulzí. Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že doba nezbytně nutná pro emulgaci azurové emulze byla 3 minuty. Poté se rovnováha ustálila a další roztok již nebyl pohlcován. Zbytek emulzí dosáhl dynamické rovnováhy v podobném čase a to až po 10 a 11 minutách. I rozdíl objemu zaemulgovaného vlhčicího roztoku byl velice podobný.

Tabulka 5 – Stabilita nasycených emulzí

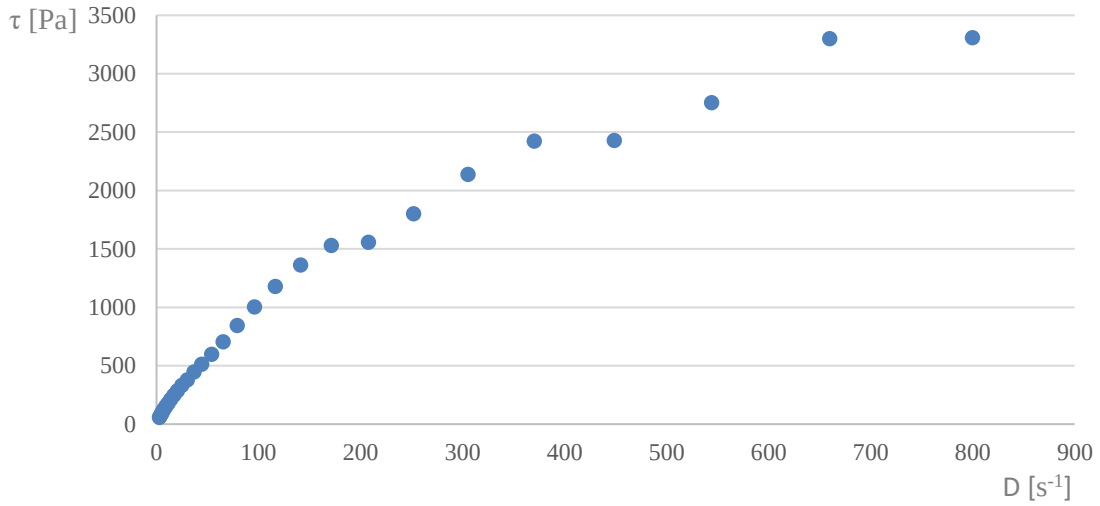
Barva	Azurová	Purpurová	Žlutá	Černá
7 dní	středně stálá	stálá	stálá	nestálá
14 dní	středně stálá	středně stálá	stálá	nestálá

Druhá sada vzorků byla meřena při konstantní době emulgace u všech čtyřech procesních barev (azurová, purpurová, žlutá a černá). V tomto případě byla připravena kombinace barvy a vlhčícího roztoku a byla ponechána v mísicím zařízení pouze po dobu 2 minut. Tento čas byl zvolen ze škály naměřených hodnot v přechozím měření. Byl vybrán nejdelší čas emulgace, který byl pro všechny barvy stejný. Úmyslem bylo zjistit, jestli a do jaké míry ovlivní množství zaemulgovaného vlhčicího reologické parametry barvy.

Měření tokových křivek

Měření tokových křivek probíhalo na rotačním viskozimetru HAAKE RotoVisco 1, při stálé teplotě 30 °C ± 0,5 °C a rozsahu smykového namáhání 3–800 s^{-1}. Byl použit systém kužel-deska se sklonem 1°. Měřením tokových křivek bylo možné stanovit, jakou má daný testovaný vzorek hodnotu kritické smykové rychlosti a díky těmto zjištěným hodnotám bylo možné měřit všechny vzorky podle stejného modelu a data mohla být díky tomu porovnávána. Každý testovaný vzorek byl proměřen třikrát, abychom docílili přesnosti měření.

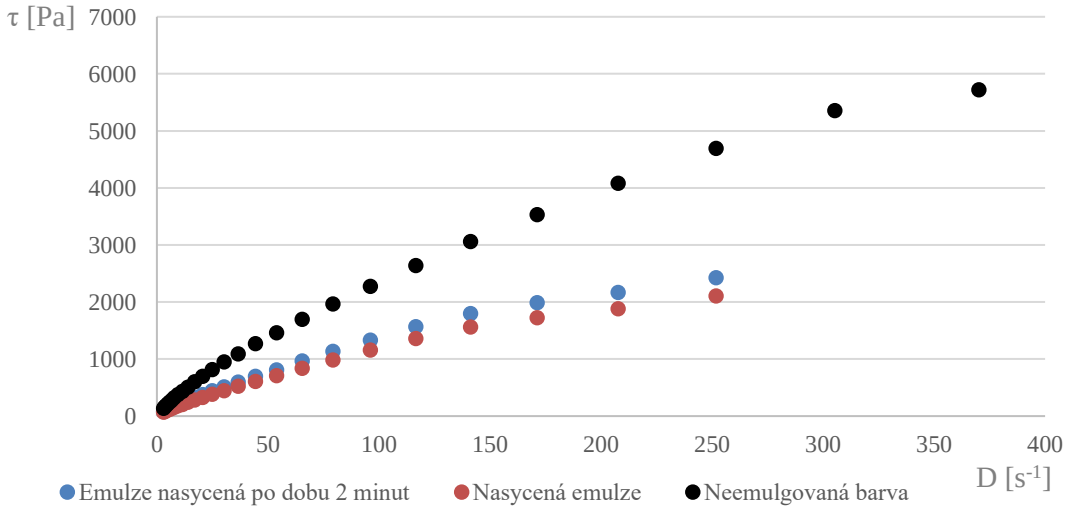
Kritická smyková rychlost je znázorněna na obrázku 9, ze kterého je patrné, že pro vzorek černé nasycené emulze vykazuje kritickou hodnotou smykového namáhání 171 [s^{-1}]. Po jejím překročení této hodnoty, změna projevena nepravidelným trendem, docházelo k většinou prudším klesáním nebo kolísání měřených hodnot a odklonu od exponenciálního průběhu. Z tabulky 6 je možné vyčíst, jakých kritických smykový rychlostí dosahují jednotlivé vzorky se vzrůstajícím obsahem vlhčicího roztoku. Nejvýraznější rozdíly mezí toku byly pozorovány u žlutých vzorků. Naopak nejmenší rozdíly mezi neemulgovanou barvou, emulzí emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzí byly pozorovány u purpurového vzorku. Dále bylo možné pozorovat, že žluté neemulgované vzorky barvy dosahují nejvyšších hodnot kritické smykové rychlosti.



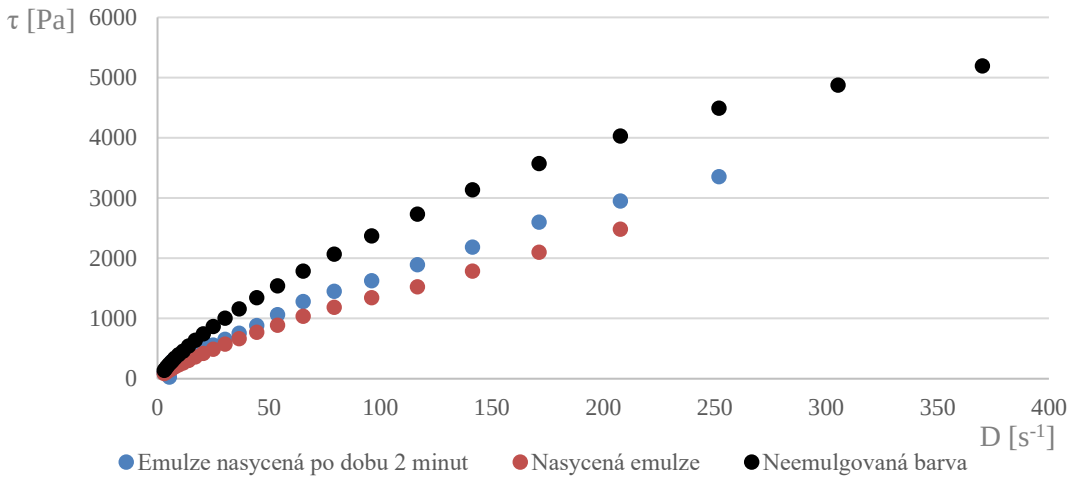
Obrázek 9 – Toková křivka černé nasycené emulze v celém rozsahu měření

Tabulka 6 – Kritická smyková rychlost [s^{-1}]

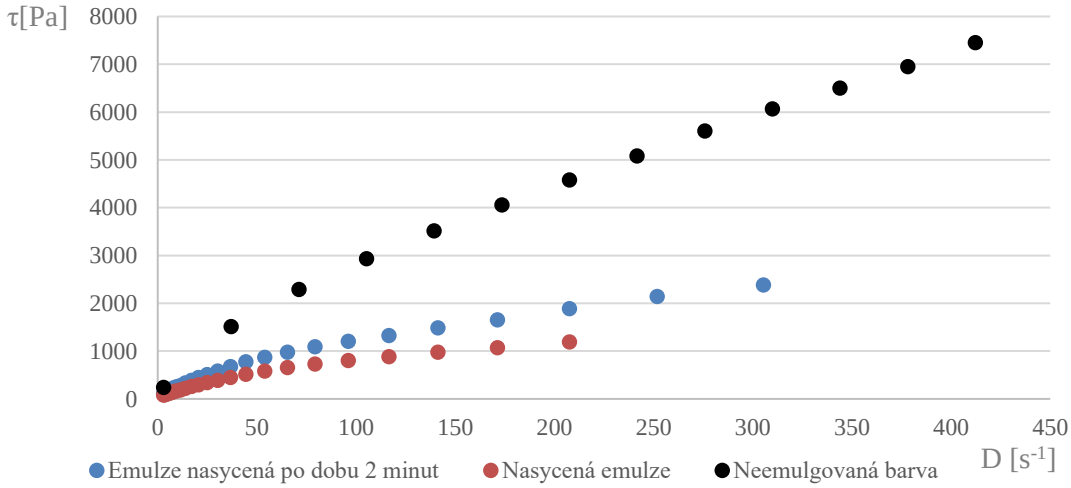
	Barva	σ	Emulze emulgovaná po 2 minuty	σ	Nasycená emulze	σ
Azurová	370	9	250	8	250	19
Purpurová	370	7	250	15	200	21
Žlutá	600	14	300	17	200	24
Černá	300	4	300	10	200	18



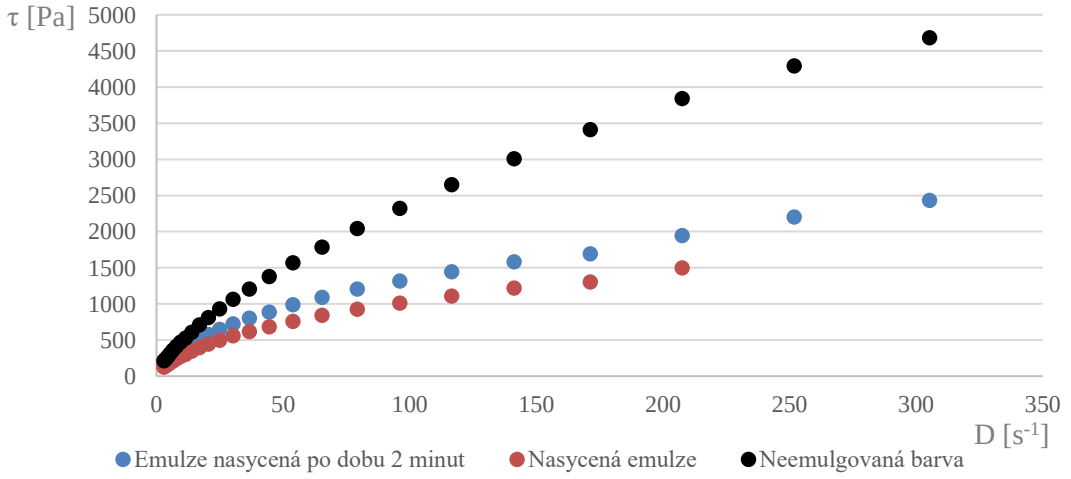
Obrázek 10 – Tokové křivky azurové barvy



Obrázek 11 – Tokové křivky purpurové barvy



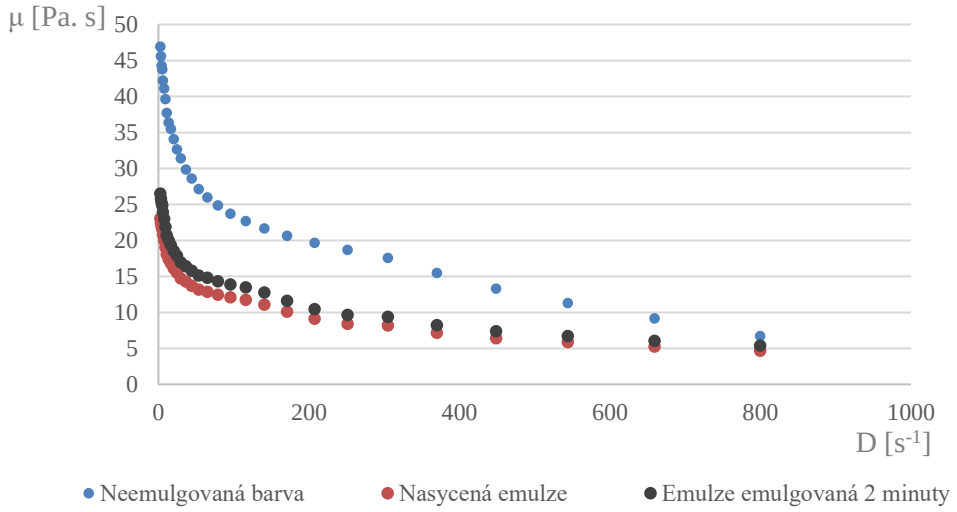
Obrázek 12 – Tokové křivky žluté barvy



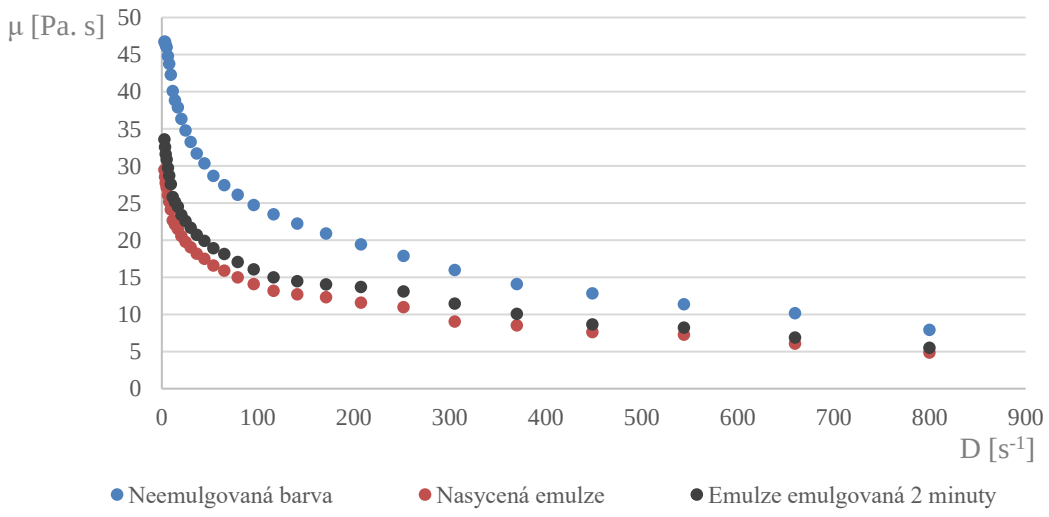
Obrázek 13 – Tokové křivky černé barvy

Viskozita

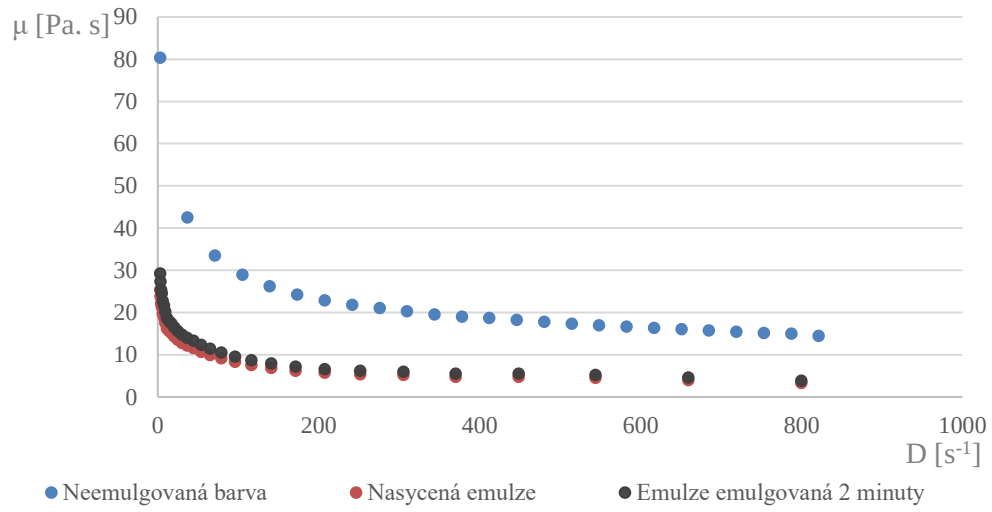
U vzorků barvy a nasycené emulze byla měřena viskózní křivka. Pro graf byly použity hodnoty viskozity (μ) a kritické smykové rychlosti (D). V grafu azurové barvy můžeme pozorovat, že viskozita emulze je výrazně nižší, než viskozita čisté barvy.



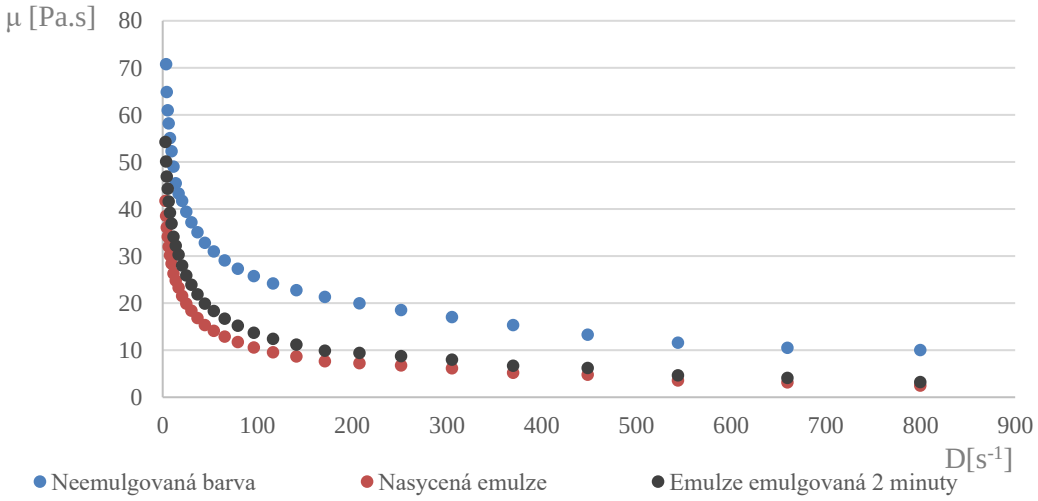
Obrázek 14 – Viskozitní křivka pro azurovou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi



Obrázek 15 – Viskozitní křivka pro purpurovou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi



Obrázek 16 – Viskozitní křivka pro žlutou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi



Obrázek 17 – Viskozitní křivka pro černou barvu, emulzi emulgovanou po 2 minuty a nasycenou emulzi

Z obrázků 2, 3, 4 a 5 můžeme odečíst, že barva má mnohem vyšší a hlavně stabilnější hodnotu viskozity než její emulze. U vzorků neemulgované barvy docházelo mnohem později ke „zhroucení vzorku“. Stále zde ale platí, že jsou emulze pseudoplastické látky, protože s působením smykového namáhaní se vnitřní tření v kapalinách snižuje.

2.3.3 Tixotropie

Tato vlastnost tiskových barev byla zjišťována dvěma způsoby. Pomocí hysterezních smyček a regenerací viskozity při teplotě 30 °C ± 0,5 °C. K měření obou těchto metod byl použit rotační viskozimetr HAAKE™ RotoVisco™ 1, od firmy Thermo Fisher Scientific, Inc. ZA použití systému kužel–deska kuželem se sklonem 1°.

Hysterézní smyčky

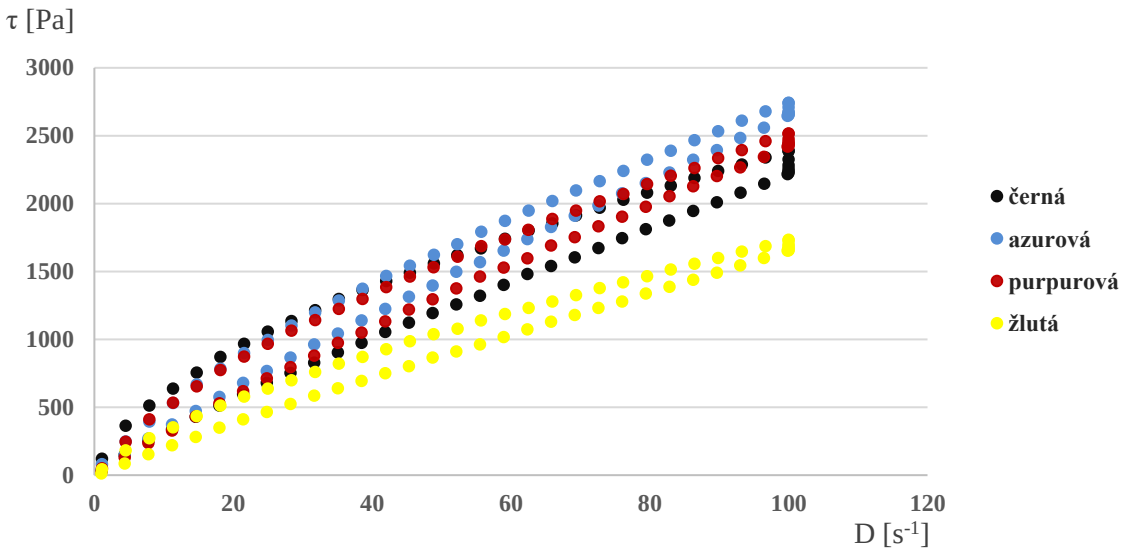
Plocha hysterezních smyček byla stanovována při teplotě 30 °C, což bývá běžná teplota barvy v tiskovém stroji při tisku. Zaznamenávána byla plocha hysterezních křivek u neemulgované barvy, emulze emulgované po dobu 2 minut a u nasycené emulze. Nejdříve byl vzorek ponechán na temperaci na nízké otáčky (2 s^{-1}) poté mohla být teprve měřena vzrůstající křivka. Smykové namáhání bylo pomalu zvyšováno z 0 s^{-1} až na 100 s^{-1} po dobu 180 s. Poté byly vzorky vystaveny konstantnímu působení smykového namáhání 100 s^{-1} po dobu 60 s a nakonec byla smyková rychlost snižována až na počáteční nulovou hodnotu. Plochy smyček byly vyhodnoceny v programu RheoWin 3 a vloženy do tabulky 7.

Tabulka 7 – Plocha hyserézních křivek a směrodatná odchylka

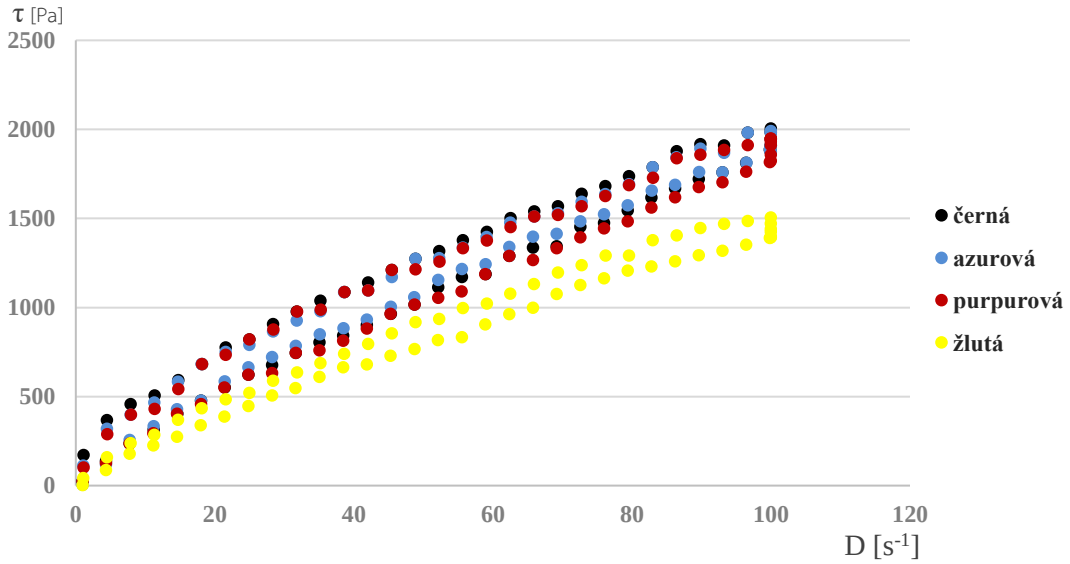
	Barva [Pa/s]		**Emulze emulgovaná 2 minuty [Pa/s]**		**Nasycená emulze [Pa/s]**	
Parametr	Plocha smyčky	Směrodatná odchylka	Plocha smyčky	Směrodatná odchylka	Plocha smyčky	Směrodatná odchylka
Azurová	18280	793	5319	568	3220	338
Purpurová	19500	1448	9283	879	7439	615
Žlutá	14357	1211	1059	1458	8223	1395
Černá	30353	916	1535	1369	1134	2342

Hysterezní smyčka neemulgovaných barev měla hladší trend pouze s jemným kolísáním hodnot. Na rozdíl od nasycené emulze a emulze emulgovanépo dobu 2 minut, které

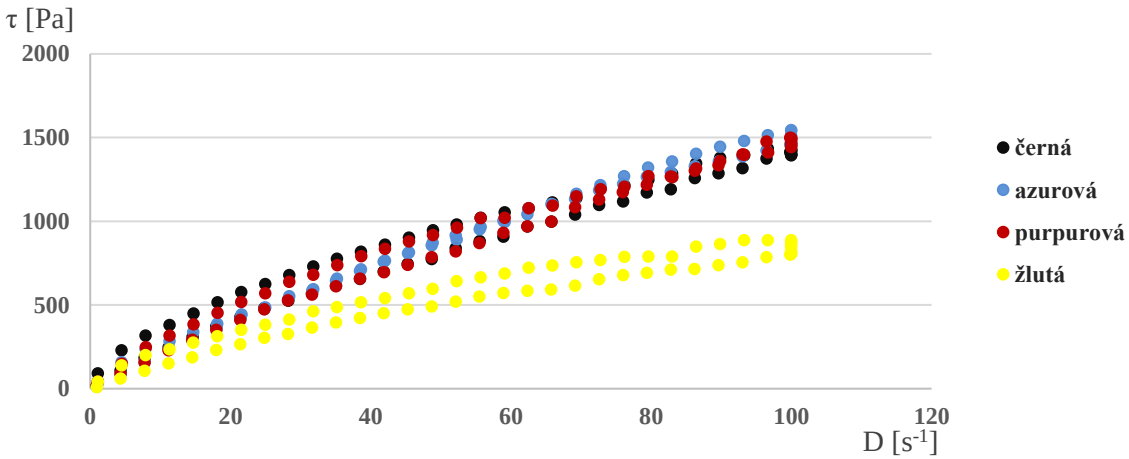
vykazovaly poměrně velký výkyv a nerovnosti na trendu křivky. Z měření vyplývá, že samotné barvy jeví tixotropní chování, ovšem nasycená emulze ho jeví podstatně méně tixotropní. Dokazuje to i tabulka 7, kde můžeme pozorovat výrazný rozdíl mezi samotnou azurovou barvou (18280 Pa/s) emulzí emulgovanou po dobu 2 minut (5319 Pa/s), kde je plocha smyčky více jak o třetinu menší a nasycenou emulzí (338 Pa/s), která je oproti neemulgované barvě přibližně 54 krát nižší. Z obrázků 18, 19 a 20 můžeme dále vyhodnotit že, žlutý odstín barvy má dosahuje jako jediný nižšího smykového napětí. Pokud barva nevykazuje téměř žádnou tixotropii, mohlo by docházet k nekvalitnímu přenosu tiskové barvy na potiskovaný materiál.



Obrázek 18 – Hysterezní smyčky pro vzorky neemulgovaných barev



Obrázek 19 – Hysterezní smyčky pro vzorky emulzí emulgovaných po dobu 2 minut

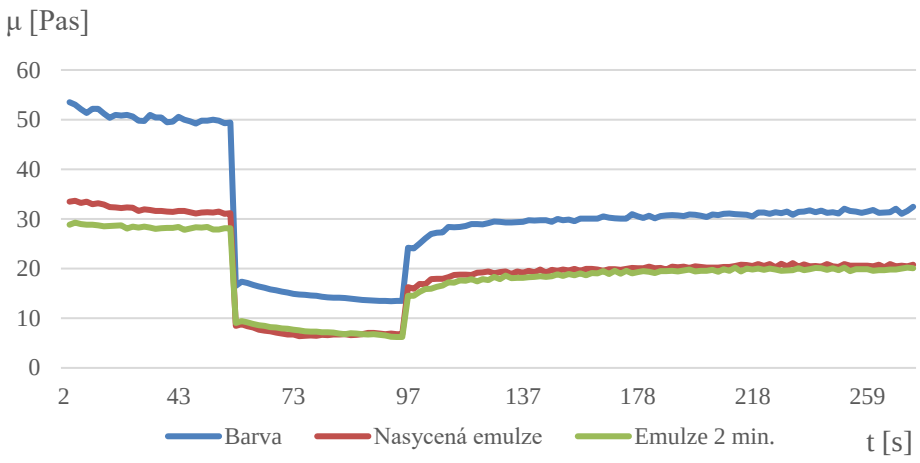


Obrázek 20 – Hysterezní smyčky pro vzorky nasycených emulzí

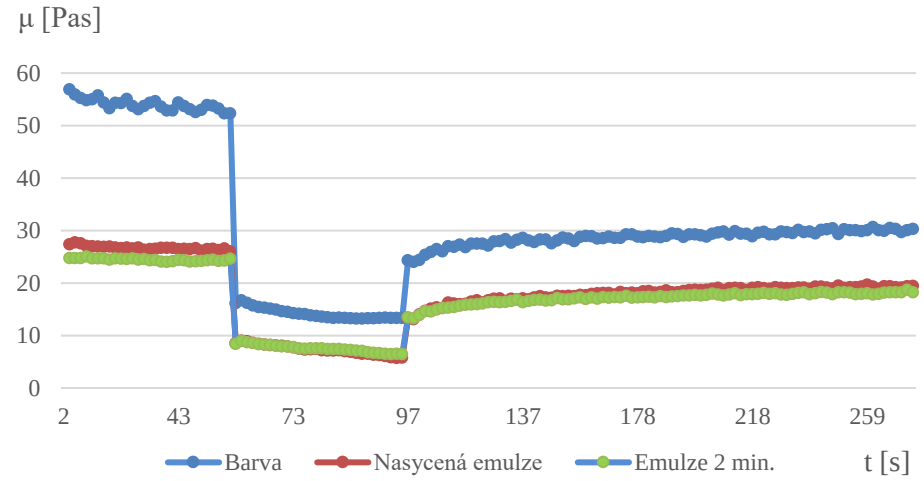
Regenerace viskozity

Regenerace viskozity byl druhý způsob hodnocení tixotropie tiskových barev. Měření probíhalo v určitém směru podobně jako měření hysterezních křivek. Bylo rozděleno také do jednotlivých fází (4). První bylo, totožně jako u křivek, nejdříve temperování vzorku na 30 °C. Následně byl vzorek po dobu jedné minuty měřen nízkým smykovým napětím konstantní po 60 s. Další fází bylo prudké zvýšení smykového namáhání vzorku po dobu 30 s. V poslední fázi byla hodnota smykové rychlosti opět snížena na původní smykovou a měření probíhalo ještě následujících 180 s.

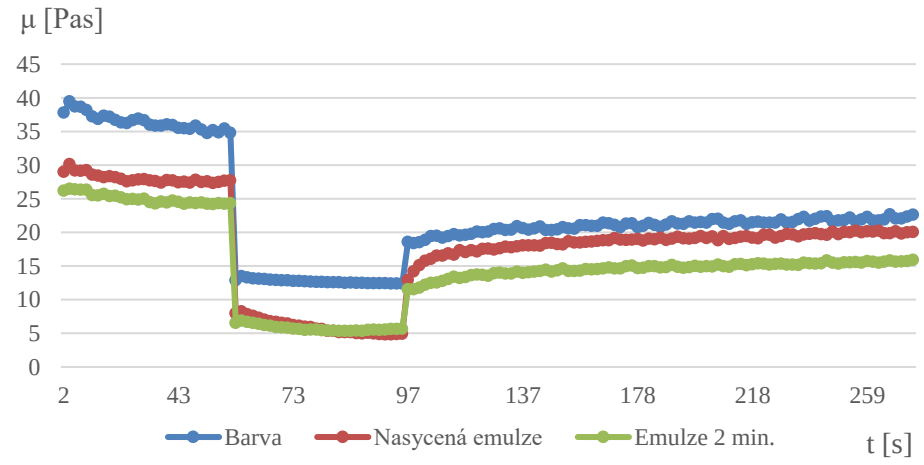
Z naměřených byly vypočítány hodnoty regenerace po 180 s od ukončení zvýšeného namáhání a byly zaznamenány v tabulce 8.



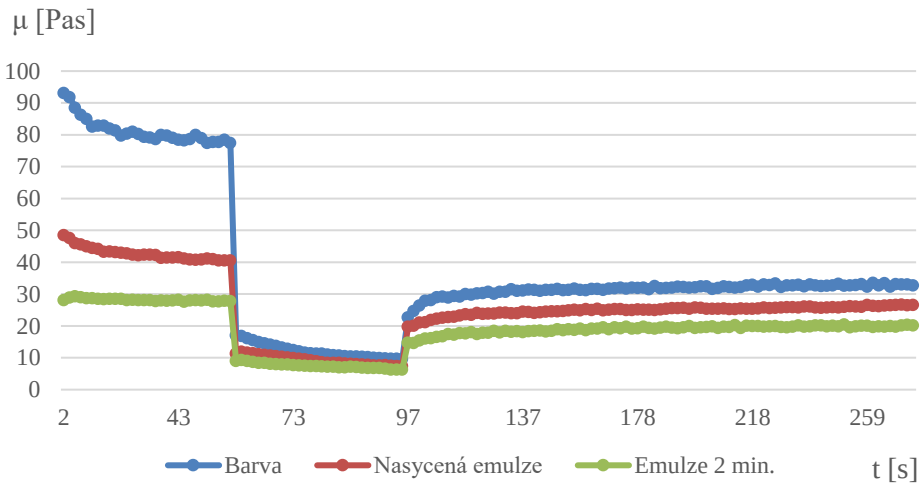
Obrázek 21 – Regenerace viskozity azurových vzorků



Obrázek 22 – Regenerace viskozity purpurových vzorků



Obrázek 23 –Regenerace viskozity žlutých vzorků



Obrázek 24 – Regenerace viskozity černých vzorků

Tabulka 8 – Regenerace viskozity po 3 minutách od ukončení smykového namáhání

Barva	**Regenerace vzorku po 180 s [%]**		**Směrodatná odchylka σ [%]**
Azurová	Barva neemulgovaná	45	4
	Emulgovaná 2 minuty	51	3
	Emulze nasycená	56	5
Purpurová	Barva neemulgovaná	36	3
	Emulgovaná 2 minuty	54	3
	Emulze nasycená	55	4
Žlutá	Barva neemulgovaná	36	2
	Emulgovaná 2 minuty	55	4
	Emulze nasycená	44	5
Černá	Barva neemulgovaná	31	2
	Emulgovaná 2 minuty	50	3
	Emulze nasycená	60	5

2.3.4 Hustota

Posledním měřeným parametrem byla hustota jednotlivých vzorků. Cílem bylo zjistit, do jaké míry ovlivňuje množství přijatého vlhčicího roztoku hustotu výsledné emulze. K měření byl použit kalíšek Sheen modelu REF 1501/50 (viz kapitola 2.2.6), který byl nejdříve zvážen

s víčkem, poté naplněn po okraj testovacím vzorkem a přiklopen. Uprostřed víčka byl otvor, kterým je vytlačen přebytečný vzduch a barva. Tím bylo zajištěn přesný objem. Kalíšek byl důkladně otřen a zvážen na laboratorních váhách a hodnota byla zaznamenána. Rozdíl hodnot je patrný z následující tabulky 9.

Tabulka 9 – Hustota jednotlivých vzorků v [g/cm^3]

	Azurová	Purpurová	Žlutá	Černá
Neemulgovaná barva	1,023	1,010	1,013	1,041
Emulze po 2 min.	0,993	0,982	0,974	1,011
Nasycená emulze	0,976	0,967	0,968	0,997

Z naměřených hodnot můžeme konstatovat, že rozdíl mezi změnami hustoty není výrazný. U neemulgovaných barev v rozsahu 1,010–1,041 [g/cm^3], u emulzí emulgovaných po dobu 2 minut byl naměřen rozsah hodnot 0,974–1,011 [g/cm^3] a u nasycených emulzí 0,968–0,997 [g/cm^3]. Nejvýraznější změna hustot byla naměřena u azurového vzorku.

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo zjistit, jaký vliv má množství zaemulgovaného vlhčícího roztoku do barvy, tedy do jaké míry ovlivňuje jeho obsah viskozitu a reologické vlastnosti (tokovou křivku, regeneraci atd.). Pro měřené barvy firmy T&K TOKA z řady Bestack Process v kombinaci s použitým vlhčicím koncentrátem V 45 od firmy POOLA byly deklarovaným měřením zjištěny následující poznatky.

Jako první bylo potřeba upravit hodnoty vody (pH, tvrdost vody a její elektrickou vodivost), aby po přidání vlhčicího roztoku docházelo k tvorbě stabilní emulze. Dle měření bylo stanoveno, že pro tvrdost vody 9 °dH bylo nutno použít 335 ml destilované vody a 665 ml vody z vodovodního řadu a destilované vody. K tomuto roztoku byla přidána 3 % vlhčicího roztoku V 45.

Při tvorbě nasycené emulze byla emulgována barva a vlhčicí roztok při laboratorní teplotě 22 °C. Jednotlivé procesní barvy (azurová, purpurová, žlutá i černá), pohlcovaly rozdílné množství vlhčicího roztoku. Avšak nasycenosti nejrychleji dostáhla azurová barva a to až 4 krát rychleji, než u ostatních testovaných emulzí. Můžeme tedy předpokládat, že po spuštění ofsetového tiskového stroje dojde jako první ke stabilizaci emulze azurové barvy. Rovněž se do ní zaemulgoval i nejmenší objem vlhčicího roztoku a to 17,5 ml. U ostatních tří se hodnoty zaemulgovaného vlhčicího roztoku pohybovaly okolo 31 ml (purpurová 31 ml, žlutá 30,5 ml, černá 32,5 ml). Pro tvorbu emulze, která byla emulgována po konstantní dobu, byl na základě předešlých měření zvolen časový horizont dvou minut.

Viskozitní křivky samotných barev (například žluté) dosahují hodnot 80,15–14,63 Pa.s, zatímco viskozitní křivky emulzí nasycených po 2 minutách 29,22–3,85 Pa.s a emulzí nasycených 25,41–3,50 Pa.s jsou si velice blízko svými hodnotami. Hodnoty viskozity byly naměřeny u purpurové a černé nasycené emulze výrazně nižší než hodnoty viskozity samotné barvy. Rozdíly mezi hodnotami u nasycených emulzí jsou obecně nižší, než hodnoty u emulzí emulgovaných po dobu 2 minut a to přibližně o 10 Pa.s.

Tokové křivky byly stanovovány v rozmezí hodnot 0–800 s^{-1}, při konstantní teplotě 30 °C. Nejvyšších hodnot dosahuje žlutá a černá barvy a její emulze. Z měření bylo možné odvodit, že pro použité barvy v kombinaci s testovaným vlhčicím roztokem je viskozita neemulgované barvy vždy vyšší než viskozita emulzí nasycených nebo emulgovaných po dobu 2 minut.

Hysterezní smyčky byly měřeny v rozsahu 0–100 s^{-1} a při teplotě 30 °C. U hysterezních smyček samotných barev byl naměřen hladký průběh hodnot, a to jak při zvyšování, tak při

snižování smykového namáhání. U emulzí barev a vlhčicího roztoku (jak u emulze emulgované po dobu dvou minut, tak u nasycené emulze) bylo patrné, že průběh kolísá, což je způsobeno kapičkami vlhčicího roztoku v emulzi. Z naměřených hodnot byla určena velikost plochy tixotropie, která byla podstatně menší u emulzí emulgovaných po 2 minuty a u nasycených emulzí než u samotných barev. Z toho vyplývá, že emulze jeví menší míru tixotropie než barvy. Zároveň u emulzí emulgovaných po dobu dvou minut i emulzí nasycených zcela, při působení zvyšujícího se smykového namáhaní, viskozita klesá méně, než je tomu u samotných barev. Žlutá (barva, emulze emulgovaná 2 minuty i nasycená emulze), jako jediná dosahuje výrazně nižších hodnot smykového namáhání než zbytek vzorků.

Při měření regenerace viskozity výsledné hodnoty ukazují, že viskozita se po snížení smykového namáhání regeneruje. Tento děj nejdříve probíhá skokově, řádově v jednotkách vteřin. Následná regenerace vykazuje v čase pozvolný návrat k původním hodnotám a pro experimentální měření byl zvolen čas vyhodnocení regenerace po 180 s od ukončení působení zvýšeného smykového namáhání vzorku. U neemulgovaných barev se zregenerovala viskozita na 31–45 %, emulzí emulgovaných po dobu 2 minut na 50–55 %, a u nasycených emulzí na 44–60 %. Z naměřených hodnot vyplynulo, že k nejvýraznější a zároveň k nejpomalejší regeneraci viskozity po ukončení smykového namáhání docházelo u samotné barvy. Nejrychleji se tedy regenerovala zcela nasycená emulze barvy a vlhčicího roztoku. U černých vzorků byl naměřen největší procentuální rozdíl v regeneraci 31–60 %.

ZDROJE

[1] KAPLANOVÁ, M. a kolektiv. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2010. ISBN 978-80-254-4230-2. [cit. 15.06.2018]

[2] BARTOŇ, J. : *Úvod do technologie ofsetu*. V Praze: Nakladatelství grafické školy, 2003, 309 s. ISBN 80-902-9786-2. [cit. 15.06.2018]

[3] ŠALDA, J., SVOBODA, L. *Přehled polygrafie*. Praha 1981: SPN, 464 s., ISBN 83-30-322. [cit. 01.07.2018]

[4] HUMPOLEC VODAK s.r.o. *Vody a kanalizace* [online]. Humpolec, 2016 [cit. 2017-07-11]. Dostupné z: http://www.vodakhu.cz/tvrdostvody.html

[5] CHING–YIN CHEN *Emulsification rate of sheet-fed offset ink and its effect on printed quality* [online]. [cit. 15.06.2018]. Dostupné z: http://scholarworks.rit.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1860&context=theses

[6] INKFORMATION: Test methods for offset inks and substrates. *Hubergroup Deutschland GmbH str.15, 85551* [online]. 2013 [cit. 2016-04-16]. Dostupné z: http://www.hubergroup.de/fileadmin/_migrated/content_uploads/INKFORMATION_4_en_02.pdf

[7] KELLER, Hainz. *Device for pre-emulsifying of ink emulsion in offset printing apparatus*. 1986. US4703690 A. Patent: uděleno 3. listopad 1987. Zapsáno 17. červenec 1986.

[8] *Seminář reologie*, PRAGOLAB s.r.o. [online]. Praha, 2017 [cit. 2017-07-11]. Dostupné z: http://www.pragolab.cz/files/download/Seminar_reologie_2015.pdf

[9] HOLUBOVÁ, R. *Základy reologie a reometrie kapalin* [online]. Olomouc, 2014 [cit. 2017-07-11]. Dostupné z: http://mofychem.upol.cz/KA6/Zaklady_reologie.pdf

[10] KINDERNAY, J. PANÁK, J. and MIKULA, M. *Rheoviscometry of Offset Inks and their Emulsions with Water Chemical Papers 55(1) 15–22, (2001)* [online]. [cit. 15.06.2018]. Dostupné z: https://www.chempap.org/file_access.php?file=551a15.pdf

[11] MEZGER, T. G. *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. 3 dopl. vyd. Hannover, Germany: Vincentz Network, 2006. ISBN 3-87870-174-8.

[12] KELLER, Hainz. *Device for pre-emulsifying of ink emulsion in offset printing apparatus*. 1986. US4703690 A. Patent: uděleno 3. listopad 1987. Zapsáno 17. červenec 1986.

[13] *Vztah mezi napětím a rychlostí deformace, viskozitní látky*, [online]. 2018 [cit. 2018-03-06] Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_2 viskozita

[14] Janalík, J., Výukové materiály: Viskozita tekutin a její měření. VŠBTU, fakulta strojní Ostrava, 2010 [cit. 2018-07-5]

[15] *Thermo Fisher Scientific* Instruction Manual HAAKE RotoVisco® 1[online]. 2018 [cit. 2018-07-01]. Dostupné z: http://www.tracomme.ch/wordpress/wp-content/uploads/2018/04/Thermo-HAAKE-Serie1-e.pdf

[16] ELUC. Rozdělení tiskových barev, *ELUC* [online]. 2017 [cit. 2017-07-12] Dostupné z: https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/1781

[17] SKALICKÝ, Čestmír a Milena VONDRÁKOVÁ. *Speciální vláknité struktury*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1990. ISBN 80-85113-14-7.

[18] KAPLANOVÁ, Marie. *Speciální vláknité struktury*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1988. 80-042-4132-8

[19] Vydavatelství Nová média, s. r. o. *Směrodatná odchylka* [online]. 2016 [cit. 2017-07-12]. Dostupné z: https://matematika.cz/smerodatna-odchylka