

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNG MAKROMOLEKULARER SUBSTANZEN IX*

NEUES ROTATIONSVISKOSIMETER ZUR UNTERSUCHUNG DER RHEOLOGISCHEN
EIGENSCHAFTEN VON DRUCKFARBEN

Von

Z. CSÜRÖS und M. GARA

Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 31. Mai 1960)

Die Druckerei-Hilfsstoffe wurden lange Zeit hindurch mittels empirisch entwickelter Methoden ausgewählt und geprüft. So kontrollierte man z. B. die Konsistenz der Druckfarben durch den Tastsinn oder durch den Klang beim Zerreißen eines, zwischen Daumen und Zeigefinger gespannten Fadens oder Films. Diese Methoden mußten offenbar durch wissenschaftliche Prüfmethoden ersetzt werden.

Die technologischen Eigenschaften der Druckfarben, ihr Verhalten beim Druckprozess sowie die Qualität der Druckzeugnisse sind weitgehend von den rheologischen Eigenschaften der Druckfarben abhängig [1]. Das Studium dieser Eigenschaften und der auf sie einwirkenden Faktoren bildet daher eine wichtige Aufgabe.

Die Einführung neuer Hilfsstoffe wurde durch die unzureichenden empirischen Methoden verzögert, da die Prüfung ihrer Verwendbarkeit nicht befriedigte. Es müssen daher Prüfmethoden gesucht werden, die sich den Bedingungen der Verwendung gut anpassen, genau reproduzierbar, rasch ausführbar und einfach sind.

In diesem Sinne setzten wir uns die Ausarbeitung von Untersuchungsmethoden bzw. von Meßapparaten zum Ziele, die sich zur Prüfung der Druckerei-Hilfsstoffe sowie zur Forschung nach neuen Substanzen eignen.

Der von uns konstruierte Meßapparat ermöglicht das gleichzeitige Studium der elastischen und viskosen Eigenschaften kolloider Systeme.

Die Fachliteratur beschreibt viele zur Prüfung von Druckfarben geeignete Viskosimeter [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Die besten Ergebnisse wurden mit den nach dem Prinzip koaxialer Walzen gebauten sogenannten *Rotationsviskosimetern* erzielt. Sie sind in verschiedenen Ausführungen gebaut, die jedoch sämtlich auf dem Prinzip COUETTES beruhen [9].

Bekanntlich wurde der Begriff der Viskosität von NEWTON an Modellen prinzipiell unendlich langer, fester Zylinder eingeführt, die in Flüssigkeiten rotieren. Die Verwendung solcher Modelle zur Messung der Viskosität wurde

* Rheologische Untersuchung makromolekularer Substanzen VIII.; MTA közleményei 2 139 (1960)

von STOKES [10] und MARGUELS [11] versucht, einen praktisch brauchbaren Apparat konstruierte jedoch nur COUETTE [12]. Allgemein verwendbar wurde Couettes Apparat erst nach wesentlichen Umänderungen durch HATSCHEK [13]. Der nach COUETTE—HATSCHEK gebaute Apparat wurde durch SEARLE [14] insofern abgeändert, als beim ersteren der äußere Zylinder rotiert und der innere steht, bei dem nach Searle gebauten dagegen der innere rotiert und der äußere steht. Die größte Verbreitung fanden die nach Couette—Hatschek gebauten Apparate.

Den wesentlichen Bestandteil des Rotationsviskosimeters bilden zwei koaxiale Zylinder, die durch einen engen Spalt getrennt sind. In diesem wird der zu untersuchende Stoff untergebracht. Beim Rotieren des äußeren Zylinders gelangt infolge der Viskosität der Flüssigkeit auch der innere Zylinder in Bewegung. Der Bewegung des letzteren widersteht das Torsionsmoment eines Stahlfadens. Die beiden Kräfte gelangen in ein dynamisches Gleichgewicht. Mit der durch die Flüssigkeit bewirkten Bewegung des inneren Zylinders wächst die Spannung des Fadens. Die an der untersuchten Substanz auftretende Scherspannung (P) kann aus der Torsion des Fadens die Geschwindigkeitsgradienten (G) hingegen aus der Umdrehungsgeschwindigkeit des äußeren Zylinders bestimmt bzw. berechnet werden, wobei die Abmessungen der beiden Zylinder in Betracht gezogen werden müssen [15].

In den Rotationsapparaten kann gleichfalls Turbulenz auftreten, sie können aber nur bei laminarer Strömung verwendet werden. Das Auftreten der Turbulenz läßt sich aus der Gleichung von COUETTE und MILLOCK [12, 17]

$$\Omega \cdot \frac{\rho}{n} \cdot R_a^2 (1 - a) \leq 1900$$

bestimmen, wo $\Omega = 2\pi/60$ die Winkelgeschwindigkeit, ρ die Dichte, n die Drehzahl, R_a die lichte Weite des äußeren Zylinders, $a \left(\frac{R_i}{R_a}\right)^2$ das Quadrat des Quotienten der Radien der inneren und der äußeren Zylinder bedeuten.

Die Strömung ist laminar, wenn der Wert obigen Ausdruckes kleiner oder gleich 1900 ist, und turbulent, wenn er größer ist als 1900.

Das Rotationsviskosimeter eignet sich zur Messung der absoluten Viskosität. Der Apparat bedarf keiner Kalibration mit einer Flüssigkeit bekannter Viskosität. Das aus dem aufgehängten, nicht rotierenden Zylinder bestehende Torsionssystem kann in absoluten Einheiten mittels Gewichten, Torsionsschwingungen, elektromagnetischer Feldstärke kalibriert werden. Die absolute Viskosität läßt sich jedoch aus den Konstanten des Apparates und aus der auftretenden Torsion nur dann berechnen, wenn die Strömung im Spalt zwischen den beiden Zylindern den theoretischen Bedingungen entspricht. Die wichtigste dieser Bedingungen wäre die unendliche Länge der Zylinder [16]. Bei Zylindern endlicher Länge treten an den Zylinderenden störende Strömungen auf.

Der Vorzug des Rotationsviskosimeters liegt darin, daß die Scherspannung während des Messens kontinuierlich erhöht bzw. vermindert oder auch ein voller Zyklus beschrieben werden kann. Infolge dieser letzteren Möglichkeit eignet sich das Rotationsviskosimeter auch zur Messung der Tyxotropie. Man kann das Rotationsviskosimeter mit Vorteil bei allen viskosen Systemen gebrauchen, die nicht einfache Newtonsche Flüssigkeiten darstellen, da im Laufe einer Meßreihe die volle Konsistenzkurve aufgenommen werden kann. Mit einem Kapillarviskosimeter ist dies nur in einem engen Bereich möglich. Mit einfachen Kapillarviskosimetern vermag man in einer Meßreihe nur einzelne Punkte der Konsistenzkurve zu bestimmen. Zur Charakterisierung Nicht-Newtonscher Flüssigkeiten muß aber die ganze Konsistenzkurve bekannt sein.

Gegenüber den anderen Viskosimetern (z. B. Ausfluß-, Fallkugel-, Extruder-Viskosimetern und ähnlichen) beruht das Rotationsviskosimeter nicht nur auf einem anderen Grundprinzip, sondern in vielen Fällen ist es das einzig geeignete Gerät zur Ausführung von Messungen. Die Ausführbarkeit der Messungen bedeutet nicht allein ihre Reproduzierbarkeit, sondern auch daß die Bestimmung von Zusammenhängen zwischen Deformationsgeschwindigkeit und Scherspannung bzw. Scherkraft sowie elastischer Deformation [18], die zu den Berechnungen erforderlich sind, oft allein mittels eines Rotationsviskosimeters möglich ist.

Werden die Konsistenzkurven im Falle von BINGHAM-Systemen auf Grund von Messungen aufgenommen, die mit einem Kapillarviskosimeter ausgeführt wurden, so besitzen die Kurven keinen linearen Teil, wie dies auch aus der Buckingham-Reinerschen Gleichung [20,21] zu ersehen ist. Diese Gleichung kann mit der sogenannten Konsistenzveränderlichen [18] in folgender, von den Abmessungen der Kapillaren unabhängiger Form geschrieben werden:

$$V' = \frac{P'}{\eta_{pl}} \left[1 - 4Pg/3P' + \frac{1}{3} \frac{(Pg)^2}{P'} \right] \quad (1)^*$$

in der V' und P' die Konsistenzveränderlichen, η_{pl} die für plastische Systeme charakteristische konstante Viskosität und Pg die Grenzviskosität (Fließgrenze) bedeutet.

Für Newtonsche Flüssigkeiten gilt die Gleichung Poiseuilles. Sie entspricht einer durch das Origo des Koordinatensystems hindurchgehenden linearen Kennlinie (Konsistenzkurve), wo der Tangens des Neigungswinkels der

* Pg der Gleichung (1) bedeutet die infolge der tangentialen Kräfte auftretende Grenzspannung (Fließgrenze), d. h. die Scherspannung, bei der der Übergang aus dem Bereich konstanter Viskosität in den Bereich veränderlicher — abnehmender — Viskosität stattfindet. Auf dieser Grundlage behandeln wir die Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten (flüssigplastische Systeme) und die festen-plastischen Systeme von einheitlichem rheologischem Gesichtspunkt aus [22, 23 und 24].

Geraden den Kehrwert der Viskosität, d. h. die Fluidität (φ) darstellt. Bei Bingham-Systemen ist der Zusammenhang weniger einfach. Die Konsistenzkurve ist nicht linear, weshalb auch dV'/dP' nicht konstant ist.

Aus dem durch Differenzieren der Gleichung [1] erhaltenen Ausdruck

$$\frac{dV'}{dP'} = \frac{1}{\eta_{pi}} [1 - (Pg)P']^4 \quad (2)$$

ist ersichtlich, daß dV'/dP' von P' weitgehend abhängig ist. Ist P' hinreichend groß, dann kann $(Pg/P')^4$ vernachlässigt werden. Für $P' \rightarrow \infty$ vereinfacht sich die Gleichung weiter zur Form

$$\frac{dV'}{dP'} = \frac{1}{\eta_{pl}} \quad (3)$$

Im Falle hoher P' -Werte hat die Konsistenzkurve von BINGHAM-Systemen eine asymptotische Form.

Aus diesem Grunde fließen Bingham-Systeme in Kapillaren auch bei Scherspannungen, die Pg übersteigen, nicht als Newtonsche Systeme, d. h. der Zusammenhang zwischen V' und P' entspricht auch jenseits von Pg keiner Geraden, ja die Kurve $V-P$ verläuft nirgends linear, ein Umstand, der die Bestimmung von Pg unmöglich machte.

Bei Anwendung eines Rotationsviskosimeters hingegen besitzt die Kurve nach der Gleichung von REINER-RIWLIN [25] einen linearen Abschnitt, aus dem Grenzspannung Pg durch Extrapolieren genau ermittelt werden kann.

Die Gleichung Reiner-Riwilins lautet

$$V' = \frac{P'}{\eta_{pl}} + \frac{Pg}{(1-a)\eta_{pl}} \cdot \ln a \quad (4)$$

in der a das Quadrat des Quotienten der inneren und äußeren Radien — $\left(\frac{R_i}{R_a}\right)^2$ — bedeutet.

Dieser Gleichung gemäß ist der Zusammenhang zwischen V' und P' linear. Auf Grund der angeführten Gleichungen lösten wir einige Teilprobleme, die beim Entwurf und bei der Anwendbarkeit des Apparates aufgetaucht waren. Beim Entwurf des Apparates stützten wir uns auf einschlägige Erfahrungen von Trapeznikov [23], die wir zum Teil weiterentwickelten.

In jüngster Zeit konstruierten auch andere Forscher dem unsrigen ähnliche Apparate zur Untersuchung von Kunststoffen und anderer Systeme, die zur Messung mehrerer rheologischer Parameter dienen [43, 44, 45].

Beschreibung des Apparates

Das Viskosimeter ruht auf einer $35 \times 50 \times 3$ cm messenden Aluminiumplatte. Die konzentrische Einstellung des inneren und äußeren Zylinders und des Torsionsfadens erfolgt mit Hilfe eines Lotbleis. Zur Dämpfung der Schwingungen steht der Motor auf einer Gummiunterlage, auch ist er mit dem Drehzahlregler über einen Federschalter gekuppelt.

Die Abbildung zeigt die wesentlichen Bestandteile des Viskosimeters. Der äußere Zylinder [1] wird von unten über eine geeignete Übersetzung durch einen Synchronmotor [2] und Drehzahlregler [3] angetrieben. Letzterer ist mit

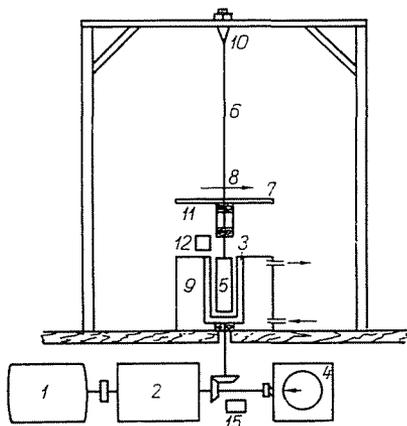


Abb. 1. Scheme des Apparates

einem Drehzahlmesser [4] verbunden. Der innere Zylinder [5] ist mit dem Torsionsfaden [6] verbunden, dessen Torsion der Zeiger [7] an der Winkelskala [8] anzeigt. Die Meßzylinder sind vom Thermostaten [9] umgeben, der die Konstanthaltung der Temperatur ermöglicht. Die konzentrische Lage des inneren Zylinders und die Möglichkeit seiner Drehung innerhalb des äußeren Zylinders ist durch Einspannstelle und Kompensierteil [10] des Torsionsfadens so wie durch ein Kugellagergehäuse [11] gesichert.

Eine eigene Vorrichtung [12] hält den inneren Zylinder bei rotierendem äußerem Zylinder in seiner Ausgangslage fest bzw. setzt ihn auf elektrischem Wege plötzlich in Bewegung, wodurch die Messung der Deformationsgeschwindigkeit in einem breiten Intervall ermöglicht wird.

Eine weitere Vorrichtung [18] dient zur An- bzw. Abschaltung des äußeren Zylinders vom Antrieb, eine Lösung die es ermöglicht, die Deformation bei konstanter Winkelgeschwindigkeit sofort auftreten zu lassen, und die andererseits die Messung des Drehwinkels des inneren Zylinders gestattet, nachdem der äußere Zylinder zum Stillstand gebracht wurde.

Die Temperatur kann mittels eines Wobser Thermostats zwischen -50°C und $+150^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden. Mittels eines eingebauten Thermometers kann man ferner die Temperatur der untersuchten Substanz kontrollieren.

Die Drehzahl des äußeren Zylinders [3] läßt sich zwischen 0,5—400 U/min kontinuierlich ändern.

Die äußeren Zylinder lassen sich leicht herausheben, füllen und reinigen. Die zur Untersuchung nötige Substanzmenge beträgt 1—1,5 ml.

Zur Messung der am inneren Zylinder bei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten auftretenden Scherkraft verwendeten wir handelsübliche Stahldrahtfäden mit Torsionen von $C_0 = 0,153\text{—}16\ 750\ \text{Grad/cm} \cdot \text{g}$.

Die Bedeutung der Walzenlänge wurde bereits früher erwähnt. Die störenden Strömungen konnten durch entsprechende Ausbildung der unteren Teile der Zylinder beseitigt werden. Zu den Messungen wurden Zylinder verschiedenen Durchmessers ($\varnothing = 11, 13, 14\ \text{mm}$) verwendet.

Die Meßergebnisse der meisten Viskosimeter werden durch den an der Wand des äußeren Zylinders haftenden dünnen Film, an dem die mittlere viskose Schicht gleitet, weitgehend verändert. Diese schädliche Erscheinung läßt sich durch Rillen der Innenwand des äußeren Zylinders beseitigen. Zur Verhinderung des Gleitens soll die Rillentiefe gleich der halben Breite des zwischen den Zylindern befindlichen Spaltes sein [26].

Der Rand des äußeren, rotierender Zylinders wird zweckmäßig so ausgebildet, daß die untersuchte Substanz beim Hineinlegen des inneren Zylinders an einer bestimmten Stelle überfließen kann. Bei Substanzen mit großer Tension oder beim Arbeiten bei hohen Temperaturen empfiehlt sich die Verwendung einer Deckplatte, die jedoch den inneren Zylinder nicht berühren, bzw. dessen Drehung nicht behindern darf.

Während der Messung, besonders während der in Bruchteilen einer Sekunde auftretenden Deformationen kann die Bewegung des Zeigers mit bloßem Auge nicht genau verfolgt werden. Dies geschieht bequem und genau mit Hilfe eines elektrolitischen Potentiometers.

Ein solches ist unterhalb des Zeigers eingebaut. Seinen wesentlichen Bestandteil bildet eine am Zeiger hängende Nadel, deren Potential dem Drehwinkel der Nadel proportional ist. Die der Nadel entnommene Spannung wird nach entsprechender Verstärkung einem Detektor zugeführt, dessen Spannung nach abermaliger Verstärkung an das vertikal ablenkende Plattenpaar eines Oszilloskops kleiner Frequenz angeschlossen wird. An das Oszilloskop kann ein Photoadapter montiert werden, mit dessen Hilfe sich der Ausschlag des am Bildschirm der Kathodenstrahlröhre bewegten Lichtpunktes kontinuierlich verfolgen läßt.

Die zur Berechnung der einzelnen Faktoren des Apparates benutzten Formeln sind im Anhang enthalten. Der Apparat ermöglicht die Bestimmung

einer größeren Anzahl von Druckfarbenparametern als die üblichen Meßinstrumente. Mit den meisten dieser Apparate kann man Messungen ausführen, sie gestatten also nur eine einseitige Beobachtung der vielfältigen physikalisch-mechanischen Erscheinungen, die an kolloiden Systemen auftreten können.

Das gleichzeitige bzw. voneinander unabhängige plötzliche Anlassen der beiden Zylinder ermöglicht

1. die Messung der Änderung der Deformation in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Scherspannung (sogenannte $P=\text{konst.}$ -Methode);
2. die Messung der Änderung der Scherspannung in Abhängigkeit von

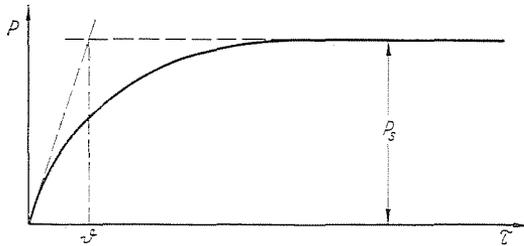


Abb. 2. Graphische Bestimmung der Relaxationszeit aus der P - τ Kurve

der Zeit bei konstanter Deformationsgeschwindigkeit (sogenannte $G=\text{konst.}$ -Methode);

3. die Messung von Grenzdeformationen in Abhängigkeit von der Deformationsgeschwindigkeit bei veränderlicher Scherspannung.

Wir bedienen uns zumeist der zweiten Methode der „konstanten Deformationsgeschwindigkeit“ ($G=\text{konst.}$), da diese die Bestimmung mehrerer rheologischer Parameter, so z. B. auch die der Relaxationszeit gestattet. Für $G=\text{konst.}$ besitzt die Zunahme der Spannung mit der Zeit Relaxationscharakter. Die Zusammenhänge für MAXWELLSche Substanzen sind in der Gleichung

$$P = \eta G(1 - e^{-\tau/\vartheta}) = P_s(1 - e^{-\tau/\vartheta}) \quad (5)$$

niedergeschrieben, in der P die Scherspannung, ϑ die Relaxationszeit, P_s die dem stationären Fließen entsprechende Scherspannung, η die Viskosität des Systems, τ die Zeit bedeutet.

Für $G=\text{konst.}$ erhält man nach Gleichung (5) die Relaxationszeit aus dem Abszissenwert des Schnittpunktes der im Origo bzw. an den asymptotischen Teil der Kurve gezogenen Tangenten, $\vartheta = P_s(dP/d\tau)_{\tau \rightarrow 0}$ (s. Abb. 2), oder aus dem Neigungswinkel der Tangente der Kurve $\ln(P_s - P) = f(\tau)$.

Zeigt jedoch die Kurve auch ein Maximum, so ist die obige Bestimmung aus dem Schnittpunkt der Asymptote und der Tangente ungenau. In solchen Fällen ist die Bestimmung von ϑ mittels dieser Methode nur dann hinreichend

genau, wenn der P -Wert der Maxima den Wert von P_s nicht wesentlich übersteigt [23]. Der Vergleich der mit dieser und der nach der Methode SCHWEDOFFS [27] ermittelten Werte zeigt, daß sie praktisch gleich sind.

Die erste, P =konst.-Methode ermöglicht die bequeme Bestimmung des Überganges ins relaxative Fließen im Bereich relativ kleiner P -Werte auf Grund von Kurven, die die Änderung der Deformation als Funktion der Zeit darstellen. Im Bereiche höherer Werte von P wird diese Methode ungeeignet. Hier ist die G =konst.-Methode vorteilhafter.

Einer der charakteristischsten Parameter kolloidaler Systeme ist die maximale Grenzdeformation [23]. Bei rasch relaxierenden Systemen erfordert die Bestimmung der Größe der Grenzdeformationen besondere Meßmethoden.

Unser Viskosimeter gestattet auch Bestimmungen dieser Art, ein Umstand, dem besondere Wichtigkeit zukommt, da die Grenzdeformationen für die Eigenschaften kolloider Systeme höchst charakteristisch sind.

Das Anwendungsgebiet unseres Rotationsviskosimeters soll an den Ergebnissen von Untersuchungen demonstriert werden, die wir an einigen Druckfarben ausgeführt haben.

Untersuchungen

Die Scherfestigkeit von Druckfarben ist aus dem Spannungsmaximum (P_m) der Kurven, die die Änderung der Scherspannung (P) als Funktion der Zeit (τ) bei konstanter Drehgeschwindigkeit des äußeren Zylinders (G =konst.) darstellen, gut ersichtlich. Größe und Schärfe der Maxima der Scherspannung-Zeit-Kurven nehmen mit wachsender Winkelgeschwindigkeit (Ω) des äußeren Zylinders zu.

Abb. 3 zeigt die Änderung der Werte von P_m (Maximum) und P_s (Gleichgewicht) bei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten an feuerroter Druckfarbe Zeichen 0—4. Das oben Gesagte ist aus der Abbildung gut ersichtlich.

TRAPESCHNIKOW und Mitarbeiter [22] bringen das Maximum (P_m) der Kurve mit der Fließgrenze (P_h) in Zusammenhang. Sie sind die ersten, die diesen Zusammenhang erklären. Die Spannung P_m , die dem Maximum ähnlich ist, das bei der Deformation fest-plastischer Systeme auftritt, kann als die Festigkeitsgrenze der Struktur gedeutet werden [28, 29] und P_s als die zur Aufrechterhaltung des viskosen Fließens erforderliche Spannung [20].

Bei der Spannung P_m löst sich eine bestimmte Zahl von Bindungen, die sich im Verlaufe der Deformation nicht relaxieren und zurückverwandeln kann [31]. Mit Zunahme der Deformationsgeschwindigkeit wächst die Anzahl dieser nicht relaxierbarer Bindungen, so daß die Schärfe und die mit P_s vergleichene Höhe der Maxima P_m zunimmt (s. Abb. 3).

Diese Erscheinung kann an den meisten Druckfarben beobachtet werden. Es läßt sich feststellen, daß die Fließeigenschaften der Farbstoffe von

der Größe der Beanspruchung weitgehend abhängig sind. Diese Änderungen sind der Fadenform des in der Druckfarbe verwendeten Bindemittels [42] oder der im Farbstoff entstandenen sekundären Struktur [35] oder auch beiden gleichzeitig zuzuschreiben.

Das Bindemittel der Druckfarben, der polymerisierte Leinölfirnis, ist selbst ein kompliziertes, verschieden zusammengesetztes Industrieprodukt und

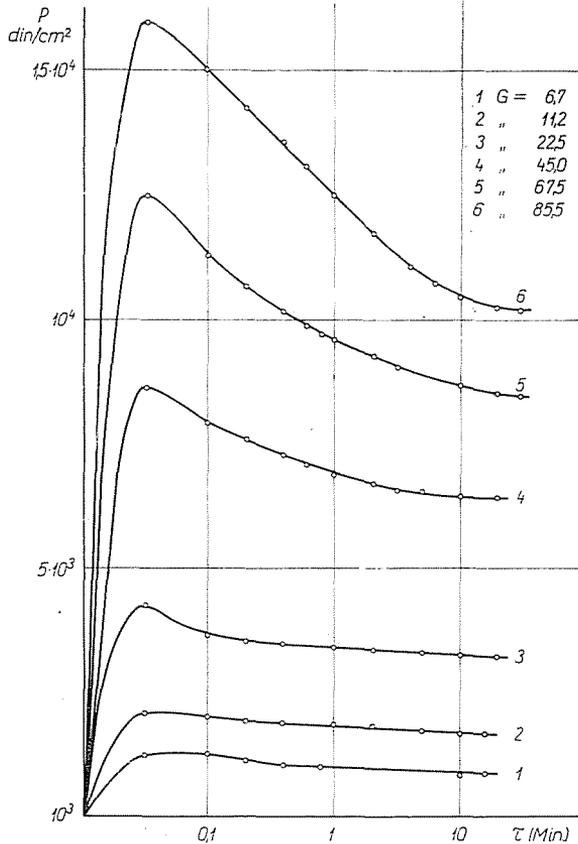


Abb. 3. Einfluß der Änderung der Geschwindigkeitsgradienten an der P - τ Kurve (im Falle feuerroter Druckfarbe)

besteht hauptsächlich aus dimeren, eventuell trimeren Leinölmolekeln, die in monomerem Leinöl gelöst sind [42]. Das durchschnittliche Molekulargewicht beträgt 2000, es kann also nicht als eine makromolekulare Substanz betrachtet werden. Sein rheologisches Verhalten weicht jedoch von dem der NEWTONSchen Systeme ab.

Die bei der Herstellung der Druckfarben verwendeten Pigmente beeinträchtigen weitgehend die Fließeigenschaften des Leinölfirnisses als Disper-

sionsmittels. Zwischen Pigmentkörnchen und Leinölfirnis kommt eine starke sekundäre Wechselwirkung zustande. An der Oberfläche der Pigmentteilchen entsteht eine Adsorptionshülle, deren Stärke durch die Menge des Firnisses bestimmt wird. Nach DERJAGIN [32] beträgt die Dicke dieser Schicht allgemein 0,1—10 Mikron.

Bei einem bestimmten Mengenverhältnis zwischen Pigment und Firnis nähern sich allmählich die solvatierten Pigmentteilchen, und die Wechselwirkung zwischen den Teilchen nimmt ständig zu. Infolge dieser Wechsel-

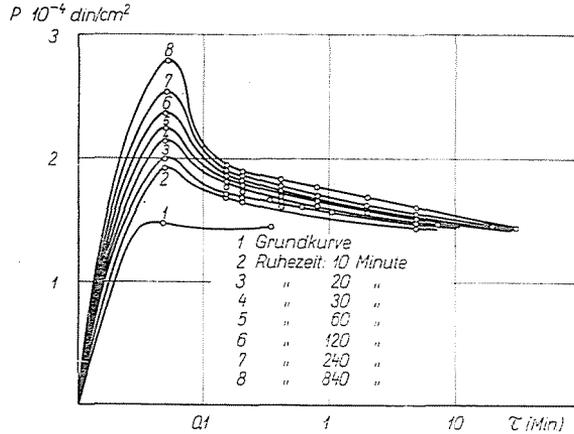


Abb. 4. P - τ Kurve der schwarzen Druckfarbe Marke TF-2 in Abhängigkeit von der Ruhezeit. P_m = maximale Scherspannung, P_s = Scherspannung im Quasigleichgewicht

wirkung entsteht im Farbstoff eine geordnete sekundäre Struktur. Beim Stehen verbinden sich die Pigmentteilchen zu einem Netz von mehr oder minder fester Struktur, die sich auf mechanische Einwirkung löst und sich beim Stehen erneut bildet. Systeme dieser Art, die einer reversiblen isothermen Sol—Gel-Umwandlung fähig sind, können zu den Systemen tyxotroper Eigenschaften gerechnet werden [33, 34].

Beim Verrühren der Druckfarbe zerfallen die lockerer gebundenen Agglomerate, und die Viskosität des Farbstoffes nimmt ab. Beim Stehen bildet sich die ursprüngliche Struktur zurück, was sich vor allem in der erhöhten Viskosität äußert.

Die beim Stehen entstandene Struktur erhöht die Scherfestigkeit des Farbstoffes um ein Beträchtliches, wie sich dies an der Zunahme des Spannungsmaximum (P_m) bei konstanter Winkelgeschwindigkeit (Ω) beobachten läßt.

An sechs schwarzen Druckfarben, normal (T-16), Kunstdruck schwarz (Tf-3), Durchdruck (Tf-8), Merkantil (Tf-1), Typo (0-16) und an einer zum Drucken saugfähigen Papiers verwendeten Farbe (Tf-2) untersuchten wir die reversible Rückverwandlung der Struktur nach mechanischer Einwirkung in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Scherfestigkeit der in den Abbildungen 4, 5 und 6 dargestellten drei Druckfarben erreicht nach verschiedenen Ruhezeiten (10, 20, 30, 60, 120, 240, 840 Minuten) verschiedene Werte, trotzdem ihre »Grundviskositäten« keine wesentlichen Unterschiede aufweisen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1

Viskosität verschiedener Druckfarben bei 20 °C

$$G = 20,8 \text{ sec}^{-1}$$

Druckfarbe	Viskosität Poise
TF-1	$0,632 \cdot 10^4$
TF-2	$0,694 \cdot 10^4$
TF-8	$0,875 \cdot 10^4$
TF-16	$0,964 \cdot 10^4$
O-16	$1,243 \cdot 10^4$
TF-3	$1,650 \cdot 10^4$

Die Grundviskosität der Farbstoffe hängt in erster Reihe von der Menge des Pigmentes — im vorliegenden Falle von der des Rußes — ab. Nach der Bestimmung des Rußgehaltes der einzelnen Farbstoffe stellten wir fest, daß die Grundviskosität proportional der Menge des Bindemittels wächst, falls gleiche Bindemittel verwendet werden.

Der beobachtete Anstieg der Scherfestigkeit läßt sich nicht mit der Viskosität der Druckfarben erklären. Unsere gegenwärtigen Untersuchungen sollen im Gegenteil darauf hinweisen, daß die Viskosität — neben anderen Faktoren — durch die Scherfestigkeit beeinflusst wird.

Aus anderen Messungen erhellt auch die Rolle der Zeit, insofern nämlich, als mit Verlängerung der Ruhezeit, d. h. der Zeit für die Rückverwandlung der Struktur, der Wert von P_m in allen Fällen ansteigt.

Da die Scherfestigkeit der Druckfarben auf mechanische Einwirkung abnimmt (beim Rotationsviskosimeter verursacht die Drehung des äußeren Zylinders eine Scherbeanspruchung), um bereits nach wenigen Minuten Ruhezeit wieder merklich anzusteigen, kann schwerlich ein Zeitpunkt gefunden werden, zu dem der Abbau der inneren sekundären Struktur und ihre Rückverwandlung ein dynamisches Gleichgewicht erreichen.

Unsere Messungen bewiesen, daß der Anstieg von P_m bereits nach einer Ruhezeit von einer Minute eintritt (s. die Kurven 1 der Abbildungen 4, 5 und 6). Nach längerer Ruhezeit (10—90 Minuten) ist dieses Maximum naturgemäß bedeutend größer. Die Verwendbarkeit der Druckfarben wird durch die so rasch entstehende Netzstruktur wesentlich beeinflusst. Die Erscheinung tritt bereits bei einer kurzen Unterbrechung des Druckprozesses auf und ihre Be-

seitigung nimmt stets einige Minuten in Anspruch (s. Tabelle 3). Die unterdessen erzeugten Druckereiprodukte sind minderwertig.

Da nur wenige Substanzen bekannt sind, die eine so rasche Zunahme der Scherfestigkeit aufweisen, verdient die Erscheinung auch wissenschaftliches Interesse. Ihre Messung bereitet auch methodische Schwierigkeiten, besonders

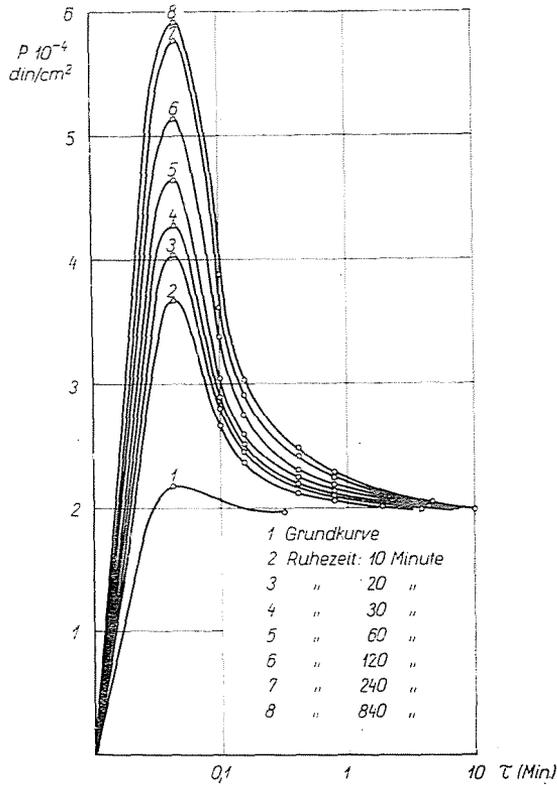


Abb. 5. P - τ Kurve der schwarzen Druckfarbe Marke T-16 in Abhängigkeit von der Ruhezeit. P_m = maximale Scherspannung, P_s = Scherspannung im Quasigleichgewicht

wenn die Wirkung verschiedener Ruhezeiten verglichen werden soll. Der einem gegebenen Geschwindigkeitsgradienten zugehörige Gleichgewichtswert (P_s) wird auch durch die Größe des nach kürzester Zeit beobachteten P_m beeinträchtigt und die zur Erreichung des P_s -Wertes erforderliche Zeit ist bei gleichem Geschwindigkeitsgradienten für die unterschiedlichen Farbstoffe verschieden. Bei Beobachtung des zeitabhängigen Anstiegs der P_m -Werte (s. Tabelle 2) kann festgestellt werden, daß der Anstieg in den ersten 10 Minuten am größten ist. Der Wert von P_m nimmt dann noch einige Zeit wesentlich zu: bei den Farbstoffe (Tf-3) und (Tf-1) während der Ruhezeit von einer Stunde,

bei (Tf-2) und (O-16) während zweier Stunden, bei (Tf-16) und (Tf-8) während fünf Stunden. Nach den erwähnten Zeiten zeigt eine Gerade mit kleiner Richtungstangente den weiteren Anstieg von P_m an. Der Anstieg von P_m ist jedoch für die einzelnen Farbstoffe auch in diesem Bereich ungleich.

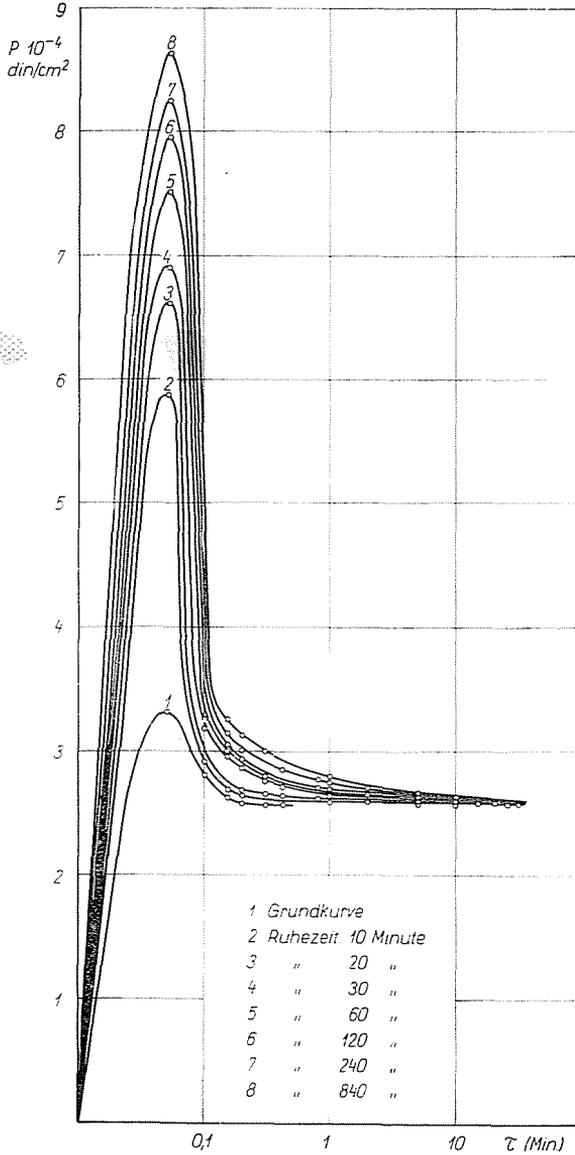


Abb. 6. P - τ Kurve der schwarzen Druckfarbe Marke O-16 in Abhängigkeit von der Ruhezeit. P_m = maximale Scherspannung, P_s = Scherspannung im Quasigleichgewicht

Tabelle 2

Prozentuelle Zunahme der P_m -Werte verschiedener Druckfarben
in Abhängigkeit von der Ruhezeit

Druckfarbe	Ruhezeit								
	1/60'	10'	20'	30'	1 ^h	2 ^h	3 ^h	5 ^h	14 ^h
	Prozentuelle Zunahme von P_m								
(TF-8)	119,0	250,0	254	270	282	—	—	360	367
(O-16)	129,5	228,0	285	269	293	311	—	321	337
(T-16)	109,5	189,0	206	217	232	258	—	290	293
(TF-1)	101,5	130,0	135	145	155	—	157	160	189
(TF-2)	103,0	135,0	140	150	157	—	167	178	196
(TF-3)	108,0	189,0	211	222	226	—	228	230	244

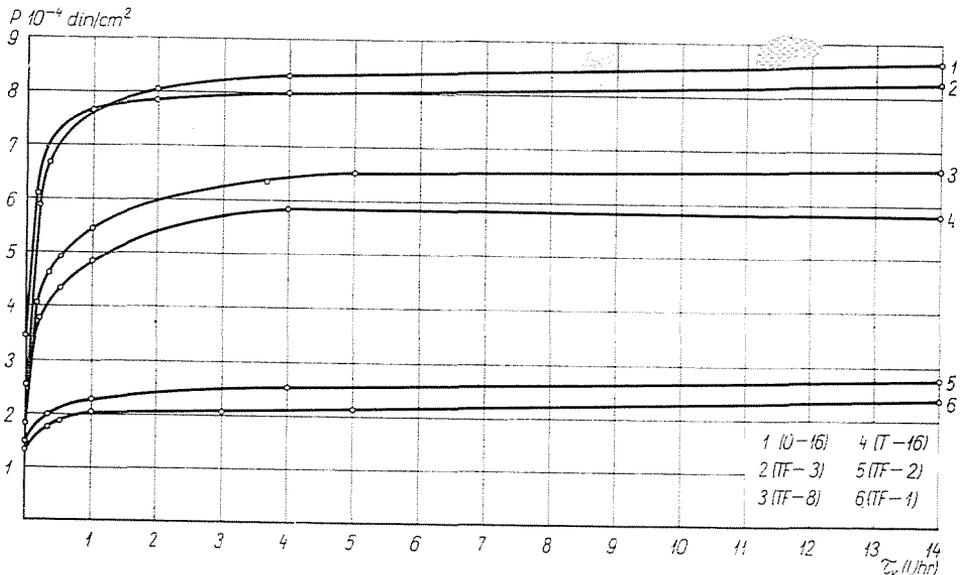


Abb. 7. Zunahme der P_m -Werte verschiedener schwarzer Druckfarben in Abhängigkeit von der Ruhezeit

Es kann beobachtet werden, daß der Zuwachs in diesem Bereich mit der Zunahme im ersten Abschnitt in Zusammenhang steht. Den maximalen Wert erreichten die untersuchten Farbstoffe selbst nach einer Ruhezeit von 60 Stunden nicht. Eine minimale Zunahme von P_m läßt sich auch nach so langer Ruhezeit beobachten. Abbildung 7 zeigt die Zunahme der Strukturfestigkeit beim Ruhen ($Pr = \tau_R$, wenn τ_R die Dauer der Rückverwandlung bedeutet).

Das Auftreten der verschiedenen Maxima P_m kann der lockeren Raumgitterstruktur zugeschrieben werden, die aus einem sich besonders rasch zu-

rückverwandelnden Teil eines Strukturelementes zufolge sekundärer Kräfte entsteht. Aus diesem Grunde wirkt die Dauer der Regenerierungszeit auf die Zunahme des Maximums P_m . Bis zur Erreichung des Maximums P_m deformiert sich die Raumgitterstruktur und wird teilweise zersetzt. Infolge des Gleichgewichtes, das sich zwischen der in der Strömung nachträglich zersetzten und der rückgebildeten Struktur einstellt, müßte die Scherspannung beim Passieren des Maximums P_m — währenddessen die teilweise Zersetzung erfolgt — konstant bleiben. Dieser Vorgang müßte den Viskositätswert des stationären Fließens bestimmen. Aus den Abbildungen 4, 5 und 6 ist ersichtlich, daß die Scherspannung beim Rotieren des äußeren Zylinders nach Erreichen des Maximums P_m abnimmt und langsam der Gleichgewichtslage zustrebt. Die langsame Abnahme von P deutet auf eine lang andauernde Zersetzung der lockeren Raumgitterstruktur.

Beim virtuellen Gleichgewichtswert (P_s) besteht noch ein minimaler Zersetzungsvorgang, der bis zur Erreichung des wahren Gleichgewichtes (P_v) anhält. Hier wird — bei gegebenem Geschwindigkeitsgradienten — die geringste Viskosität gemessen.

Bei der Änderung von P_s beobachteten wir, daß sich die Änderung des Geschwindigkeitsgradienten auf den Wert und auf die Dauer der Erreichung von P_s gleichfalls auswirkt. Mit zunehmenden Geschwindigkeitsgradienten nimmt die Zeit bis zur Erreichung von P_s ab. Bei gegebenem Geschwindigkeitsgradienten hängt diese Zeit wesentlich von den Ruhezeiten ab (s. Tabelle 3 und Abbildungen 4, 5, und 6). Ihre Bestimmung erfordert viel Zeit, so daß der Zeitpunkt des Vergleiches und der zugehörige P_s -Wert nach Belieben gewählt werden kann.

Tabelle 3

Dauer des Erreichens der P_s -Werte in Abhängigkeit von den Ruhezeiten

Druckfarbe	Ruhezeiten								
	1/60'	10'	20'	30'	1 ^h	2 ^h	3 ^h	5 ^h	14 ^h
Dauer des Erreichens der P_s -Werte in Minuten									
(TF-8)	0,2	2	5	7	10	—	—	20	25
(O-16)	0,2	3	5	7	10	15	—	17	25
(T-16)	0,2	3	5	6	9	12	—	15	20
(TF-1)	0,15	7	10	13	15	—	25	25	30
(TF-2)	0,2	5	7	10	15	—	18	20	25
(TF-3)	0,2	2	5	10	13	—	15	20	25

Die Tyxotropie der untersuchten Druckfarben kann als Summe zweier Teile, der Festigkeitstyxotropie und der Viskositätstyxotropie angesehen werden.

Charakteristisch für die *Festigkeitstyxotropie* ist die Tatsache, daß sekundäre Kräfte im ruhenden System das Entstehen einer lockeren Raumgitterstruktur, den sogenannten Gelzustand bewirken. Wird eine solche sekundäre Gelstruktur mechanischen Einwirkungen ausgesetzt, so zersetzt sich die Gitterstruktur, die Viskosität sinkt, nimmt jedoch nach Aufhören der mechanischen Einwirkung wieder zu. Während der Abnahme der Viskosität entsteht ein Solzustand, den man als *Viskositätstyxotropie* ansehen kann.

Die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgradienten G von P gibt ein Bild von den rheologischen, den sogenannten Konsistenzkurven (Fließkurven), die

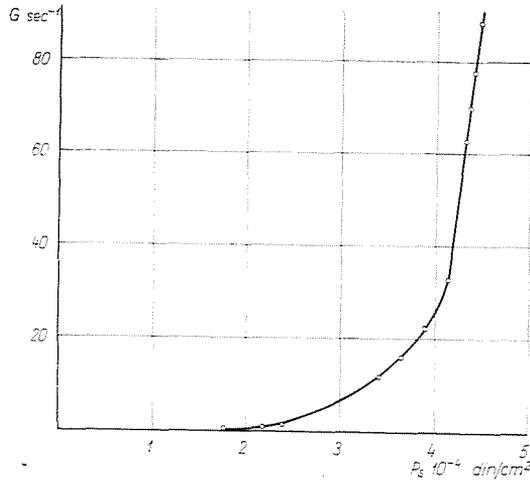


Abb. 8. Fließkurve der schwarzen Druckfarbe Zeichen TF-3

das Ablesen bzw. Berechnen zahlreicher wichtiger Eigenschaften, so u. a. auch der Viskosität des untersuchten Systems in einem gegebenen Zustand gestatten. Der Verlauf und die charakteristischen Punkte der Fließkurven hängen von vielen Faktoren, so z. B. von Größe und Geschwindigkeit der Beanspruchung ab. Die einzelnen Punkte der Fließkurven wurden in verschiedener Weise gedeutet (34—41). Wir erwähnten bereits die Faktoren, deren Änderung bei der Bestimmung des Fließpunktes (Ph -Wert) beobachtet werden können. In diesem Zusammenhang sind unsere oben erwähnten Messungen wichtig, da sie die eindeutige Bestimmung der P_s -Werte auf Grund der P - τ Kurven ermöglichen. Aus der Meßmethode ergibt sich, daß das Erreichen der Gleichgewichtswerte (Ph) nur bei dem der wahren stationären Strömung entsprechenden Gleichgewicht eindeutig wäre, doch setzt dem der Zeitfaktor eine Schranke. Im Laufe unserer Untersuchungen stellten wir fest, daß sich die aus den P_s -Werten konstruierten rheologischen Kurven dem nach sehr langer Zeit sich einstellenden Gleichgewichtszustand hinreichend nähern.

Die Fließkurve der Abb. 8 wurde auf Grund der P_s -Werte für verschiedene G [sec^{-1}]-Werte aufgetragen. Aus solchen Kurven läßt sich die Viskosität des Systems und die Abhängigkeit der Viskosität von P_s berechnen.

Abb. 9 zeigt die Abnahme der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherspannung.

Für gewerbliche Zwecke kann man die Viskosität einer Substanz, z. B. einer Druckfarbe auch einfacher als oben beschreiben, bestimmen. In solchen

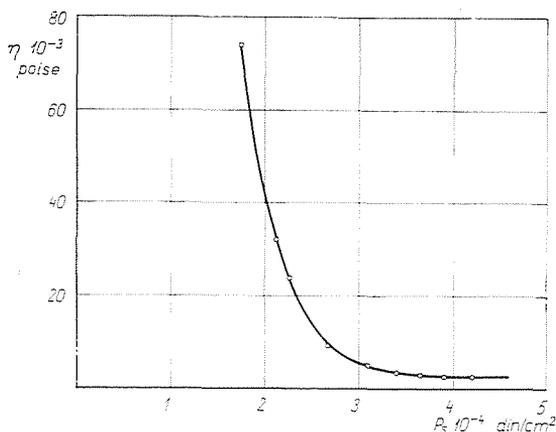


Abb. 9. Abhängigkeit der Viskosität der schwarzen Druckfarbe Marke TF-3 von der Scherspannung

Fällen zersetzt sich die zustandgekommene Raumgitterstruktur unter dem Einfluß der mechanischen Beanspruchung (G) wenige Minuten nach dem Einfüllen der Druckfarbe in einen Meßzylinder, und bei allmählich zunehmender Beanspruchung (G) können die Fließeigenschaften bzw. die Viskosität der Druckfarbe bestimmt werden.

Abb. 8 und ähnliche Fließkurven lassen erkennen, daß der Farbstoff seine günstigen Eigenschaften nur bei einer bestimmten Geschwindigkeit, nach der dem Fließpunkt zugehörigen Beanspruchung erreicht. Hieraus folgt logischerweise — was auch durch die Praxis bekräftigt wird —, daß eine gleichmäßige Farbauftragung am Färbeapparat nur bei einer bestimmten Druckgeschwindigkeit zu erreichen ist. Dies gibt auch eine Erklärung dafür, warum sich bei Änderung der Druckgeschwindigkeit auch die Einfärbung ändert. So wird z. B. die Auftragung der Farbe bei sehr langsamem Drucken dadurch erschwert, daß der Farbstoff noch weit vom erforderlichen Fließen ist, während bei zu großen Geschwindigkeiten, bei denen die Druckfarbe zufolge der erhöhten Geschwindigkeit zu dünn fließt, eine Farbstoffzerstäubung auftreten kann.

Es ist denkbar, daß die rheologischen Parameter bei der Anwendung von Farbstoffen eine bedeutende Rolle spielen werden und mit ihrer Hilfe — zu-

mindest bei gewissen Druckstoffen — das fachgemäße Auftragen der Druckfarben ermöglicht wird. Als sicher ist jedenfalls anzunehmen, daß die Kenntnis dieser Daten beim Färben gute Dienste leisten wird.

Durch Steigerung bzw. Verminderung des Geschwindigkeitsgradienten (G) gelangt man, wie bekannt, zu wesentlich abweichenden P_s -Werten. Aus diesen Werten von P_s können Hysteresiskurven aufgetragen werden. Hierzu eignet sich besonders ein Viskosimeter, bei dem der Geschwindigkeitsgradient während des Messens kontinuierlich geändert werden kann, im Gegensatz zu solchen Rotationsviskosimetern, bei denen vor dem Übergang zu einer anderen Drehzahl der äußere rotierende Zylinder zum Stillstand gebracht werden muß [46], oder die Änderung des Geschwindigkeitsgradienten nur stufenweise erfolgen kann [47].

Über die richtige Aufnahme von Hysteresiskurven sind viele Arbeiten bekannt, die über Aufnahmen unter den verschiedensten Bedingungen berichten [48]. In den meisten Fällen wurde jedoch nicht geprüft, wie stationär die Scherspannung war, bei der die Messungen ausgeführt wurden.

Die Methode, mit der wir auf Grund unserer Messungen die P — τ Kurven aufgenommen haben — Kurven, die auch den Anfangsabschnitt der Deformation erfassen —, kann als richtiges Verfahren zur Aufnahme von Hysteresiskurven betrachtet werden.

Anhang

Die Scherkraft P schreibt sich im Falle des Rotationsviskosimeters zu

$$P = \frac{M}{2\pi Rb^2 \cdot h}, \quad (1)$$

wenn M das Drehmoment, R_b den Radius des inneren Zylinders in cm und h die Länge des inneren Zylinders in cm bedeutet. M aus Gleichung (1)

$$M = \frac{\varphi^\circ}{C^\circ}, \quad (2)$$

worin φ° die Drehung in Graden, C° den Torsionsmodul in Grad/cm · dyn bedeutet. Damit nimmt Gleichung (1) folgende Gestalt an:

$$P = \frac{\varphi^\circ \cdot 981}{C^\circ \cdot 2\pi Rb^2 \cdot h} [\text{dyn/cm}^2],$$

worin 981 die Gravitationskonstante m/sec^2 bedeutet. Die Viskosität η ist

$$\eta = \frac{m (R_a^2 - R_b^2)}{4\pi \cdot j \cdot \omega \cdot P_a \cdot R_i^2}. \quad (3)$$

Mit (2) schreibt sich die Gleichung (3) zu

$$\eta = \frac{\varphi^\circ (R_a^2 - R_i^2) 981}{C^\circ \cdot 4\pi \cdot h \cdot \omega R_a^2 \cdot R_i^2} [\text{Poise}], \quad (4)$$

in der R_a den Radius des äußeren Zylinders in cm, ω die Winkelgeschwindigkeit in rad/sec bedeutet. ω kann auch durch die Drehzahl ausgedrückt werden, d. h.

$$\omega = \frac{n}{9,55} [U/\text{sec}],$$

worin n die Drehzahl bedeutet. Mit diesem Ausdruck wird aus Gleichung (4)

$$\eta = \frac{\varphi^\circ (R_a^2 - R_i^2) \cdot 981 \cdot 9 \cdot 55}{C^\circ \cdot 4\pi \cdot h \cdot n \cdot R_a^2 \cdot R_i^2} [\text{Poise}].$$

Für den Geschwindigkeitsgradienten ($G = dv/dz$) gilt

$$G = P/\eta [\text{sec}^{-1}]$$

und mit den Werten von P und η

$$\frac{dv}{dz} = G = \frac{2 R_a^2 \cdot \omega}{R_a^2 \cdot R_i^2} \quad (5)$$

oder durch Vernachlässigung für den Fall, daß $R_a^2 - R_i^2 \ll R_a^2$

$$G = \frac{\omega R_a}{R_a - R_i}. \quad (6)$$

Zusammenfassung

Wir konstruierten ein Viskosimeter, das mit einer Substanzmenge von 1—1,5 ccm bei Temperaturen zwischen -50°C und $+150^\circ \text{C}$ Messungen im Viskositätsbereich von 0,01 bis 10^8 Poise ermöglicht. Da der Geschwindigkeitsgradient in einem weiten Bereich kontinuierlich geändert werden kann, eignet sich der Apparat ganz besonders zur Untersuchung hochmolekularer tyxotroper Substanzen. Die kontinuierliche elektropotentiometrische Registrierung der Messungen und der auf elektrischem Wege plötzlich in Rotation versetzbare innere Zylinder ermöglichen Messungen in einem breiten Deformationsintervall, während die mechanische Steuerung des äußeren Zylinders die Messung von Grenzdeformationen gestattet.

Die Verwendbarkeit des Apparates wurde an den Beispielen einiger Druckfarben dargestellt. Bei konstantem Geschwindigkeitsgradienten wurden die Werte des Maximums P_m und der Quasigleichgewichtslage P_s als Funktionen der Ruhezeit an der P - τ Kurve bestimmt. Es wurde auf die Faktoren verwiesen, die diese Werte beeinflussen, und die in diesen beiden Zuständen verlaufenden inneren strukturellen Änderungen erklärt. Die Wirkung der bei rheologischen Messungen wichtigen Faktoren, des Geschwindigkeitsgradienten und der Zeit, wurden demonstriert. Die Studie befaßt sich schließlich mit der Bestimmung des Fließpunktes und mit der Frage der Konstruktion der tyxotropen Hysteresisschleifen.

Schrifttum

1. SAHKEL'JDAN, B. N.: Koll. Journal **20**, 3 (1958)
2. REBINDER, P. A., SEMENKO, N. A.: DAN **64**, 124 (1946)
3. VEILER, Sz. A., REBINDER, P. A.: DAN **49**, 354 (1945)
4. REBINDER, P. A., SEGALOWA, J. J.: Koll. Journal **10**, 223 (1948). DAN **71**, 85 (1950)
5. VOST, A.: American Ink Maker **27**, 2 (1949)
6. KAZAROWIZKIJ, L. A., REBINDER, P. A.: Poligrafischeskoe Proizwatstwo **6**, 31 (1951)
7. VOST, A.: American Ink Maker **30**, 5 (1952)
8. STIEBLER, H.: Druck und Reproduktion **2**, 28 (1959)
9. COUETTE, M.: Ann. de Chim. et de Physique **83**, 588 (1881)
10. STOKES, G. G.: Trans. Cambr. Phil. Soc. **3**, 247 (1845)
11. MARQUES, M.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien **83**, 588 (1881)
12. COUETTE, M.: Ann. de Chim. et de Physique **21**, 433 (1890)
13. HATSCHKE, E.: Koll. Zeitschr. **13**, 88 (1913)
14. SEARLE, G. F. C.: Proc. Cambr. Phyl. Soc. **16**, 600 (1912)
15. GREEN, H.: Industrial Rheology and Rheological Structures. 1949. N. Y.
16. HATSCHKE, E.: Viskosität der Flüssigkeiten. 1929. Dresden.
17. MALLOCK, A.: Phil. Trans. Roy. Soc. London **187**, 41 (1896)
18. REINER, M.: Deformation and Flow 1949. London
19. REINER, M.: Twelve Lectures on Rheology, 1950. Amsterdam
20. BUCKINGHAM, E. Journ. ASTM. **21**, 1154 (1921)
21. REINER, M.: Koll. Zeitschr. **39**, 80 (1926)
22. TRAPESNIKOW, A. A.: Koll. Journal **12**, 67 (1950)
23. TRAPESNIKOW, A. A.: Trudi usesajusnoi konferencii po kolloidnoi chimii. Kiew, 1952
24. TRAPESNIKOW, A. A.: Tesisi dokladana diskussii postrukturno-mehanitscheskim swojstwam kolloidow w IFH. AN. CCCR. 1952
25. REINER, M., RIWLIN, R.: Journ. Rheology **1**, 11 (1929)
26. GREEN, H.: Ind. and Eng. Chem. **15**, 576 (1942)
27. SCHWEDOFF, T.: Journ. phys. **8**, 341 (1889)
28. WINOGRADOW, G. V., KLIMOW, K. I.: DAN **71**, 697 (1950)
29. SERB-SERBINA, N. N., REBINDER, P. A.: Koll. Journal **9**, 381 (1947)
30. TRAPESNIKOW, A. A., FEDOTOWA, W. A.: DAN **81**, 1101 (1951)
31. TRAPESNIKOW, A. A., FEDOTOWA, W. A.: DAN **81**, 97 (1952)
32. DERJAGIN, I.: Koll. Journal **13**, 128 (1951)
33. PÉTERFI, J.: Arch. Entwicklungsmech. Organ. **112**, 660 (1927)
34. ALEXANDER, J.: Colloid Chemistry. N. Y. 1946
35. KASAROVIZKIJ, L. A., SALYT, S. J.: Koll. Journal **15**, 437 (1953)
36. WEJNBERG, B. P.: SchRFHO, fiz. otd. **44**, 201 (1912)
37. WOLAROWITSCH, M. P.: Wjaskost' smasotschnyh masel priniskih temperaturah, M., Isdowo ANCCCR, 1944
38. REBINDER, P. A., SEGALOWA, J. J.: DAN **71**, 85 (1956)
39. RABINOVITH, B.: Z. phys. Chem. A **145**, 1 (1929); A **166**, 257 (1933)
40. EISENSCHITZ, R.: Koll. Z. **64**, 184 (1933); Z. phys. Chem. A **158**, 78 (1931)
41. REINER, M.: Koll. Z. **54**, 175 (1931)
42. CSÜRÖS, Z., GROSZMANN, M., JUHÁSZ, K.: Nyomda Kutató Évkönyve. 1957

Prof. Z. Csűrös }
 M. GARA } Budapest XI. Műegyetem rakpart 3. Ungarn