

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКА АКАДЕМІЯ ДРУКАРСТВА

На правах рукопису

ГОРДЕЄВ

Роман Валентинович

КЕРУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЯМИ
ПРОБІЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОФСЕТНИХ ФОРМ

Спеціальність 05.05.01 — «Машини, агрегати і процеси
поліграфічного виробництва»

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ — 1996

AB 35, 287

Дисертація є рукопис

Роботу виконано в Українській академії друкарства, Технічному університеті Відня й Вищому федеральному усього-атестаційному закладі хімічної промисловості Австрії

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК

кандидат технічних наук, доцент ПАВУЛЯ Петро Лук'янович

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ

- 1) доктор хімічних наук, професор ШИБАНОВ Володимир Вікторович
- 2) кандидат технічних наук, старший науковий співробітник СИТНИК Альбіна Борисівна

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ

Український науково-дослідний інститут поліграфічної промисловості ім. Т.Г. Шегченка

Захист дисертації відбудеться 18 жовтня 1996 року на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.11.02 о 14⁰⁰ годині за адресою: 290020, м. Львів-20, вул. Підгослови 19, ауд. 101

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Української академії друкарства (м. Львів, вул. Підвальна 17).

Автореферат розіслано " " _____ 1996 року

Вчений секретар
спеціалізованої
вченої ради

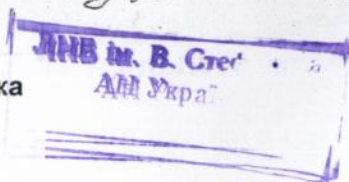
[Handwritten signature]

Дідич В.П.

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00752224 (M)



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ. Незважаючи на те, що в наш час офсетний друк є найпоширенішим способом друкування, багато процесів і явид, котрі відбуваються при створенні й використанні форм офсетного плоского друку, залишаються не до кінця вивченими. Ця проблема однаково стосується як бі-, так і монометалевих друкарських форм. Оскільки останні є більш поширеними, то актуальнішим є питання покращення саме їхніх властивостей.

Серед монометалевих офсетних форм найпоширенішими є форми на основі алюмінію й цинку. Пластини на оцинкованій сталі мають цілий ряд переваг над алюмінієвими – витримують більші тиражі, можуть повністю регенеруватися, дешевші тощо. Умови для виготовлення подібних форм в Україні сприятливіші, ніж для алюмінієвих. Але на даний момент оцинковані монометалеві офсетні друкарські форми /МОДФ/ не знайшли широкого застосування.

Створення оцинкованих МОДФ із покращеними властивостями дозго-
дить їм успішно конкурувати з алюмінієвими, а з майбутньому нагить
звезити коло використання останніх. Найбільше потребують покращен-
ня еластичості пробільних елементів /ПЕ/ оцинкованих МОДФ.

ЦЕЛЯ РОБОТИ – дослідження факторів, які визначають фізико-хіміч-
ні характеристики ПЕ оцинкованих МОДФ, оролодіння цими факторами й
створення за їх допомогою ПЕ з покращеними властивостями.

ОСНОВНІ ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ. Досягнення поставленої мети перед-
бачало розв'язок таких завдань:

- пошук теоретичних можливостей покращення властивостей ПЕ на основі уявлень сучасної фізичної хімії;
- вибір електроліту для цинкування МОДФ, дослідження впливу компонентів електроліту й характеристик електролітичного процесу на ро-
зування цинку;
- створення моделей ПЕ шляхом нарощування цинку на зразки сталі з наступною їх обробкою;
- створення нових і вдосконалення існуючих методів дослідження властивостей ПЕ МОДФ;
- дослідження гідрофільності й фізико-хімічної стійкості отриманих ПЕ;
- дослідження характеристик поверхонь отриманих ПЕ, у т.ч. мікроскопія, растрова електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз;

- створення МОДФ із покращеними властивостями, та їх випробування.

НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ. У дисертаційній роботі реалізовано новий підхід до покращення друкарських форм: замість підбору режимів і способів обробки формного матеріалу створено його різновид, який найкраще підходить для створення МОДФ відомими методами. При цьому було вперше встановлено, котрі з граней і перерізів кристалів цинку відповідають за ефективне утворення солевого шару, та адсорбцію гідрофільного полімеру /ГП/ на поверхні ПЕ. Виходячи з цього вказано, які з кристалографічних площин є бажаними, а які - небажаними на поверхні цинку.

Здійснено вибір електроліту для потреб поліграфії з використанням наукових методів оцінювання й управління якістю друкарських форм.

Описано закон розтікання краплини рідини по твердій плоскій поверхні, який дозволяє екстраполювати значення кута змочування /КЗ/ в часі. Для підтвердження правомірності використання закону побудовано фізично-геометричну модель, котру описано спеціально виведеними для неї залежностями. На основі закону розтікання створено метод визначення крайового кута змочування /КЗ/, що дозволяє визначити останній швидше й точніше. Введено поняття імпульсу розтікання - величини, яка характеризує швидкість стабілізації КЗ, і може використовуватися для оцінювання мікрогеометрії поверхонь і її змінень.

Розроблено новий метод оцінювання фізико-хімічної стійкості /ФХС/ ПЕ.

Для дослідження ПЕ на оцинкованій сталі застосовано рентгено-структурний аналіз і растрову електронну мікроскопію - для визначення структур осадів та їхнього зв'язку з показниками сформованих на осадах ПЕ.

Використано ограничені домішки до електролітів у надмалих конденсаціях для змінення текстур осадів. Застосований метод дозволяє отримувати покриття, які різняться між собою лише текстурями. Таким чином вперше реалізовано ефект хемосорбції органічних речовин на різних гранях і перерізах кристалів зростаючого осаду без впливу домішок на електрохімічну реакцію; описано специфічні зони впливу домішок на текстуру: антепаузу, оптосферу, діапauзу й анасферу.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ. Розроблено практичні рекомендації щодо створення оцинкованих МОДФ, зокрема загальну схему процесу гальванічного нарощування, склад електроліту цинкування, оптимальну

тощо. Виявлено недоліки існуючого способу виготовлення таких форм.

Основою пробільних елементів форм офсетного плоского друку можуть слугувати більшість із металів. На нашу думку, властивості будь-якого ПЕ на кристалічній основі повинні залежати від переважання на його поверхні тих чи інших кристалографічних площин. Висновки роботи допоможуть виробити підходи й методи для визначення оптимальних текстур кристалічних основ ПЕ форм плоского друку.

Запропонований метод отримання текстурованих поверхонь, однакових за структурними показниками, може підвищити ефективність деяких наукових досліджень, оскільки він дозволяє обійтися без іноді трудомістких і дорогих експериментів із монокристалами.

Розроблений спосіб визначення крайового кута змочування дозволяє значно зекономити час на дослідження поверхневих явищ при одночасному підвищенні точності даних.

Запропонований спосіб оцінювання фізико-хімічної стійкості ПЕ дозволяє описати цей показник не лише узагальнено, але й оцінити окремі характеристики ПЕ - кількість моношарів гідрофільного полімеру й щільність упакування макромолекул у моношарах.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес УАД.

АПРБІВАЦІЯ РОБОТИ. Основні положення роботи доповідалися на звітних науково-технічних конференціях УПІ /1992, 1993, 1994 рр., м. Львів/ та УАД /1995 р., м. Львів/. Наукове дослідження перемогло на конкурсі, оголошеному Федеральним міністерством науки і досліджень республіки Австрія, і отримало стипендію для проведення робіт у Технічному університеті Відня та Вищому федеральному учбово-атестаційному закладі хімічної промисловості Австрії протягом весняного семестру 1995 н.р. Положення дисертаційної роботи викладено в п'ятьох публікаціях.

Увесь обсяг наукового дослідження є **ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК ДИСЕРТАНТА.**

СТРУКТУРА І ОБСЯГ РОБОТИ. Дисертацією є рукопис, що складається із шести основних ділень, включно зі вступом і загальними висновками, і містить 1 сторін основного машинописного тексту та 1 сторін додаткових матеріалів. Останні містять 49 рисунків, 24 таблиці; список використаної літератури складають 233 найменування, /спів/авторами 66 з них є вітчизняні вчені.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ, ЩО ВІНОСЯТЬСЯ НА ЗАХИСТ:

- залежність гідрофільності і фізико-хімічної стійкості пробільних елементів від текстури їхньої металевої основи;

- результати досліджень характеристик пробільних елементів;
- вибір електроліту цинкування для офсетних друкарських форм;
- метод визначення крайового кута змочування й модель розтікання краплини рідини по твердій плоскій поверхні;
- методика оцінювання фізико-хімічної стійкості ПЕ;
- спосіб отримання текстурованих поверхонь.

З М І С Т Р О Б О Т И

РОЗВИТОК ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ

Історія розвитку форм плоского друку показує, що головним чинником у заміні одного формного матеріалу іншим було підвищення швидкості друкарських машин, що призвело до заміни літографського каменя цинком, цинку - алюмінієм. Подальше підвищення швидкості машин буде сприяти поширенню сталевих формних основ, а разом із тим - оцинкованих МОДФ.

РОЗРОБКА ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ВИМІРЮВАННЯ ТА ПОКРАЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОБІЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Методи і
способи
визначення
змочування

Найбільш придатним для визначення гідрофільності дослідних зразків /моделей/ ПЕ є метод вимірювання крайового КЗ рідиною. При цьому вибіркоче змочування /вазелинове масло і вода/ найкраще відповідає умовам використання офсетної друкарської форми.

Недоліком існуючих способів вимірювання КЗ є вплив гістерезису розтікання на значення кута, який зменшується в часі й без вказування останнього непридатний для оцінювання змочуваності. У той же час визначення моменту /факту/ припинення розтікання краплини залежить від точності приладу й не позбавлене суб'єктивних рис.

Формування
власти-
востей
пробільних
елементів

Первинної гідрофільності ПЕ набувають під час їх обробки гідрофілізуючим розчином /ГР/. При цьому паралельно протікають два процеси: утворення солевого шару й адсорбція гідрофільного полімеру /ГП/. Найпоширенішим серед останніх є NaCMC . Щодо солей і кислот - компонентів ГР, то найбільшого поширення набули розчини на основі гексаціанофератів зі щавлевою кислотою, та розчини, що містять фосфорну кислоту чи її солі. Найпоширенішим способом визначення фізико-хімічної стійкості ПЕ є депресування останніх розчина-

ми, здатними погіршувати їхні властивості /розчин олеату натрію/. Фізико-хімічна стійкість ПЕ оцінюється за зміненням КЗ у результаті депресування; однак існуючі способи оцінювання потребують удосконалення.

Аналіз сучасних підходів до підвищення гідрофільності вказує на наступні головні недоліки:

1. Феноменологічність. Підбір компонентів ГР і, особливо, їхні співвідношення та режими обробки не мають під собою достатньої теоретичної бази. Тому подібні роботи здійснюються шляхом проб, є тривалими, дорогими й трудомісткими /аналогічно у випадку синтезування нових ГП/.

2. Вплив на наслідки замість причин. Протягом століття дослідники брали певний формний матеріал і намагалися створити на ньому якісні пробільні елементи, але практично не робили спроб пристосувати даний формний матеріал, тобто створити такий його різновид, котрий найкраще підходив би для створення ПЕ.

Поверхня твердого тіла ніколи не буває енергетично однорідною. Головна причина неоднорідності - різниця в щільності упакування атомів на поверхні твердого тіла. Остання пов'язана з виходом на поверхню різних граней і перерізів кристалів. Відомо, наприклад, що швидкість травлення кристалічних тіл /у т.ч. і цинку/ залежить від переваги тих чи інших граней на поверхні. Отже, можна передбачити, що швидкість і характер взаємодії кислот і солей гідрофілізуючого розчину /як і компонентів зволожуючого розчину/ може значно коливатися в залежності від того, із якими гранями /кристалографічними площинами/ відбувається така взаємодія.

При зміні орієнтації кристалів іноді спостерігають зменшення чи збільшення адсорбції органічних речовин у кілька разів.

Зі сказаного випливає, що гідрофільність пробільних елементів, яка є наслідком хімічних реакцій кислот і солей гідрофілізуючого розчину й адсорбції ГП із цього розчину, повинна залежати від того, котрі з граней чи перерізів кристалів металу переважають на його поверхні.

Сучасні підходи до підвищення гідрофільності

Неоднорідність поверхонь твердих тіл

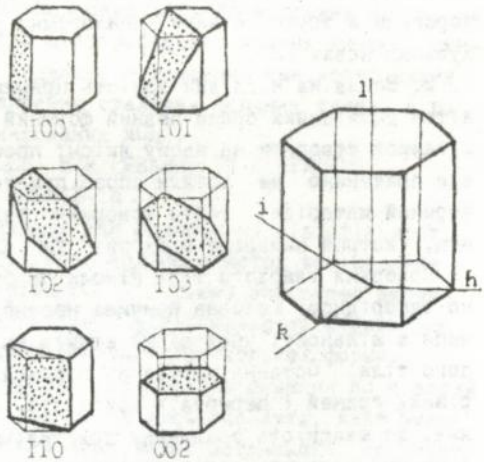
Можливість покращення гідрофільності

Текстура і управління нею

Подібне переважання називають текстурою, а ступінь цього переважання - текстурованістю. Змінюючи текстуру металеві поверхні можна досягти змінення властивостей ПЕ, сформованих на цій поверхні. Особливо придатними для управління текстурою є режими електролітичного осадження. Позначення основних кристалографічних площин цинку та їхній вигляд показано на рис.1.

Рис. 1 Позначення головних кристалографічних площин гексагонального щільно упакованого цинку.

h, k, i, l - вісі симетрії кристалу; при позначенні площин опущено індекс i ; $i = -(h+k)$.



Вплив підкладки на текстуру

Перш за все на текстуру електролітичних осадів впливає підкладка. Сталь і цинк мають різні типи кристалічних ґраток, тому вплив сталі поширюється на незначну товщину /до 3 мкм/, причому безпосередній вплив /епітаксія/ - на товщину до 0,1 мкм. Підкладка є заданим фактором, і її не слід розглядати як дієвий засіб управління текстурою.

Вплив типу електроліту на текстуру

Із будь-якого електроліту цинкування /ЕЦ/ можна отримати різноманітні текстури змінюючи режими осадження. Однак питання про вибір ЕЦ це не знає. Існують детальні порівняльні дослідження показників різних ЕЦ. Для вибору ЕЦ слід встановити рівні показників і вагомість кожного з них для умов формного ви-

робництва й скласти таким чином рейтинг електролітів цинкування.

Густина струму при осадженні пов'язана з перенапругою й поляризацією й сильно впливає на текстуру покриттів. Від густини струму безпосередньо залежить продуктивність гальванічного виробництва, тому треба шукати інші способи формування бажаної текстури.

Температура електролізу діє на текстуру осадів подібно до густини струму. Найбільшу стабільність у роботі ЕЦ виявляють при температурах від 22 до 30°C. Підвищення температури електролізу призводить до зниження загальної ефективності виробництва.

Товщина осаду є оптимальною тоді, коли зникає вплив підкладки /див. вище/.

Радикально змінювати текстури покриттів здатна органічна домішка в електроліті цинкування. Подібні домішки - блискоутворюючі, вирівнюючі тощо - використовуються для покращення певних властивостей осадів. Є багаточисельні свідчення того, що в присутності домішки інші фактори формування текстури грають підпорядковану роль. Отже, основним фактором формування бажаної текстури цинкових осадів повинна бути органічна домішка в електроліті цинкування.

Зі сказаного вище бачимо, що народжування основи пробільних елементів повинне відбуватися при не надто низькій густині струму, бажано без нагрівання електроліту; оптимальна товщина покриття становить 4 мкм.

Номенклатура використовуваних при народжуванні цинку домішок досить велика /понад сорок груп органічних речовин/. Новітні теоретичні уявлення про адсорбцію на оксидах і металах, сформульовані С.А. Нецаєвим, дозволяють різко звужити коло домішок і вибрати потрібні органічні речовини, керуючись їхніми потенціалами іонізації.

МЕТОДИ, ОБ'ЄКТИ І СХЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Наведені в роботі числові дані містять лише значущі цифри або мають вказані межі коливання. Необхідна кількість замірів одного зразка визначалася за формулою $N = K_B^2 \times t^2 / m^2$, де K_B - коефіцієнт варіації; t -

Вплив густини струму на текстуру

Температура електролізу

Вплив на текстуру органічної домішки

Вимоги до процесу народжування цинку

Вибір органічної домішки

Точність вимірювань

гарантійний коефіцієнт; m - точність методу вимірювання. Грубі помилки в статистичних рядах визначалися за критерієм β_{\max} . Правильність апроксимацій перевірялася за допомогою критеріїв кореляції.

Рентгено-
структурний
аналіз

Рентгеноструктурний аналіз осадів провадився за допомогою однієї з двох установок: Philips IO/237 або ДРОН-0,5. Швидкість змінення кута 2θ становила $0,5^\circ/\text{хв}$. Робоча частота - 2×10^3 імпульсів/с. Для порівняння зразків використано відносні значення рефлексів /сума значень усіх рефлексів для одного зразка приймається за 100%; просліджувався увесь спектр рефлексів, $2\theta=36...139^\circ$.

Електронна
мікроскопія

Для растрової електронної мікроскопії застосовувався мікроскоп Philips I679; прискорююча напруга - 25 кВ. Масштаби зображень - 1:10000 і 1:4000.

Потенціо-
динамічні
дослідження

Потенціодинамічні циклограми отримували за допомогою потенціостата Gaisse 360. Робочий електрод - гладкий платиновий дріт / \varnothing 2,00 мм, довжина 100 мм/. Фонові електроліти: а/ ZnSO_4 0,8700М, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,4130М, рН-3,50; б/ K_2SO_4 0,6250М, H_2SO_4 0,1000М, рН-3,50. За кваліфікацією реактиви відповідали категоріям "хч" і "осч". Сила струму змінювалася за лінійним законом від мінус 200 мА до 800 мА протягом 60,000 с /щонайменше двадцять циклів/.

Електроліти
цинкування

Застосовувалися типові ЕЦ: сульфатний - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 27,5г/л; хлорамонійний - NH_4Cl 100 г/л, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 90 г/л, H_3BO_3 20 г/л; цинкатний - NaOH 100 г/л, ZnO 10 г/л; сульфатний з вільною кислотою - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300 г/л, H_2SO_4 /98%/ 124 г/л; фторборатний - $\text{Zn}[\text{BF}_4]_2$ 200 г/л, NH_4BF_4 40 г/л. Якщо режим нарощування не вказано спеціально, то осад отримували товщиною $4,0 \pm 0,2$ мкм при $6,0 \pm 0,3$ А/дм² і температурі $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ на сталій підкладці з сульфатного ЕЦ. До ЕЦ вводилися органічні домішки: фурфурол, АА-кетон*, цитозин, тимін, ацетофенон, гліоксаль, анізол, поліетиленгліколь / $M_n=600 \pm 10$, далі -

Органічні
домішки

*- продукт зі сталюю хімічною формулою; власність лабораторії OPL HBLVA XVII, м. Відень.

ПЕГ-600/, тетрагідрофуран, гексаметилентетрамін - кваліфікацій "хч" і "чда".

Створення дослідних зразків передбачало підготовку сталі 06К1 або St.02, Z275NA, нарощування цинку, створення на осаді ПЕ згідно технологічних інструкцій. Акліматизація зразків - або 25 хв на повітрі, або в камері з відносною вологістю повітря 92%. Вимірювальними приладами слугували мікроскопи Leitz Wetzlar і БМІ з поворотними градусними шкалами й шприцами для подавання краплин / $\varnothing 2,00 \pm 0,03$ мм або $2,08 \pm 0,05$ мм/. Кінці голок шприців покривалися тефлоном.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Щоб визначити точність методу вимірювання кута змочування, проведено заміри великої кількості краплин на різноманітних твердих поверхнях. КЗ вимірювався 5...9 разів у одній й тій ж краплині, яка до заміру перебувала у вазеліновому маслі 100 хв. Різниця між значеннями КЗ для такої краплини характеризує точність методу. Експеримент показав, що дана точність становить /округлено/ $0,7^\circ$.

Користуючись даними про чутливість КЗ до змінень температури й відносної вологості повітря встановлено, що при точності методу $0,7^\circ$, температура в приміщенні може коливатися в межах $13...27^\circ\text{C}$, вологість повітря - в межах $75...90\%$.

Для визначення коефіцієнтів варіації проведено дві серії попередніх дослідів - при акліматизації зразків на повітрі й акліматизації в камері з вологістю 92 %. За формулою /див. вище/ обчислено, що при першому методі кількість вимірювань не повинна бути меншою вісімнадцяти, при другому - не менше дев'яти.

Встановлено, що розподіл значень КЗ повинен описуватися композиційним законом Гаусса-рівної імовірності. При цьому рівномірно-змінною компонентою є позиція краплини, яка ніколи не розтікається рівномірно в усіх напрямках. Коливання багатьох зовнішніх факторів /умов/ описує розподіл Гаусса /нормальна компонента/. Сполучення впливу обох компонент підлягає композиційному закону! Гаусса-рівної імовірності. Для експери-

Створення і вимірювання дослідних зразків

Визначення точності методу

Визначення зовнішніх умов

Мінімальна кількість вимірювань

Закон розподілу значень кута змочування

ментального підтвердження правомірності застосування закону, використано результати вимірювань для визначення мінімальної кількості замірів /два методи акліматизації по 5I-му досліді/. Результати повністю підтвердили наведені вище міркування.

Використання композиційного закону розподілу Гаусса-рівної імовірності передбачає поділ отриманих величин на інтервали, обчислення початкових і центральних моментів, визначення параметрів закону й обчислення дійсного значення вимірюваної величини μ .

Закон
розтікання
краплини
рідини

Для вдосконалення й підвищення точності вимірювань КЗ, потрібне знання об'єктивного закону розтікання краплини рідини по твердій поверхні. Якщо такий закон існує, то він повинен справджуватися для всіх випадків змочування. Тому проведено вимірювання динаміки змінення КЗ п'ятдесят однієї краплини води на різних поверхнях і в різних умовах. КЗ кожної краплини змівся у сім моментів часу: 10; 25 с; 1 хв 15 с; 4; 11; 34; 100 хв після початку контакту з поверхнею. Встановлено, що як середня, так і кожна з окремих кривих розтікання після $t \approx 15$ с із високою /до сотих градуса/ точністю описується рівнянням виду:

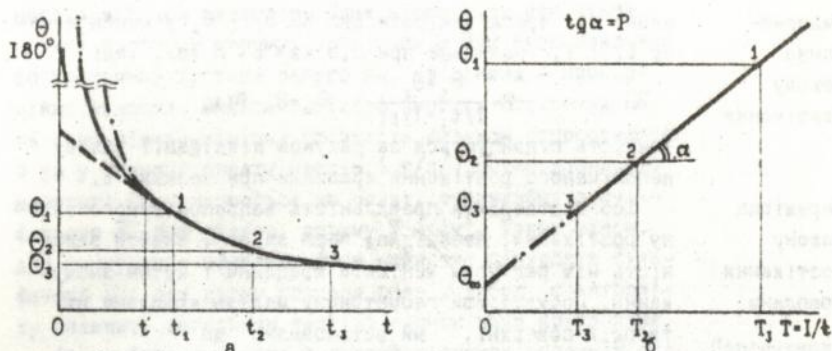
/I/

$$\theta = \theta_{\infty} + P/t$$

Залежність кута змочування θ від часу змочування t при підстановці $T=1/t$ перетворюється в пряму, яка відтинає на вісі θ значення θ_{∞} /рис. 2/, що є значенням θ при $T=0$, тобто при $t=\infty$. Таким чином, θ_{∞} /граничний кут змочування/ не залежить від часу вимірювання. Величина P /імпульс розтікання/ має розмірність "кут*час" і характеризує швидкість стабілізації значення θ , тобто залежить від шорсткості досліджуваної поверхні. Характер експериментальної й апроксимованої залежностей підтверджує, що розтікання краплин в перші кільканадцять секунд після початку контакту й після них має різні причини /фізико-хімічні й фізичні/, тому створити рівняння, яке описувало б змінення θ від $t=0$ до $t=\infty$, неможливо. Стриманий закон розтікання значно скорочує час /до 200 разів/ і підвищує точність вимірювань. Щоб визначити коефіцієнти рів-

Стадії
розтікання
краплини

Рис. 2. Апроксимація кривої $\theta(t)$



а/ ———— експериментальна крива; б/ ———— апроксимована функція /1/; в/ ———— розтікання при умові /3/.

Таб.І. Визначення рейтингу ЕЦ за загальними показниками

Показник осадку (а), процесу (б) або розчину (в)	ПВ	Е л е к т р о л і т							
		сульфатний		хлорамінійний		цинкатний		ціанідний	
		РП	Е	РП	Е	РП	Е	РП	Е
Міцність зчеплення з підкладков (а)	3	2,5	7,5	2,0	6,0	1,5	4,5	1,5	4,5
Гвйдкість осадження (б)	3	4,0	12,0	2,0	6,0	2,0	6,0	2,0	6,0
Еитрати на експлуатацію (б)	-3	2,0	-6,0	2,0	-6,0	1,0	-3,0	2,5	-7,5
Токсичність для персоналу (в)	-3	2,0	-6,0	2,0	-6,0	2,0	-6,0	3,5	-10,5
Пластичність (а)	2	2,0	4,0	1,5	3,0	2,0	4,0	2,0	4,0
Стабільність і простота (в)	2	2,0	4,0	2,0	4,0	1,5	3,0	3,0	9,0
Екологічна шкода (в)	-2	2,5	-5,0	2,5	-5,0	2,0	-4,0	4,0	-8,0
Діапазон густин струму (б)	2	3,0	6,0	1,5	3,0	2,0	4,0	2,0	4,0
Корозійна стійкість (а)	2	1,5	3,0	2,0	4,0	1,5	3,0	1,5	3,0
Агресивність до устаткування (в)	-1	0,0	0,0	2,5	-2,5	1,0	-1,0	0,0	0,0
Діапазон температур (б)	1	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Рівномірність товщини (а)	1	0,5	0,5	2,0	2,0	2,5	2,5	3,0	3,0
Рейтинг (ΣE_i)			23,0		10,5		15,0		9,5

ПВ - показник вагомості; РП - рівень показника за 5-бальною шкалою; Б - бал, Б=РП*ПВ.

Використання закону розтікання

няння /1/ треба виміряти два КЗ θ_1 і θ_2 у моменти часу t_1 і t_2 /найкраще при $0,5 \text{ хв} < t < 5 \text{ хв}$ /. Тоді

$$P = \frac{\theta_1 - \theta_2}{I/t_1 - I/t_2} \quad \theta_\infty = \theta_n - P/t_n$$

Точність підвищується за рахунок ліквідації впливу непоміченого розтікання краплини при великих t .

Перевірка закону розтікання краплини

Щоб підтвердити правильність запропонованого закону розтікання, необхідно, перш за все, знайти залежність між радіусом контакту краплини і кутом змочування. Побудувавши геометричну модель краплини на твердій поверхні, ми встановили, що

/2/

$$r = \frac{CR \sin \theta}{\sqrt{2\theta - \sin 2\theta}}$$

де r - радіус контакту з твердою поверхнею, $C = \sqrt{2\gamma}$, R - радіус краплини до початку контакту, θ - крайовий кут змочування в радіанах. Знаючи, що поширення радіуса контакту є рівномірно-сповільненим, тобто

/3/

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \text{const}$$

можна перевірити справедливості рівняння /1/ двома способами: а/ поставивши умову /3/, обчислити зміну θ під час розтікання за допомогою рівняння /2/ /крива "в" на рис. 2/; б/ підставивши замість θ у рівнянні /2/ вираз /1/, знайти другу похідну по t - повинна справдитися умова /3/ /на другій стадії розтікання, $t > 15 \text{ с}$ /. Обидва методи підтвердили, що вибрана апроксимація правильна.

Вибір електроліту. Загальні показники

Щоб вибрати електроліт для цинкування офсетних форм, оцінили їхні загальні техніко-економічні показники і визначили показники їхньої вагомості для формного виробництва за допомогою експертних оцінок. Визначено рейтинг електролітів цинкування /таб. 1/, який показав, що найкращим є сульфатний ЕЦ, найгіршим - ціанідний ЕЦ. Для порівняння ЕЦ за специфічними показниками створено пробільні елементи на цинкових осадах із ЕЦ, перелічених у таб. 1 /крім найгіршого ціанідного/, а також із двох малопоширених ЕЦ, котрі мають показники, близькі до сульфатного /найкращого за загальними показниками/: фторборатного та сульфат-

Специфічні показники електролітів

ного з вільною кислотою. Цинк нарадовували при трьох різних густинах струму; найбільша з них була близькою до граничної густини даного ЕЦ, дві інших - пропорційно меншими. Вимірено гідрофільність створених ПЕ та їхню фізико-хімічну стійкість /шляхом депресування 5 хв у розчині олеату натрію 1 г/л/. Встановлено, що найкращі ПЕ утворюються на осаді, отриманому з сульфатного ЕЦ при густині струму 6 А/дм². Таким чином, для цинкування офсетних форм найкраще підходить сульфатний ЕЦ; при цьому головна роль у виборі електроліту належить загальним техніко-економічним показникам.

Існує багато рецептур гідрофілізуючих розчинів для ПЕ на цинку. Щоб вибрати найкращий ГР, проведено паралельну обробку осадів, отриманих у різних режимах, трьома розчинами: 1/ розчином, рекомендованим технологічними інструкціями; 2/ розчином павлевої кислоти 12,6 г/л і Na₂SO₄ 20 г/л; 3/ розчином ортофосфорної кислоти 3 г/л і декстрину 50 г/л. Розчин №2 складено московськими вченими на основі роздільного підбору оптимальних концентрацій компонентів; розчин №3 іноді вживається на виробництві. Визначено гідрофільності й фізико-хімічні стійкості отриманих ПЕ. Як за першим, так і за другим показником ГР розташовуються /у порядку погіршення/ в ряд: №1-№2-№3, причому різниця між розчинами №1 і №2 досить значна /кут змочування збільшується в середньому на 21,2°, після депресування на 31,4°, між розчинами №2 і №3 не значна /відповідно 6,2° і 13,7°/.

Після того як встановлено оптимальні способи нарадування й обробки осадів, треба отримати поверхні з широкою гамою текстур, використовуючи органічні домішки в електроліті цинкування. Домішки використовувалися в надмалих концентраціях /про передумови такого рішення див. нижче/: низькомолекулярні - 5,00; 15,00; 45,00 мг/л; високомолекулярні - 2,50; 5,00; 10,00 мг/л. На отриманих осадах створено ПЕ, визначено їхню гідофільність та стійкість до депресування розчином олеату натрію 1 г/л. Визначено три домішки, котрі покращують гідрофільність, одночасно зменшуючи

Порівняння гідрофілізуючих розчинів

Отримання осадів у присутності домішок

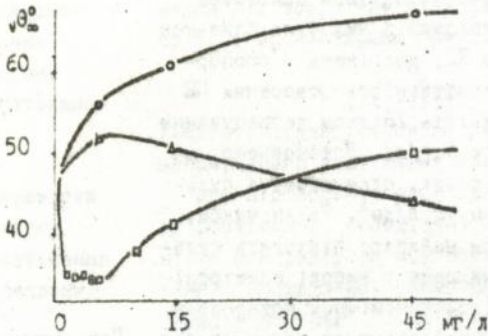
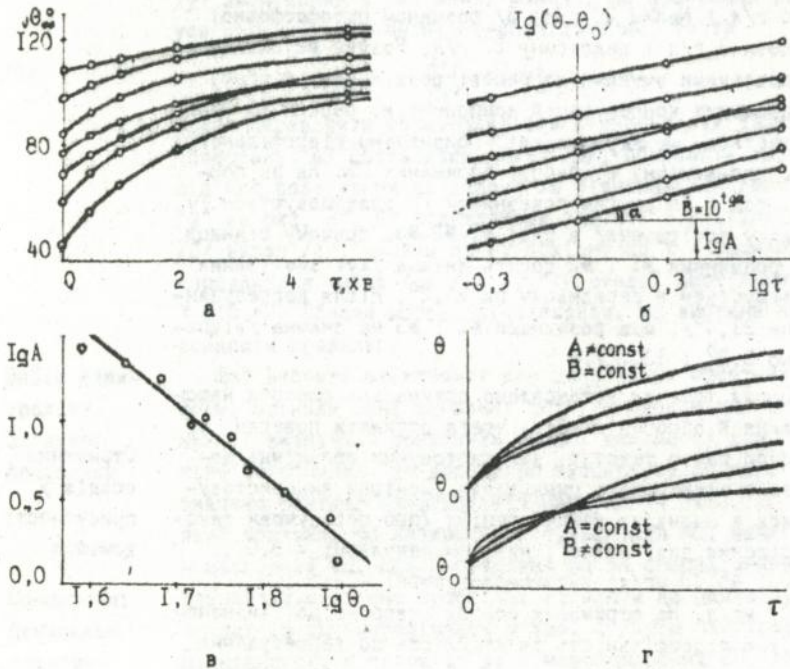


Рис.3. Вплив окремих органічних домішок на гідрофільність ПЕ, сформовану на осадах.

1 (○) - фурфурол;
2 (Δ) - цитозин;
3 (□) - АА-кетон.

Рис. 4. Експериментальні криві депресування та їх апроксимації



інверсію КЗ при депресуванні. Додатково наражено осади, використовуючи дві найкращі домішки: ПЕГ-600 - при 0,60; 1,20; 1,60; 2,40; 3,00 мг/л; АА-кетон - 1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 6,25 мг/л /рис. 3/, і визначено показники сформованих ПЕ. Подібність впливу обох домішок, котрі належать до різних класів органічних сполук, підтверджує, що їхня адсорбція не залежить від будови чи наявності певних функціональних груп.

Удосконалюючи метод депресування, ми встановили, що заміна партії олеату натрію призводить до поганого відтворення даних інверсії КЗ. Виявлено також, що чим меншим є КЗ до депресування, тим більше він зростає під час нього. У наступній серії досліджень депресування провадилося протягом 30, 60, 120 і 300 с; результати частково подано на рис. 4"а". Усі отримані експериментальні криві з високою точністю описуються рівняннями виду $\theta = At^B + \theta_0$, де θ - кут змочування через певний час депресування t ; θ_0 - кут змочування до депресування, A і B - коефіцієнти. При цьому значення B коливається в межах 0,3...0,6 /рис. 4"б"/; натомість із цього ж рисунка можна побачити, що коефіцієнт A пов'язаний зі значенням θ_0 /рис. 4"в"/. Ця залежність описується рівнянням $A = D \times \theta_0^C$, де D і C - коефіцієнти. Користуючись залежностями кривих депресування від значень A і B /рис. 4"г"/ доведено, що відхилення коефіцієнта A від розрахункового /за знайденими коефіцієнтами D і C / свідчить про зміну кількості моношарів гідрофільного полімеру; відхилення коефіцієнта B від його середнього значення вказує на різну щільність упакування молекул ПП. Керувчись розробленим методом, отримані при цинкуванні з різними домішками зразки розподілено на такі, що мають високу, середню та низьку фізико-хімічну стійкість.

Зроблено рентгеноструктурний аналіз зразків, отриманих у присутності домішок, і також деяких осадів, отриманих без домішок, зокрема пластини "ЛМЗ".

Проаналізувавши текстурованість отриманих зразків ми отримали такі результати: а/при відсутності домішок осадки не текстуровані /розподіл рефлексів збігається

Метод оцінювання фіз.-хім. стійкості зразків

Критерії фіз.-хім. стійкості

Рентгено-структурний аналіз Текстурованість осадів

з еталонним/; б/ для більшості домішок при даних концентраціях характерний пікоподібний розвиток текстурованості з максимумом близько кількох міліграмів на літр. З огляду на те, що концентрації домішок надмалі, доходимо висновку, що існують специфічні області адсорбції домішок, здатних хемосорбуватися згідно до теорії Нечаєва, рис. 5.

Рис. 5. Загальна схема впливу органічної домішки на текстурованість електролітичних осадів



Подібні зміни текстурованості на описано раніше тому, що досі вплив на текстуру визначали, поступово зменшуючи концентрації домішок, і діапауза сприймалася за антепаузу, рис. 5. Використовуючи домішки в оптосфері, можна отримати покриття, котрі різняться між собою лише текстурями. Ефективність методу підтверджено растровою електронною мікроскопією й потенціодинамічними дослідженнями впливу домішок, рис. 6.

Структурно-механічні показники осадів

Мікροгеометрія поверхонь знаходиться в рекомендованих межах. Розрахунок внутрішніх напружень в осадах /формула Стоні, метод деформації катоду з паралельним використанням сталі й алюмінію/ показав, що при нарощуванні з домішкою напруження розтягу в незначній мі-

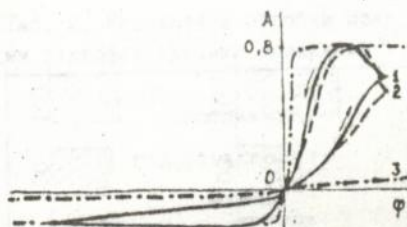


Рис. 6. Потенціодинамічне дослідження впливу домішок.

1 - фоновий електроліт "б"; 2 - те ж +ПЕГ-600 3 мг/л; 3 - те ж +АА-кетон 5 мг/л, форма кривої змінюється з кожним циклом /речовина розкладається, дано для порівняння з ПЕГОм/.

рі зростають, однак залишаються в чотири рази меншими від допустимих /20 МПа/.

Щоб зхарактеризувати текстуру отриманих покриттів, досить використати п'ять найінтенсивніших рефлексів: 002, 100, 101, 102 і 103, котрі займають у середньому 79% поверхні. За зв'язком між текстурами осадів та властивостями створених на них ПЕ зразки поділяється на чотири групи: тип "А" - високогідрофільні стійкі поверхні з переважанням площин 100 і 101; тип "Б" - високогідрофільні нестійкі ПЕ з переважанням площин 002; тип "В" - низькогідрофільні нестійкі поверхні з переважанням площин 102 і 103; тип "Г" - нетекстуровані поверхні з погано відтвореними гідрофільністю й стійкістю.

Результати показали, що пластина "ЛМЗ" має текстуру групи "В", що доцільно використовувати осад товщиною 4 мкм і небажано застосовувати хлоридний ЕЦ.

Описана вище залежність властивостей ПЕ від текстури зумовлена, на нашу думку, тим, що на гранях 002 погано утворюється солевий шар, а високі частки граней 102 і 103 не сприяють ефективній адсорбції гідрофільного полімеру, що схематично показано на рис. 7.

Розрахунки показали, що порівняно з гранню 100 грань 002 на квадратному нанометрі має майже в три рази більше атомів цинку. Тобто, висока ретикулярна щільність зумовлює те, що на грані 002 солевий шар утворюється погано.

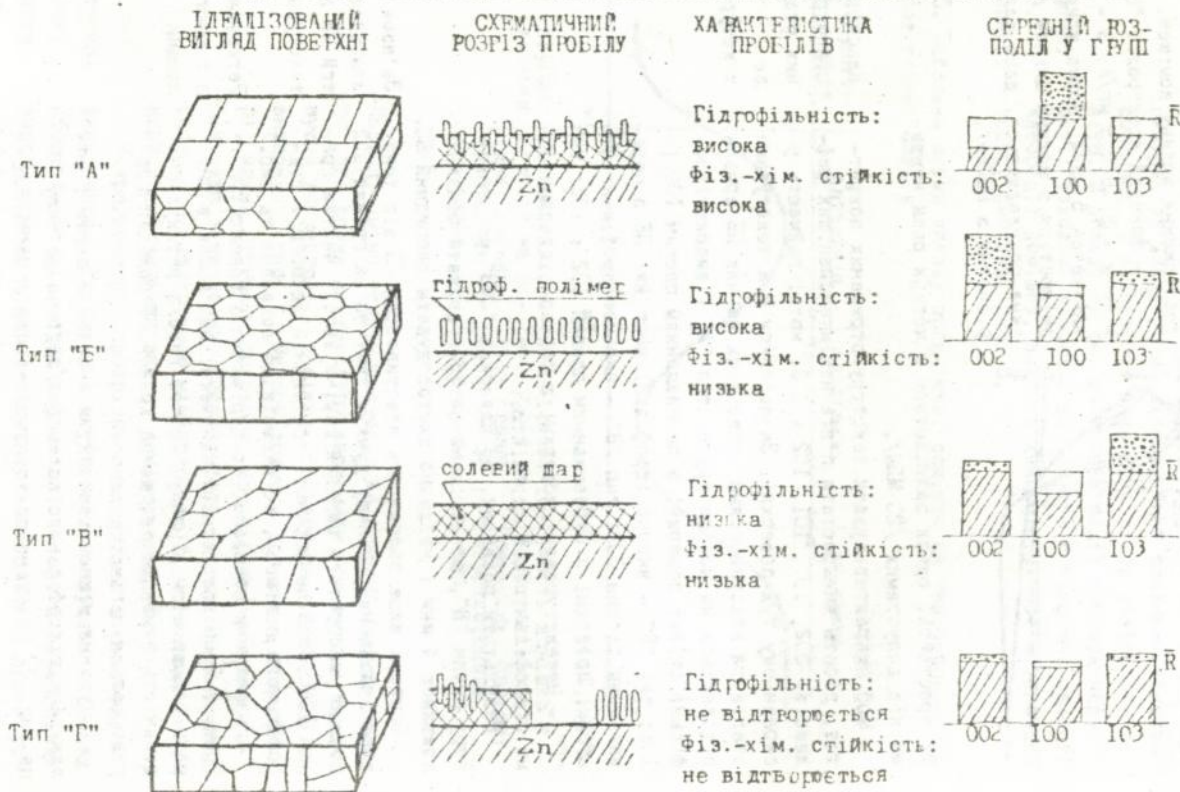
Існування міцного зв'язку між солевим шаром і молекулами гідрофільного полімеру /подібно до типу "А" на рис. 7/ доведено шляхом паралельної обробки зраз-

Класифікація отриманих осадів за текстурами

Зв'язок властивостей ПЕ з текстурою

Ретикулярні щільності площин

Рис. 7. Типи текстур металу-основи пробільних елементів і їхній вплив на властивості ПЕ



Таб. 2. Результати обробки осадів із текстурами трьох типів різними гідрофілізуючими розчинами *

особливість гідрофілізуючого розчину	бал, присвоєння за							
	фіз.-хім. стійкість				гідрофіль- ність			
	тип текстури			су- ма ба- лів	тип текстури			су- ма ба- лів
	В	А	Б		В	А	Б	
без жовтої кров'яної солі й NaKMU	1	4	2	7	1	3	2	6
без жовтої кров'яної солі	1	3	2	6	1	3	2	6
без NaKMU	1	4	3	8	1	4	4	9
без шарлевої кислоти	3	5	4	12	2	4	5	11
зі всіма компонентами	3	5	4	12	2	5	5	12
сума балів	9	21	15		7	18	19	

* із покриттям захисним колоїдом (NaKMU) у будь-якому випадку

ків, які належали до однієї з груп - "А", "Б" чи "В". Обробка провадилася гідрофілізуючими розчинами, котрі є варіантами використовуваного в роботі, однак не мають одного чи двох компонентів. Результати оцінювання гідрофільності й стійкості свідчать /таб. 2/, що: описані вище залежності властивостей ПЕ від текстури можуть відноситися до різних гідрофілізуючих розчинів; властивості ПЕ є результатом спільної одночасної дії всіх компонентів ГР; текстура металу-основи є головним чинником властивостей ПЕ.

Для виробничих випробувань було наражено цинкові осаді із сульфатного електроліту без домішки та з домішкою ПЕГ-600 2,5 мг/л. Отримані форми основи покриті калієвим шаром на основі ПВС. Випробування показали, що форми, отримані з домішкою ПЕГ /текстура типу "А"/ не лише придатні для друкування, але й потребують менше зголошення /отже, дають більш насичені відбитки/ і стійкіші до дії депресантів.

Зв'язок між солевим шаром і гідрофільним полімером

Випробування покращених форм

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

І. Показано, що текстура поверхні металу-основи пробільних елементів відіграє головну роль у формуванні їхніх властивостей - гід-

роф льност α ф зико-х м чно ст β кост. Визначено вплив окремих кристалографічних площин на процеси утворення проб льних елементів - адсорбції і дифузії льного полумеру та утворення солевого шару. Це дозволило покращити еластичність форм, змінити їхню текстуру. Встановлено, що призматичні площини є бажаними, а базисні β деякі приклади - небажаними на поверхні цинку.

2. Визначено параметри процесу електролітичного нарощування цинку, склад електроліту цинкування та вимоги до технологічного процесу, як сприятимуть осажденню покриття з бажаною текстурою β призвести до підвищення економічної ефективності формного виробництва.

3. Показано снування специфічних областей впливу органічних домішок на текстурований електролітичний осадок. Використання області концентрації оптової сфери дозволило отримати осадок, що є доречним і жоден лише текстурований β мати однакову структурні показники.

4. Розроблено нову методику визначення крайового кута змочування, яка є одночасно більш швидкою і точнішою від існуючих. Методику підтверджено фізично-геометричною моделлю розтікання краплини рідини по твердій плоскій поверхні.

5. Експериментально підтверджено, що розподіл величини кута змочування описується композиційним законом Гаусса-рівної імовірності.

6. Розроблено спосіб оцінювання фізико-хімічної стійкості пробільних елементів офсетних форм, який дозволяє більш об'єктивно визначити стійкість і будову гідрофільних шарів.

П У Б Л І К А Ц І Я

Основні положення дисертаційної роботи викладено в таких публікаціях /у хронологічному порядку/:

1. Пашуля П.Л., Листвак Б.І., Гордєєв Р.В. Зв'язок захисної дії органічних речовин з їх потенціалом іонізації/Звітна н.-тех. конф. УПІ ім. Федорова. Тези доповідей. - Вип.1. - Львів, 1993. - с.79.

2. Гордєєв Р.В., Пашуля П.Л. Спосіб отримання, структура і гідрофільність офсетних пластин типу "ЛМЗ"/Звітна н.-тех. конф. УАД. Тези доповідей. - Вип. 2. - Львів, 1995. - с.86.

3. Гордєєв Р.В., Пашуля П.Л. Вибір електроліту цинкування для офсетних форм. - Рос. - Деп. в ДНТБ України, №439-УК96

4. Гордєєв Р.В., Шавлюк І.М., Пашуля П.Л. Розтікання краплі рідини на твердій плоскій поверхні. - Укр. - Деп. в ДНТБ України, № 438-УК96.

5. Гордеев Р.В., Пашуля П.Л., Листяк Е.І. Гідрофільність, стійкість і текстура пластин типу "ІМС". - Рос. - Деп. в ДНТЕ України, № 440. - УК 96.

Здобувач:

R. V. Gordeyev

(Гордеев Р.В.)

A N N O T A T I O N

Hordeyev R.W. The Rule of Blank Areas
Properties by Offset Printing Plates

A Dissertation for achieving the degree Doctor of Philosophy (Technical) in speciality 05.05.01 "Machines, units and Processes in Graphic Arts Industry", Ukrainian Academy of Graphic Arts, Lviv, 1996. The Dissertation is a manuscript

Crystallographical plains, which are responsible by instruction of blank areas (hydrophile polymers adsorption and salt layer instruction) are named. Deficiencies of contemporaneous making methods for Zinc-coated offset printing plates are showed. A claims to galvanical pathway are described. This claims will assist to creature the offset plates with necessary texture. The new method for contact angles measure is created. This method is affirmed by liquid drops spreading modell.

A N N O T A Ц И Я

Гордеев Р.В. Управление свойствами
пробельных элементов офсетных форм

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.05.01 "Машины, агрегаты и процессы полграфического производства". Украинская академия печати, Львов, 1996г.

Диссертация является рукописью

Определены кристаллографические плоскости цинка, ответственные за процессы, протекающие при образовании пробельных элементов - адсорбции гидрофильного полимера и образование солевого слоя. Показаны недостатки существующего способа изготовления оцинкованных монометаллических форм и указаны требования к гальваническому процессу, которые будут способствовать созданию офсетных форм с оптимальной текстурой. Разработан новый способ определения краевого угла смачивания. Способ подтвержден моделью растекания капли жидкости. Предложен способ оценки стойкости пробельных элементов.

К Л Ю Ч О В І С Л О В А

офсет, форма, пробіл, змочування, наросування, цинк, адсорбція.

436313

АВ 35.287

Підписано до друку 11.07.96. Зам. № 383. Формат 60x84/16.
Обсяг 1 ум. друк. арк. Віддруковано в учбово-
експериментальній друкарні Української академії друкарства,
Львів-4, вул. Личаківська, 3.