

УКРАЇНЬСЬКА АКАДЕМІЯ ДРУКАРСТВА

На правах рукопису

ГОРДЕЄВ

Роман Валентинович

КЕРУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЯМИ  
ПРОБІЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОФСЕТНИХ ФОРМ

Спеціальність 05.05.01 - "Машини, агрегати і процеси  
поліграфічного виробництва"

Автореферат

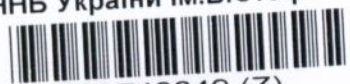
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ — 1996

655.3

Ав.36.289

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00743849 (Z)

УКРАЇНЬКА АКАДЕМІЯ ДРУКАРСТВА

На правах рукопису

**ГОРДЕЄВ**

**Роман Валентинович**

**КЕРУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЯМИ  
ПРОБІЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОФСЕТНИХ ФОРМ**

Спеціальність 05.05.01 "Машини, агрегати і процеси  
поліграфічного виробництва"

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

ЛЬВІВ — 1996

**ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України**

Дисертацією є рукопис.

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

**НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:**

кандидат технічних наук, доцент ПАШУЛЯ 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 імені Тараса Шевченка, м. Львів.

Захист дисертації відбудеться «   » \_\_\_\_\_ 1996 року о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.11.02 за адресою: 290020, м. Львів-20, вул. Підголки 19, ауд. 101.

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

Автореферат розіслано «   » \_\_\_\_\_ 1996 року.

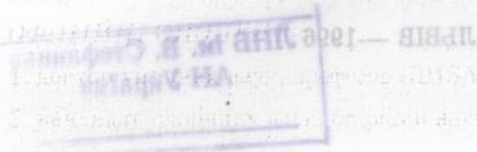
Вчений секретар

спеціалізованої

вченої ради



Дідич В.П.



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ.** Незважаючи на те, що в наш час офсетний друк є найпоширенішим способом друкування, багато його явищ 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 друкарських форм (МОДФ) 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. Але на даний момент оцинковані МОДФ не знайшли широкого застосування. Створення оцинкованих МОДФ із покращеними властивостями дозволить їм успішно конкурувати з алюмінієвими. Найбільше потребують покращення властивості пробільних елементів (ПЕ) оцинкованих МОДФ.

**МЕТА РОБОТИ** — дослідження факторів, які визначають фізико-хімічні характеристики ПЕ оцинкованих МОДФ, керування цими факторами й створення за їхньою допомогою ПЕ з покращеними властивостями.

### **ОСНОВНІ ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ:**

- аналіз можливостей покращення властивостей ПЕ на основі уявлень сучасної фізичної хімії;
- обґрунтування і вдосконалення складу електроліту для цинкування МОДФ, дослідження характеристик електролітичного процесу нарощування цинку
- створення дослідних зразків (моделей) ПЕ шляхом нарощування цинку на зразки сталі з наступною їх обробкою;

- вдосконалення існуючих і створення нових методів дослідження властивостей ПЕ МОДФ;
- дослідження гідрофільності й фізико-хімічної стійкості (ФХС) отриманих ПЕ
- дослідження характеристик поверхонь отриманих ПЕ, між іншим електронна мікроскопія та рентгеноструктурний аналіз;
- створення МОДФ із покращеними властивостями, та їх випробування.

**НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ.** Вперше встановлено, котрі з граней і перерізів кристалів цинку відповідають за ефективне утворення солевого шару (СШ) та адсорбцію гідрофільного полімеру (ГП) на поверхні ПЕ. Виходячи з цього вказано, які з кристалографічних площин є бажаними, а які —небажаними на поверхні цинку.

Обґрунтовано й уточнено склад електроліту цинкування (ЕЦ) для потреб поліграфії з використанням наукових методів оцінювання й управління якістю друкарських форм.

Удосконалено метод визначення гідрофільності на основі описаної в роботі закономірності розтікання краплини рідини по твердій плоскій поверхні, яка дозволяє екстраполювати значення кута змочування (КЗ) в часі. Для підтвердження знайденої закономірності побудовано фізично-геометричну модель, яку описано виведеними нами залежностями. Метод дозволяє визначити КЗ швидше й точніше. Введено поняття імпульсу розтікання — величини, яка може використовуватися для оцінювання мікрогеометрії поверхонь та її змінень.

Розроблено новий метод оцінювання ФХС ПЕ, що базується на математичному і статистичному аналізі кривих депресування.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу і растрової електронної мікроскопії визначено структури й текстури ПЕ.

Встановлено, що введення певних органічних домішок до ЕЦ у концентраціях порядку 1...20 мг/л дозволяє отримувати покриття, що різняться між собою лише текстурами. Таким чином вперше реалізовано

ефект вибіркової хемосорбції органічних речовин на різних гранях і перерізах кристалів зростаючого осаду без впливу домішок на електрохімічну реакцію.

**ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ.** Розроблено практичні рекомендації щодо створення одинкових МОДФ, зокрема загальну схему процесу гальванічного нарощування, склад ЕЦ, оптимальну товщину цинкового покриття, потрібну густину струму тощо.

Висновки роботи допоможуть виробити підходи й методи для визначення оптимальних текстур усіх кристалічних основ ПЕ форм плоского друку.

Метод отримання текстурованих поверхонь може підвищити ефективність наукових досліджень, оскільки він дозволяє іноді обійтися без експериментів із монокристалами.

Запропонований спосіб визначення КЗ дозволяє значно зекономити час на дослідження поверхневих явищ при одночасному підвищенні точності даних.

Розроблений спосіб оцінювання ФХС ПЕ дозволяє описати цей показник не лише узагальнено, але й оцінити окремі характеристики ПЕ -кількість моношарів ГП і щільність упакування макромолекул у моношарах.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес УАД.

**АПРОБАЦІЯ РОБОТИ.** Основні положення роботи доповідалися на науково-технічних конференціях УП (1992, 1993, 1994 рр., м. Львів) та УАД (1995 р., м. Львів), міжнародній науковій конференції "Квалілогія книги" (1996 р., м. Львів). Наукове дослідження отримало стипендію для проведення робіт у Технічному університеті Відня й Вищому федеральному навчально-атестаційному закладі хімічної промисловості Австрії протягом весняного семестру 1995 р. Положення дисертаційної роботи викладено в шістьох публікаціях.

**ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК ДИСЕРТАНТА.** Автором особисто виконано аналіз і вибір методів визначення змочування, проаналізовано шляхи покращення властивостей ПЕ, проведено визначення рейтингу ЕЦ, створено нові методики, використані в роботі — метод визначення КЗ із дослідженням закону розтікання краплини рідини та фізично-геометричною моделлю разом із її обґрунтуванням та перевіркою; спосіб оцінювання ФХС ПЕ включаючи дослідження кривих депресування та рекомендації щодо проведення депресування; створення схем експериментальних установок; принцип використання органічних домішок у надмалих концентраціях із аналізом специфічних областей впливу домішок. До особистого внеску належать також розробка загальної схеми процесу гальванічного нарощування та практичне виконання досліджень.

**СТРУКТУРА І ОБСЯГ РОБОТИ.** Дисертацією є рукопис, що складається із шести основних ділень, включно зі вступом і загальними висновками, і містить 150 сторінок основного машинописного тексту та 69 сторінок додаткових матеріалів. Останні містять 49 рисунків, 24 таблиці та список використаної літератури, який складають 233 найменування.

**ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ, ЩО ВІНОСЯТЬСЯ НА ЗАХИСТ:**

- залежність гідрофільності і фізико-хімічної стійкості ПЕ від текстури їхньої металевої основи;
- спосіб отримання текстурованих поверхонь, які забезпечують створення високогідрофільних та стійких ПЕ;
- результати досліджень фізико-хімічних та структурно-механічних характеристик пробільних елементів;
- обґрунтування і уточнення складу електроліту цинкування;
- метод визначення КЗ і модель розтікання краплини рідини по твердій плоскій поверхні;
- методика оцінювання фізико-хімічної стійкості ПЕ.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### РОЗРОБКА МОДЕЛІ ВИМІРЮВАННЯ І ШЛЯХИ ПОКРАЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОБІЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Найбільш придатним для визначення гідрофільності моделей ПЕ є метод вимірювання крайового КЗ рідиною у вибіркових умовах (вазелинове масло і вода). Недоліком існуючих способів вимірювання КЗ є вплив гістерезису розтікання на значення КЗ. У той же час визначення моменту (факту) припинення розтікання краплини залежить від точності приладу й не позбавлене суб'єктивних рис.

Первинної гідрофільності ПЕ набувають під час їх обробки гідрофілізуючим розчином (ГР). При цьому паралельно протікають два процеси: утворення СШ і адсорбція ГП.

Найпоширенішим способом визначення ФХС ПЕ є депресування останніх розчинами, здатними погіршувати їхні властивості (розчин олеату натрію). Однак існуючі способи дослідження потребують удосконалення.

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

1. Підбір компонентів ГР і, особливо, їхні співвідношення та режими обробки не мають під собою значної теоретичної бази. Тому подібні роботи здійснюються шляхом проб, є тривалими, дорогими й трудомісткими.

2. Протягом довгого часу дослідники намагалися створити якісні ПЕ на даному формному матеріалі, але практично не робили спроб пристосувати формний матеріал — створити такий його різновид, котрий найкраще підходив би для створення ПЕ.

Відомо, наприклад, що швидкість травлення кристалічних тіл залежить від переважання тих чи інших граней на поверхні. Отже, можна передбачити, що швидкість і характер взаємодії кислот і солей ГР (як і компонентів зволожуючого розчину) може значно коливатися в

залежності від того, із якими кристалографічними площинами відбувається така взаємодія. Водночас при зміні орієнтації кристалів іноді спостерігають зміну величини адсорбції органічних речовин у кілька разів.

Зі сказаного випливає, що гідрофільність пробільних елементів, яка є наслідком хімічних реакцій кислот і солей гідрофілізуючого (зволожуючого) розчину й адсорбції ГП із цього розчину, повинна залежати від текстури: *змінюючи текстури металу-основи, можна досягти змінень властивостей ПЕ*. Особливо придатними для управління текстурою є режими електролітичного осадження. Позначення основних кристалографічних площин цинку та їхній вигляд показано на рис. 1.

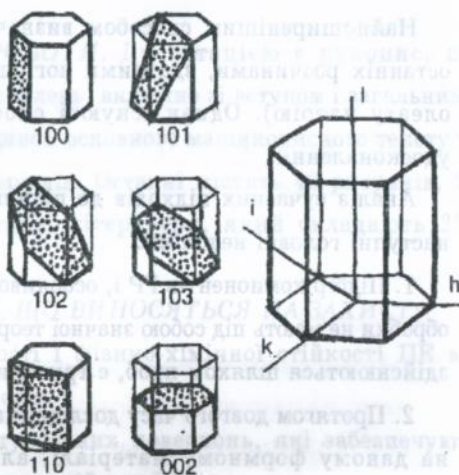


Рис. 1. Позначення головних кристалографічних площин цинку

*h, k, i, l -вісі симетрії кристалу; при позначенні площин опущено індекс i:  $i = h \cdot k$ .*

Радикально змінювати текстури покриттів здатна органічна домішка в ЕЦ. Є багаточисельні свідчення того, що в присутності домішки інші фактори формування текстури грають підпорядковану роль. Отже, основним фактором формування текстури цинкових осадів повинна бути органічна домішка в ЕЦ.

Щодо ЕЦ, то з будь-якого типу електроліту можна більш чи менш легко отримати осад із бажаною текстурою, однак питання про вибір ЕЦ це не знімає. Аналіз показав, що нарощування основи ПЕ повинне відбуватися при не надто низькій густині струму, бажано без нагрівання ЕЦ.

Теоретичні уявлення про одсорбцію, сформульовані Є.А. Нечаєвим, дозволяють вибрати потрібні органічні домішки.

### МЕТОДИ, ОБ'ЄКТИ І СХЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Необхідна кількість замірів визначалася за формулою:

$$N = K^2 t^2 / m^2 \quad (1)$$

де  $K$  — коефіцієнт варіації;  $t$  — гарантійний коефіцієнт;  $m$  — точність методу вимірювання. Грубі помилки в статистичних рядах визначалися за критерієм  $\beta_{\max}$ . Правильність апроксимацій перевірялася за допомогою критеріїв кореляції.

Рентгеноструктурний аналіз провадився за допомогою установки Philips 10/237 або ДРОН-0,5. Швидкість змінення кута  $2\Theta$  становила  $0,5^\circ/\text{хв}$ . Робоча частота —  $2 \times 10^5$  імпульсів/с.

Для растрової електронної мікроскопії застосовувався мікроскоп Philips 1879; прискорююча напруга — 25 кВ.

Потенціодинамічні циклограми отримували за допомогою потенціостата Jaissle 360. Робочий електрод — гладкий платиновий дріт  $\varnothing 2 \times 100$  мм. Фонові електроліти: а)  $\text{ZnSO}_4$  0,8700M,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,4130M,  $\text{pH}=3,50$ ; б)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,6250M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1000M,  $\text{pH}=3,50$ . Сила струму змінювалася за лінійним законом від мінус 200 мА до 800 мА протягом 60,000 с.

Застосовувалися типові ЕЦ: сульфатний —  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  250 г/л,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$  7,5 г/л; хлорамонійний —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  100г/л,  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  90 г/л; цинкатний —  $\text{NaOH}$  100 г/л,  $\text{ZnO}$  10 г/л; сульфатний з вільною кислотою —  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  300 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) 124 г/л; фторборатний

—  $Zn[BF_4]_2$  200 г/л;  $NH_4BF_4$  40 г/л. Якщо режим нарощування не вказано спеціально, то осаді отримувалися товщиною  $4,0 \pm 0,2$  мкм при  $6,0 \pm 0,3$  А/дм<sup>2</sup> і температурі  $25,0 \pm 0,5$ °С на сталевій підкладці з сульфатного ЕЦ. До ЕЦ вводилися домішки: фурфурол, АА-кетон (продукт зі сталюю хімічною формулою, власність лабораторії OPL HBLVA XVII, м. Відень), цитозин, тимін, ацетофенон, гліоксаль, анізол, поліетиленгліколь ( $M_n = 600 \pm 10$ , далі — ПЕГ), тетрагідрофуран, гексаметилентетрамін — кваліфікацій "хч" і "чда".

Створення дослідних зразків передбачало підготовку сталі 08КП 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 БМИ з поворотними градусними шкалами й шприцами для подавання краплин ( $\varnothing 2,00 \pm 0,03$  мм або  $2,08 \pm 0,05$  мм).

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експериментальне дослідження показало, що точність установки для вимірювань КЗ становить 0,7°.

Користуючись даними про чутливість КЗ до змінень температури й відносної вологості повітря встановлено допустимі коливання останніх при точності методу 0,7°.

Для визначення коефіцієнтів варіації проведено дві серії попередніх дослідів—при акліматизації зразків на повітрі й у кліматичній камері. За формулою (1) обчислено потрібні кількості вимірювань одного зразка для обох методів.

Аналіз показав, що розподіл значень КЗ повинен описуватися композиційним законом Гаусса-рівної імовірності (КЗГРІ). Для експериментального підтвердження правомірності застосування КЗГРІ використано результати вимірювань для визначення мінімальної

кількості замірів (два методи по 51-му досліді). Результати підтвердили правильність аналізу.

Для вдосконалення вимірювань КЗ проведено вимірювання динаміки змінення КЗ п'ятдесят однієї краплини води на різних поверхнях і в різних умовах. КЗ кожної краплини замірявся в сім моментів часу: 10; 25; 75 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:

$$\Theta = \Theta_{\infty} + P/t \quad (2)$$

Залежність кута змочування  $\Theta$  від часу змочування  $t$  при підстановці  $T=1/t$  перетворюється в пряму, яка відтинає на осі  $\Theta$  значення  $\Theta_{\infty}$  (рис. 2), що є значенням  $\Theta$  при  $t=\infty$ . Таким чином,  $\Theta_{\infty}$  (граничний КЗ) не залежить від часу вимірювання. Величина  $P$  (імпульс розтікання) має розмірність {кут $\times$ час}, і характеризує швидкість стабілізації значення  $\Theta$ , 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  $\Theta$  від  $t=0$  до  $t=\infty$ , неможливо. Метод значно скорочує час (до 200 разів) і підвищує точність даних при збереженні існуючого способу вимірювання. Щоб визначити коефіцієнти рівняння (2) треба виміряти два КЗ  $\Theta_1$  і  $\Theta_2$  у моменти часу  $t_1$  і  $t_2$  (найкраще при  $0,5 \text{ хв} < t < 5 \text{ хв}$ ). Тоді

$$P = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{1/t_1 - 1/t_2} \quad \Theta_{\infty} = \Theta_n - P/t_n$$

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

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

$$r = \frac{CR \sin \Theta}{\sqrt{2\Theta - \sin 2\Theta}} \quad (3)$$

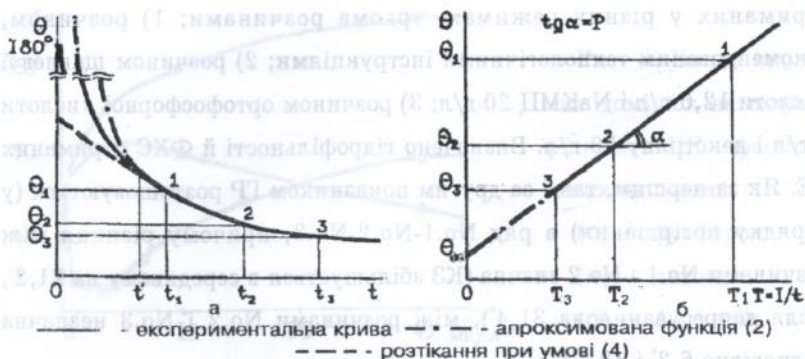
де  $C = \sqrt{2}\pi$ ,  $R$  — радіус краплини до початку контакту,  $\Theta$  — крайовий КЗ в радіанах. Знаючи, що поширення радіуса контакту є рівномірно-сповільненим, тобто

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \text{const} \quad (4)$$

можна перевірити справедливість рівняння (2) двома способами: а) поставивши умову (4), обчислити зміну  $\Theta$  під час розтікання за допомогою рівняння (3) (крива "в" на рис. 2); б) підставивши замість  $\Theta$  у рівнянні (3) вираз (2), знайти другу похідну по  $t$  — повинна справдитися умова (4) (на другій стадії розтікання,  $t > 0$ ). Обидва методи підтвердили, що вибрана апроксимація правильна.

Щоб вибрати ЕЦ для офсетних форм, оцінили загальні техніко-економічні показники ЕЦ і визначили коефіцієнти їхньої вагомості для формного виробництва за допомогою експертного оцінювання. Визначено рейтинг ЕЦ (таб. 1), який показав, що найкращим є сульфатний ЕЦ. Для порівняння ЕЦ за специфічними показниками створено ПЕ на цинкових осадах з ЕЦ, перелічених у таб. 1 (крім найгіршого ціанідного) а також із двох малопоширених ЕЦ, що мають показники, близькі до сульфатного: фторборатного та сульфатного з вільною кислотою. Вимірено гідрофільність створених ПЕ та їхню ФХС (шляхом депресування 5 хв у розчині олеату натрію 1 г/л). Встановлено, що найкращі ПЕ утворюються на осаді, отриманому з сульфатного ЕЦ, який використовувався в подальших дослідках.

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



Таб. 1 Визначення рейтингу ЕЦ за загальними показниками

Показник осаду (а) процесу (б) або розчину (в)	П В	Е Л Е К Т Р О Л І Т							
		сульфатний		хлор-амонійний		цинкатний		ціанідний	
		РП	Б	РП	Б	РП	Б	РП	Б
Міцність зчеплення з підкладкою (а)	3	2.5	7.5	2.0	6.0	1.5	4.5	1.5	4.5
Швидкість осадження (б)	3	4.0	12.0	2.0	6.0	2.0	6.0	2.0	6.0
Витрати 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 (в)	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 ( $\Sigma B_i$ )		23.0		10.5		15.0		9.5	

ПВ— показник вагомості; РП— рівень показника за 5-бальною шкалою; Б— бал;  
 Б=РП×ПВ

Щоб вибрати найкращий ГР, проведено паралельну обробку осадів, отриманих у різних режимах, трьома розчинами; 1) розчином, рекомендованим технологічними інструкціями; 2) розчином щавлевої кислоти 12,6 г/л і NaКМЦ 20 г/л; 3) розчином ортофосфорної кислоти 3 г/л і декстрину 50 г/л. Визначено гідрофільності й ФХС отриманих ПЕ. Як за першим, так і за другим показником ГР розташовуються (у порядку погіршення) в ряд No.1-No.2-No.3, причому різниця між розчинами No.1 і No.2 значна (КЗ збільшується в середньому на 21,2°, після депресування на 31,4°), між розчинами No.2 і No.3 незначна (відповідно 6,2° і 13,7°).

Після встановлення оптимальних способів нарощування й обробки осадів отримували поверхні з широкою гамою текстур, використовуючи органічні домішки в ЕЦ. Домішки використовувалися в надмалих концентраціях: 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 гідрофільність та стійкість до депресування розчином олеату натрію 1 г/л. Додатково нарощено осад, використовуючи дві найкращі домішки: ПЕГ — при 0,60; 1,20; 1,80; 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.

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 провадилася протягом 30, 60, 120 і 300 с; результати частково подано на рис. 4"а". Усі отримані експериментальні криві з високою точністю описуються рівнянням виду  $\Theta = A\tau^b + \Theta_0$ , де  $\Theta$  — КЗ через певний час депресування  $\tau$ ;  $\Theta_0$  — КЗ 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

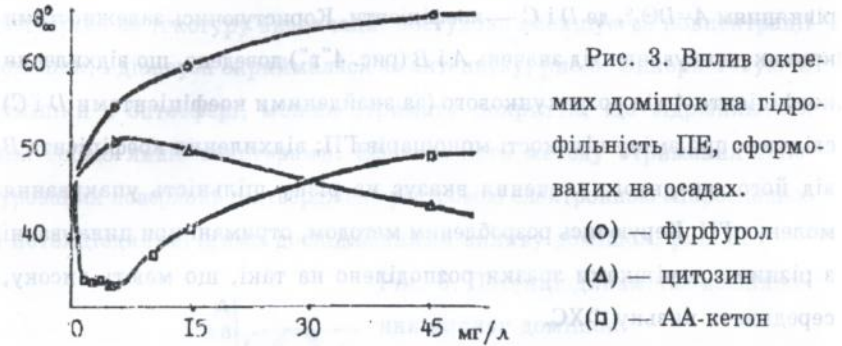
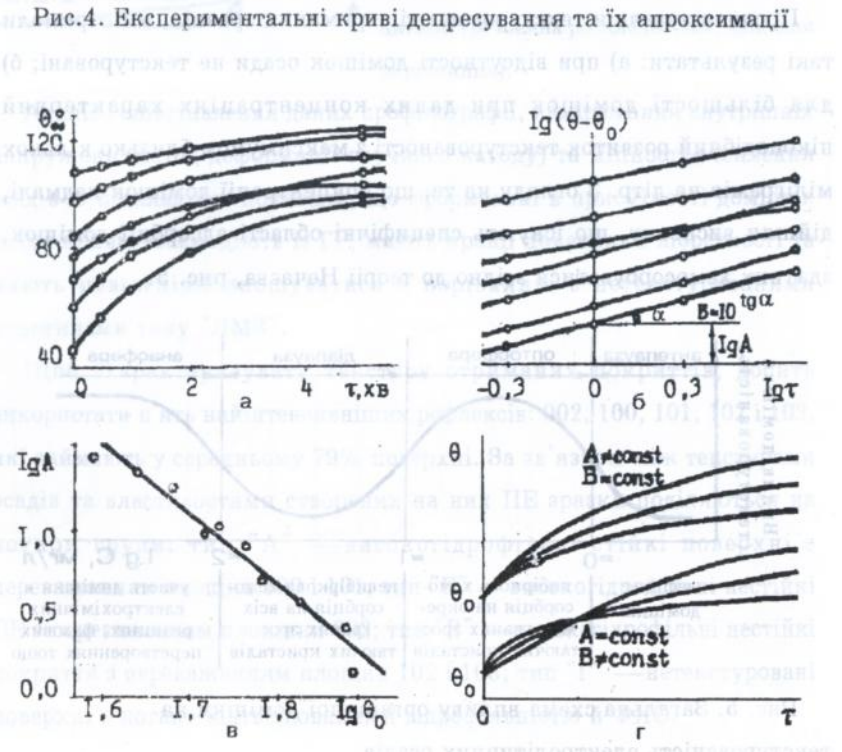


Рис.4. Експериментальні криві депресування та їх апроксимації



А пов'язаний зі значенням  $\Theta_0$  (рис. 4"в"). Ця залежність описується рівнянням  $A=D\Theta_0^c$ , де  $D$  і  $C$  — коефіцієнти. Користуючись залежностями кривих дересування 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 ГП; відхилення коефіцієнта  $B$  від його середнього значення вказує на різну щільність упакування молекул ГП. Керуючись розробленим методом, отримані при цинкуванні з різними домішками зразки розподілено на такі, що мають високу, середню та низьку ФХС.

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

Проаналізувавши текстурованість отриманих зразків, ми отримали такі результати: а) при відсутності домішок осади не текстуровані; 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, дійшли 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 не описано раніше імовірно тому, що досі вплив на текстуру визначали, поступово зменшуючи концентрації домішок, і діпауза сприймалася за антепаузу, рис.5. Використовуючи домішки в оптосфері, можна отримати покриття, що відрізняються між собою лише текстурами. Ефективність методу отримання текстурованих поверхонь підтверджено растровою електронною мікроскопією й потенціодинамічними дослідженнями впливу домішок, рис. 6.

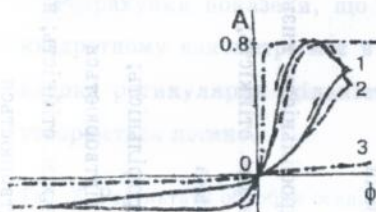


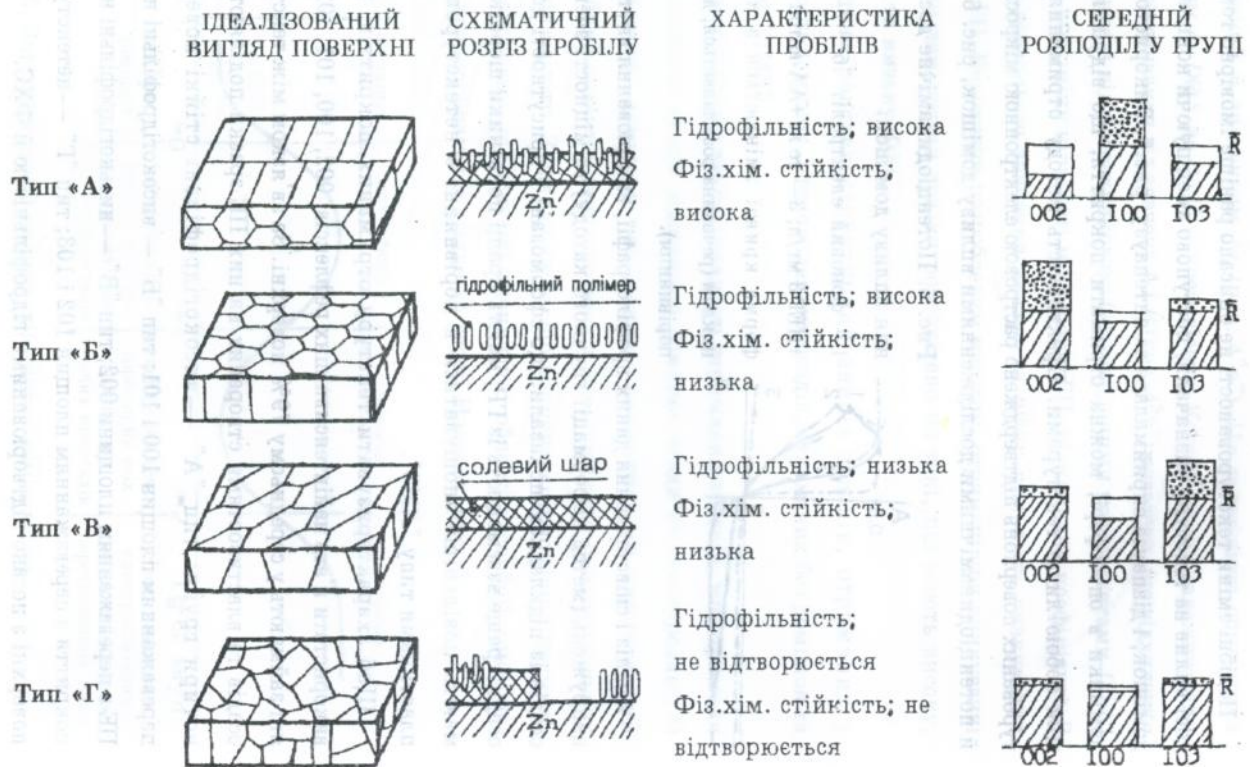
Рис. 6. Потенціодинамічне дослідження впливу домішок.

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

Аналіз і співставлення даних профілографії, вимірювання внутрішніх напружень (метод деформації гнучкого катоду) та міцності зчеплення осадів із підкладкою показали, що сформовані в присутності домішок осаді краще взаємодіють із ГР, мають кращі показники шорсткості та мають повільніше зношуватися в порівнянні з нетекстурованими пластинами типу "ЛМЗ".

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

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



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

Описана вище залежність властивостей ПЕ від текстури знаходить пояснення, на нашу думку, в тому, що на гранях 002 погано утворюється СШ, а високі частки граней 102 і 103 не сприяють адсорбції ГП, що схематично показано на рис. 7.

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

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

Особливість гідрофілізуючого розчину	Бал присвоєний за							
	фіз.хім. стійкість				гідрофільність			
	тип текстури			сума балів	тип текстури			сума балів
	В	А	Б		В	А	Б	
без жовтої кров'яної солі й NaКМЦ	1	4	2	7	1	3	2	6
без жовтої кров'яної солі	1	3	2	6	1	3	2	6
без NaКМЦ*	1	4	3	8	1	4	4	9
без щавлевої кислоти	3	5	4	12	2	4	5	11
зі всіма компонентами	3	5	4	12	2	5	5	12
<i>сума балів</i>	9	21	15	-	7	18	19	-

\* із покриванням захисним колоїдом (NaКМЦ) у будь-якому випадку

Існування міцного зв'язку між СШ і молекулами ГП (подібно до групи "А" на рис. 7) доведено шляхом паралельної обробки зразків, що належали до однієї з груп — "А", "Б" чи "В". Обробка провадилася за допомогою ГР, котрі є варіантами використаного в роботі, однак не мають деяких компонентів. Результати оцінювання гідрофільності й ФХС свідчать (таб. 2) що: описані нами залежності властивостей ПЕ від

текстури відносяться до різних ГР; у порівнянні з текстурою склад ГР відіграє підпорядковану роль у формуванні властивостей ПЕ.

На основі дослідження розроблено технологічну схему виготовлення оцинкованих МОДФ із покращеними властивостями. Розгляд її економічних аспектів показав, що при запропонованій технології, яка передбачає централізовану регенерацію замкнутого циклу, нові оцинковані форми будуть значно дешевшими від існуючих і набагато дешевшими від алюмінієвих МОДФ.

Для виробничих випробувань використано осаді з текстурями типів "А" і "Г", покриті копіювальним шаром на основі ПВС. Випробування показали, що текстуровані форми не потребують додаткової чи повторної гідрофілізації при виготовленні і стійкіші до дії депресантів.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Показано, що текстура металу-основи ПЕ відіграє головну роль у формуванні їхніх властивостей—гідрофільності та ФХС. Покращено властивості форм за рахунок зміни текстури. Встановлено, що призматичні площини є бажаними, а базисні й окремі пірамідальні — небажаними на поверхні цинку.

2. Визначено параметри та вимоги до технології гальванічного процесу, які сприяють осадженню покриттів з бажаною текстурою й призведуть до підвищення економічної ефективності формного виробництва.

3. Показано існування специфічних областей впливу органічних домішок на текстурованість електролітичних осадів. Використання області концентрації оптосфери дозволило отримати осаді, що відрізняються між собою лише текстурою й мають однакові структурні показники.

4. Розроблено нову методику визначення КЗ, яка є одночасно більш швидкою й точнішою від існуючих. Методику підтверджено фізично-геометричною моделлю розтікання краплини.

5. Експериментально підтверджено, що розподіл величини КЗ описується композиційним законом Гауса-рівної імовірності.

6. Розроблено спосіб оцінювання ФХС ПЕ, який дозволяє об'єктивніше визначати стійкість гідрофільних шарів.

7. За допомогою виробничих випробувань доведено, що запропоновані форми мають покращені властивості.

### ПУБЛІКАЦІЇ

1. Пашуля П.Л., Листвак Б.І., Гордєєв Р.В. Зв'язок захисної дії органічних речовин з їх потенціалом іонізації // Звітна н.-тех. конф. УІІ ім. Ів. 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.-техн. конф. УАД: тези доповідей. — Вип. 2. — Львів, 1995. — с. 86.

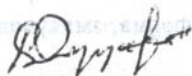
3. Гордєєв Р.В., Павлюк І.М., Пашуля П.Л. Розтікання краплі рідини по твердій плоскій поверхні. — Укр. — Деп. в ДНТБ України, No 438 — УК 96.

4. Гордєєв Р.В., Пашуля П.Л. Вибір електроліту цинкування для офсетних форм. — Рос. — Деп. в ДНТБ України, No. 439 — УК 96.

5. Гордєєв Р.В., Пашуля П.Л., Листвак Б.І. Гідрофільність, стійкість і текстура пластин типу ЛМЗ // Поліграфія і видавнича справа. — 1996 — No. 31. — с.88.

6. Гордєєв Р.В. Вплив текстури металу-основи на властивості пробільних елементів монометалевих офсетних форм // Міжнародна конф. "Кваліологія книги": тези доповідей. — Львів, 1996. — с.40.

ЗДОБУВАЧ:



(ГОРДЕЄВ Р.В.)

## ANNOTATION

### Hordeyev R.V. The Rule of Blank's Areas Properties by Offset Printing Plates

A Dissertation for achieving the degree Dostor of Philosophy (Technical) in speciality 05.05.01 "Machines, Units and Processes in Graphic Arts Industry", Ukrainian Academy of Graphic Arts, L'viv, 1996. The Dissertation is a manuscript

Crystallographical plains, which are responsible by instruction of blank areas (hydrophile polymer's adsorption and salt layer instruction) are named. A claims to galvanical process are described. This claims will assist to creature the Zinc-coated offset printing plates with necessary texture. A new method for contact angle's measure is created. The method is affirmed by liquid drop's spreading modell.

## АННОТАЦІЯ

### 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 полиграфического производства". Украинская академия печати, Львов, 1996. Диссертацией является рукопись

Определены кристаллографические плоскости цинка, ответственные за процессы, происходящие при образовании пробельных элементов — адсорбцию гидрофильного полимера и образование солевого слоя. Указаны требования к гальваническому процессу, которые будут способствовать созданию оцинкованных офсетных форм с оптимальной текстурой. Разработан новый способ определения краевого угла смачивания. Способ подтверждён моделью растекания капли жидкости.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА** офсет, форма, змочування, нарощування, цинк, адсорбція





227122

**АВ 36.289**

Друк різнографія. Тираж 100  
Формат 60\*84/16 Обсяг 1' друк. аркуш  
ВКП 'ВМС' м.Львів, вул.Липова алея 9,  
тел.42-10-41