

## О МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТЫ ПЕЧАТАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОДНОПРОЦЕССНОМ ТРАВЛЕНИИ

В настоящее время имеется работа, посвященная сущности защиты боковых граней печатающих элементов от подтравливания в процессе изготовления цинкографских печатных форм способом эмульсионного травления [1]. Однако механизм процесса до настоящего времени исследован неполностью.

Ранее за рубежом были выдвинуты две гипотезы, на основе которых пытались объяснить механизм процесса [2]. Первая из них — «ударная», предложенная коллективом сотрудников фирмы Доу, исходит из положения, что при соприкосновении травящей эмульсии с металлом на всей поверхности клише образуется защитная адсорбционная пленка. Разрушить эту пленку и произвести травление могут только потоки раствора, обладающие определенной кинетической энергией. Исходя из этого, силу подачи травящего раствора выбирают так, чтобы пробить пленку на дне пробела, но не затронуть ее на боковых гранях печатающих элементов. Последнее становится возможным в связи с перпендикулярной подачей потока раствора по отношению ко дну пробела и направленности его под острым углом к боковым граням печатающих элементов.

Вторая гипотеза — «тепловая», предложенная Д. Исли, основана на положении о снижении устойчивости адсорбционных слоев с повышением температуры формы [2]. Считается, что в открытых пробелах из-за травления больших масс металла температура намного выше температуры на гранях печатающих элементов и температуры в узких пробелах, откуда тепло отводится в ближайшие участки металла, покрытые копирувальным слоем. В связи с этим и защита узких пробелов и граней печатающих элементов сильнее. Поэтому при однопроцессном травлении печатающие элементы не подтравливаются, а глубина травления пробелов с уменьшением их ширины падает.

Названные теории во многом противоречат установленным практикой фактам. Так, например, величина динамического давления потока жидкости на боковую грань штриха  $f$  должна быть равна

$$f_0 \cdot \sin \alpha,$$

где  $f_0$  — давление потока на дно пробела,  
 $\alpha$  — угол между плоскостью грани штриха и направлением потока жидкости.

Угол  $\alpha$  практически не бывает меньше  $30^\circ$ , следовательно,  $f_0 > f \geq \geq 0,5 f_0$ . Однако травление пробелов имеет место и при силе подачи раствора в 2—3 раза меньше обычной.

Было найдено, что с повышением температуры травящего раствора «защита» возрастает [3]. Проведенные нами с помощью термопары замеры температуры металла формы в больших открытых пробелах и на гранях печатающих элементов показали, что температура металла в больших пробелах всего на 20—25° превышает температуру раствора (24°) и на 5—7° — температуру граней печатающих элементов. Сходные результаты получены для цинка И. И. Заболотным и Д. П. Франкевичем [4].

Каких-либо экспериментальных данных, подтверждающих «тепловую» теорию, в литературе не обнаружено.

Таким образом, ни одна из предложенных теорий не отображает полной картины процесса.

Подтверждением сказанного является и разнообразие принципов подачи растворов на пластину и режимов травления.

В связи с этим нами было предпринято изучение механизма защиты граней печатающих элементов в условиях, близких к тем, в которых происходит травление цинкографских форм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку травящий раствор представляет собой двухфазную систему, необходимо было изучить распределение смачивателя СВ-102 в

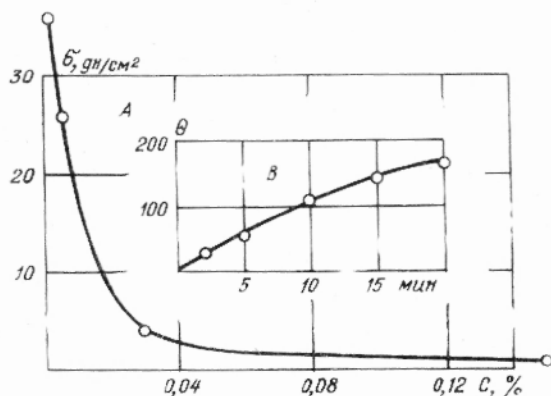


Рис. 1. А — зависимость величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз диэтилбензол—азотная кислота 8%-ная от концентрации СВ-102. В — зависимость краевого угла смачивания от времени при адсорбции СВ-102 из 5%-ного раствора в диэтилбензоле на поверхности магния.

такого рода средах. В качестве объекта была использована ванна для травления штриховых клише на магниевом сплаве МА-2-2М состава: СВ-102 (ПАВ) — 0,5%, диэтилбензол — 8%, азотная кислота 8%-ная — остальное. После тщательного перемешивания водная фаза отделялась от углеводорода центрифугированием, после чего в ней измерялась концентрация ПАВ по величине поверхностного натяжения. Оказалось, что содержание СВ-102 в водной фазе не превышает 0,006%.

Растворы ПАВ такой концентрации не гидрофобизуют поверхность магни-

евого сплава. Следовательно, адсорбционные защитные слои не могут образовываться из водных растворов.

С другой стороны, несмотря на то, что в олеофазе находится около 90% ПАВ, адсорбция его на магниевой поверхности из углеводородного раствора происходит медленно. Соответствующие данные приведены на рис. 1. По-видимому, в среде диэтилбензола поверхностно-активная соль присутствует в виде молекул и не ионизирована, что и снижает скорость адсорбции.

Полная и практически мгновенная гидрофобизация происходит лишь при погружении магниевго образца в эмульсию. На поверхности капель эмульсии молекулы эмульгатора ионизированы и расположены

в строго ориентированном порядке, гидрофильными группами наружу. Поэтому при соприкосновении капли углеводорода с поверхностью металла адсорбция ПАВ с образованием защитной пленки происходит практически мгновенно. В связи с этим была изучена адсорбция СВ-102 на границе раздела сред: диэтилбензол — азотная кислота 8%-ная.

Полученные данные приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, поверхностное натяжение на границе раздела сред, замеренное на приборе П. А. Ребиндера, с увеличением концентрации ПАВ сильно снижается, что указывает на высокую способность СВ-102 адсорбироваться на границе раздела.

Образующаяся при травлении защитная пленка на донных участках пробелов малоустойчива и разрушается потоками травящего раствора. Была изучена скорость травления магния в машинах роторного и форсуночного типов в зависимости от величины динамического давления потока травящего раствора. Оказалось, что травление поверхности образца начинается лишь с момента, когда давление потока, отнесенное к единице площади, превысит определенную критическую величину, зависящую от концентрации ПАВ и диэтилбензола в ванне, т. е. с того момента, когда кинетическая энергия потока превысит прочность адсорбционной защитной пленки.

Таким образом, оказалось возможным экспериментально определить прочность адсорбционных защитных слоев. Для случая травления магниевого сплава МА-2-2М в ванне, содержащей в качестве защитных веществ СВ-102 и диэтилбензол, прочность пленки изменяется в пределах 0,003—0,007  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  в зависимости от процентного состава ванны. При добавлении к травящему раствору веществ, ослабляющих защиту, например, желатина, прочность адсорбционной пленки сильно снижается (рис. 2).

По-видимому, в присутствии гидрофильного коллоида адсорбция ПАВ на металле подавляется. В пользу такого предположения свидетельствуют полученные нами данные по гидрофобизации магниевого сплава из растворов, содержащих желатин. Были проведены замеры краевых углов смачивания магниевого сплава каплями диэтилбензола, содержащими 0,5% СВ-102. Замеры производились в водной среде, содержащей различные количества желатина. Сопоставление полученных результатов с данными по прочности адсорбционных слоев приведено на рис. 2. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее качественное совпадение.

Данные о прочности адсорбционных слоев показывают, что для объяснения явления защиты боковых граней штрихов от подтравливания необходимо допустить, что адсорбционная пленка в этих местах намного прочнее, чем на донных участках.

Известно, что адсорбционные слои на твердых поверхностях могут сдвигаться под действием внешних сил. По-видимому, подобный

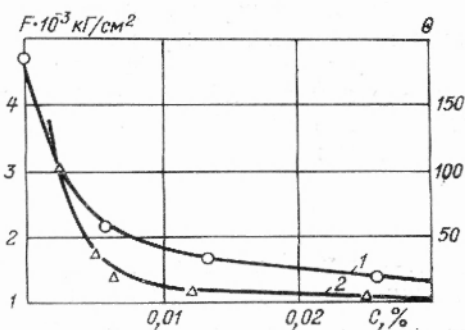


Рис. 2. Изменение прочности адсорбционных защитных слоев (кривая 1, левая шкала) и краевого угла смачивания 0,5%-ным раствором СВ-102 в диэтилбензоле (кривая 2, правая шкала) в зависимости от концентрации желатина на поверхности магниевого сплава.

сдвиг под действием потоков травящего раствора будет иметь место и в нашем случае. Рассмотрим предполагаемое движение (миграцию) адсорбционных защитных слоев на узкой полоске шириной  $d$ .

При бомбардировке поверхности металла каплями травящего раствора адсорбционная пленка будет разрываться в местах попаданий, частично уноситься потоком, а оставшиеся участки пленки будут хаотически перемещаться по поверхности. Одновременно потоком раствора на поверхность металла будут наноситься новые количества защитной пленки.

Обозначим через  $n$  долю поверхности, покрытой адсорбционным защитным слоем, а через  $v_0$  — скорость формирования пленки на поверхности металла при фиксированной скорости подачи раствора. Изменение  $n$  в данной точке при изменении ее расстояния  $x$  от центра участка металла будет описываться следующим дифференциальным уравнением:

$$k \frac{d^2 n}{dx^2} + v_0 = 0, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости перемещения единичного участка защитной пленки по поверхности при данной скорости подачи травящего раствора на пластину. Интегрируя (1) при граничном условии  $\frac{dn}{dx} = 0$  при  $x = 0$ , получаем:

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{v_0}{k} x. \quad (2)$$

Интегрируя (2) при граничном условии  $n = n_0$  при  $x = \frac{d}{2}$ , получаем следующее соотношение:

$$n = n_0 + \frac{v_0}{8k} (d^2 - 4x^2). \quad (3)$$

Для скорости травления металла в эмульсии в зависимости от величины  $n$  можно написать следующее соотношение:

$$\omega = \omega_1 + \Delta\omega (1 - n), \quad (4)$$

где  $\omega_1$  — скорость травления поверхности металла, полностью закрытой пленкой при данном динамическом давлении травящего раствора.  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_1$ , где  $\omega_0$  — скорость травления поверхности металла, не защищенного адсорбционной пленкой. Перепишем уравнение (4) с учетом (3):

$$\omega = \omega_1 + \Delta\omega \left[ 1 - n_0 - \frac{v_0}{8k} (d^2 - 4x^2) \right], \quad (5)$$

или

$$\omega = A + Bx^2,$$

где

$$A = \omega_1 + \Delta\omega (1 - n_0) - \frac{v_0 d^2}{8k} \Delta\omega; \quad B = \frac{v_0}{2k} \Delta\omega.$$

Таким образом, скорость травления полоски металла не будет одинаковой на всей поверхности, а должна изменяться пропорционально квадрату расстояния данной точки от центра участка.

Полученное соотношение (5) было проверено экспериментально. Для этой цели в машине роторного типа было произведено травление узких, шириной 2 мм, полос металла, после чего сняты профилограммы полос на приборе ПМТ-3.

По этим данным была рассчитана скорость травления металла в различных точках. На рис. 3 показано изменение этой величины в зависимости от квадрата расстояния

данной точки от середины полосы. Как видно из рис. 3, во всех случаях наблюдается линейная зависимость между скоростью травления металла и квадратом расстояния точки от центра, что подтверждает правильность теоретических представлений, изложенных выше. На основании полученных данных можно считать величину  $\frac{v_0 \Delta w}{2k}$  для

случая травления магниевого и цинкового сплавов. Так, для травления микрокристаллического цинка в ваннах состава:

1. Защитное вещество «Anhal» — 1,55%, азотная кислота 8%-ная — остальное;
2. Защитное вещество «Flanco» — 1,55%, азотная кислота 8%-ная — остальное

эта величина оказалась равной  $2 \cdot 10^{-6} \frac{\mu\text{.мин}^{-1}}{\mu\text{.мм}^2}$  и  $3,5 \cdot 10^{-6} \frac{\mu\text{.мин}^{-1}}{\mu\text{.мм}^2}$ . Для травления сплава МА-2-2М в ванне состава СВ-102 — 0,5%, диэтилбензол — 7,5%, азотная кислота 8%-ная — остальное, эта величина значительно выше и равна  $5,5 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\text{.мин}^{-1}}{\mu\text{.мм}^2}$ .

Полученные данные показывают, что защитная адсорбционная пленка обладает способностью перемещаться по поверхности металла под действием потока травящего раствора, а скорость ее перемещения в значительной степени определяется природой металла.

Постоянное «наплывание» адсорбционных слоев с прсбела на грани печатающих элементов и создает на них избыток адсорбционных слоев, обеспечивающих тот запас прочности, который обуславливает защиту граней от травления.

Было установлено, что адсорбционные защитные слои образуются также и на кислотоупорном покрытии (копировальный слой) печатающего элемента.

Опыты по травлению пластин, содержащих печатающие элементы, образованные копировальным слоем на основе хромированного поливинилового спирта, различными лаками и клеем БФ-2 показали, что результаты травления (т. е. степень защиты печатающих элементов) сильно зависят от вида кислотоупорного покрытия.

Было установлено также, что более гидрофильные кислотоупорные покрытия лучше адсорбируют эмульгатор СВ-102. Это объясняется, по-видимому, существенной ролью в защите граней печатающих элементов адсорбционных слоев, образующихся при травлении на кислотоупорном покрытии печатающих элементов и сползающих с него под действием потоков раствора на их грани.

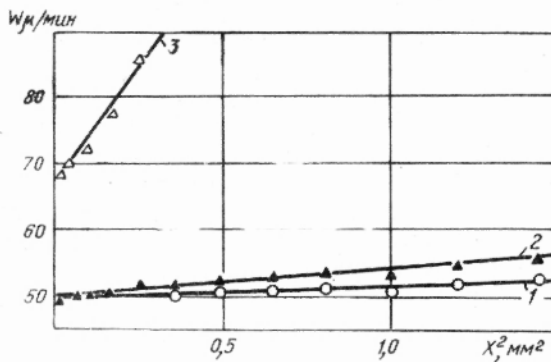


Рис. 3. Зависимость скорости травления (W) от квадрата расстояния точки от центра.

1. Травление цинка в ванне, содержащей „Anhal“;
2. Травление цинка в ванне, содержащей „Flanco“;
3. Травление магния в ванне, содержащей СВ-102 и диэтилбензол.

На основании всего сказанного, «защиту» граней печатающих элементов при эмульсионном однопроцессном травлении можно рассматривать как результат действия двух факторов: защиты адсорбционными слоями, наплывающими на грань с вершины печатающего элемента, и защиты слоями, наплывающими на грань с пробела.

Анализ результатов проведенных исследований дает возможность сделать следующие выводы.

Изучена кинетика адсорбции эмульгатора СВ-102 на магниевом сплаве МА-2-2М. Показано, что образование адсорбционного защитного слоя при травлении происходит не из водной фазы, а из капель эмульсии при ударе их о поверхность металла.

Определен предел прочности адсорбционных слоев на магниевом сплаве.

Установлено, что при травлении клише предел прочности адсорбционных слоев находится в интервале  $0,003—0,007$  кг/см<sup>2</sup>.

Показано, что защита граней печатающих элементов обусловлена постоянной миграцией на грани адсорбционных слоев с металла пробелов и кислотоупорного покрытия печатающего элемента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Пашуля. Изучение сущности защиты печатающих элементов при эмульсионном травлении. Сборник трудов УНИИПП, вып. VII, Львов, 1963, стр. 3.
2. Машина для однопроцессного травления ЕМ-120. Инструкция, Лейпциг, 1963.
3. В. Д. Глушко, В. М. Тремут, М. Д., Химко, З. В. Бабяк. Методика оценки качества клише, вытравленных эмульсионным способом. «Полиграфическое производство», 1962, № 4, стр. 20.
4. И. И. Заболотный, Д. П. Франкевич. Журн. физич. химии, XXXVII. 8. 1661, 1963 г.

#### PROTECTION OF PRINTING ELEMENTS IN THE PROCESS OF ONE-BITE ETCHING

S. D. KASMIN, L. N. PETROV

Protection of printing elements mitres depends on constant migration onto mitres of adsorption layers from spacing metal and acid resist.

---