

Р.В.Гордсєв, П.Л.Пашуля, Б.І.Листвак

ГІДРОФІЛЬНІСТЬ, СТІЙКІСТЬ І ТЕКСТУРА ПЛАСТИН ТИПУ ЛМЗ

Гідрофільність і стабільність пробільних елементів (ПЕ) монометалевих офсетних форм — їх найважливіші технологічні характеристики, поліпшення яких залишається актуальною проблемою. Для розв'язання її можна виділити три підходи. Перший полягає в розробці складів гідрофілізуючих розчинів. У багатьох роботах емпірично здійснювався підбір рецептур, в які, як правило, входять гідрофільний полімер, кислота і (або) сіль. Другий підхід базується на підборі режимів гідрофілізації: тривалості, температури тощо — і реалізується одночасно з першим. Третій — пов'язаний з розробкою зволожувальних розчинів, які під час друкування безперервно генерують гідрофільну плівку на поверхні ПЕ.

Незважаючи на певні результати, емпіричний шлях є трудомістким. Крім того, при невизначеності фізико-хімічної суті процесу досить часто мали місце чамаганиня, пов'язані з невідомими факторами.

На пластинах МЛЗ ПЕ створюються на цинку, нанесеному електrolітичним способом на сталь 08КП (режими нарощування див. у таблиці). Цинк має кристалічну будову. Поверхня кристалічного тіла характеризується певною орієнтацією кристалів, або текстурою. При електrolізі кристали цинку, розвиваючись, спочатку орієнтуються так само, як і основа, а з часом (при товщині осаду близько 3 мкм) вплив підкладки зникає й орієнтація залежить від умов електrolізу ([3], с. 80, 89). Це означає, що орієнтацією кристалів можна керувати.

Різні грані і перерізи кристалу мають відмінні властивості. Силове поле, котре викликає адсорбцію, залежить від щільності розташування атомів на поверхні. Таким чином, адсорбційна здатність і гідрофільність цинкового покриття можуть залежати від орієнтації кристалів. У [6] встановлено зв'язок між текстурою і гідрофільністю поверхні.

На нашу думку, існує можливість поліпшення властивостей покриття за допомогою факторів, які впливають на орієнтацію кристалів. Вплив більшості з них досліджено ([3], [6], [8]), проте значна частина з тих чи інших причин є неприйнятною.

Перш за все на текстуру впливає тип електrolіту. Однак цей спосіб дорогий і має екологічні обмеження. Сульфатний електrolіт — найдешевший і застосовується для покриття плоских поверхонь. Більш дорогі і шкідливі електrolіти: ціаністи, борфтористоводневі та ін. — завдяки високій розсіюючій здатності використовуються для покриття деталей складної конфігурації.

З економічних причин густина струму, від якої безпосередньо залежить час нарощування, і підвищена температура також не є кращими способами керування.

Щодо товщини осаду, то, як було сказано, керування орієнтацією кристалів при товщині менш як 3 мкм затруднене. Значно збільшувати товщину недоцільно.

Існує ще ряд складних способів формування текстури, таких як накладання змінного струму на постійний, обертання електродів, використання ультразвукового і магнітного полів.

У той же час існує ще один фактор, цілком придатний для використання на виробництві, — введення до складу електrolіту органічних домішок. Причому цей фактор визнано найважливішим при осадженні цинку ([1], [4], [5], [9], [3], с. 81).

Нами вивчено зв'язок між вмістом домішок в електrolіті і характеристиками покриття при температурі 25°C. Після нарощування зразки обробляли згідно з [2], включаючи термообробку. Досліджено також заміну в гідрофільізуючому розчині NaKMЦ полімером А. Через добу гідрофільність зразків оцінювалася за крайовим кутом змочування θ . Кількість замірів — не менше п'яти і в моменти часу від 0 до 10 θ хв.

Гідрофільність, стійкість і кристалографічні характеристики цинкових покриттів при різних умовах їх отримання

Елек-тро-літ	Домішка, концентрація, г/л	Д _ж , 2 А/дм	осад, мкм	R[hk.l] _{експ} / R[hk.l] _{теор}										Θ _к · Θ _к ^{теор}	К _{ст.} о/хв ⁻¹	
				10.1	00.2	11.0	10.0	10.2	11.2	20.1	10.3	10.4				
Хло-рид-ний ¹	ДХТІ 102А; 100	1	4	<i>1,2</i>	0,4	0,5	3,1	0,3						1,54	-	
		1	6	1,0	0,1	0,9	3,2	0,3								
		<i>1,5</i>	4	<i>1,3</i>	0,1	0,6	2,8	0,5								
		2	4	<i>1,3</i>	0,1	0,6	3,1	0,3								
		6	5	<i>1,3</i>	0,5	0,3	3,0	0,5								
	без домішки	1	1	0,6	3,3	0,5	0,3	0,9						1,09	-	
		1	4	0,8	1,9	1,0	0,2	2,0								
		1	6	0,7	2,0	<i>1,3</i>	0,2	<i>1,5</i>								
		4	4	0,7	2,4	0,9	0,3	<i>1,3</i>								
	Сульфат-ний ²	полімер А	0,04	2,5		<i>1,1</i>	<i>1,2</i>	1,0	0,5	<i>1,6</i>					0,87 ⁴	-
0,04			4	4	1,0	<i>1,5</i>	1,0	0,5	1,8					0,89 ⁴	0,1	
0,10			4		1,0	<i>1,6</i>	1,0	0,2	1,9					1,55 ⁴	-	
0,40			4		1,1	<i>1,8</i>	0,8	0,2	1,8					1,55 ⁴	1,1	
полімер Б		0,005	4	4	0,7	2,3	0,6	0,9	0,7	1,8	1,5	0,8			0,47	-
		0,015			1,0	0,2	1,1	2,4	0,4						2,73	-
		4,0			1,1	<i>1,3</i>	0,8	0,2	2,4						1,14 ⁴	1,0
кислота К без домішок		1	4	<i>1,3</i>	0,7	1,0	<i>1,4</i>	0,6						-	-	
		1	4	1,0	<i>1,4</i>	<i>1,3</i>	0,2	<i>1,4</i>						2,73	1,4	
ДНЗ ³			6	4	0,4	0,6	2,9	0,3	2,0			2,0	0,5	1,00	1,4	

1 – ZnSO₄ · 7H₂O 90 г/л, NH₄Cl 100 г/л, H₂BO₃ 20 г/л; 2 – ZnSO₄ · H₂O 250 г/л, Al₂(SO₄)₃ 55 г/л;
 3 – ZnSO₄ · 7H₂O 500 г/л, Al₂(SO₄)₃ 27,5 г/л, 55 °С [7]; 4 – якість поверхні незадовільна;
 «—» – заміри не проводилися. Жирний шрифт – суттєві рефлекси, курсив – значні рефлекси

Фізико-хімічну стійкість ПЕ визначали шляхом депресування їх 5%-ним розчином олеату натрію. Стабільність гідрофільних плівок пропонується оцінювати за коефіцієнтом стійкості $K_{ст}$: $K_{ст} = (\theta_1 - \theta_2)/\tau$, де θ_1 і θ_2 — відповідно рівнозначні кути змочування до і після депресування; τ — час депресування, хв.

Текстура визначалась на установці ДРОН-5.

У хлоридному електроліті блискоутворююча домішка ДХТІ 102А суттєво змінює орієнтацію, переводячи основну вісь текстури у напрямок [10. 0], з яким [10] пов'язують блиск покриттів. При цьому на текстуру інші фактори практично не впливають, що свідчить про їх другорядність. Крім того, без домішки цей електроліт мало піддається керуванню. Добре впливає товщина осаду на текстуру. Густина струму 1 А/дм² вважається оптимальною для отримання досконалої текстури цинку ([3], с. 84). При збільшенні товщини осаду до 4 мкм, крім осі [00. 2] (зумовленої впливом сталльної підкладки), з'являється вісь [10. 2], характерна для даних умов електролізу. При подальшому збільшенні товщини текстурованість «розпорошується» — рефлекс [10. 2] слабшає, з'являється третій рефлекс — [11. 0], що підтверджує існування оптимальної товщини покриття.

Зменшення концентрації електроліту відносно електроліту ЛМЗ (див. примітки 2 і 3 до таблиці) знижує гідрофільність поверхні при незмінній стійкості. Остання визначалася з NaKMЦ (згідно з [2]). При заміні NaKMЦ полімером А кут змочування зменшується ($\theta_k: \theta_k^{LMA} = 0,94$), стійкість гідрофільної плівки дуже знижується ($K_{ст} = 2,3 \text{ хв}^{-1}$).

Концентрація полімеру А і режим електролізу не впливають на основний характер поверхні осаду: на ньому утворюються дендрити і плями. Концентрація полімеру А впливає на гідрофільність при незмінній текстурі. Причиною цього є незворотна адсорбція (налипання) домішки на поверхню. Подібне спостерігається і у випадках з органічною кислотою К та полімером Б (при 4 г/л). Незворотною адсорбцією пояснюється, мабуть, дуже висока (при концентрації А 0,04 г/л) і висока (при 0,4 г/л) стійкість ПЕ.

При зменшенні концентрації Б поверхня стає чистою, головна вісь переміщається з [10. 2] на [00. 2], а вторинна — з [00.2] на пірамідальні площини [11. 2] та [20. 1]. причому ці рефлекси підсилюються. Напевне, можна вважати, що зміна текстури у випадку малих концентрацій Б пов'язана з вибіркоким гальмуванням зростання певних граней кристалу; при збільшенні концентрації вибірковість дії зменшується.

Тепер розглянемо найбільш гідрофільні зразки. Ними є пластина ЛМЗ і зразок, отриманий при концентрації полімеру Б 0,005 г/л (із зразків, які не замірялися на ДРОНі, гідрофільнішим від ЛМЗ є зразки, отримані при концентраціях Б 0,001—0,007 г/л). Імовірно,

що їх підвищена гідрофільність пов'язана з появою «рідкісних» рефлексів (див. таблицю). Поява таких рефлексів у пластині ЛМЗ зумовлена, очевидно, високою температурою електролізу: оптимальна для утворення виражених орієнтацій температура сульфатного електроліту — 45—60°C ([3], с. 87). На користь ролі «рідкісних» свідчить те, що більш поширені рефлекси спостерігаються і в інших зразках (наприклад [11. 0] і [10. 2] — у ЛМЗ і хлоридному та сульфатному без домішок, [00. 2] при домішках Б 0,005 г/л і А будь-якої концентрації), не призводячи до підвищення гідрофільності.

Отже, гідрофільність цинкових покриттів залежить від текстури, а підвищення гідрофільності можна пов'язувати з утворенням певних орієнтацій кристалів металу. Слід відмітити, що від текстури залежить у першу чергу гідрофільність, а не здатність до гідрофілізації [6]. Для досягнення потрібних рефлексів не обов'язкові висока концентрація і сильне нагрівання електроліту. Оптимальна товщина покриття — близько 4 мкм.

1. Ваграмян Т.А., Кудрявцев Н.Т., Бушин В.Г., Рус Хаис-Бенно. Некоторые особенности катодного электровосстановления цинка из цинкатыных электролитов в присутствии ПАВ //Электрохимия, 1972. Т. 8. Вып. 8. С. 1119.
2. Изготовление монометаллических офсетных печатных форм на предварительно очувствленных пластинах оцинкованной стали. Технологическая инструкция. М., 1987.
3. Кочергин С.М., Леонтьев А.В. Образование текстур при электрокристаллизации металлов. М., 1974.
4. Кочман Э.Д. Изучение структуры и свойств цинковых и кадмиевых гальванопокрытий //Прикладная электрохимия, теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казань, 1984. С. 47.
5. Нечаев Е.А., Волгина В.А. Влияние органических веществ на процесс электроосаждения цинка из кислых растворов //Электрохимия, 1978. Т. 14. Вып. 4. С. 555.
6. Пашуля П.Л., Листвак Б.І., Павлюк І.М. Природа поверхні і структура цинкових покриттів офсетних пластин. //Поліграфія і видавнича справа. 1994. № 29. С. 75.
7. Производство полосы стальной оцинкованной с полимерным покрытием ЛМЗ. ТУ 116-ПЗП-34-21-82. Срок введения 20.12.82.
8. Проскурин Е.В., Попович В.А., Мороз А.П. Цинкование: Справочник. М., 1988.
9. Терновский Л.А., Афанасьев Б.П., Гинзбург Г.С. Кинетика электровосстановления Zn^{2+} в присутствии n-бутилового, n-амидового и n-гексилового спиртов //Электрохимия. 1978. Т. 14. Вып. 10. С. 1584.
10. Юшкевич Р.Л. Некоторые особенности структуры блестящих цинковых покрытий //Исследования в области осаждения металлов. Материалы XIX конференции электрохимиков Лип СССР. Вильнюс, 1983. С. 114.