

ХІМІЧНА КІНЕТИКА ЕМУЛЬСІЙНОГО ТРАВЛЕННЯ

Основним напрямком дальшого розвитку способу виготовлення друкарських форм емульсійним травленням є вдосконалення травильних машин та технології, винайдення нових захисних речовин, що забезпечує високу якість виготовлених друкарських форм.

Всі ці питання вимагають вивчення кінетики емульсійного травлення, під якою розуміють залежність швидкості розчинення формних сплавів від тиску травильного потоку, які утворюють плівку, і від температури травильного розчину.

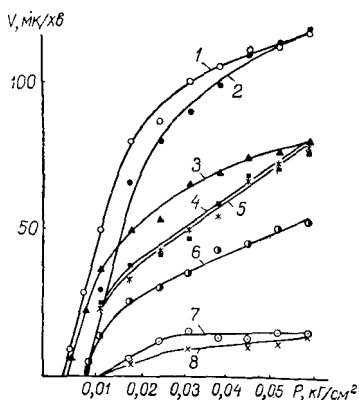


Рис. 1. Зміна швидкості травлення формних сплавів від тиску травильного розчину (швидкості обертання роторів) при температурі 24°C.

1 — МА—2—2М у кислоті з вуглеводнем (7,5% ДЕБ); 2 — МА—2—2М у кислоті з ПАР і вуглеводнем (СВ—102—0,44%, ДЕБ—7,5%); 3 — Мікроцинк у кислоті з вуглеводнем (2% ДЕБ); 4 — Мікроцинк у кислоті з ПАР і вуглеводнем («фланко» — 1%, ДЕБ—2%); 5 — Мікроцинк у кислоті з вуглеводнем і змочувачем (СВ—102—0,44%, ДЕБ—7,5%); 6 — МА—2—2М в кислоті з вуглеводнем і «фланко» («фланко» — 1%, ДЕБ—2%); 7 — цинк ГОСТ 1202—54 в емульсії («фланко» — 1%, HNO₃ — 9%, ДЕБ—2%); 8 — цинк ГОСТ 1202—54 в емульсії (СВ—102—0,44%, HNO₃ — 8%, ДЕБ—7,5%).

Об'єктом травлення були сплави магнію МА—2—2М, мікроцинку для емульсійного травлення (фірми «Грув і Вельгер», ФРГ) та цинку ЦЗ для звичайного травлення з викриванням (ГОСТ 1202—54). Травлення вищевказаних сплавів проводилось на машині роторного типу. Швидкість травлення визначалась за зміною глибини травлення, яку вимірювали за допомогою приладу ПМТ-3. Електродний потенціал вимірювався компенсаційним методом проти 2н — ртутносльфатного електрода. При дослідженні впливу температури на швидкість розчинення формних сплавів крім потенціалу вимірювали диференціальну ємність та опір подвійного електричного шару, який утворюється на границі розділу метал—агресивне середовище. Вимірювання імпедансу (опір та ємність) подвійного електричного шару проводилось мостом Р—568.

На рис. 1 показані залежності швидкості травлення вказаних вище сплавів у водному розчині азотної кислоти з вуглеводнем, а також у травильній емульсії. З представлених залежностей виходить, що травлення сплавів у кислоті з вуглеводнем без поверхнево-активної речовини (ПАР) розпочинається відразу ж при зіткненні з травильним потоком, тобто сам вуглеводень не забезпечує захисту від травлення. В той же час травлення з додавкою ПАР починається лише при тисках травильного розчину, що перевищують визначений «поріг», який становить,

наприклад, для сплаву МА—2°—2М в емульсії із СВ—102 0,0084 кг/см².

При тисках, менших від критичного, потік травильної емульсії не здатний зсунути адсорбовані шари ПАР та вуглеводню і не може травити. При дальшому збільшенні динамічного тиску потоку починається розчинення сплавів із постійно зростаючою швидкістю, яка для магнію і цинку за величиною прямує до швидкості розчинення в неінгібованому розчині. Таким чином, величина «порогу» характеризує механічну міцність адсорбційних шарів.

На рис. 2 представлена залежність граничної міцності адсорбційних шарів на магнію від концентрації змочувача СВ—102 та вуглеводню. Наведена залежність свідчить про те, що механічна міцність адсорбційних шарів визначається концентрацією ПАР і вуглеводню. Зокрема, залежність міцності від концентрації СВ—102—лінійна, від концентрації діетилбензолу—параболічна, а від кількості суміші «СВ—102—діетилбензол» — близька до експоненціальної.

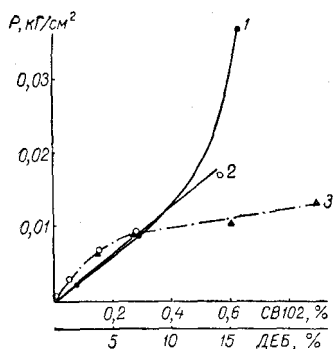


Рис. 2. Зміна граничної механічної міцності адсорбційних шарів для магнію в залежності від концентрації:

1 — СВ—102 (ДЕБ—7,5%); 2 — діетилбензолу; 3 — суміші ДЕБ—СВ—102.

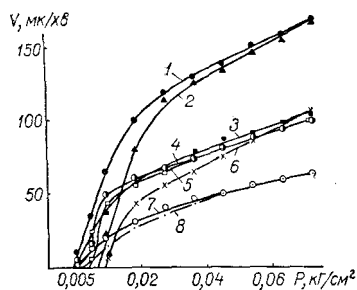


Рис. 3. Кінетичні криві розчинення формних сплавів при різній температурі травлення:

1,4 — МА—2—2М у кислоті при 36 і 12°C; 2,5 — МА—2—2М в емульсії (8% HNO₃, 7,5% ДЕБ, 0,44% СВ—102) при 36 і 12°C; 3,7 — мікроцинку в кислоті при 36 і 12°C; 6,8 — мікроцинку в емульсії (9% HNO₃, 2% ДЕБ, 1% «фланко») при 36 і 12°C.

Являє собою інтерес вивчення електрохімічних показників адсорбційних захисних плівок ПАР—вуглеводень при різних температурах травильної емульсії. Було встановлено, що підвищення температури емульсії на 30°C (з 10 до 40°C) збільшує на 20% омичний опір адсорбційних плівок і на стільки ж зменшує диференційну ємність подвійного електричного шару (з 0,030 до 0,036 мкф/см²). Ці дані вказують на ущільнення адсорбційних захисних шарів ПАР—вуглеводень з підвищенням температури.

З кінетичних залежностей (рис. 3) випливає, що при підвищенні температури травильного розчину швидкість травлення сплавів значно зростає, але разом з тим збільшується й мінімальний тиск, необхідний для зміщення захисних шарів. Збільшується також різниця між швидкостями травлення в емульсії та кислоті. Причиною підвищення захисної дії при збільшенні температури є посилення розчинювання вуглеводню в адсорбційних шарах ПАР.

Захист граней друкуючих елементів зумовлений не лише механічною міцністю адсорбційних шарів, але і їх рухомістю, яка зростає при підвищенні температури [1]. Дані про зміщення адсорбційних шарів і про захист граней друкуючих елементів наведені в таблиці¹.

¹ Зсув адсорбційних шарів визначався за методикою, яка викладена в збірнику «Поліграфія і видавнича справа», вип. 1, Львів, 1964.

Зміщення адсорбційних шарів і захист граней друкуючих елементів

Формний сплав	8% HNO ₃	7,5% ДЭБ	44% СВ—102	9% HNO ₃	2% ДЭБ	1% «фланко»
	Зсув шарів	Коефіцієнт захисту	Захист грані	Зсув шарів	Коефіцієнт захисту	Захист грані
МА—2—2М	Є	0,20	Добрий	Практично немає	0,72	Практично немає
Мікроцинк	Практично немає	0,28	Практично немає	Є	0,32	Добрий
Цинк ГОСТ 1202—54	Немає	0,9	Немає	Немає	0,91	Немає

Наведений у таблиці коефіцієнт захисту описується рівнянням:

$$\gamma = \frac{V_p - V_e}{V_p},$$

де V_e — швидкість розчинювання в кислоті; V_p — швидкість розчинювання в травильних розчинах з добавкою захисних речовин.

Коефіцієнт захисту визначали при швидкості обертання роторів 400 об/хв. З наведених у таблиці даних випливає, що при зсуві адсорбційних шарів по поверхні металу завжди є супутником захист бокових граней друкуючих елементів. У той же час високі захисні властивості ПАР, які характеризуються коефіцієнтом захисту на пробільних ділянках кліше, при відсутності зсуву захисних шарів не забезпечують захисту бокових граней друкуючих елементів. Все це свідчить про вирішальну роль зсуву шарів при формуванні захисту друкуючих елементів від підтравлювання.

Встановлено, що кожному тисковій потоку травильного розчину відповідає рівноважна поверхнева концентрація ПАР та вуглеводню, яка забезпечує потрібний захисний ефект. Цей ефект, як випливає з наведених вище даних, посилюється в міру зниження тиску травильного розчину та збільшення концентрації ПАР і вуглеводню.

Тиск потоку травильного розчину на гранях друкарських елементів менший, ніж на дні пробілу, і визначається за формулою $P_1 = P \sin \alpha$, де P — тиск потоку, α — кут нахилу профілю друкарського елемента. Менший тиск потоку на гранях викликає «витискування» захисних речовин з дна пробілу та з копіювального шару на грані, в результаті чого поверхнева концентрація захисних речовин на гранях стає вищою, ніж на пробілах. Таким чином, захист бокових граней друкуючих елементів визначається міграцією захисних адсорбційних шарів на грань, яка зумовлена градієнтом тиску.

ЛІТЕРАТУРА

1. С. Д. Казьмин, Л. М. Петров. «Полиграфия», № 10, 1964.

L. N. PETROV, I. V. JAVNYI, Ju. V. STARCHENKO

CHEMICAL KINETICS OF POWDERLESS ETCHING

Summary

The dependences of the form alloys silution speed on the etching liquid pressure, temperature and concentration of the etching bath components were studied.

The hypotese about the mechanism of protection of printing elements' side walls during the powderless etching of printing plates is proposed.