

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ямилинец Станислав Юрьевич



**МОДИФИКАЦИЯ РЕЗИНОТКАНЕВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ  
ВЫСОКОТОЧНОЙ ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПЕЧАТИ**

Специальность 2.6.11.

Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Кондратов Александр Петрович

Москва - 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Механические свойства сшитых эластомеров.....	12
1.1.1 Природа и кинетика высокоэластической деформации.....	12
1.1.2 Количественное описание деформации эластомеров.....	14
1.1.3 Термодинамика высокоэластичной деформации.....	17
1.2 Физически агрессивные среды.....	19
1.2.1 Влияние химического строения полимера и жидкой среды на их взаимодействие.....	20
1.2.2 Действие воды и водных растворов на полимеры.....	21
1.3 Разрушение резин при циклических деформациях в агрессивных средах.....	21
1.4 Методы увеличения стойкости полимеров к агрессивным средам.....	22
1.4.1 Изменение структуры полимерного материала.....	22
1.4.2 Создание инертной пленки из низкомолекулярных веществ на поверхности эластомеров.....	23
1.5 Обзор методов испытания полимерных материалов на стойкость к внешним воздействиям.....	24
1.5.1 Стойкость полимеров в жидких агрессивных средах.....	24
1.5.2 Испытание стойкости полимеров в напряженном состоянии.....	25
1.6 Сорбция жидкости сшитыми эластомерами.....	25
1.7 Набухание дисперсных систем.....	27
1.8 Химическая стойкость слоистых композитов.....	28
1.8.1 Сорбционно – диффузионные процессы в полимерах.....	28
1.8.2 Действие физически активных сред на полимеры.....	29
1.8.3 Особенности действия агрессивных сред на композиционные материалы...	30
1.9 Полиграфия. Воспроизведение.....	30
1.9.1 Полиграфическое репродуцирование.....	30
1.9.2 Точность воспроизведения оригинала на печатном оттиске.....	31

1.9.3 Параметры качества оттисков .....	31
1.10 Офсетный способ печати.....	32
1.10.1 Деформация и релаксация резинотканевого композита .....	34
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	39
2.1 Объекты исследования .....	39
2.2 Методика оценки дефектов печати цветных изображений .....	40
2.3 Определение потоков жидкости проникающей в композит.....	42
2.4 Оптический метод исследования релаксационных свойств и набухания резинотканевого полотна .....	55
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	69
3.1 Анализ цветового несоответствия отпечатанных изображений оригиналу .....	69
3.2 Химический анализ красок и технологических жидкостей.....	80
3.3 Кинетика набухания резинотканевых композитов.....	84
3.4 Кинетика набухания резинотканевых композитов при сжатии.....	90
3.5 Способ модификации резинотканевого композита .....	102
3.6 Изменение структуры резинотканевого полотна при набухании .....	111
4 ВЫВОДЫ.....	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	122

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

РТК – резинотканевый композит

ОРТП – офсетное резинотканевое полотно

NBR – бутадиен-нитрильный каучук

EPDM – этилен-пропилендиеновый каучук

х/б – хлопчатобумажный

Ф-4Д – политетрафторэтилен

ПВС – поливиниловый спирт

АСМ – сополимер акрилового эфира

ТИБ – толщиномер измерительный большой

ВМС – высокомолекулярное соединение

ВЭЛ – высокоэластичный

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы диссертации.** Качество официальных документов, акцизных марок, денежных купюр и аналогичной продукции т.н. защищенной полиграфии зависит от демпфирующих свойств и химической стойкости полимерного покрытия печатных цилиндров полиграфических машин. Покрытие имеет многослойную структуру, содержит армированные тканями пористые и монолитные слои резины, которые при печати и межоперационной чистке цилиндров контактируют с различными жидкостями (красками, лаками, органическими растворителями, водой). Сохранение демпфирующих свойств резиноканевых композитов, повышение их долговечности в условиях эксплуатации и обеспечение качества печати является актуальной задачей. Исходя из этого, научный и практический интерес представляют исследования одновременно протекающих процессов деформации сжатия, восстановления и набухания резиноканевых композитов в жидкостях, проникающих в структуру композита и разработка рецептурно-технологических путей защиты полимерных композитов от проникающих жидкостей.

**Степень разработанности темы.** Свойства резиноканевых композитов (РТК) для офсетных печатных машин регламентируется техническими условиями (ТУ) ОАО «ВНИИ полиграфии» и ISO 12636 Graphic technology – Blankets for offset printing. Согласно ТУ количественным критерием качества является величина пластической (необратимой) деформации полотна после сжатия в течение 60 минут под давлением 0,8 МПа. Международный стандарт регламентирует оценку демпфирующих свойств полотна по величине давления при сжатии полотна на 0,25 мм. Такой подход к оценке качества композитов позволяет обеспечить точность воспроизведения цветных изображений на отпечатках и устойчивость композитов к продавливанию, но не учитывает негативное действие на них жидкой среды. В работах Штефана – Хубера предложены дополнительные критерии оценки качества: предел растяжения, общая жесткость, в работах Вальтера – Шмидта – новые технологические приемы

изготовления резинотканевых композитов для офсетных печатных машин экструзией слоев резиновых смесей и поливом нескольких каучуков, растворенных в одном растворителе. К попыткам модификации резинотканевых композитов относятся технологии формирования закрытых газонаполненных ячеек в компрессионном слое и включение дополнительных элементов в структуру внутренних слоев. Карл фон Хоффман предложил использовать для модификации новые армирующие слои вместо х/б тканей (металлические и арамидные), т. е. отказаться от целлюлозной основы тканей, что увеличивает химическую стойкость и водостойкость композитов, но существенно повышает их себестоимость.

Для математического описания и прогнозирования демпфирующих свойств резинотканевых композитов применяется статистическая теория высокоэластичности, модели сжатия и восстановления эластомеров Бартенева – Хазановича, а также эмпирические уравнения высокоэластичности Гатчека и Ариано. Для описания циклических деформаций резинотканевых композитов используют модели Кельвина – Фойгта – Спенсера (KFSS) и Модель Бекмана – Коулмана (BC), которые учитывают изменение механических свойств резины во времени и позволяют прогнозировать долговечность изделий.

Проблема изменения свойств поверхности резинотканевых композитов при эксплуатации полиграфической техники с использованием красок и технологических растворов является актуальной и недостаточно исследованной. Результаты такого исследования и рекомендации по модификации промышленно выпускаемых и доступных видов резинотканевых композитов будут востребованы производителями и потребителями офсетных печатных машин в России и во всём мире широко известными фирмами: Гейдельберг-СНГ, FlintGroup, Bottcher, Westland, Phonix, и издательскими полиграфическими комплексами АО «Гознак», АО "Красная Звезда".

**Цель диссертационной работы.** Модификация резинотканевых композитов для повышения их устойчивости к циклическим деформациям в

контакте с жидкостями и обеспечение качества печатной продукции по цветовому совпадению с исходным носителем изображения.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- установлены причины цветового несоответствия отпечатанных изображений оригиналу и локация дефектов офсетной печати после длительного контакта резиноканевого покрытия офсетного вала с краской и технологическими жидкостями;

- исследованы стереометрия, механизмы и кинетика набухания монолитных и пористых слоев резиноканевых покрытий офсетного вала в условиях высокоскоростного сжатия после контакта с жидкостями различной химической природы;

- разработан способ модификации и обоснован состав пленкообразующего материала для защиты торцевой поверхности резиноканевого покрытия офсетного вала от проникающей жидкости;

- разработана математическая модель и предложены параметры оценки термодинамического сродства жидкостей к полимерным слоям резиноканевого полотна для прогнозирования и устранения негативного влияния технологических жидкостей на его механические свойства и качество печати.

### **Научная новизна:**

1. Предложен новый состав дисперсии полимера и способ его применения для модификации микропористой структуры полиграфических резиноканевых композитов, снижающий негативное влияние контактирующей жидкости на его демпфирующие свойства, производительность печатного оборудования и качество офсетной печати.

2. Впервые произведена количественная оценка и предложены математические модели для прогнозирования демпфирующих свойств (время релаксации при сжатии и восстановлении ( $\tau_{сж}$ ,  $\tau_{восст}$ ), давление в полосе контакта, параметр трения между слоями -  $K_a$  мультиструктурных резиноканевых композитов в проникающей жидкой среде в зависимости от ее термодинамического сродства к полимеру.

3. Установлено и впервые количественно описано непропорциональное и разнонаправленное изменение толщины монолитных и пористых слоев мультиструктурных резинотканевых композитов при одновременном влиянии (длительном сочетанном действии) линейного сжатия и набухания в проникающей жидкой среде.

**Теоретическая и практическая значимость.** Предложены рецептурные и технологические приемы модификации полиграфических резинотканевых композитов для защиты их микропористой структуры от сорбции и капиллярного проникновения технологических жидкостей.

Установлено изменение размеров и соотношения толщин слоев резинотканевых композитов при сжатии и фиксации габаритных размеров в контакте с жидкостями различной полярности, снижающее адгезию слоев и обуславливающее их ускоренное разрушение при эксплуатации.

Разработана и подтверждена натурным экспериментом математическая модель проскальзывания поверхности резинотканевого композита вдоль формного цилиндра офсетной печатной машины обуславливающее искажение (растискивание) «растровой точки» и снижающего качество отпечатков – цвет форму и размеры мелких деталей изображений.

На примере модельных жидкостей, используемых в машиностроении и включающих органические растворители, увлажняющие водные растворы и краски, установлено их влияние на физико-механические свойства резинотканевого композита.

Произведено инструментальное определение и математическое описание соотношения диффузионных и фазовых потоков жидкостей, проникающих в резинотканевый композит сквозь внешние слои синтетических и природных полимеров различной структуры.

Проведено математическое моделирование деформации покрытия печатного цилиндра для количественного описания и прогнозирования его демпфирующих свойств в условиях эксплуатации (время релаксации при сжатии



и восстановлении ( $\tau_{сж.}$ ,  $\tau_{восст.}$ ), давление в полосе контакта ( $\sigma_{вк.}$ ), показатель трения между слоями ( $K_a$ ) резиноканевых композитов.

**Методы исследования.** В работе использованы следующие методы и приборы: микроскопический анализ отпечатков – «меток регистра» (оптический комплекс инструментов для полиграфии компании Techkon) с ПО Prinect Paper Stretch Compensation; ИК-Фурье-спектрофотометрия (SIMEX FT-801); газовая хроматография (хроматограф «Кристалл 2000М»); физико-механические испытания по ГОСТ 11262 и релаксометрия сжатия по ГОСТ 23206-78; гравиметрия сорбции по Кобб ГОСТ 12605-97(АДВ-200); оптическая стереометрия набухания (оптический микроскоп ZEISS Axio Scope.A1 (с видео регистрацией)).

В натуральных испытаниях РТК использованы: печатная машина Heidelberg CD74, стенд для оптической фотометрии набухания с видео регистрацией и стенд для оценки пористости (модификация прибора Клемма – Винклера).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Обоснование причин снижения качества полиграфической продукции, искажения цвета печатных изображений и локального разрушения слоев РТК при их длительной эксплуатации в контакте с жидкостями.
2. Количественная оценка, математическое моделирование и прогнозирование демпфирующих свойств мультиструктурных РТК (время релаксации при сжатии и восстановлении ( $\tau_{сж.}$ ,  $\tau_{восст.}$ ), давление в полосе контакта ( $\sigma_{вк.}$ ), показатель трения между слоями ( $K_a$ ) в проникающей жидкой среде.
3. Количественное описание изменения структуры, размеров и соотношения толщин слоев полиграфических резиноканевых композитов при сжатии и фиксации габаритных размеров в контакте с органическими жидкостями различной полярности.
4. Состав дисперсии пленкообразующего полимера и способ её применения для модификации микропористой структуры поверхности полиграфических резиноканевых композитов.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоял в поиске и анализе литературных источников по теме диссертации, постановке целей и задач исследования. Основные результаты и положения, выносимые на защиту получены автором лично и обсуждены с научным руководителем и соавторами научных статей. Основные научные результаты диссертационных исследований получены экспериментально лично автором:

1. Произведены количественная оценка, математическое моделирование и прогнозирование демпфирующих свойств мультиструктурных резиноканевых композитов в проникающей жидкой среде в зависимости от сорбции и параметров термодинамического сродства жидкостей с бутадиен – нитрильным и этилен – пропиленовым каучуками.

2. Установлено изменение структуры, размеров и соотношения толщин слоев полиграфических резиноканевых композитов (РТК) при сжатии и фиксации габаритных размеров в контакте с жидкостями, снижающее качество высокоточного полиграфического воспроизведения банкнот и других ответственных отпечатков на бумажных материалах.

3. Разработаны способ и состав пленкообразующего полимера для модификации микропористой структуры поверхности полиграфических резиноканевых композитов, снижающий негативное влияние проникающей жидкости на демпфирующие свойства композитов, производительность и качество печати.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на международной конференции 2020 IOP Conference Series «Materials Science and Engineering», на национальной научно-технической конференции «АПИР-25», на Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки», а также многократно обсуждались на научных коллоквиумах кафедры Инновационных материалов принтмедиаиндустрии Московского Политеха в период 2019 - 2023 гг.

**Публикации.** По результатам проведенных исследований диссертации опубликовано 8 печатных работ, включая 2 тезиса докладов на конференциях, 4 – в научных периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертации, 2 статьи включены в базу данных Сеть науки Q1 и в базу WOS. Получено 2 патента РФ.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 137 страницах текста, содержит список использованных литературных источников на 15 страницах, 53 рисунка, 22 таблицы.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Механические свойства сшитых эластомеров

#### 1.1.1 Природа и кинетика высокоэластической деформации

Физическая концепция об энтропийном характере высокоэластической деформации положена в основу кинетической теории высокоэластичности, развитой Куном [1] и Гутом, и Марком [2]. Основной физической предпосылкой теории является допущение свободного вращения звеньев цепных молекул вокруг валентных связей при условии сохранения валентных углов. Кроме того, было принято [1,2], что поведение единичной молекулы не отличается от поведения ее в блоке, в окружении подобных ей молекул. При таком рассмотрении наиболее вероятной конформацией изолированной гибкой молекулы является свернутая.

Принимая во внимание большой молекулярный вес полимеров, полагали, что молекулы каучука неизбежно должны быть перепутаны, и, что каучук представляет собой своеобразный молекулярный войлок.

Используя статистический анализ, можно вычислить термодинамическую вероятность состояний длинной и гибкой молекулы. Если состояние макромолекулы характеризовать расстоянием между ее концами (называемым для упрощения ее длиной), можно получить следующее выражение:

$$\underline{r}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} \quad (1),$$

где  $\underline{r}^2$  – средний квадрат длины макромолекулы;  $n$  – степень полимеризации;  $l$  – длина звена;  $\beta$  – угол, дополнительный до  $180^\circ$  к углу между валентными связями.

При большой молекулярной массе полимера функция распределения чисел конформаций макромолекул по длинам представляет собой нормальный закон распределения:

$$\omega(r)dr = \left(\frac{3}{2\pi nl^2}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi e^{\frac{-3r^2}{2nl^2}} r^2 dr \quad (2)$$

Это распределение справедливо для свернутых цепей, у которых длина  $g$  намного меньше максимально возможного значения. В общем случае действует распределение:

$$\omega(r)r^2 dr = B \left( \frac{\sinh \beta}{\beta} \right)^n e^{\frac{-\beta r}{l}} r^2 dr \quad (3)$$

При условии  $r \ll nl$  (свернутые цепи) соотношение (3) переходит в (2).

Полностью выпрямленная макромолекула имеет длину, пропорциональную степени полимеризации  $n$ , но из уравнения (1) следует, что средняя квадратичная длина макромолекулы  $\sqrt{r^2}$  пропорциональна  $\sqrt{n}$ . Следовательно, наиболее вероятной конформацией является изогнутая, и выпрямленные при действии внешней силы макромолекулы стремятся сократиться, т. е. принять исходную форму. Аналогично ведет себя каучукоподобное тело в целом.

В 1939 г. А. П. Александровым и Ю. С. Лазуркиным [3,4] была разработана методика изучения высокоэластической деформации в периодическом режиме. Эти исследования, проведенные в широком диапазоне частот и температур, позволили открыть основные закономерности кинетики высокоэластической деформации. Было изучено влияние частоты воздействия на экспериментально наблюдаемую температуру стеклования полимеров и сформулировано ныне общепринятое представление о природе этого явления [4]. Оказалось также, что такие «разные» полимеры, как каучуки, пластмассы, деформируются по единому механизму, причем их свойства существенно зависят от температуры и скорости воздействия.

К этому же времени относятся и первые работы [5-9], в которых дано теоретическое обоснование обнаруженных релаксационных явлений. Так, в 1938 г. Г. Л. Слонимский [5] применил теорию упругого последействия Больцмана-Вольтерры к релаксационным механическим явлениям в полимерах, а также вместе с В. А. Каргиным развил качественные представления о молекулярном механизме релаксационных процессов [6-9].

Основные результаты этих работ заключались в установлении того, что релаксационные процессы никогда не протекают по одному простому механизму вследствие взаимоналожения различных типов деформаций – упругой, высокоэластической и вязкотекучей.

Фундаментальное исследование влияния интенсивности межмолекулярного взаимодействия на механические свойства эластомеров было проведено В. Е. Гулем [10]. Интенсивность межмолекулярного взаимодействия оценивалась по величине удельной когезионной энергии, которая, в свою очередь, определялась из данных о равновесном набухании в специально подобранных жидкостях.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на кинетику высокоэластической деформации и равновесную высокоэластичность проявляется не только в процессе нагружения, но и в процессе разгрузки [11]. При этом показано, что деформация в вершине растущего дефекта эластомера в 2–3 раза превышает деформацию образца в целом [12]

Новый подход к механизму деформации полимеров предложен Г. А. Патрикеевым [13-17]. Согласно развиваемым им представлениям при механическом нагружении работают не все макромолекулы, а лишь небольшая часть их, образующая каркас. Напряжение в этих макромолекулах существенно превышает среднее напряжение, рассчитанное на сечение всего образца.

### 1.1.2 Количественное описание деформации эластомеров

Конечным итогом различных теорий высокоэластичности является вывод уравнений, связывающих главные напряжения с величинами главных деформаций, проходящих в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Классическая статистическая теория высокоэластичности дает соотношение (4) между напряжением, рассчитанным на начальное сечение  $\sigma_0$ , и кратностью растяжения  $\lambda$ . Приняв коэффициент Пуассона равным 0,5 при допущении  $\sigma = \sigma_0 \lambda$  из уравнения (4) следует выражение для истинного напряжения  $\sigma$ :

$$\sigma = G \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (4),$$

где  $G$  – модуль сдвига;  $E = 3G$ .

Уравнение 4 справедливо для одноосного растяжения и представляет собой частный случай общего соотношения

$$\sigma_k = G(\lambda_k^2 - \lambda_3^2) \quad (5),$$

где  $k = 1$ ;  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – главные кратности растяжения;  $\sigma_1, \sigma_2$  – главные истинные напряжения.

При одноосном растяжении  $\lambda_1 = \lambda$ ;  $\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$  и в этом случае уравнение (5) преобразуется в соотношение (4). Уравнение (4) находит ограниченное применение, поскольку оно описывает механические свойства резин в весьма узком интервале деформации. В это уравнение входит только один параметр материала (модуль сдвига  $G$ ). В числе других однопараметрических уравнений получили распространение уравнение Бартенева [18-21]:

$$\sigma = E_{\infty}(\lambda - 1) \quad (6),$$

а впоследствии уравнение Бартенева – Хазановича:

$$\sigma = A \left( \lambda - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \right) \quad (7),$$

где  $E_{\infty}$  и  $A$  м – параметры материала, зависящие от строения каучука, густоты сетки и температуры; параметр  $E$  – равновесный модуль высокоэластичности [18].

Соотношения (6) и (7) хорошо выполняются в области небольших деформаций, о чем свидетельствуют многочисленные эксперименты [7, 18].

Механические свойства резин в области больших деформаций лучше описываются соотношениями, в которые входят два, три или четыре параметра в гиперболическом уравнении:

$$\sigma = \frac{\varepsilon b}{a - \varepsilon} \quad (8),$$

где  $a$  и  $b$  – параметры;  $\varepsilon = \lambda - 1$ .

Уравнение (8) удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости напряжения от деформации для слабо вулканизованных резин при небольших значениях  $\varepsilon$ . Более точно экспериментальные данные описываются эмпирическим уравнением Вильдшута, содержащим четыре параметра

$$\sigma^2 + a\varepsilon^2 + b\varepsilon + c\sigma + d\varepsilon = 0 \quad (9),$$

где  $a, b, c, d$  – константы материала.

В этих эмпирических уравнениях константы лишены физического смысла и определяются по экспериментальной кривой.

Наибольшее распространение в теории и практике научных исследований получило двухпараметрическое уравнение Муни–Ривлина [22].

$$\sigma_k = (\lambda_k^2 - \lambda_3^2)(C_1 + C_2 \lambda_3^2) \quad (10),$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы материала.

В частном случае одноосного растяжения уравнение (10) приобретает вид:

$$\sigma = C_1 \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + C_2 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (11)$$

Отметим еще несколько соотношений, содержащих два параметра. Среди них уравнения Мартина – Рота – Стилера:

$$\sigma = E \left( 1 - \frac{1}{\lambda} \right) e^{D(\lambda - \frac{1}{\lambda})} \quad (12)$$

Бартенева-Хазановича [18,21]:

$$\sigma = A \left( \lambda - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \right) \left[ 1 + B \left( \lambda^2 - \frac{2}{\lambda} \right) + 2B \left( \lambda + \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \right) \left( \lambda + \frac{2}{\sqrt{\lambda}} - 3 \right) \right] \quad (13)$$

Джента– Томаса:

$$\sigma = \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \left[ C + \frac{C'}{(\lambda + 2\lambda^2)} \right] \quad (14)$$

Уравнение Присса:

$$\sigma = C \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + C'' \left( \sqrt{\lambda} - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (15),$$

где  $E, D, A, B, C, C', C''$  – константы материала.

В общем случае уравнения (13) (14) и (15) имеют следующий вид:

уравнение Бартенева– Хазановича:

$$\sigma_k = A(\lambda_k^2 - \lambda_3^2)[1 + B J_1 + 2B(\lambda_k + \lambda_3) J] \quad (16),$$

где  $k = 1, 2; J_1 = \lambda_k^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2; J = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3$

Уравнение Джента– Томаса [45,46]:

$$\sigma_k = (\lambda_k^2 - \lambda_3^2) \left[ \frac{(C + C')}{\lambda_k^2 \lambda_3^2 (\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2})} \right] \quad (17)$$

Уравнение Присса

$$\sigma_k = C(\lambda_k^2 - \lambda_3^2) + C''(\lambda_3^{-1} - \lambda_k^{-1}) \quad (18)$$

Двухпараметрические уравнения описывают деформационные свойства резин при значительно больших удлинениях. Зависимость напряжения  $\sigma$  от кратности вытяжки  $\lambda$  хорошо описывается всеми двухпараметрическими



соотношениями при весьма значительных деформациях. Лишь при очень больших удлинениях теоретические кривые расходятся, причем наилучшим образом продолжают следовать экспериментальным данным кривые, построенные по уравнениям (19) и (20).

Рассмотренные выше уравнения деформации каучукоподобных полимеров не исчерпывают всего многообразия формул, предложенных для описания деформационных свойств резин и других каучукоподобных тел. Так, в статистической теории высокоэластичности не учитываются изменения объема образца при деформации, а также при действии температуры и давления. Учет этого изменения приводит к следующему соотношению между напряжением и деформацией:

$$\sigma = \left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma \sigma_0 \quad (19),$$

где  $\sigma_c$  – напряжение, определяемое по статистической теории высокоэластичности согласно уравнению (14);  $v_0$  – объем недеформированного образца;  $v$  – объем деформированного образца при температуре  $T$ ;  $\gamma$  – параметр, определяемый на основании опытных данных.

В дальнейшем соотношение (19) было проверено [23,24] для резин, которые подвергались набуханию в силиконовом масле. Введение множителя  $\left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma$  позволяет более точно описать деформационные свойства эластомеров, особенно в набухом состоянии, поскольку при этом учитывается изменение объема при деформации. Это заключение имеет важное значение для предмета настоящего исследования полимерных композитов.

### 1.1.3 Термодинамика высокоэластичной деформации

Известно, что работа, произведенная над системой, при постоянном объеме расходуется на изменение внутренней энергии и энтропии. В изотермических условиях ( $T=\text{const}$ ) эта работа равна изменению свободной энергии.

Тогда можно записать:

$$dA = dF = dU - TdS \quad (20),$$

где  $A$  – работа;  $F$  – свободная энергия или изохорно-изотермический потенциал;  $U$  – внутренняя энергия;  $T$  – абсолютная температура;  $S$  – энтропия.

Работа, затрачиваемая на растяжение или сжатие образца, равна произведению силы на величину удлинения и зависит от давления:

$$dA = fdL - pdV \quad (21)$$

где  $f$  – сжимающая сила;  $dL$  – удлинение;  $p$  – давление,  $V$  – объем.

Для каучукоподобных тел изменение объема очень мало, и, поэтому величиной  $dV$  можно пренебречь:

$$dA = fdL \quad (22)$$

Подставляя это соотношение в (22), можно получить:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \quad (23)$$

Из уравнения (23) следует, что действующая на образцах сила в общем случае расходуется на изменение внутренней энергии при растяжении и изменение энтропии. В соответствии с этим первый член в правой части уравнения (23) получил название энергетической силы, а второй – энтропийной силы.

Уравнение (23) является основным для вывода новых соотношений, позволяющих оценить доли энергетической и энтропийной составляющих общей силы  $f$ . Рассмотрим не изотермический процесс растяжения, для которого:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (24)$$

Согласно законам термодинамики для обратимого процесса:

$$dU = TdS + dA \quad (25)$$

Подставим в (26) уравнение:

$$dU = TdS + fdL \quad (26)$$

Теперь подставим (26) в (25):

$$dF = fdL - SdT \quad (27)$$

Из соотношения (24) следует, что при постоянной температуре ( $dT = 0$ ):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = f \quad (28)$$

И при постоянной длине ( $dL = 0$ ):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -S \quad (29)$$

Отсюда:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (30)$$

Уравнение (30) вместе с (23) дает следующее соотношение, пригодное для практического применения:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (31)$$

Левая часть уравнения (31) выражает энергетическую силу, связанную только с изменением внутренней энергии. Тогда:

$$f_{\text{энерг}} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (32)$$

Чтобы найти значение  $f_{\text{энерг}}$  опытным путем, необходимо иметь зависимости общей силы  $f$  от температуры  $T$  при строго постоянной длине  $L$ . При этом необходимо убедиться, что равновесие полностью наступило. Опыт показал [50], что для каучука зависимость  $f$  от  $T$  линейна и проходит через начало координат. Следовательно,  $f_{\text{энерг}} = 0$  отсюда:

$$f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (33)$$

Таким образом, вся приложенная сила расходуется на изменение энтропии, поскольку из (33) и (30) следует что:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \quad (34)$$

Однако при растяжении и сжатии каучукоподобных тел во многих случаях проявляются энергетические эффекты. Детальный анализ этого вопроса содержится в монографиях М.В. Волькенштейна [25,26] и П. Флори [27,28], где приведены также и экспериментальные данные.

## 1.2 Физически агрессивные среды

Действие физически агрессивных сред в основном заключается в проникновении их в полимер и как следствие – в ослаблении связи между макромолекулами. Молекулы растворителя могут мигрировать также по

поверхности полимера, проникая в вершины трещин и, ускоряя их рост. Это приводит к ухудшению прочностных, диэлектрических показателей и ряда других свойств полимеров, но повышается эластичность полимера.

В случае действия физически агрессивных сред на композиты также может наблюдаться капиллярный эффект: течение жидкости вдоль слоев, что особенно ярко выражено в многофазовых системах: – вспененных резинах или волокнистых материалах. Для таких случаев комплексного воздействия было введено понятие «проникающей среды» [29-32], использованное в настоящем исследовании.

### 1.2.1 Влияние химического строения полимера и жидкой среды на их взаимодействие

Влияние жидкой – среды результат взаимодействия молекул полимера и растворителя, изменение свободной энергии  $G$  системы, которое может быть обусловлено как изменением энтальпии  $\Delta H$ , так и энтропии  $\Delta S$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (35)$$

Чем значительнее уменьшение свободной энергии при смешении, тем больше растворителя проникает в полимер, при этом неполярные полимеры растворяются в неполярных растворителях, полярные – в полярных. Любое изменение химической природы полимера влияет на процесс растворимости [33]. О полярности полимера и растворителя (и, следовательно, об интенсивности действия растворителя на полимер) можно судить по значениям плотности их энергии когезии, максимальное набухание или растворение наблюдается при близких величинах плотности энергии когезии растворителя и полимера.

Наиболее часто используется «параметр растворимости» полимера  $\delta_{\text{п}}$  и растворителя  $\delta_{\text{р}}$  равный корню квадратному из плотности энергии когезии полимера и растворителя соответственно [34].

Характеристикой межмолекулярного взаимодействия полимера и растворителя является параметр  $\mu$ :

$$\mu = \mu_s \frac{V_s \delta_{\text{п}} - \delta_{\text{р}}}{RT} \quad (36),$$

где  $\mu_s = \frac{1}{\gamma}$  (здесь  $\gamma$  – число молекул растворителя у сегмента макромолекулы).

### 1.2.2 Действие воды и водных растворов на полимеры

Скорость диффузии воды в неполярные полимеры (полиэтилен, полиизобутилен, полистирол и др.) очень мала, поэтому они характеризуются высокой стабильностью [35]. В полимеры, содержащие полярные группы (поливиниловый спирт, поливинилхлорид, поливинилацетаты), скорость диффузии воды выше. Все факторы, способствующие ускорению диффузии, – повышение температуры, увеличение поверхности полимера, введение водорастворимых примесей увеличивают поглощение воды. В действии воды и водных растворов на полимеры существенным является величина поверхностного натяжения среды [37].

В случае резин из карбоцепных полимеров и резин ухудшение физико-механических свойств также связано с диффузией воды вглубь материала. Диффузия воды происходит за счет перепада концентраций раствора, образовавшегося в материале и вне его, т.е. за счет осмотического давления. Осмотическому давлению противодействует эластическая деформация полимера. При выравнивании этих величин в полимере наступает равновесное состояние.

### 1.3 Разрушение резин при циклических деформациях в агрессивных средах

При циклических деформациях полимеров, а также при их контакте с движущимися твердыми поверхностями или взвесями твердых частиц происходит многократное наложение напряжения, что вносит определенную специфику в закономерности разрушения [38]. При многократных деформациях существенную роль в усталости полимеров играет большая неравномерность в распределении напряжений (по сравнению с действием статического напряжения), а при больших частотах – выделение теплоты и ускорение релаксационных процессов; при воздействии взвешенных в газе или жидкости твердых частиц на сопротивляемость полимера разрушению сильно влияют упругие свойства. Закономерности, характеризующие эти процессы в присутствии агрессивных

сред, еще мало изучены. Наиболее изученные являются резины, что связано с широким их использованием в изделиях, подвергающихся циклическим деформациям в агрессивных средах. Жидкая агрессивная среда может оказывать существенное влияние на сопротивляемость полимеров многократным деформациям, вызывая перерождение материала, набухание, усиленный отвод теплоты.

Жидкая среда выполняет одновременно несколько функций, так что предусмотреть конечный результат ее действия без экспериментальной проверки трудно. Стойкость резин оценивается по кинетике статической  $\epsilon_{ст}$  и динамической ползучести  $\epsilon_{дин}$  и времени до разрыва, а также по набуханию, определяемому весовым методом. Наложение динамических деформаций вносит существенные особенности по сравнению с влиянием статической нагрузки как в процесс ползучести, так и в набухание резин. В результате при одинаковой статической и динамической ползучести наблюдается более медленное увеличение массы при набухании в динамических условиях, чем в статических [39-40].

#### **1.4 Методы увеличения стойкости полимеров к агрессивным средам**

Наиболее общими методами увеличения стойкости полимерных материалов к агрессивным средам являются [41-44]:

- 1) Изменение химической структуры или состава путем введения инертных добавок в полимер.
- 2) Создание физического барьера для агрессивной среды из инертного материала на поверхности полимера.
- 3) Уменьшение растягивающих напряжений и создание сжимающих напряжений в поверхностном слое.

##### **1.4.1 Изменение структуры полимерного материала**

###### *Химическая обработка поверхности*

Действию агрессивных сред, прежде всего, подвергается поверхность полимера, поэтому ликвидация или уменьшение на его поверхности активных

центров увеличивает химическую стойкость полимеров. Попытки практического использования этого метода были сделаны на резинах из каучуков, содержащих двойные связи для увеличения их озоностойкости. Уменьшение ненасыщенности поверхностного слоя достигалось с помощью гидрирования резин [45]: обработки их меркаптанами и фтором [46].

Химическая модификация поверхности полимеров значительно повышает их стойкость также и в растворителях. Например, после обработки поверхности резин из натурального и нитрильного каучуков насыщенным раствором эфира фосфоновой кислоты, а затем раствором щелочи [47], набухание их в растворителях снижается в несколько раз.

#### **1.4.2 Создание инертной пленки из низкомолекулярных веществ на поверхности эластомеров**

Создание инертной поверхностной пленки из низкомолекулярных материалов нашло широкое распространение для защиты резин [48].

Применение низкомолекулярных материалов основано на том, что они, будучи введенными в резину в небольших количествах, мигрируют на ее поверхность. Защитная способность такой пленки:

- от температуры;
- от макроструктуры пленки;
- от толщины пленки;
- от способности низкомолекулярных материалов взаимодействовать с

агрессивной средой.

Целостность и непрерывность пленки, от которой в первую очередь и зависит ее защитные свойства, связаны с пластическими свойствами пленки, так как чем меньше хрупкость пленки, тем меньше вероятность наличия в ней повреждений. С этой точки зрения максимальное защитное действие должно наблюдаться в том случае, когда температура эксплуатации изделий мало отличается от температуры размягчения низкомолекулярных материалов, когда пленка находится в пластическом состоянии. [49].

## **1.5 Обзор методов испытания полимерных материалов на стойкость к внешним воздействиям**

### **1.5.1 Стойкость полимеров в жидких агрессивных средах**

Использование разных методов оценки агрессивностойкости полимеров и имеющиеся справочные данные по этому показателю, содержащиеся в стандартах ISO TR 7471-1981(E), ISOTR 7472-1981(E), ISOTR 7473-1981(E), ISOTR 7474-1981(E), часто противоречивы [50] и носят приблизительный характер. Необходимо установить численные значения характеристик, достижение которых за определенное время соответствовало бы градациям «стойкий», «ограниченно стойкий» и «нестойкий» полимер, которые используются при их оценке.

В существующих стандартных методах предусматривается определение изменения объема резин и пластиков [51], изменения прочности резин [52] и пластиков под действием агрессивных сред, а также определение потери веса пленками, абсорбции воды, проницаемости резин к летучим жидкостям, водопроницаемости прорезиненных и пропитанных тканей [53]. Для лакокрасочных пленок имеется метод качественного определения их стойкости к различным реагентам и их водостойкости (ГОСТ 32300 — 2013).

В летучих жидкостях определяются изменения размеров резин непосредственно в жидкости для расчета величины набухания [54]. Метод удобен для сравнительной оценки действия нескольких агрессивных сред. Испытуемые образцы определенной формы и объема помещают в трубки, в которых непосредственно и вычисляется линейное набухание при заданной температуре.

Широко распространены методы, позволяющие оценить диффузионную стойкость полимерных материалов, отличающиеся, в основном способами определения количества вещества, проникшего через полимер. Стандартным методом оценки проницаемости резин для летучих жидкостей является определение уменьшения убыли веса ячейки, в которую наливают жидкость, закрытой исследуемой пленкой [55, 56].



Если давление насыщенных паров жидкости, которых ниже атмосферного, используется методика, работающая под вакуумом в улавливаемом объеме. Количество диффундировавшей жидкой среды определяется химически [55].

Абсолютные значения глубины и скорости проникновения среды могут быть получены с помощью спектрофотометрического метода, если агрессивные среды, диффундируя в его окраску [52]. Этот метод служит прототипом методики полимер, меняют разработанной в диссертации.

### **1.5.2 Испытание стойкости полимеров в напряженном состоянии**

Известны два стандартизованных метода испытаний напряженных полимеров в агрессивных средах: метод определения стойкости резин в агрессивных средах при растяжении [57] и метод определения растрескивания напряженных полиэтиленовых пластиков под действием внешней среды [58-61].

Предварительное нагружение в агрессивной среде воспроизводит наиболее жесткий режим эксплуатации изделий. Испытание происходит в неравновесных условиях, и это является недостатком метода.

В последнее время разработан еще ряд методов: испытание резин в агрессивных средах при многократном растяжении и сжатии (для резин, используемых в таких изделиях, как мембраны, обрешиненные валы); пластиков при многократном изгибе и кручении; испытание при постоянном растягивающем напряжении; испытание на износ в агрессивных пульпах материалов, покрывающих поверхность трубопроводов и емкостей [62].

Предложен также метод определения диффузии жидкостей в сжатые образцы по изменению их микротвердости [63].

### **1.6 Сорбция жидкости сшитыми эластомерами**

Сорбция – процесс поглощения веществ твердыми телами. Химические, механические, электрические и другие свойства полимеров зависят от природы и количества сорбата, поглощенного полимером, а характер изменения этих свойств определяется скоростью сорбции. С процессом сорбции тесно связано явление

проницаемости полимеров. Проницаемость полимеров по отношению к парам и жидкостям определяется сорбционной способностью и коэффициентом диффузии сорбата, которые могут быть рассчитаны по данным сорбционных измерений.

Сорбция может происходить по двум механизмам: «адсорбции» и «абсорбции». Если молекулы сорбирующегося вещества проникают внутрь твердого тела, то такой процесс называется «абсорбцией». В большинстве случаев происходят одновременно процессы адсорбции и растворения, объединяемые общим термином «сорбция». Удаление сорбата из полимера называется «десорбцией».

Высокомолекулярные соединения способны поглощать жидкости непосредственно либо из паровой фазы. В случае паров жидкостей этот процесс принято называть «сорбцией», в случае поглощения полимером жидкостей (растворителей) – «набуханием». Поглощение паров полимером имеет равновесный характер и зависит от упругости пара и температуры. Сорбция приводит к изменению механических, физико-химических, оптических, электрических и диффузионных свойств полимеров.

Набухание – это процесс поглощения низкомолекулярных жидкостей или их паров полимером с изменением (увеличением) размеров образца. Этот процесс принципиально отличается от процессов физической адсорбции, происходящей на внешней или внутренней поверхности минеральных адсорбентов, и от процессов растворения в их микропорах паров или газов, которые, как правило, не сопровождаются существенным изменением структуры сорбента и размеров образца. [64].

Методы определения сорбции паров полимерами принято разделять на: прямые и косвенные. Сущность прямых методов заключается в определении тем или иным способом количества сорбированного (десорбированного) вещества образцом в разные моменты времени.

К косвенным методам относят методы определения коэффициента сорбции и растворимости через измерение проницаемости и диффузии, которые можно определить на установках сорбционного типа, измеряя равновесное количество

газа или пара, поглощаемого единицей объема полимера. Различают методы равновесной сорбции и динамический сорбционный метод. Динамический сорбционный метод позволяет за сравнительно короткое время определить величину коэффициента проницаемости ( $P$ ), коэффициента диффузии ( $D$ ) и количество газа или пара, поглощаемых единицей объема полимера ( $\sigma$ ), не дожидаясь установления равновесного состояния. Процесс сорбции осуществляют двумя методами: интегральным и интервальным. Известен также ряд методов, которые основаны на использовании специфических свойств диффузанта и полимера. К их числу относится, например, методика изучения кинетики сорбции веществ, в молекулах которых содержатся, например, парамагнитные центры. В ряде случаев для тонких образцов для регистрации интегрального количества поглощенного сорбата используют ИК – и УФ – спектроскопию.

### 1.7 Набухание дисперсных систем

На практике методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности лишь высокодисперсных твердых тел. Удельная поверхность твердого тела определенной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц. Когда частицы имеют форму кубика одинакового размера с длиной ребра  $l$ , удельная поверхность  $A$  определяется выражением:

$$A = 6/\rho l \quad (37),$$

где  $\rho$  – плотность твердого тела.

Частицы высокодисперсного порошка («первичные» частицы) под действием поверхностных сил слипаются в более или менее плотные вторичные частицы. При повышенных температурах или при прессовании под давлением первичные частицы соединяются в агломераты [65].

Промежутки между первичными частицами внутри вторичных частиц и промежутки между вторичными частицами образуют пористую систему, в которой форма и размер индивидуальных пор зависят от формы и размеров

первичных и вторичных частиц [66]. Детальное описание должно включать описание зависимости формы пор от распределения частиц по размерам и способа их упаковки.

## 1.8 Химическая стойкость слоистых композитов

### 1.8.1 Сорбционно – диффузионные процессы в полимерах

При проникновении среды в полимерный материал ее молекулы заполняют микропустоты полимера, образуемые при движении отдельных сегментов макромолекул. Процесс массопереноса может происходить также через поры, тонкие капилляры и различные дефекты в структуре полимера, например в армированных слоистых пластиках. Процессы диффузии и сорбции агрессивных сред в полимерах описаны в ряде обзоров и монографий [67].

Обычно для описания сорбционно-диффузионных процессов в полимерах используются три параметра: коэффициент диффузий  $D$ , коэффициент проницаемости  $P$  и коэффициент растворимости  $S$ . Эти параметры связаны между собой соотношением и для разных материалов могут изменяться в широких пределах. Как сорбенты, полимеры имеют следующие характерные особенности.

$$P = DS \quad (38)$$

Относительно пористость полимерных материалов не превышает  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Объем микропор в полимерах может быть найден из изотерм сжатия, а также из изотерм адсорбции инертных газов и методом ртутной порометрии.

В общем случае для полимеров, находящихся ниже  $T_c$ , процесс сорбции жидких сред происходит по механизму «двойной» сорбции, согласно которому часть низкомолекулярного вещества истинно растворяется в полимере, а часть сорбируется поверхностью микропор. Микропоры, с одной стороны, могут увеличивать эффективную сорбцию, а с другой стороны, создавать зоны, в которых концентрация агрессивных сред больше, чем в других областях [66].

Сорбция жидкой среды полимером может изменить соотношение аморфной и кристаллической фаз в полимере. Иногда в процессе сорбции степень кристалличности полимера уменьшается.

Природа агрессивной среды, ее агрегатное состояние, химический состав, размеры и конфигурация молекул в значительной степени влияют на интенсивность сорбционно-диффузионных процессов в полимерах. Сорбция органических жидкостей и их паров в полимерах определяется размерами и конфигурацией ее молекул.

### **1.8.2 Действие физически активных сред на полимеры**

При действии на полимеры физически активных агрессивных сред протекают процессы адсорбции и абсорбции агрессивной среды.

Адсорбция приводит к изменению значения поверхностной энергии на границе полимер – среда. Абсорбция агрессивных сред вызывает, как правило, ослабление межмолекулярного взаимодействия в полимерах.

В результате протекания этих процессов могут происходить изменения прочностных, реологических и диэлектрических свойств полимеров. Изменение этих свойств может быть как обратимым, так и необратимым.

В первом приближении интенсивность воздействия физически активных агрессивных сред на полимеры определяется величиной сорбции, которая тем больше, чем меньше разность параметров растворимости полимера и среды. Если среда является смесью растворителей, то параметр растворимости смеси векторная сумма параметров растворимости каждого из них [33].

При действии на полимеры физически активных сред может происходить их набухание, предельным случаем которого является растворение полимера. При набухании в физически активных средах обычно уменьшается прочность полимерного материала, но повышается его эластичность. Уменьшение прочности при набухании полимера может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, возникновением внутренних напряжений вследствие неравномерности набухания. Во-вторых, изменением межмолекулярного взаимодействия, происходящего в процессе набухания полимера [35]. Среда в процессе набухания полимера может способствовать увеличению гибкости его цепей, оказывать пластифицирующее действие, снижать температуры стеклования и хрупкости. В

этом случае при растяжении полимера ориентация его макромолекул облегчается, что может привести к повышению прочности в момент разрыва образца [68].

### **1.8.3 Особенности действия агрессивных сред на композиционные материалы**

Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, полученные из двух или более компонентов и обладающие новым сочетанием свойств, отличным от свойств исходных компонентов, но с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента. Основными компонентами композиционного материала являются полимерное связующее и наполнитель. Свойства наполнителя существенно влияют и на химическую стойкость композиционного материала [68-71]. Вода как активная среда снижает механическую прочность композиционных материалов [68, 70].

При действии агрессивных сред на связующее – полимерную основу композиционных материалов, где могут протекать реакции окисления, гидролиза, дегидратации [72]. При приложении внешней нагрузки увеличивается скорость проникновения среды в материал, в результате чего снижается его прочность.

Влияние агрессивных сред на наполненные каучуки – резины и стеклопластики [73-75] в значительной степени зависит от свойств наполнителя и от прочности структуры, образуемой им с каучуком. При хорошем смачивании наполнителя облегчается проникновение среды в резину, при этом ее химическая стойкость снижается и происходит вымывание из резины растворимых ингредиентов. В то же время в присутствии активных наполнителей лучше сохраняется исходная прочность.

## **1.9 Полиграфия. Воспроизведение**

### **1.9.1 Полиграфическое репродуцирование**

Технологический процесс полиграфического репродуцирования включает регламентированные режимы и последовательность технологических операций,

которые проводятся с использованием технических средств и материалов, необходимых для изготовления печатной продукции [76].

Согласование процессов, режимов и материалов, а также оценка результата являются необходимым условием получения печатной продукции [77-81].

### **1.9.2 Точность воспроизведения оригинала на печатном оттиске**

Целью полиграфического репродуцирования является, максимально точное воспроизведение изображения оригинала на оттиске. По объективным причинам абсолютно идентичное воспроизведение полутоновых, в особенности цветных, изображений оригинала недостижимо в полной мере [82].

Это объясняется следующими причинами:

- оттиск изготавливается на ином материале, нежели оригинал;
- несоответствие цветового охвата оттиска и оригинала;
- оттиск имеет структуру цветовых элементов отличную от оригинала;
- оттиск имеет другой масштаб, нежели оригинал;
- интервал оптических плотностей ( $D = D_{\max} - D_{\min}$ ) у оттиска отличный, чем у оригинала.

### **1.9.3 Параметры качества оттисков**

Для каждого технологического процесса в первую очередь определяют те параметры процесса, изменение которых значимо и заметно и те, которые зависят от регулируемых технологических факторов и режимов [83].

При визуальной оценке оттиска отдельные показатели необходимо располагать в порядке их значимости. Такое ранжирование представляет сложную задачу, потому что значимость показателей качества может сильно изменяться в зависимости от изображаемого объекта. Для одних объектов важно передать большой контраст, для других – мелкие детали, для третьих – плавность тоновых переходов или точность воспроизведения отдельных цветов. [84].

Визуальная оценка отдельных показателей качества особенно важна, когда речь идет о таких дефектах, как неравномерность тона плашки или больших

однородных фоновых участков и деталей изображения. Глаз быстро улавливает даже малейшие нарушения в плавности тональных и цветовых переходов, скажем, на изображении неба. Проследить же за таким нарушением по денситометрическим данным довольно трудно, а порой и просто невозможно. Большинство людей легко замечают небольшие искажения цветов, например, на лице человека, и не обращают внимания на значительные по показаниям денситометра цветовые искажения фона или психологически малозначимых деталей изображения [84].

### **1.10 Офсетный способ печати**

Офсетная печать относится к косвенным способам плоской печати, т.е. изображение переносится с первичного носителя на запечатываемый субстрат через промежуточную поверхность РТК [84,85].

Офсетная печать осуществляется путем поочередного увлажнения офсетной печатной формы увлажняющим раствором и краской с последующей передачей получившегося изображения на поверхность РТК. С поверхности РТК (офсетного резиноканевого полотна) изображение переносится на запечатываемый субстрат. Для передачи изображения необходимо давление, которое обеспечивается печатным цилиндром. Пробельные элементы – гидрофильные и олеофобные, а печатные элементы, наоборот, олеофильные и гидрофобные. Увлажняющая система наносит увлажняющий раствор. Увлажняющий раствор обычно состоит из воды, добавки в увлажнение и спирта. Офсетная краска наносится красочными валами по уже увлажненной форме. Пробельные элементы, увлажненные водой, защищают участки формы от попадания краски [86].

Офсетное резиноканежное полотно (ОРТП) контактирует с увлажняющим раствором и краской под давлением. Для очистки РТК от изображения используются регулярные смывки. Очистители наносятся без давления на холостом ходу. Смывочный раствор подводится ко всей поверхности полотна. Смывка осуществляется полотнами, форсунками, щетками или вручную. Раствор контактирует с лицевой и торцевой частью полотна, куда попадают, в том числе и



продукты смывки. Офсетный цилиндр имеет две контактные зоны: контакт с формного цилиндра и печатным цилиндром. Существуют разные схемы расположения этих пар цилиндров (рисунок 1), но давление на РТК при печати осуществляется контактными кольцами цилиндров. Величина регламентируется производителем оборудования и составляет 0.05 – 0.15 мм. Давление, оказываемое на резиноканевое покрытие офсетного цилиндра, зависит от толщины и жесткости используемого композита.

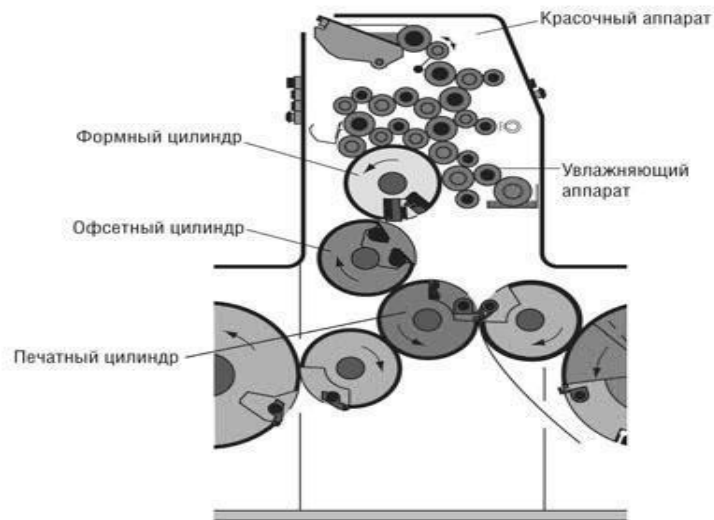


Рисунок 1 – Печатная секция офсетной печатной машины

При выборе смывок используют модельные расчеты растворения красок и практические испытания. В полиграфическом производстве определены вещества по экологии, очищающей силе и органолептическим свойствам.

Существенную роль в получении качественного оттиска играет компрессионный резиновый слой (рисунок 2). Компрессионная резина содержит закрытые поры. В офсетной печати цвет создается набором и размером растровой точки. Изменение размера растровой точки обуславливает изменение цветового тона оттиска. Искажения, именуемые в полиграфии как «растискивание» или «прирост» размеров растровой точки влияют на качество изображения и меняются в процессе набухания офсетного полотна в красках и технологических растворах, применяемых при печати и очистке цилиндров печатной машины [87].



Рисунок 2 – Структура РТК. Слои композита: 1–резина; 2,6 – эластичный резиновый клей; 3, 6, 7 – х/б ткани; 4 – пенорезина

Растискивание — изменение площади печатного элемента на оттиске относительно его площади, предусмотренной оригинал-макетом. Предметом настоящего исследования является оценка механического растискивания, которое зависит от особенностей способа печати и химической стойкости РТК.

Искажение размеров растровой точки приводит к различию оттенков внутри одной партии продукции. Продукция, имеющая заметное цветовое отличие внутри одной партии, нельзя использовать в местах с высокими эстетическими требованиями к оформлению продукции.

### 1.10.1 Деформация и релаксация резиноканевого композита

Качество РТК характеризуется несколькими основными параметрами, описанными в стандарте ISO12636, DIN16621. Описанные в стандарте критерии не имеют количественного показателя изменения упругости формы.

На данный момент упругие качества РТК характеризуются модулем Юнга или обратной величиной относительной деформации восстановления. Стандарты ISO12636, DIN16621 не регламентируют упругость РТК [88,89].

При определенных условиях преобладают конкретные механизмы деформации полимеров. Если неупругое тело в течение длительного времени находится под нагрузкой  $\sigma_0$ , намного меньшей предела текучести (рисунок 3), устанавливается упругая деформация  $\varepsilon_1$ , за которой, следует зависящая от времени деформация  $\varepsilon_2(t)$ , которая достигает максимума  $\varepsilon_0$ .

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_0 \{1 - e^{-t/\tau}\} \quad (39)$$

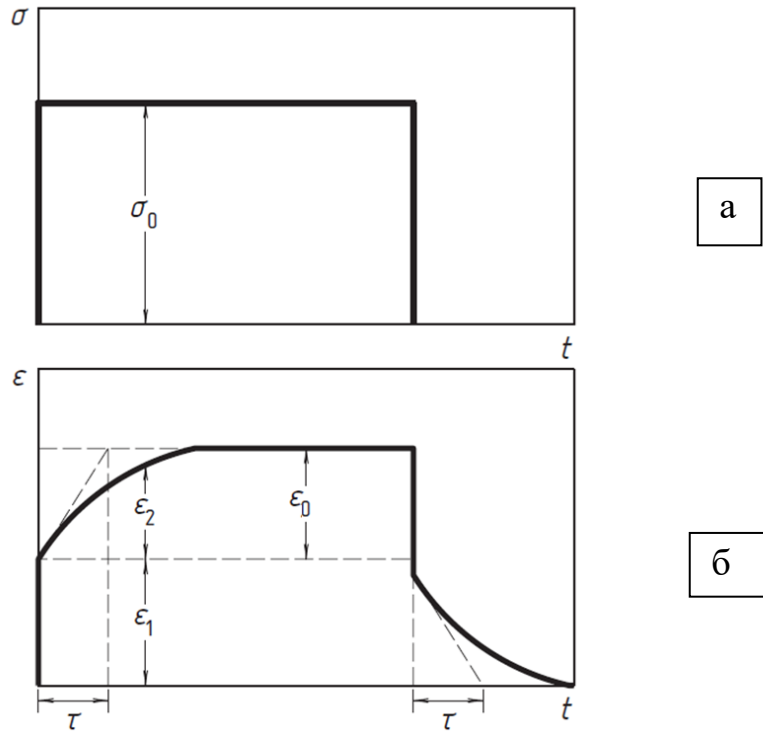


Рисунок 3 – Схема зависимости относительной деформации эластомера от времени при мгновенном нагружении (а) и снятии нагрузки (б)

Приложение постоянной нагрузки  $\sigma_0$  приводит к мгновенному возникновению упругой деформации  $\epsilon_1$ , и, кроме того, в течение времени  $t$  устанавливается дополнительная деформация  $\epsilon_2$ , которая постепенно достигает максимальной величины  $\epsilon_0$ .

Время  $\tau$  называют временем релаксации. Оно определяет время, которое должно пройти до достижения неупругого стационарного состояния (деформация не меняется со временем). Время релаксации  $\tau$  можно определить графически по точке пересечения касательной к кривой  $\epsilon(t)$  при  $t=0$  с максимальной деформацией  $\epsilon_1 + \epsilon_0$  (рисунок 4), поскольку для малых  $t$ :

$$\epsilon(t) - \epsilon_1 = \epsilon_0 \{1 - e^{-t/\tau}\} \approx \epsilon_0 t / \tau \quad (40)$$

Экспериментальное определение неупругих изменений с надлежащей точностью весьма затруднительно, поскольку эти изменения исчезающе малы. Для этого используются методы, основанные на демпфировании упругих колебаний, а вместо постоянной нагрузки к образцу прилагается

переменная (рисунок 4). При возрастании частоты неупругая деформация проявляется слабее и слабее, и с некоторого момента становится неизмеримо мала. Так как модуль Юнга определяется как  $E = \sigma/\varepsilon$ , а в динамическом (колебательном) эксперименте  $\varepsilon = \varepsilon(t)$ , то динамический модуль Юнга зависит от частоты (рисунок 4) [90].

$$E_T = \sigma_0 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_0) \quad (41)$$

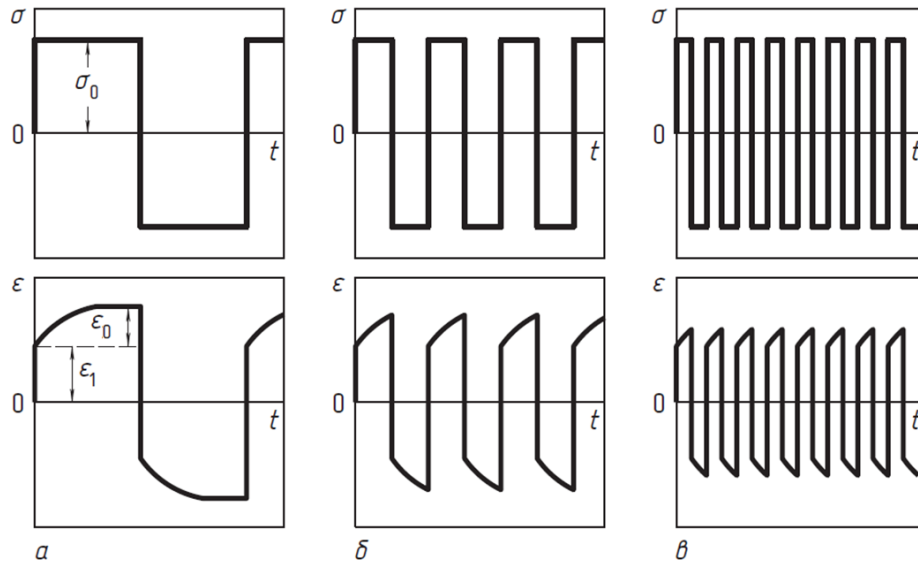


Рисунок 4 – Деформация эластомера ( $\varepsilon$ ) при прямоугольном знакопеременном напряжении  $\sigma$  для трех различных частот

а) низкая частота: упругое последствие развивается полностью; б) средняя частота: нагрузка продолжается в течение времени, точно равному времени адаптации  $\tau$ ; в) высокая частота; последствие практически не успевает развиваться.

Схемы (а) и (б) иллюстрируют упругое последствие:

а) высокая частота: нерелаксационный модуль упругости может быть рассчитан по наклону прямой (закон Гука);

б) низкая частота: релаксационный модуль упругости может быть оценен точно также;

в) средняя частота: кроме упругой деформации, имеется неупругая составляющая.

При высоких частотах измеряется нерелаксационный модуль (рисунок 5, а).

Нагрузка никогда не совпадает по фазе с деформацией и опережает ее. При средних частотах линия упругого поведения на диаграмме  $\sigma$ – $\varepsilon$  имеет вид эллиптической кривой гистерезиса.

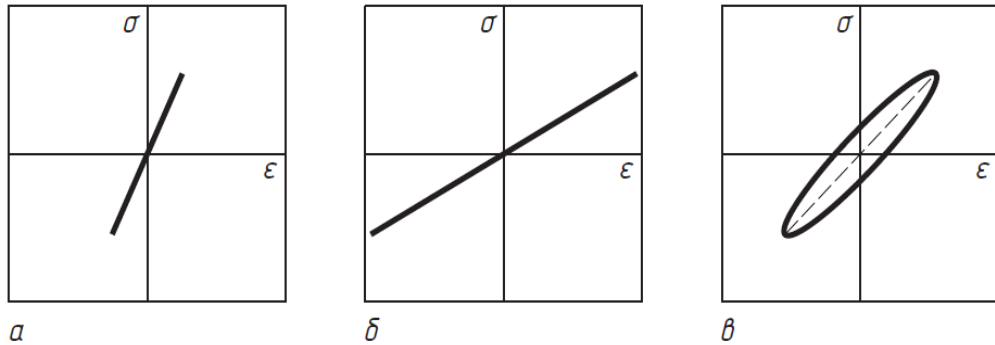


Рисунок 5 – Схемы зависимости нагрузки циклической деформации (растяжение – сокращение) и относительной деформации для трех различных частот

$$E_u = \sigma_0 / \varepsilon_1 \quad (42)$$

Упругие волны обычно имеют не прямоугольную, а тригонометрическую форму в зависимости от времени. При частоте колебаний  $\nu$ , соответствующей круговой частоте  $\omega = 2\pi\nu$  часть деформации выражаются как:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (43)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (44),$$

где  $\delta$  – разность фаз между напряжением и деформацией. Математически удобно оперировать уравнениями типа (45, 46) в комплексной тригонометрической форме:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (45)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (46)$$

По определению  $e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$ . В соответствии с уравнениями (42) и (43), измеряемые величины, то есть напряжение и деформация в уравнениях (45) и (44). Комплексный модуль  $E^*$  это:

$$E^* = \sigma / \varepsilon = e^{i\delta} \sigma_0 / \varepsilon_0 = (\sigma_0 / \varepsilon_0) (\cos \delta + i \sin \delta) \equiv E_1 + iE_2 \quad (47)$$

или

$$\sigma_0 \cos \delta = E_1 \varepsilon_0 \quad (48),$$

$$\sigma_0 \sin \delta = E_2 \varepsilon_0 \quad (49),$$

где  $E_1$  носит название модуля сохранения; а  $E_2$  – модуля потерь.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования использованы промышленные образцы офсетных резинотканевых полотен с монолитным покрытием из вулканизата бутадиен-нитрильного каучука (NBR) марки DayGraphica: 3610, Explorer, Blankets, широко применяемые для традиционной печати офсетным способом производства и резинотканевые полотна с монолитным покрытием из вулканизата этиленпропиленового каучука (EPDM) марки DayGraphica 1000; для гибридной печати – гибридный РТК марки DayGraphica 0047. Тканевые слои во всех РТК состоят из очищенной хлопчатобумажной ткани. Толщина полотен  $1,95 \pm 0,05$  мм.

Размерная доля ткани в толщине полотен различна и составляет для марки Saphira 1000 (60%), для марки 3610 (55%), для марки Explorer (70%), для марки Blankets (55%), для марки 0047 (70%).

Для испытания химической стойкости композитов исследованы регулярно применяющиеся и наиболее распространенные технологические жидкости (смывки) марок: Böttcherin Gelb new, Böttcherin EG-20, Varn Jelly Revitol. Очищающий и восстанавливающий гель для валов и резинового полотна марок: Varn S.R.R., Voettcher FEBOCLEAN RE.

В качестве моделей жидких ингредиентов краски и технологических растворов использованы вещества квалификации ЧДА (таблица 1):

Таблица 1– Полярность молекул моделей проникающих жидкостей

Жидкость	Сокращение названия или брутто формула	Дипольный момент, D
тетрахлорид углерода	$CCl_4$	0
толуол	$C_7H_8$	0,37
пропанол-2 (изопропанол)	ИПА	1,66
1,2-дихлорэтан	ДХЭ	1,80
этилацетат	$C_4H_8O_2$	1,81
вода	$H_2O$	1,86

Исследования качественного состава смывок и красок проводились на ИК – Фурье спектрофотометре SIMEX FT-801, методом НПВО с применением призмы из селенида цинка. Распознавание спектров проводилось с помощью программ ZAIR 1.0, ZAIR 3.5, и таблиц характеристических групповых частот в соответствии с ГОСТ Р 57939-2017, ГОСТ Р 52256–2004, ГОСТ Р 51797.

## **2.2 Методика оценки дефектов печати цветных изображений**

Для натуральных испытаний использована печатная машина Heidelberg Speedmaster CD 74, предназначенная для печати на бумажных материалах толщиной  $0,03 \div 0,8$  мм с использованием металлических печатных форм габаритными размерами  $660 \times 745 \times 0,3$  мм. Формы устанавливаются на формный цилиндр с проточкой 0,15 мм. Скорость печати 3000-15000 отт/час. Для выполнения исследований использовали резинотканевые полотна марки Saphira Blankets SF AP2, которое имеет 3 тканевых слоя. Твердость по Шору: общая  $78^\circ$  А, микро  $63^\circ$  А. Поверхность РТК имеет шероховатость (ISO 12636): Ra 0,5 мкм, компрессионность (ISO 12636): 0,17 мм при 1060 кПа; 0,22 мм при 2060 кПа. Печатные формы для сухой офсетной печати с силиконовым слоем на пробельных элементах. Печать способом «сухой офсет» осуществляли краской TOYO Ink Aqualess Eco вязкостью  $350 \pm 5$  Па·с. Печать способом «традиционный офсет» с увлажнением краской Flint Group 908 LowTask.

В качестве запечатываемого бумажного слоя использовали два сорта бумаги различного состава и структуры поверхности, полученные с разным направлением отлива волокон целлюлозы и различным способом проклейки: мелованная и немелованная.

Мелованная матовая бумага  $115 \text{ г/м}^2$ , толщиной  $95 \div 105$  мкм, шероховатость по Паркеру, по каждой стороне,  $1,6 \div 2,0$  мкм.

Немелованная (офсетная) бумага  $100 \text{ г/м}^2$ , толщиной  $120 \div 140$  мкм, шероховатость по Паркеру, по каждой стороне,  $4,5 \div 5,5$  мкм.

На листы бумаги для количественной оценки качества печатали цветные круги определенного диаметра (0,5 мм) - так называемые «метки регистра» для



точного измерения размеров отпечатков с помощью специализированного инструмента оптической системы TECHKON Registration Measurement System RMS 910. Метка регистра - 6 точек четырех разных цветов: голубого, пурпурного, желтого и чёрного на прямоугольной площадке 5x3 мм [91].

Метки отпечатаны равномерно по всей поверхности листа бумаги (рисунок 6). После печати при помощи оптической системы измерения RMS 910 определены размеры всех 6 точек с регистрацией их положения. По результатам измерения размеров определяется изменение площади метки и их формы (рисунок 7), из изменения положения меток на листе определяется деформация бумаги в виде векторов перемещения точек, где указано исходное положение точки и положение точки на бумаге после печати (рисунки 28 - 33).

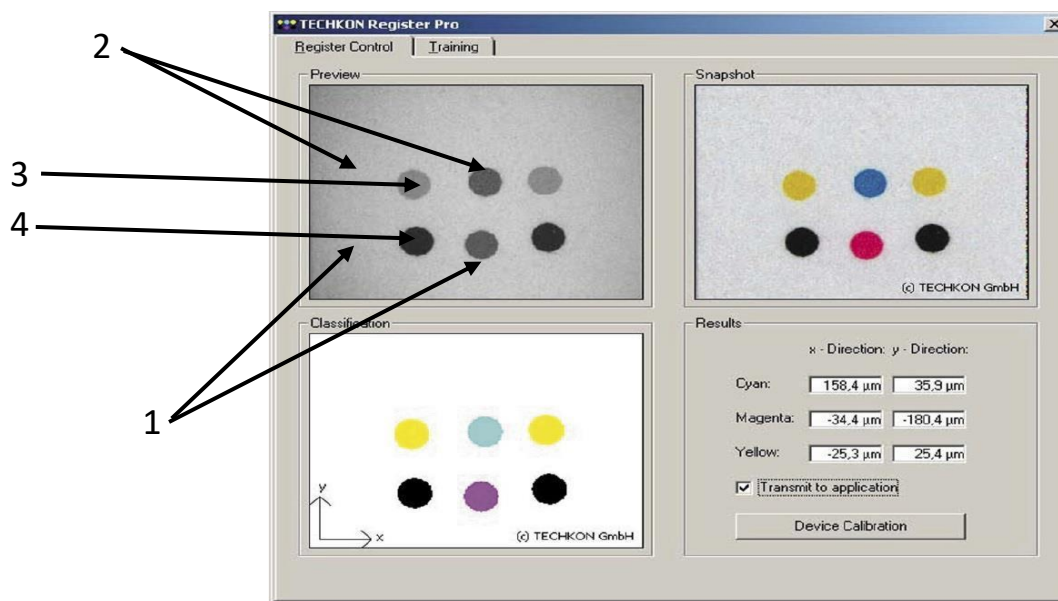


Рисунок 6 – Вид точек (меток регистра) на мониторе оптической системы измерения Techkon Register Pro. Точка: черного (1); жёлтого (2); голубого (3); пурпурного (4) цвета

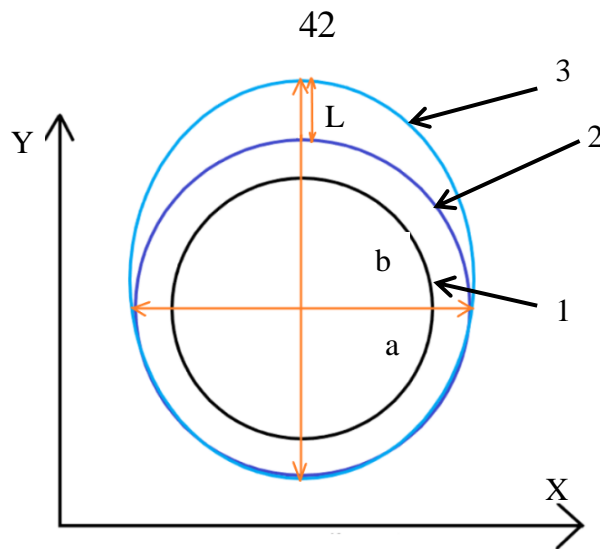


Рисунок 7 – Изменение формы точки (метки регистра RMS 910). Вид точки: на форме (1); на РТК при сведении цилиндров (2); на бумаге (3)

Капля краски, имеющая правильный вид круга на металлической печатной форме (рисунок 7, п. 1), при сведении цилиндров, увеличивается в размерах (раздавливается) под действием силы прижатия формного цилиндра к офсетному цилиндру (рисунок 7, п. 2). При переносе краски на лист бумаги точка метки регистра RMS 910 приобретает искаженную форму круга (рисунок 7, п. 3).

### 2.3 Определение потоков жидкости проникающей в композит

Для определения проницаемости полимерных материалов применяется диффузионная ячейка (рисунок 8), называемой «стаканчиком» состоящая из 2 – х фланцев в форме кольца, между которыми размещают исследуемый образец. Жидкость в верхнюю камеру подают при атмосферном или избыточном давлении, в последнем случае образец деформируется, как показано прерывистой линией. В перевернутом виде возможно определение проницаемости по насыщенному пару жидкости. По уменьшению массы диффузионной ячейки рассчитывают поток жидкости и проницаемость материала.

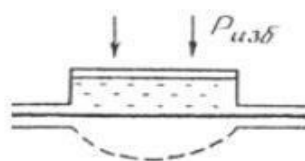


Рисунок 8 – Диффузная ячейка

В методе стационарного потока экспериментально определяют количество вещества  $Q$ , продиффундировавшего через пленку площадью  $A$  и толщиной  $d$  за определенное время  $\tau$ . Зависимость  $Q = f(\tau)$  имеет, как правило, нестационарный ( $\frac{dQ}{d\tau} \neq const$ ) и стационарный ( $\frac{dQ}{d\tau} = const$ ) участки. Коэффициент проницаемости жидкости [92]:

$$P = \Delta Q d / A \Delta \tau \quad (50),$$

где:  $P$  – коэффициент проницаемости, г/см $\times$ с;  $\Delta Q$  – изменение массы жидкости, г;  $d$  – толщина слоя, см;  $A$  – площадь, см $^2$ ;  $\Delta \tau$  – изменение времени, с.

Коэффициент диффузии по Дайнесу-Барреру функционально связан с величиной индукционного периода  $\tau_3$ , равной отрезку, отсекаемому на оси времени продолжением прямой стационарного участка зависимости  $Q = f(\tau)$ .

Расчеты, как правило, проводят при условии, что начальная концентрация вещества в пленке близка к нулю и его концентрация на нижней поверхности пленки в процессе эксперимента также поддерживается нулевой. Тогда, используя соответствующие решения уравнения диффузии, можно получить уравнение, связывающее коэффициент диффузии  $D$  и  $\tau_3$ :

$$D = \frac{d^2}{6\tau_3} \quad (51)$$

При заданных условиях концентрация насыщения веществом материала может быть равной коэффициенту сорбции  $S$  (52):

$$J = DS/d, \quad (52),$$

где:  $S$  – коэффициент сорбции, г/см $^3$ ;  $A$  коэффициент проницаемости:

$$P = DS, \quad (53)$$

Уравнение позволяет рассчитать динамический коэффициент сорбции вещества в материале на основе экспериментальных данных по проницаемости при условии независимости коэффициента диффузии от концентрации вещества и постоянства первоначального объема образца. На практике определение коэффициента диффузии  $D$  проводят расчетным путем, используя

экспериментально полученную зависимость количества продиффундировавшего через мембрану вещества  $Q$ , от времени (рисунок 9) [93].

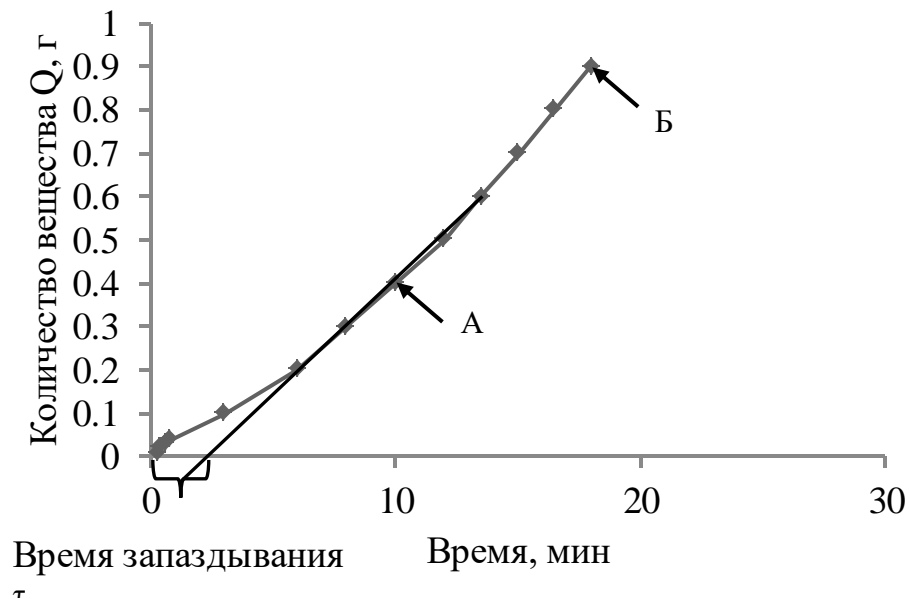


Рисунок 9 – "Выходная" диффузионная кривая - зависимость количества вещества, проникающего сквозь мембрану от времени

Этот метод расчета коэффициента диффузии и проницаемости с использованием «выходной кривой» называют методом Дайнеса–Баррера [92].

### *Гравиметрия сорбции жидкостей*

Суть этого метода заключается в следующем: подготавливают образец полимерного пленочного или листового материала с размерами  $30 \times 30$  мм, обеспечивающими полное погружение в жидкость, находящуюся внутри герметичной склянки (бюкса) и взвешивают его с точностью до  $0,0002$  г. Измеряют толщину образца в пяти точках и вычисляют среднее значение. После взвешивания образец помещают в бокс с исследуемой жидкостью, имеющей комнатную температуру. В дальнейшем осуществляют периодическое взвешивание образца, извлекая его из бокса. Суммарное время выдержки образца в исследуемой жидкости определяется временем достижения равномерного состояния, т.е. экспозицию образца в жидкости прекращают тогда, когда вес его при очередном взвешивании уже не увеличивается. В этом случае можно считать, что установилось сорбционное равновесие. Промежуточные измерения массы

образцов осуществляют через 10-15 мин., промокая образец перед укладкой на весы, неворсистым тканым материалом или чистой бумажной салфеткой [94].

По результатам, полученным при испытании образцов, строят график зависимости прироста массы  $X$  от времени.

Прирост массы рассчитывается по формуле:

$$X = (M_1 - M_0) \times 100\%, \quad (54),$$

где:  $M_0$  – масса до погружения в жидкость,  $M_1$  – после выдержки в жидкости, кг.

Используя график, определяют величину времени  $\tau_{0,5}$ , за которое произошло увеличение массы образца до величины, составляющей половину значения предельного набухания. Коэффициент диффузии вычисляют по формуле [95]:

$$D = 0,04939 / (\tau_{0,5} / d^2) \quad (55),$$

где:  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $d$  – толщина образца,  $\text{см}$ ;  $\tau_{0,5}$  – время, определяемое графически,  $\text{с}$ .

Коэффициент сорбции жидкости образцом определяют по формуле:

$$S = \Delta M_{\max} / V_{\max}, \quad (56),$$

где:  $\Delta M_{\max}$  – максимальное увеличение массы испытуемого образца при установившемся сорбционном равновесии,  $\text{г}$ ;  $V_{\max}$  – объем испытуемого образца после окончания испытания,  $\text{см}^3$ ;  $S$  – коэффициент сорбции,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Коэффициент проницаемости жидкости через полимерные материалы определяют по формуле (57).

***Методика измерения проницаемости насыщенных паров летучих растворителей через слои ткани РТК***

В качестве измерительной «диффузионной» ячейки в этом методе определения параметра проницаемости пленочного материала используют бокс объемом не более 0,5 л., с плотно прилегающей крышкой (рисунок 10).

Зная толщину лакового слоя и площадь контактируемой поверхности можно рассчитать коэффициент проницаемости материала по формуле:

$$\Pi = \frac{\Delta m}{Sh \Delta t} \quad (57),$$

где  $\Delta m$  – масса испарившейся жидкости; "S" – площадь мембраны  $\text{см}^2$ ; " $\Delta t$ " – время измерения, ч.; h – толщина мембраны.

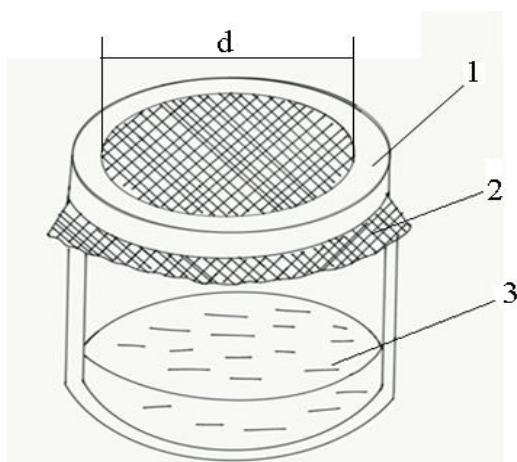


Рисунок 10 – Бокс для измерения паропроницаемости покрытий

Изучение проницаемости через определённую поверхность имеет важное практическое применение. Это свойства лакокрасочных покрытий, предназначение которых защитить поверхность от воздействия окружающей среды.

#### ***Методика оценки потока жидкости через торцевую поверхность***

Для оценки проницаемости и набухания использовали два метода: гравиметрический метод для оценки массы проникшего растворителя, геометрический метод для оценки изменения размеров промежуточных слоев.

Гравиметрический метод заключался во взвешивании образца в закрытом боксе после контакта с растворителями. Растворители подводились со всех сторон методом погружения композита, а также только со стороны ткани и рабочей поверхности (рисунок 11).

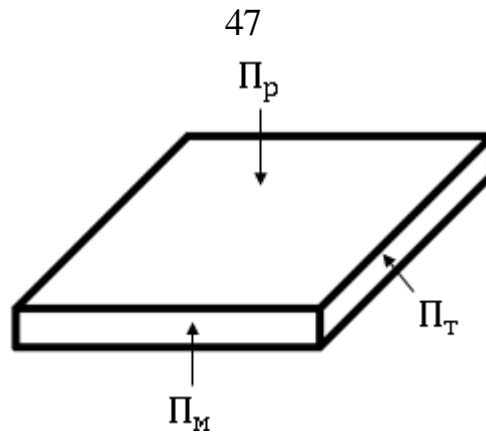


Рисунок 11 – Образец РТК, погруженный в жидкость: схема потоков жидкости, проникающей в призматический образец полотна РТК (ОРТП), погруженный в жидкость:  $\Pi_p$  – через внешний (верхний) слой резины;  $\Pi_m$  – через внешний (нижний) слой ткани;  $\Pi_t$  – через торец

Таким образом, проницаемость композита РТК можно выразить уравнением:

$$\Pi_k = \Pi_p + \Pi_m + \Pi_t, \quad (58),$$

где:  $\Pi_k$  – проницаемость композиции РТК  $\text{г}/(\text{см}^2 \times \text{ч})$ ;  $\Pi_p$  – проницаемость резины  $\text{г}/(\text{см}^2 \times \text{ч})$ ;  $\Pi_m$  – проницаемость ткани  $\text{г}/(\text{см}^2 \times \text{ч})$ ;  $\Pi_t$  – проницаемость торца  $\text{г}/(\text{см}^2 \times \text{ч})$ .

Проницаемость композита можно найти методом погружения образца в растворитель (рисунок 12). Для поиска проницаемости резины и ткани используется метод диффузионной ячейки, где растворитель подводится только с одной стороны (рисунок 13).

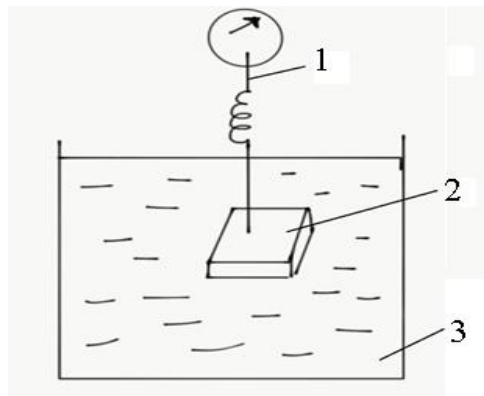


Рисунок 12 – Обработка образцов РТК: 1 – держатель; 2 – образец РТК; 3 – жидкость

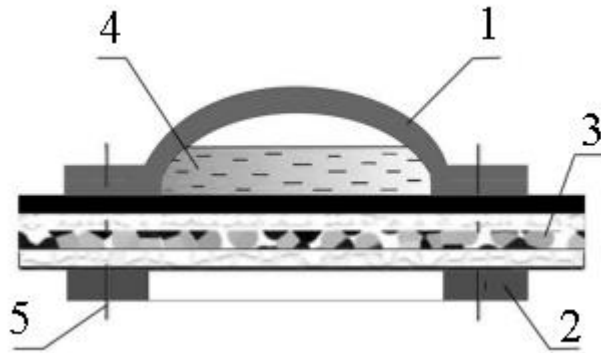


Рисунок 13 – Схема диффузионной ячейки: 1 – бокс с жидкостью; 2, 3 – образец РТК; 4 – жидкость; 5 – соединение болтами

Для оценки потока растворителя проникающего через резиновый слой были разработаны новые варианты известных методик оценки проницаемости и химической стойкости композиционных материалов на основе метода диффузионной ячейки: вакуумной ячейка (рисунок 14).

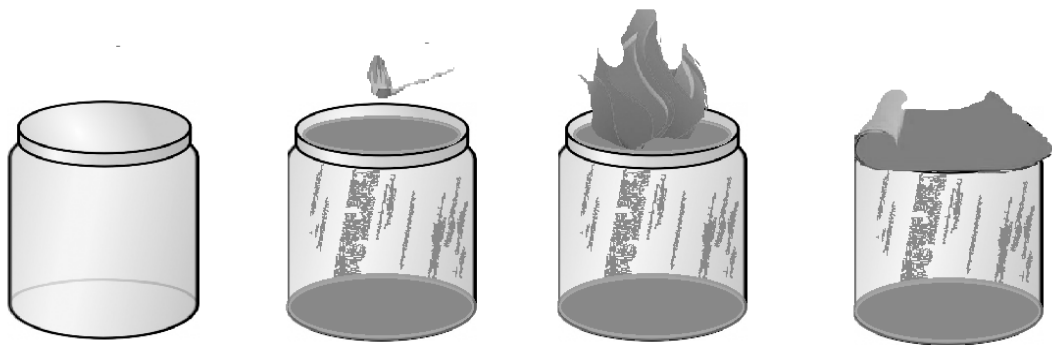


Рисунок 14 – Стадии герметизации диффузионной вакуумной ячейки

Для предотвращения затекания образца через край диффузионной ячейки через удерживающие отверстия был разработан бокс, где создавалась разряженная среда, которая удерживает образец (рисунок 15).



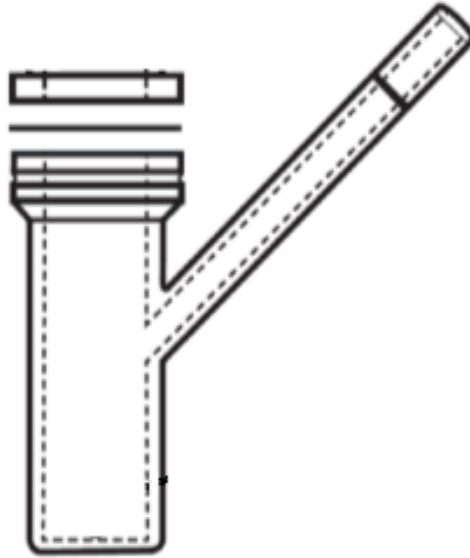


Рисунок 15 – Конструкция ячейки для вакуумного метода

Из уравнения (60) мы можем выразить проницаемость торца композита РТК:

$$P_T = P_K - P_M - P_p, \quad (59)$$

При этом торец композита РТК состоит из резины и ткани, и значит, проницаемость торца состоит из проницаемости резины ( $P_p$ ) и проницаемости ткани ( $P_M$ ). Импрегнированная х/б ткань пропитанная полимерами представляет собой мембрану и поэтому ее проницаемость обозначается символом  $P_M$ .

Таким образом, проницаемость торца можно выразить уравнением (60).

$$P_T = P_M \times \alpha_M + P_p \times \alpha_p, \quad (60),$$

где:  $\alpha_M$  – коэффициент распределения потока через ткань;  $\alpha_p$  – коэффициент распределения потока через резину. Где соотношение  $\alpha_M$  и  $\alpha_p$  дает распределение потоков растворителей проникающих через торец.

Сумма этих коэффициентов равняется 1 или 100%, так как описывают весь проникающий поток (61).

$$\alpha_p + \alpha_M = 1, \quad (61)$$

Таким образом, мы имеем систему уравнения с двумя неизвестными (62).

$$\{P_T = P_M \times \alpha_M + P_p \times \alpha_p; \alpha_p + \alpha_M = 1 \quad (62)$$

**Методика измерения пористости торцевой поверхности композита по капиллярному эффекту**

Согласно капиллярной модели пористость резиноканевых полотен эквивалентна серии каналов. Физически эта структура представляется в виде связки капилляров (трубок) различного диаметра. Капилляры расположены вдоль основной нити, вдоль у тока и перпендикулярно полотну. В случае перпендикулярного расположения капилляров их длина равна толщине полотна, в остальных случаях длина не ограничена. Для описания данной физической модели существуют различные математические модели расчета пористости: формула Пуазеля, формула Лапласа, формула Лапласа-Пуассона, формула Юнга-Лапласа, формула Пьюизё [96,97].

Наиболее часто используется модель пористой структуры, согласно которой полотно представлено в виде прямых капилляров различного диаметра. В качестве структурного элемента полотна используется средний диаметр капилляров и распределение размеров капилляров. Определение отмеченных структурных характеристик полотен основано на известной зависимости высоты поднятия жидкости от диаметра капилляра.

Диаметр капилляров оценивается по высоте поднятия жидкости. Количество капилляров определенного диаметра влияет на площадь поверхности участков полотна, занятых жидкостью. Эти два принципа являются основой методики оценки капиллярной структуры офсетных резиноканевых полотен, которая рассмотрена ниже.

Пористость – объем пор, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> композита определяется расчетным способом:

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{композита}}} \quad (63)$$

где  $V_{\text{пор}}$  – объем пор;  $V_{\text{композита}}$  – объем композита.

Так как капилляры ткани и бумаги не имеют определенной формы и различаются размерами, то вводится условный показатель – средний радиус пор, определяемый на основании изучения кинетики впитывания.

Относительное количество пор ( $N$ ) среднего радиуса ( $r$ ) на единицу площади можно посчитать, исходя из плотности жидкости и материала. При этом мы предполагаем, что капилляры располагаются строго вертикально.

$$N = \frac{V_{\text{пор}}}{h \pi r^2} \quad (64)$$

Капиллярная структура бумаги и ткани представляется как система правильных цилиндрических капилляров одинакового радиуса ( $r$ ). Капиллярное давление ( $P$ ), приводящее к впитыванию, зависит от радиуса капилляров  $r$  и молекулярных сил. Рассчитывается через поверхностное натяжение жидкости ( $\sigma$ ) и косинуса краевого угла смачивания ( $\text{Cos}\Theta$ ) по закону Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (65)$$

Впитывание представляется течением жидкости по капилляру, которое подчиняется закону Лапласа:

$$t = \frac{4\eta h}{\Delta P \pi r^2 g} \quad (66),$$

где  $t$  – время течения жидкости по капилляру;  $\eta$  – вязкость жидкости;  $h$  – высота подъёма жидкости в капилляре;  $\Delta P$  – разность давления жидкости в капилляре;  $r$  – средний радиус капилляра.

Решая систему уравнений 65 и 66 мы получим:

$$t = \frac{2\eta h}{\pi r \sigma g} \quad (67),$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости;  $t$  – время впитывания;  $h$  – высота подъёма жидкости в капилляре;  $\eta$  – вязкость жидкости;  $r$  – средний радиус капилляра.

В методике использовали модернизированный прибор «Клемма-Винклера», секундомер и аналитические весы.

Модernизированный прибор «Клемма-Винклера» представляет собой металлическую линейку, на которой плоско закреплены ленточные образцы шириной 2-5 мм, вырезанные из композита и плотно соприкасающиеся друг с другом торцами (рисунок 16). Нижний образец композита стоит на пропитанной губке, погруженной в исследуемую жидкость до её верхнего края.

В качестве образца может использоваться офсетное резиноканевое полотно на основе нитрил бутадиенового каучука (NBR) или этилен-пропиленового каучука EPDM различных марок.

Нижний образец может быть чистым или окрашенным, т.е. закрытым для капиллярного потока жидкости защитным слоем полимера. Этот слой получают путем нанесения жидкой композиции высокомолекулярного соединения из: суспензии фторопласта (Ф-4Д), водного раствора поливинилового спирта (ПВС), эмульсии акрилового полиэфира (АСМ).

На лабораторном стенде фиксируются значения массы образцов до и после эксперимента, высота и время подъема жидкости до верхней границы каждого образца.

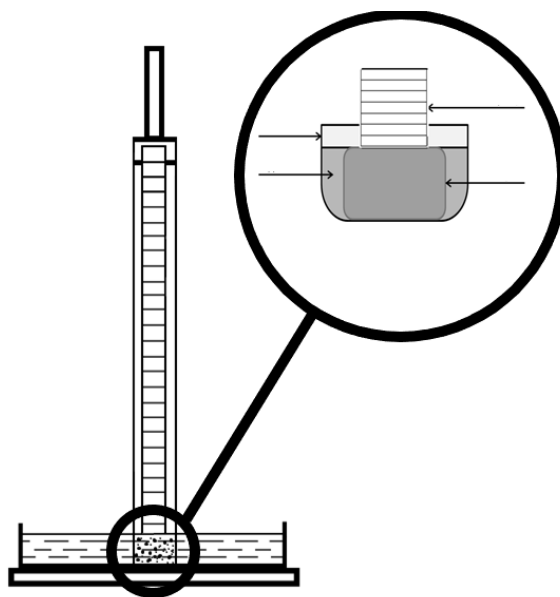


Рисунок 16 – Модернизированный прибор Клемма-Винклера модернизированный

### *Методика измерения циклических деформаций*

Для повышения качества офсетных полотен при исследовании и оценки различных свойств и характеристик материалов при их изготовлении и эксплуатации в условиях сжатия или растяжения, с помощью которых можно моделировать факторы, влияющие на дальнейшие технологические этапы производства и условий эксплуатации, важны такие величины, которые бы

адекватно показывали параметры образцов после воздействия на них механического давления с уклоном на факторы реального производства и эксплуатации материала. На сегодняшний день для поиска главных свойств образцов при сжатии используют различные стандартные приборы и установки, а также оригинальные методики. Выбор прибора происходит в зависимости от вида сжатия (полу-, одно- и многоцикловых испытаний) и задач при исследовании материала [57,58].

Для оценки циклических воздействий имеется несколько методик: методика остаточной деформации, оптическая методика, методика определения остаточной деформации при циклических воздействиях. Для определения сочетанного воздействия были разработаны методики оценки деформации полотна по модели Кейльвина – Фойгта и методика оценки перераспределения слоев оптическим методом.

Стандартные методы исследования офсетных резиноканевых полотен основаны на следующих ГОСТах:

- для отбора образцов офсетных полотен используют «Общие методы приготовления и кондиционирования образцов для определения физических свойств»:
- для подготовки образцов применяют ГОСТ «Ткани с резиновым или пластмассовым покрытием. Стандартные условия кондиционирования и испытания»;
- для измерения толщин образцов используют ГОСТ «Пластины резиновые и резиноканевые. Технические условия».

#### ***Методика измерения деформации сжатия РТК при действии постоянной нагрузки***

Цель метода позволяет определить суммарную деформацию РТК, а также оценить долю обратимых и остаточных деформаций в суммарной деформации.

Приборы и принадлежности: Модернизированный толщиномер ТИБ–1, секундомер. Исследование кинетики деформации сжатия РТК при действии постоянной нагрузки проводится на модернизированном (с рычажным

устройством) толщиномере ТИБ-1, изображенным на рисунке 17, на котором задают необходимую величину нагрузки (0,8 МПа) [79,86], поместив груз массой 2 кг на четвертое плечо рычага толщиномера, наблюдают деформацию образца РТК размером 12×12 мм, установленного на площадке.

В лабораторной методике используют сжатие образца офсетного резиноканевого полотна определенной площади, формы, грузом, массой 8 кг, что не полностью соответствует реальным условиям печатного процесса. Давление при печати подбирается эмпирически путем размещения подкладки под офсетное полотно из поддельного материала определенных толщин.

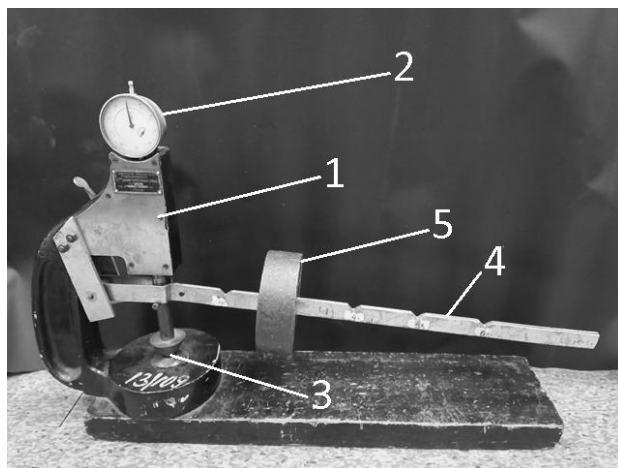


Рисунок 17 – Модернизированный толщиномер ТИБ - 1 2 – го шрифтолитейного завода: 1 – толщиномер; 2 – индикатор часового типа; 3 – наконечник толщиномера; 4 – рычаг; 5 – груз массой 2 кг

Необходимо замерить первоначальную толщину образца (без нагрузки)  $h_0$  мм с точностью до тысячной доли миллиметра по шкале прибора. После применения нагрузки через рекомендуемый интервал времени (от 5 до 180 секунд) нужно снимать показания толщины РТК каждые 5 секунд. После 180 секунд нагрузка снимается с рычага и наблюдается релаксация образца РТК в те же временные промежутки с той же точностью измерения. Полученные данные заносят в таблицу для эксперимента, а также производят расчёт абсолютной и относительной деформации по следующим уравнениям:

$$\Delta h = h_0 - h_i, \quad (68)$$

$$E = \frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100\% = \frac{h_0 - h_i}{h_0} \cdot 100\% \quad (69),$$

где  $h_0$  – изначальная толщина образцов РТК, мм;  $h_i$  – толщина образца при определенном времени измерения, мм.

Остаточную деформацию после окончания релаксации рассчитывают по формуле (70):

$$\Delta \varepsilon_{\text{ост}} = \frac{h_0 - h_{\text{общ}}}{h_0} \cdot 100\%, \quad (70),$$

где  $h_{\text{общ}}$  – толщина образца после определенного времени релаксации, мм.

По полученным данным строят график зависимости  $\varepsilon = f(t)$ . Определяют величину суммарной и остаточной деформации. Рассчитывают долю остаточной деформации в суммарной по формуле (71):

$$\varepsilon_g = \frac{\varepsilon_{\text{ост}}}{\varepsilon_{\text{сум}}} \cdot 100\% \quad (71),$$

где  $\varepsilon_{\text{ост}}$  – остаточная деформация; %;  $\varepsilon_{\text{сум}}$  – суммарная деформация, %.

## **2.4 Оптический метод исследования релаксационных свойств и набухания резинотканевого полотна**

Исследование упругих и высокоэластических изменений материалов резинотканевых полотен в условиях деформирования, приближенных к реальным условиям.

Для проведения эксперимента собирается установка упругого последействия, изображенная на рисунке 18, которая включает в себя толщиномер, обеспечивающий деформацию сжатия, и прибор для видеорегистрации – USB микроскоп. Вырезается квадратный образец площадью  $0,25 \text{ см}^2$ , для того что бы измерительное усилие создавало нужное давление  $0,8 \text{ МПа}$ , которое соответствует давлению, которое испытывается при печати.

Устройство рычага для подъёма наконечника толщиномера позволяет достаточно быстро снять давление сжатия по сравнению с методами сброса давления, упомянутыми выше.

Для разделения на кадры видеофайла, полученного с помощью микроскопа с частотой не менее чем 30 кадров в секунду, применяется профессиональный видеоредактор. Микроснимки имеют один и тот же масштаб, поэтому при расчёте относительных деформаций нет необходимости измерять реальные размеры материала РТК. Далее кадры обрабатывают и делают выводы о релаксационном поведении офсетного полотна после сброса нагрузки, строят график зависимости  $\varepsilon = f(t)$ .

В печатном процессе офсетные пластины испытывают циклические деформации. После того, как полотно покинет зону сжатия вследствие сброса давления, возникает процесс восстановления, стремящегося к исходным размерам офсетного полотна. Фактический интерес данного метода представляет возможность установить количественные показатели, характеризующие скорость и степень восстановления геометрических размеров офсетного полотна после покидания места печатного контакта. По этим параметрам можно судить о качестве РТК.

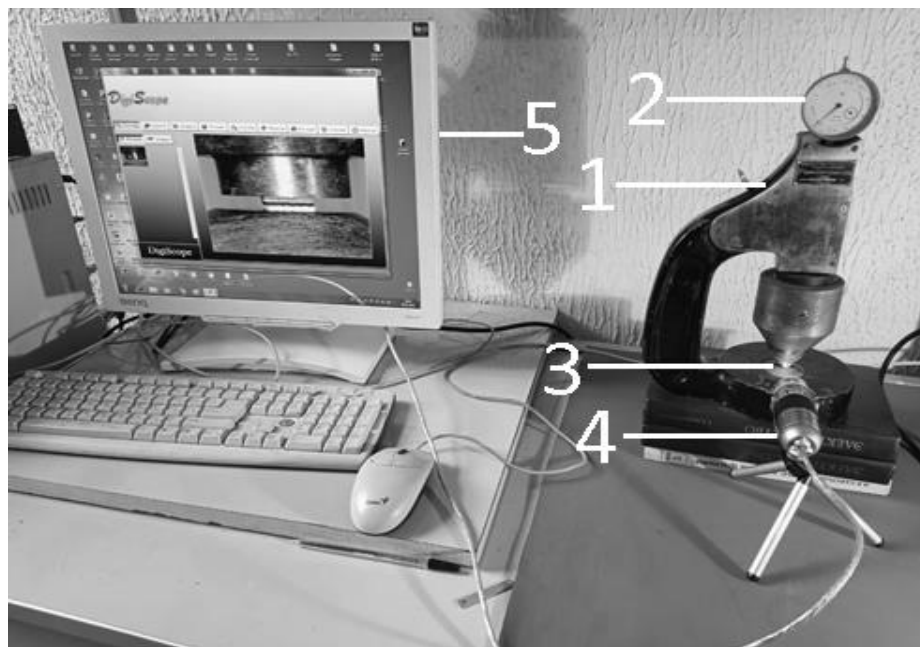


Рисунок 18 – Фотоснимок экспериментальной установки: 1 – толщиномер; 2 – индикатор часового типа; 3 – наконечник толщиномера; 4 – микроскоп; 5 – персональный компьютер



Деформация сжатия  $\varepsilon_{\text{сум}}$  имеет 3 составляющих различного физического происхождения: упругой  $\varepsilon_{\text{упр}}$ , высокоэластической (вязко-упругой)  $\varepsilon_{\text{вэл}}$  и остаточной  $\varepsilon_{\text{ост}}$ . Принято считать, что самые хорошие офсетные полотна на сегодняшний момент принимают следующее соотношение составляющих сумме деформации сжатия:  $\varepsilon_{\text{упр}} \approx 75\%$ ;  $\varepsilon_{\text{вэл}} \approx 10\%$ ;  $\varepsilon_{\text{ост}} \approx 15\%$ . Данное соотношение деформаций считается признаком высокого качества офсетных резинотканевых полотен.

Деформации в ходе данного метода исследования складываются из высокоэластической (ВЭЛ) и остаточной деформаций. При этом упругие деформации пропадают за несколько микросекунд. ВЭЛ деформацию в ходе релаксационного процесса опишем следующим уравнением (72):

$$\Delta\varepsilon_T = \varepsilon_T - \varepsilon_o, \quad (72)$$

где  $\varepsilon_T$  – текущая деформация;  $\varepsilon_o$  – остаточная деформация.

В общем случае процессы восстановления возможно представить, как аналитические выражения неэкспоненциального типа. Кинетическая кривая будет аналогична нижней ветви гиперболы. Данные гиперболы можно описать формулой:

$$h = 1 / (at + b) \quad (73),$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические постоянные.

Одна из асимптот гиперболы сходится с осью  $Ox$ , а другая параллельна оси  $Oy$ . Если представить  $Y = 1/y$ , получим следующее уравнение прямой:

$$h = at + b \quad (74)$$

$$a = 1/\Delta\varepsilon_0 \quad (75)$$

$a$  – является предельной степенью сжатия, то релаксационное изменение высокоэластической деформации офсетных резинотканевых полотен в общем виде возможно представить следующим уравнением:

$$\Delta\varepsilon_t = \frac{\Delta\varepsilon_0}{(1 + \Delta\varepsilon_0 bt)}. \quad (76)$$

Первая производная из формулы (76) является скоростью релаксационного действия и имеет вид:

$$V_t = \frac{d\Delta\varepsilon_t}{dt} = -\frac{\Delta\varepsilon_0^2 b}{(1+\Delta\varepsilon_0 bt)^2}. \quad (77)$$

Благодаря формуле (77) есть возможность оценить скорость восстановления офсетного полотна после покидания им области печатного контакта. При изначальном моменте времени ( $t = 0$ ) скорость релаксационного действия максимальна и имеет вид:

$$V_0 = \Delta\varepsilon_0^2 b \quad (78)$$

Соотношения формул (79) и (80) позволяют математически прогнозировать поведение офсетного резиноканевого полотна в динамических условиях эксплуатации.

Ввиду того, что прямо- и обратно-упругое влияние имеют одну и ту же природу происхождения и оба отображаются экспоненциальным законом, то для оценки релаксационных свойств офсетного резиноканевого полотна достаточно определить только параметры одного из двух перечисленных последствий. Для наглядности эксперимент и обработку результатов релаксационного процесса нужно выполнять на примере обратного упругого последствия.

### ***Методика оценки набухания резиноканевых полотен в изомерном состоянии***

Усовершенствованный нами оптический метод отличается от использованного ранее тем, что средства видеофиксации напрямую записывают торец РТК и графическими методами обработки изображения позволяет производить прецизионные измерения [86].

Необходимость количественного исследования стереометрии и изменения микроструктуры амортизирующих органоволокнитов под действием жидкости в линейном изометрическом состоянии обусловлена особенностями их применения в качестве важнейших деталей печатных машин. Покрытие печатного цилиндра, выполненное из мультиструктурного разнопористого органоволокнита, испытывает сжимающие нагрузки и периодически контактирует с жидкостями различной полярности.

Для постановки задач эксплуатационных исследований следует выделить два режима контактирования жидкостей с РТК при работе печатной машины. Первый - во время переноса краски с форм на запечатываемый субстрат. Второй - во время очистки.

Офсетная листовая печатная машина производит 10 000–20 000 оттисков в час. Один оттиск соответствует одному повороту офсетного цилиндра, где РТК сжимается в контактных зонах на фиксированную величину и восстанавливает свой размер. Это означает, что композитное полотно сжимается с частотой 5,5–11 Гц, высокая скорость вращения цилиндра не позволяет полотну полностью восстановиться после сжатия, и оно находится в постоянном сжатом состоянии. Во всех конструкциях офсетных печатных машин давление в печатной паре, определяющее величину сжатия полотна, выставляется с учетом превышения толщины полотна органоволокнита над контактами кольцами на 0,10–0,15 мм. При этом жидкости проникают в РТК через верхние слои композита.

Во время очистки полотно находится в свободном состоянии и не испытывает механических нагрузок, однако смывочные форсунки, щетки или полотна подводят очищающие растворы ко всему полотну, включая торцы. Относительно защищенным является только нижние слои композита, так как они плотно прилегают к офсетному цилиндру. Лицевая сторона имеет хорошую химическую стойкость, а торцы, где есть незащищенный выход тканевых слоев испытывают максимальное негативное воздействие. Так как основное проникновение жидкости в композит происходит через торцы, что отчетливо видно при визуальном осмотре РТК после снятия с цилиндра печатной машины, то при эксплуатации реализуется так называемый «капсульный» эффект набухания – периферийные участки полотна меняют свои линейные размеры, а участки внутри полотна нет. Вследствие этого эффекта в материале возникает внутреннее напряжение, которое проявляется короблением органоволокнита и заслуживает специального изучения.

Упругость, стереометрия и лиофильность покрытия печатного цилиндра имеют основополагающее значение для обеспечения качества печати и

производительности полиграфического оборудования. Качественная печать возможна лишь при условии создания определенного давления печатного цилиндра на запечатываемые материалы, то есть при условии дозированного сжатия органоволокнита до постоянной величины. Отклонение толщины органоволокнита от номинального значения по любой причине, в том числе, вследствие негативного влияния жидких компонентов красок или технологических растворов приводит к удлинению или укорачиванию печатного изображения, что является браком, так как репродуцированное изображение не соответствует исходному макету [80,83].

Исходя из указанных выше условий эксплуатации РТК в полиграфии, в настоящем исследовании стереометрии и лиофильности разнопористых амортизирующих органоволокнитов целесообразно изучить воздействие жидкостей на полотно толщиной 1,96 мм при величине абсолютной деформации сжатия 1,8 мм.

В ранее выполненных исследованиях лиофильность амортизирующих резиновых и мультиструктурных волокнистых композитов оценивалась по относительному увеличению массы образцов, погруженных в органические жидкости различной полярности при определенной температуре [98-100]. При графическом отображении результатов периодического взвешивания увеличение массы образцов через заданные промежутки времени образует кривую, характеризующую кинетику набухания. С высокой достоверностью было доказано, что кинетическая кривая набухания мультиструктурных волокнистых композитов, содержащих слои сшитых эластомеров, может быть описана уравнением гиперболы (79) и может характеризоваться двумя коэффициентами регрессии «а» и «b»:

$$H_t = \frac{t}{b+a \cdot t} \quad (79)$$

Смысл коэффициентов регрессии очевиден. Если асимптота «гиперболы набухания» (1/a) соответствует предельной, то есть равновесной степени набухания ( $H_\infty$ ), то первый коэффициент регрессии (a) это доля твердой фазы – полимера в насыщенной двухфазной системе «твердое-жидкость» (80):

$$a = \frac{1}{H_{\infty}} \quad (80)$$

В нашем случае результаты измерения толщины и перемещения границы раздела фаз (слоев) не имеют размерности, так как определяются по увеличенным фотографиям и относятся к размеру образца (нормируются).

Подставив в уравнение (79) значения параметров, соответствующие времени половинного насыщения и, выполнив преобразование, получим выражение для другого коэффициента регрессии. Второй коэффициент регрессии имеет размерность времени (81, 82) и объективно отражает скорость проникновения жидкости в материал. Чем больше «b», тем меньше скорость сорбции:

$$\frac{H_{\infty}}{2} = \frac{t_{H_{\infty}/2}}{b + \frac{t_{H_{\infty}/2}}{H_{\infty}}} \quad (81),$$

$$b = \frac{t_{H_{\infty}/2}}{H_{\infty}} \quad (82),$$

где  $H_t$  – степень набухания, измеренная по изменению толщины слоя или образца, то есть частное от деления изменения толщины набухающего слоя или образца к исходной толщине;  $t_{H_{\infty}/2}$  – времени половинного насыщения;  $H_{\infty}$  – предельная степень набухания.

Для удобства построения и определения коэффициентов регрессии гиперболы (80) необходимо её аппроксимировать в прямую (83):

$$\frac{t}{H_t} = b + a \cdot t \quad (83),$$

где  $\frac{t}{H_t}$  является значением аппроксимации и может быть выражена как котангенс угла наклонной проведенной к значению на гиперболе кинетики набухания в момент  $t$ .

Исходя из гиперболической зависимости  $H_t$  от  $t$ , понятно, что в случае отрицательных значений коэффициента «b» мы имеем кривую сжатия слоев, где время задержки выражается соотношением коэффициентов (84) [98]:

$$t_{\text{начальная}} = -\frac{b}{a} \quad (84),$$

При отрицательном коэффициенте «а» мы имеем уменьшение линейных размеров вплоть до монолитизации слоя мультиструктурного, разнородного амортизирующего органоволокнита.

В дальнейшем будет дополнительно использовано обозначение предельного набухания, определяемого оптическим ( $H_{\infty}^{\delta}$ ) и весовым ( $H_{\infty}^g$ ) методом, а набухание отдельных слоев –  $H_i$ .

Предельное набухание  $H_{\infty}^{\delta}$ , определяемое оптическим методом, связано с предельным набуханием определяемым гравиметрическим методом  $H_{\infty}^g$  по формуле (85).

$$H_{\infty}^g = \left[ (H_{\infty}^{\delta} + 1)^3 - 1 \right] \cdot \frac{\rho_{\text{растворителя}}}{\rho_{\text{полотна}}} \quad (85),$$

где  $\rho_{\text{полотна}}$  – плотность образца; а  $\rho_{\text{растворителя}}$  – плотность растворителя.

Лабораторный стенд для оценки лиофильности и измерения геометрических параметров разнородных слоев резиноканевого полотна, состоящий из микроскопа Descor5mp, цифрового фотоаппарата, зажима для конструктивного сжатия амортизатора и фиксации габаритного размера образца и емкости с жидкостями (чашки Петри), показан на рисунках 19 и 20.

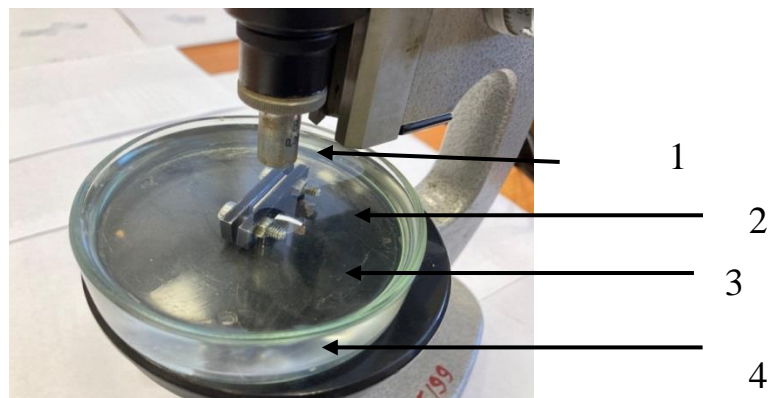


Рисунок 19 – Стенд для макросъемки образцов, где 1 – оптическая система цифрового фотоаппарата; 2 – образец полотна; 3 – модельная жидкость; 4 – чашка Петри

Методика оценки геометрических параметров разнородных слоев резиноканевого полотна под действием жидкостей предложена и заключается в непрерывной макрофото съемке сечения полотна с выбором относящихся к границе раздела фаз так называемых «реперных» точек на фотографиях пористых слоев, перемещение которых объективно отражает изменение толщины слоев, (рисунок 21) и сорбцию жидкости.

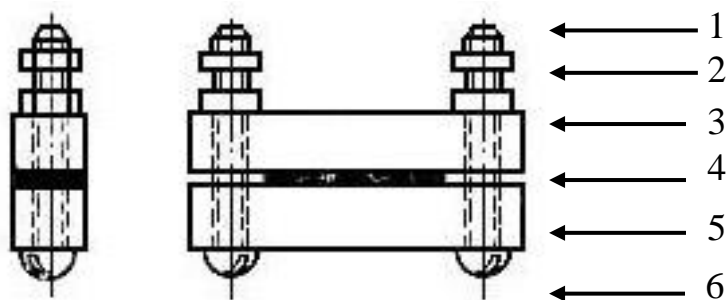


Рисунок 20 – Зажим для конструктивного сжатия амортизатора и фиксации габаритного размера образца: 1 – гайка; 2 – калиброванный упор; 3,5 – зажимные планки; 4 – образец; 6 – болт

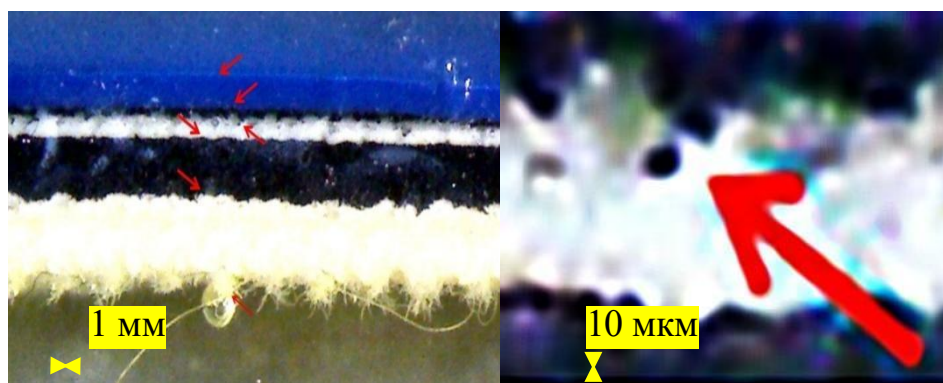


Рисунок 21 – Макрофотография торца РТК с указанием «реперных» точек, выбранных для измерения толщины слоев органоволокнита

Расположение на слоях полотна и перемещение под действием жидкости выбранных в процессе макрофото съемки «реперных» точек оценивались после многократного увеличения в графическом редакторе AdobePhotoshop. Так как смещение «реперных» точек измерялось по фотографиям, на экране получаемые

значения толщины слоев и их изменения под действием проникающих жидкостей безразмерны.

Для определения качества мультиструктурных, разнородных амортизирующих органоволокнитов до и после воздействия растворителей мы использовали методики стандарта ASTM D751-19 – «стандартные методы испытаний тканей с покрытием».

### *Методика измерения циклической деформации*

Для количественной оценки быстротекущих процессов сжатия и восстановления полимерных материалов резинотканевых полотен была собрана установка, включающая модернизированный толщиномер марки ТИБ-1 и видеокамеру (рисунок 22). Сжимающая нагрузка на образцы эластичных материалов, соответствующая давлению в зонах печатного контакта машин для флексографского и офсетного способов печати  $0,4 \div 4$  МПа обеспечивается установкой на рычаг гири различной массы. Восстановление размеров образцов в свободном состоянии после прекращения действия давления производится путем мгновенного удаления груза и перемещения рычага в нейтральное положение.

В момент установки гири практически мгновенно реализуется упругая часть деформации полимерного материала ( $\varepsilon_y$ ), которая несколько увеличивается за счет высокоэластичной ( $\varepsilon_{вэл}$ ) и пластичной ( $\varepsilon_{пл}$ ) деформации. Продолжительность сжатия менее 0,01 с. Во время нахождения материала вне зоны печатного контакта до 1,5 с «текущая» деформация исследуемого материала уменьшается за счет обратимой высокоэластичной ( $\varepsilon_{вэл}$ ). Общая деформация ( $\varepsilon$ ), определяемая отношением изменения толщины материала во время видеосъемки ( $\Delta h$ ) к толщине материала принятой за исходную ( $h$ ) (до сжатия) представляет собой сумму деформаций различной величины и физической природы:  $\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_{вэл} + \varepsilon_{пл}$ .

На рисунке 23 схематично показано сечение и изменение толщины РТК, полученное с использованием оборудования для замедленной видеосъемки процессов восстановления. В процессе измерений мгновенная упругая деформация жесткой монолитной части исследуемого материала (88) не регистрируется на лабораторной установке, имеющей ограничение скорости



съемки, а измеряемое в режиме замедленной видеозаписи «текущее» значение деформации (рисунок 22), состоящее из обратимой высокоэластичной ( $\epsilon_{\text{вэл}}$ ) и необратимой пластичной ( $\epsilon_{\text{пл}}$ ) деформации, может быть количественно оценено и охарактеризовано с использованием физической модели вязко-упругого тела Максвелла и известных законов физики твердого тела и реологии следующим образом:

$$\epsilon = \epsilon_0 * \exp(-t / \tau) \quad (86),$$

где  $1/\tau$  – коэффициент пропорциональности перед аргументом (время деформирования –  $t$ ), значение которого определяется структурой и механическими свойствами материала.

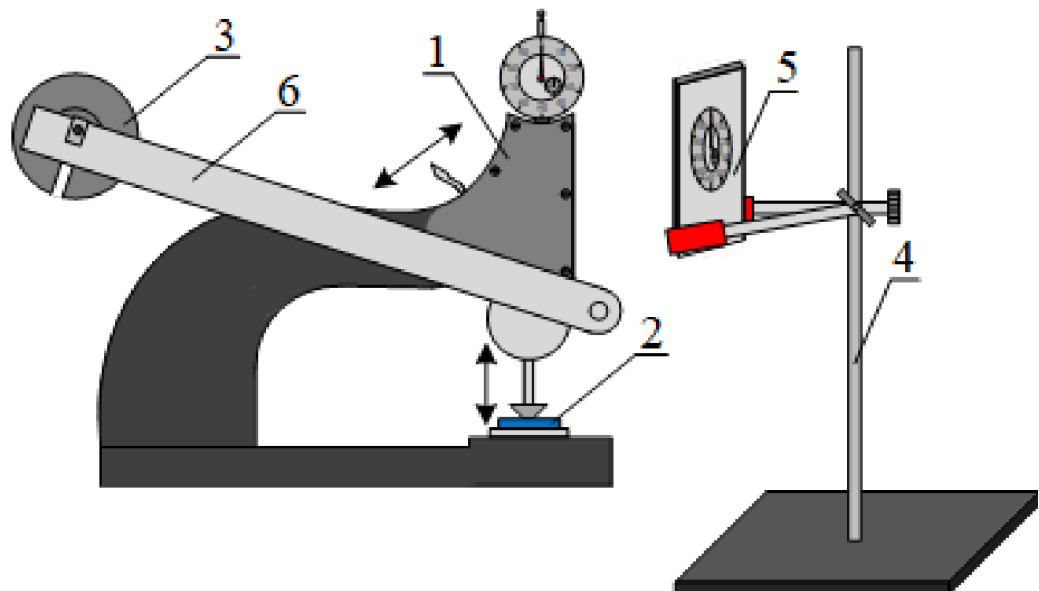


Рисунок 22 – Схема установки для видеорегистрации сжатия и восстановления полимерных материалов: 1 – толщиномер с индикатором часового типа; 2 – образец материала; 3 – гиря; 4 – штатив; 5 – видеокамера замедленной съемки; 6 – рычаг

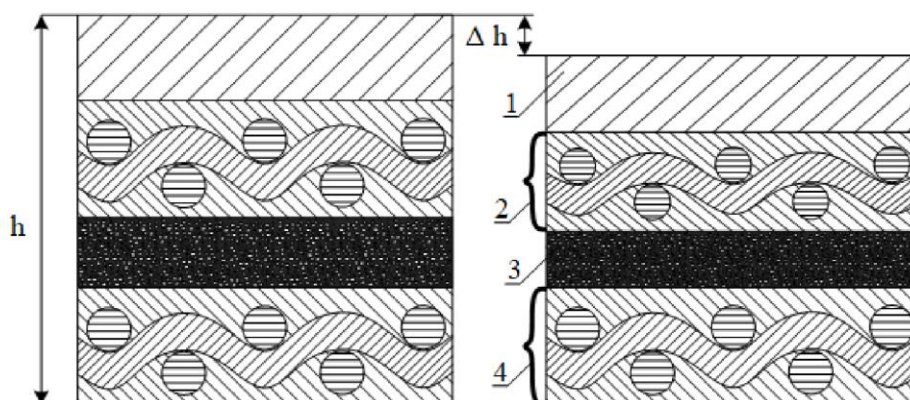


Рисунок 23 – Схема сечения офсетного резиотканевого полотна (РТК) под нагрузкой: а – без нагрузки ( $h$ ); б – под нагрузкой; 1 – слой резины; 2 – слой ткани; 3 – слой пенорезины; 4 – тканевый каркас

Для количественной оценки изменения толщины полотна при печати с конкретной частотой вращения цилиндров следует построить график гистерезиса деформации с использованием функций сжатия и восстановления на реверсной оси времени одного цикла «сжатие - восстановление» (рисунок 24).

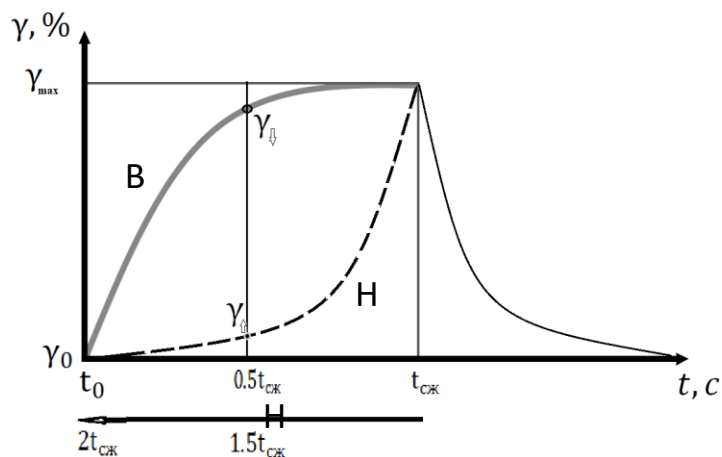


Рисунок 24 – Изменение линейных размеров слоистого композита при циклических нагрузках в печатной машине. В – сжатие от 0 ( $t_0$ ) до 0,3 с ( $t_{0,3}$ ); Н – восстановление от 0,3 ( $0.5t_{сж}$ ) до 0,6 с ( $t_0$ )

Для оценки внутреннего трения при сжатии и восстановлении слоистого полотна используем параметр гистерезиса, вычисляемый по формуле:

$$K_a = \frac{\gamma_{\uparrow} - \gamma_{\downarrow}}{\gamma_{\uparrow}} \cdot 100\% \quad (87),$$

где  $\gamma_{\downarrow}$  – относительная деформация в нижней половине цикла,  $\gamma_{\uparrow}$  – относительная деформации в верхней половине цикла.

Для оценки жесткости полотна толщиной 1,96 мм, обеспечивающей его сопротивление при сжатии на конструктивно фиксированную величину, например, 0,15 мм за 0,003 с предлагаем параметр контактного давления  $\sigma_{\text{вк}}$ :

$$\sigma_{\text{вк}} = E_{\text{сжатия}} \cdot \gamma_{\downarrow} = E_{\text{сжатия}} \cdot \frac{0.15}{1.96} = E_{\text{сжатия}} \cdot 0.075 \quad (88),$$

где  $E_{\text{сжатия}}$  – модуль упругости, рассчитанный для функции сжатия полотна и изменяющийся при длительном воздействии жидкостей.

Связь между сорбционными процессами, протекающими в композитах, контактирующих с жидкостями, и кинетикой деформации РТК является важной для понимания причины потери упругих свойств во время работы печатной машины.

### *Измерение сорбция органических веществ методом обращенной хроматографии*

Для обеспечения достоверности оценок термодинамического сродства жидкости и полимеров были проведены аналогичные исследования набухания эластомеров РТК. Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объёмной скоростью 30 см<sup>3</sup>/мин. Тонкодисперсный порошок алмазов наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см.

Тестирующие вещества (вода, гексан, хлороформ, ССl<sub>4</sub>, этанол) вводили в испаритель хроматографа с помощью микро шприца объёмом 1 мкл. Время удерживания  $t$  исследуемых веществ на выбранном носителе было пренебрежимо мало по сравнению с  $t$  на образце. Получили изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах  $T$ , обрабатывая хроматографические пики по стандартной Из изотерм при постоянных значениях адсорбции  $a$  строили изостеры в координатах  $\ln P$  против  $1/T$ . Для всех выбранных значений  $a$  опытные

точки в указанных координатах группировались вдоль прямых, это позволило вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции  $q_{st}$  при различных степенях заполнения поверхности. Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе определяли из зависимости удельного удерживаемого объема  $\ln V$  от обратной температуры  $T^{-1}$  [101].

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Анализ цветового несоответствия отпечатанных изображений оригиналу

При изготовлении ценных бумаг, акцизов, художественных обоев и другой полиграфической продукции офсетным способом печати применяются жесткие ограничения по геометрии положения растровой точки на печатном цилиндре или бумаге, обеспечивающие соответствие цвета оттенков оригиналу. Растровая точка или растр представляет собой пятно (10÷100 мкм) одного из базовых цветов полиграфических красок (голубой, пурпурный, желтый, черный), микроскопическую точку, размеры которой обеспечивают в глазах человека автотипное создание цвета и изменение оттенков разных цветов при их наложении (рисунок 25).

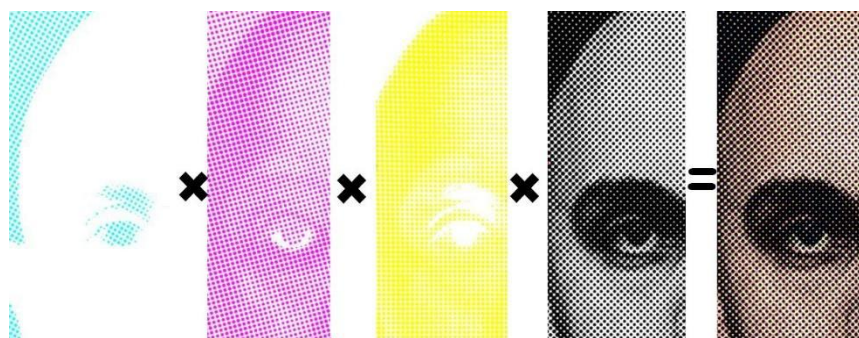


Рисунок 25 – Автотипное создание цветного изображения из растровых точек в полиграфии

Растровая точка формируется на металлической форме путем высокоточной гравировки и показывается краской, которая переходит на печатный цилиндр (рисунок 25) покрытия РТК.

При длительной эксплуатации происходит изменение свойств офсетного резиноканевого полотна и его разрушение по краям печатного цилиндра, в результате которого размер и форма растровой точки существенно изменяются. При полноформатной печати с однотонной заливкой, например, при печати карт высокой точности эти изменения приводят к браку. Отклонение площади растровой точки на 6% при линиатуре 100 линий на сантиметр при полноцветной печати дает отличие цвета отпечатка от цвета оригинала,

заметное невооруженным глазом, которое недопустимо при выполнении художественной репродукции или печати ответственных документов. Причинами цветового несоответствия отпечатанных изображений оригиналу являются дефекты резинового покрытия офсетного вала, возникающие после его длительного контакта с краской и технологическими жидкостями, а также неизбежная и прогрессирующая во времени деформация изображений (растровой точки) на резине и бумаге, обусловленная конструкцией печатной секции машины.

Деформации изображений растровой точки на бумагах различной структуры обусловлены способом печати, параметрами печатного процесса, структурой и свойствами запечатываемых материалов (бумаги). Важнейшим фактором является давление в печатных парах: цилиндр с печатной формой – офсетный цилиндр с РТК и офсетный цилиндр с РТК – печатный цилиндр с бумагой (рисунок 26).

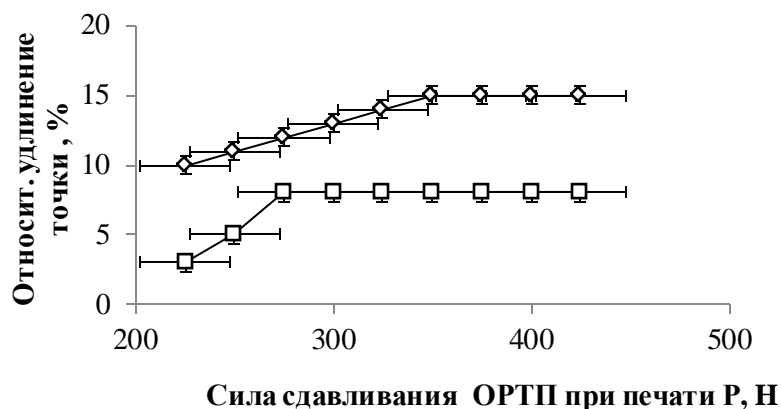


Рисунок 26 – Деформация растровой точки при увеличении силы сдавливания полотна РТК между цилиндрами:  $\diamond$  – бумага;  $\square$  – пленка

Давление обусловлено упругими свойствами РТК и регулируется путем сведения цилиндров ( $\lambda$ ) при печати. В момент сведения цилиндров происходит переход краски с точки метки регистра формы на РТК и сопровождается деформацией точки. Деформация точки тем больше, чем выше давление.

Давление в печатном процессе выбирается эмпирически на стадии пробной печати, исходя из структуры поверхности и впитывающих свойств бумаги. Для шероховатых бумаг, хорошо впитывающих краски, выставляется большее сведение цилиндров, для бумаг более гладких меньшее.

От структуры поверхности и впитывающих бумаги зависит увеличение точки при сведении цилиндров. Бумага помимо своих пластичных свойств обладает способностью впитывать краску и увлажняющий раствор. При впитывании краска диффундирует в ближайших волокнах целлюлозы бумаги и точка на оттиске увеличивается.

В традиционном офсете помимо краски используется увлажняющий раствор, который создает невосприимчивые к краске пробельные элементы. Размеры точки напрямую зависят от количества увлажняющего раствора. При избытке увлажняющего раствора он будет закрывать край печатного элемента, что приведет к уменьшению точки, при недостатке краска будет попадать на края печатного элемента, что приведет к увеличению деформации точки метки регистра.

Направление удлинения точки перпендикулярно образующим цилиндров и соответствует направлению проскальзывания точки в полосе контакта. Механического раздавливания точки, невозможно избежать, так как краска образует каплю на печатной форме, которая раскатывается в печатных парах печатной машины при давлении порядка 10 МПа

Формный цилиндр с установленной на ней формой является твердым, несжимаемым. Формный и офсетный цилиндр вращаются с одинаковой угловой скоростью. Офсетный цилиндр с установленным на нем резиноканевым полотном (РТК) является эластичным и сжимаемым. Цилиндры сведены на величину  $\lambda$  и образуют полосу контакта (рисунок 28). При прохождении полосы контакта точки поверхности офсетного цилиндра происходит изменение скорости движения точки, так как радиус офсетного цилиндра меняется на величину  $\lambda$  и это приводит к неизбежному удлинению точки. Этот процесс полностью соответствует условиям контактной задачи Герца.

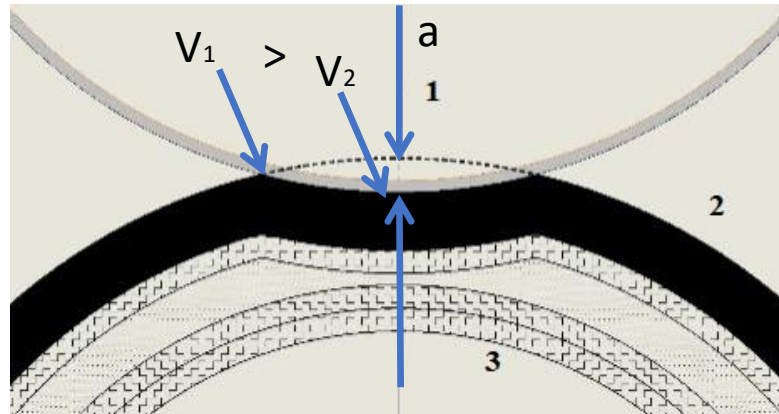


Рисунок 27 – Сечение РТК на участке контакта формного и офсетного цилиндров:  
1 – формный цилиндр; 2 – РТКЗ – офсетный цилиндр

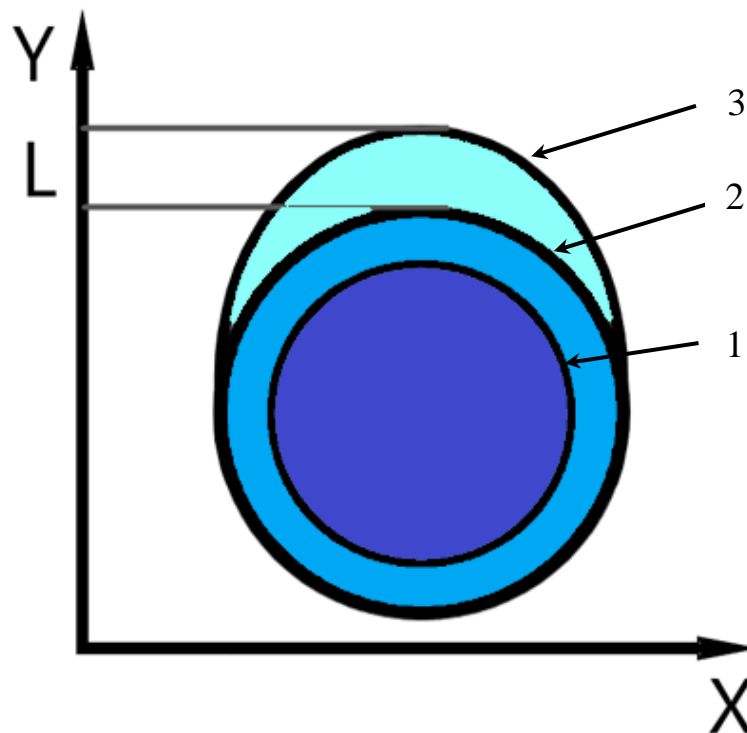


Рисунок 28 – Изменение формы точки (метки регистра RMS 910). Вид точки: на  
форме (1); на РТК при сведении цилиндров (2); на бумаге (3)

Расчеты величин проскальзывания формного цилиндра и движения точек на РТК (ОРТП) и бумаге по модели подтверждены в натурном эксперименте с использованием инструментального комплекса анализа меток регистра компании Techkon (таблица 2).



Размер растровой точки (метки регистра) и ее искажение (растискивание) вдоль направления движения полотна при печати приведены в абсолютных и относительных величинах.

Таблица 2 – Длина точки по направлению вращения цилиндра и величина растискивания точек вдоль полотна

Исходная точка на форме (диаметр-по Y), мкм (3)	50±0,05
Расчетное увеличение точки на ОРТП, мкм	5.2
Фактическое увеличение точки на ОРТП, мкм (2)	5.2±0,05
Фактическое увеличение на бумаге, мкм (1)	5.5±0,05

Экспериментально определенное увеличение размера точки вследствие проскальзывания резиноканевого полотна вдоль металлической формы совпадают с расчетными величинами в случае печати на немелованной (офсетной) бумаге. Это обусловлено тем, что краска на офсетной шероховатой и микропористой бумаге (шероховатость по Паркеру 4,5÷5,5 мкм) быстро впитывается и не создает скользкой прослойки между резиной и бумагой. Мелованные бумаги имеют меньшую шероховатость (шероховатость по Паркеру 1,6–2,0 мкм) и микропористость и, соответственно, впитывающую способность. Краска создает скользкую прослойку между резиной и мелованной бумагой, что увеличивает деформацию сдвига полотна.

Выдавливание краски зависит от реологических свойств краски или эмульсии, температуры, упругих свойств РТК и свойств бумаги.

При этом все эти параметры являются стабильными и контролируемыми кроме упругих свойств РТК, так как в ходе эксплуатации поверхность РТК изменяется.

На РТК сорбируется множество жидкостей, используемых для печати и твердых частиц краски, противоотмарывающего порошка, бумаги.

Для очистки поверхности РТК используются средства глубокой очистки, но свойства РТК все равно постоянно ухудшаются.

При печати бумаги с изображением способом традиционного офсета с применением увлажняющего раствора непредсказуемое поведение увлажнённой бумаги в полосе контакта приводит к деформации изображения.

Изменения размера бумаги и как следствие изображения, напечатанных на ней как сухим, так и традиционным офсетом, были частично трапециевидными или подушечными. Аналогично, печатные листы с плашечной поверхностью и без нее испытывали смещение вправо или влево, а также вверх. Соответственно не исключено, как влажность, так и краска влияют на растяжение бумаги, но не могут быть спрогнозированы.

При сравнении голубого векторного поля с желтым векторным полем условия давления в желтой краске наблюдается меньшее растяжение бумаги. Было бы ожидаемо, что большее растяжение бумаги было бы у желтой краски, так как перед её печатью бумага растягивается в остальных печатных секциях. Это связано с тем, что бумага растягивается от первого до последнего цвета. Промежуточный пурпурный цвет имеет другое направление, чем, такое как голубой и желтый. Это хорошо видно на офсетной бумаге. Голубые векторы перекошены вправо в конец, тогда как пурпурные векторы направлены вверх в конце, а желтые векторы поворачиваются вниз слева вниз направо вниз. Искажение бумаги голубого цвета можно наблюдать в нескольких условиях печати. Эта особенность встречается на печатном листе традиционного офсета. При исследовании сухой офсетной печати также происходит усадка листа в хвосте особенно это заметно в голубом. Потенциальной причиной этого эффекта является усадка бумажных волокон при высыхании. Тем не менее, необъяснимо, как бумага сжимается за такое короткое время. Этот эффект усадки происходит как в традиционном офсете, так и в голубом цвете напечатанном сухим офсетом, на мелованной бумаге с метками для регистрации и с метками на пурпурной плашке, а также на офсетной бумаге с голубой плашкой. Пурпурный и желтый показывают поворот по часовой стрелке, тогда как голубая усадка исчезает. Растяжка бумаги в пурпурной секции, как при традиционном, так и при сухом офсете, преимущественно имеет эффект разветвления. Искажение бумаги видно

от середины листа до конца листа, при этом удлинение к концу листа становится больше. На рисунках 29 и 30 показаны растяжки бумаги в пурпурной краске для обычного и сухого офсета мелованной бумаги. Подушеобразная форма обоих листов заметна, потому что они практически не отличаются друг от друга. В этом случае не может быть подтверждено зависимость от увлажнения, ни зависящее краски растяжение бумаги.

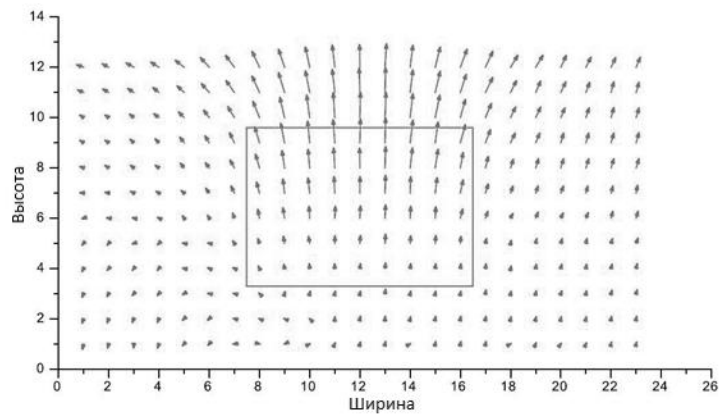


Рисунок 29 – Растяжение мелованной бумаги, пурпурный с голубой плашкой, традиционный офсет

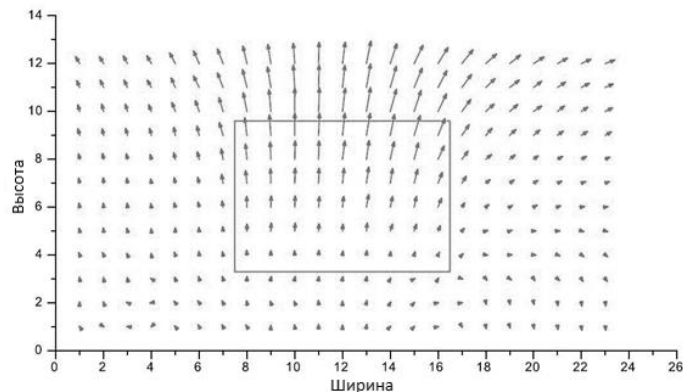


Рисунок 30 – Растяжение мелованной бумаги, пурпурный с голубой плашкой, сухой офсет

Вращение по часовой стрелке в желтой секции, (рисунок 31), можно увидеть практически во всех условиях печати. Объяснением может быть: разница в регистрации меток, косина или наклон пластин в печатной машине или обратная деформация бумаги при увлажнении бумаги. Кроме того, бумага подвергается

возрастающему удлинению в направлении вращения. Растяжение можно наблюдать на мелованных бумагах. Аналогичную деформацию можно видеть на офсетной бумаге.

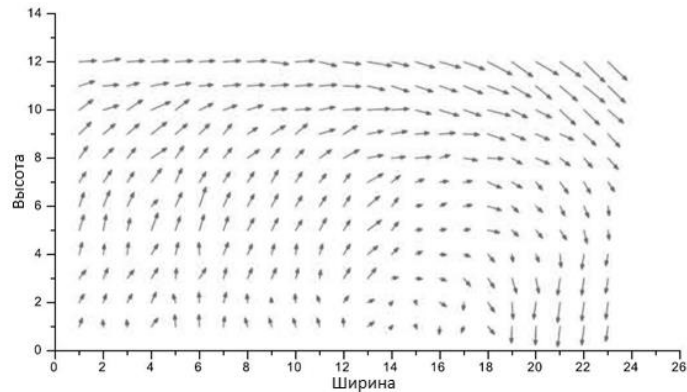


Рисунок 31 – Вращение по часовой стрелке желтого цвета, сухой офсет, мелованная бумага

При печати обоих типов бумаги следовало ожидать, что удлинение офсетной бумаги будет больше, чем у мелованной бумаги. Однако в случае желтого цвета с плашкой пурпурного цвета можно констатировать, что мелованная бумага, запечатанная традиционным офсетным способом, деформируется больше, чем обычная офсетная бумага. Деформация бумаги на печатной машине в хвосте листа с другой стороны, представлена офсетная бумага, которая тянется вправо вниз. Это может быть из-за усадки бумаги, которая уже наблюдалась в голубой секции. В пурпурной краске на этом листе видна трапециевидная форма, которая сжимается к центру дуги, но по углам в начале дуги простирается вниз. Причина неравномерного поведения красок на печатном листе неясна.

Чтобы определить, является ли деформация бумаги зависимой от увлажнения, 15% увлажняющего раствора было добавлено к обычному количеству для этого же изображения и бумаги. В голубой краске, оба типа бумаги имеют трапециевидную форму, которая сохраняется в пурпурной и желтой в офсетной бумаге. Однако на мелованной бумаге в пурпурном, а также в

желтом, имеют форму подушки. Если искажение бумаги этого условия печати сравнивается с теми, что напечатаны в сухом офсете, нельзя сказать, что удлинение значительно больше с 15% дополнительного увлажняющего раствора. Однако можно заметить, что, несмотря на бумагу того же типа, деформация сухого офсета обычной бумаги и офсетной бумаги напечатанной на 15% большим количеством увлажняющего раствора, различна. Это может быть связано с высоким давлением и высокой вязкостью красок в сухом офсете. Подушкоподобная деформация может быть результатом красочной печати. Напротив, при обычной офсетной печати возможная причина трапециевидной деформации может быть результатом необратимой деформации вязкоупругой увлажненной бумаги. Рисунок 32, рисунок 33 и рисунок 34 показывают напечатанный лист с 15% большим количеством увлажняющего раствора. На основе этих рисунков отчетливо видны «более длинные» векторы смещения цвета.

Для сравнения искажения размеров различных цветов на печатном листе на оси «х» показаны точки измерения от 1 до 12, которые представляют собой высоту печатного листа. По оси «у» деформация бумаги в соответствующих точках измерения по центру листа. На рисунке 35 показаны удлинения голубого, пурпурного и желтого цветов изображения офсетной печатной бумаги.

Отображение цветов процесса печати на диаграмме отображается с соответствующими цветами. Можно видеть, что в голубой краске, расширение в середине листа увеличивается и снова уменьшается к концу. Напротив, напряжение в пурпуре постоянно увеличивается к концу листа. Этот эффект несколько менее выраженный, также наблюдается в желтом. Такое поведение красок на рисунке 36 можно увидеть очень лаконично.

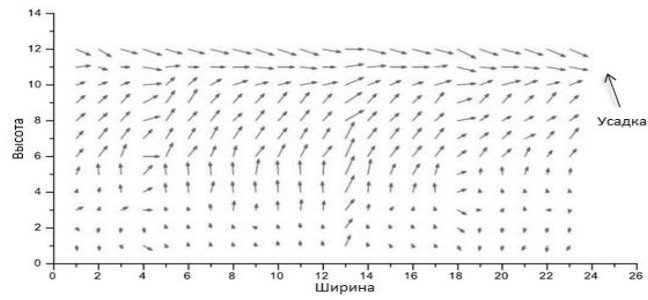


Рисунок 32 – Растяжение мелованной бумаги, голубой, сухой офсет

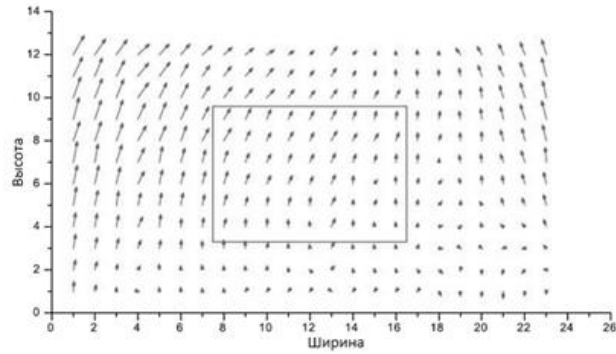


Рисунок 33 – Растяжение офсетной бумаги, голубой с голубой плашкой+ 15% увлажняющего раствора, традиционный офсет

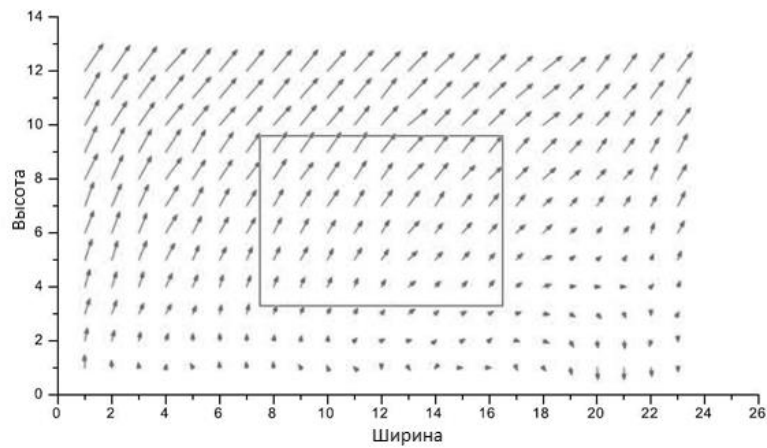


Рисунок 34 – Растяжение офсетной бумаги, желтый с голубой плашкой+ 15% увлажняющего раствора, традиционный офсет

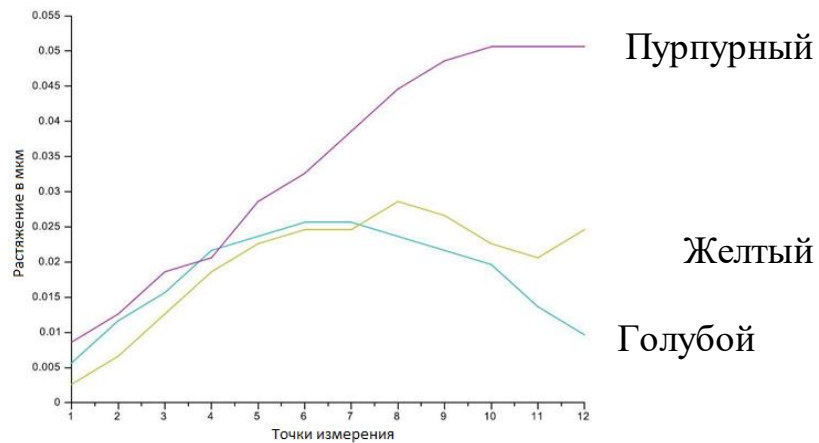


Рисунок 35 – Удлинение в 13 столбце мелованной бумаги в традиционном офсете

Удлинение в голубом снова больше по центру в середине напечатанного листа, при этом в пурпурно-желтом направлении удлинение резко возрастает к концу листа. На листах с плашками можно указать, что деформация печатного листа в пурпурной и желтой с голубой плашкой больше, чем у листа без плашек. С другой стороны, в голубых цветах деформация печатного листа без голубой плашки больше, чем с плашкой. Если рассматривать только деформацию в середине дуги, в большинстве случаев деформация выше в пурпурной, чем в желтой. В исключительных случаях голубая краска подвергается большему удлинению, чем желтый. Графические представления деформации бумаги в триадных красках СМУ.

***Локация дефектов офсетной печати после длительного контакта резинового покрытия офсетного вала с краской и технологическими жидкостями***

При нормальной эксплуатации полотна происходит разрушение верхних слоев резиноканевого композита на краях зоны печати (рисунок 37). Полотно прошло 1 500 000 оттисков в типографии ООО Юнион Пак (Тула) и было заменено, так как по краям полотна нарушилась целостность композита, что не позволило его использовать при печати в полный формат полотна.

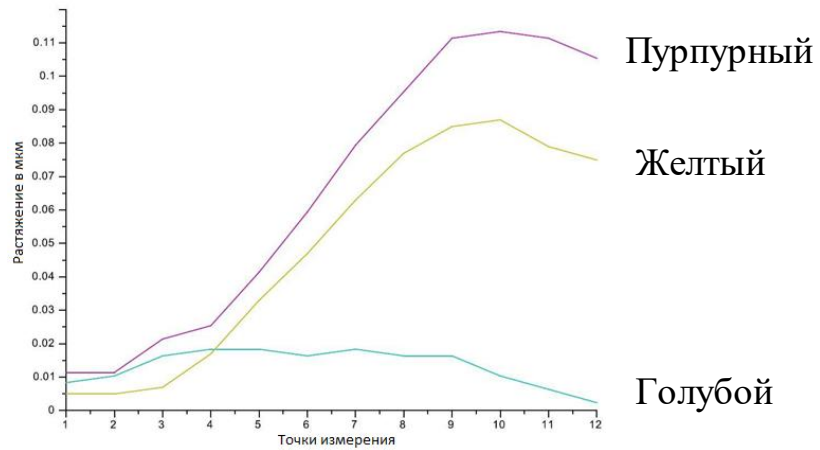


Рисунок 36 – Удлинение в 13 столбце мелованной бумаги с голубой плашкой в традиционном офсете

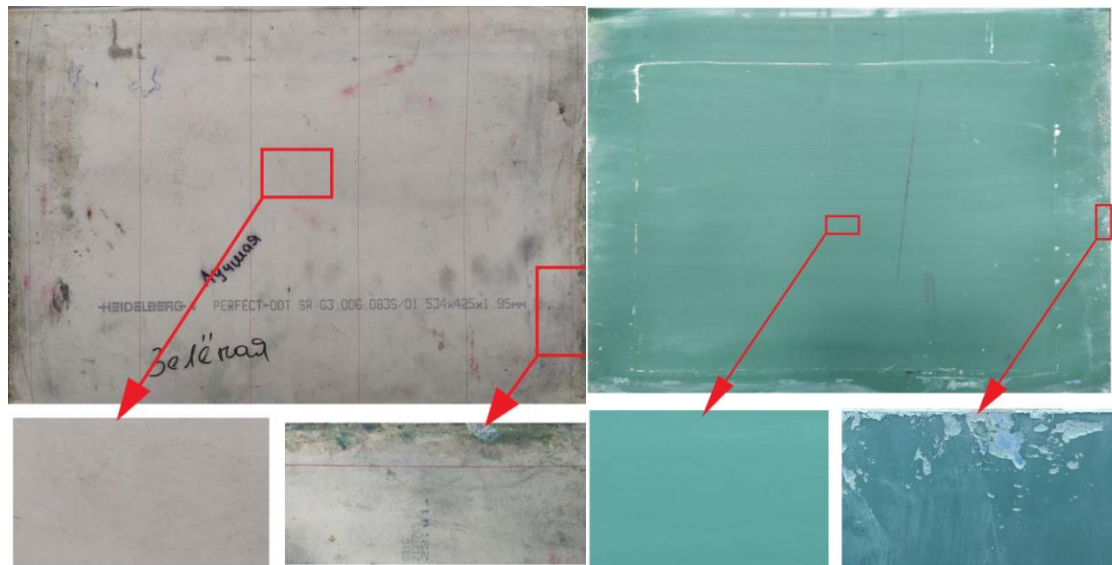


Рисунок 37 – Фото поверхности резиноканевого композита марки ( Day 3610) после эксплуатации. А – задняя поверхность; Б – лицевая поверхность

### 3.2 Химический анализ красок и технологических жидкостей

Контактирующие жидкости и их смеси должны быть безопасны для РТК, человека и окружающей среды. Для анализа химического состава жидкостей, контактирующих с резиновым покрытием офсетного вала, использовали паспорта безопасности красок от производителей, спектроскопию, метод ИК-Фурье и патентный поиск.



Увлажняющий раствор содержит: воду >80 %, изопропиловый спирт <15% и добавки <5%. Добавка в увлажнение для конвекционной печати содержит этиленгликоль <10 % и неизвестный увлажняющий агент <5%, и краситель <1%, сиккативы <1%, антикоррозийные <1%, антибактериальные <1%, противопенные <1% ингредиенты.

Краски имеют в своем составе кроме пигмента 20-22%, канифольно-фенольные смолы 30-35%, масла растительные 10-20%, нефтяные растворители 15 – 20%, сиккативы 5 – 10%.

Ежедневная смывка марки Varn® S.R.R. бесцветная жидкость представляет собой двухосновный эфир. Этот продукт широко используется и продается под названием DBE компанией «НЕО Кемикал» г. Дзержинск. Представляет из себя смесь эфиров: диметилсукцинат (15-28%); диметилглутарат (51-70%) и диметиладипат (9-25%).

Средства для глубокой очистки Voettcher FEBOCLEANRE желтоватая паста представляет собой твёрдую фазу, диспергированную в маслянистой субстанции. Растворение данного образца в гептане и последующее центрифугирование при 6000 об/мин. в течение 15 мин. позволило выделить твёрдую фазу и получить ее ИК-спектр.

Анализ ИК-спектра выделенного осадка показал, что он представляет из себя алюмосиликат. Это подтверждается наличием сильной линии в диапазоне 1090-1020 см<sup>-1</sup>, что соответствует валентным колебаниям Si-O.

Анализ жидкой фазы показал, что это возможно смазочно-охлаждающая жидкость Akvol.

Varn Jelly Revitol молочного вида гель.

Анализ третьего образца показал, что возможно водорастворимая смазочно-охлаждающая жидкость Castrol Sintilo RHS.

Широкая полоса в районе 3000-3700 см<sup>-1</sup> показывает большое количество групп О-Н.

Gelb-new прозрачная жидкость

Образец марки Gelb-new представляет собой углеводородное специальное авиационное масло марки Castrol Aero GT – 85.

Анализ характеристических групповых частот показывает, что данное вещество представляет собой смесь алифатических и ароматических углеводородов. На это указывает наличие следующих полос:

2954  $\text{см}^{-1}$  – ассиметричные валентные колебания группы  $\text{CH}_3$  в насыщенных углеводородах;

2921  $\text{см}^{-1}$  – ассиметричные валентные колебания группы  $\text{CH}_3$  метильной группы, присоединённой к бензольному кольцу;

2869  $\text{см}^{-1}$  – симметричные валентные колебания группы  $\text{CH}_3$  в насыщенных углеводородах;

2855  $\text{см}^{-1}$  – симметричные валентные колебания группы  $\text{CH}_2$  в насыщенных углеводородах;

1455  $\text{см}^{-1}$  – ассиметричные деформационные колебания группы  $\text{CH}_3$  в производных алкилбензолов;

1377  $\text{см}^{-1}$  – симметричные деформационные колебания группы  $\text{CH}_3$  в алифатических углеводородах.

Eg-20 прозрачная жидкость

Анализ образца Eg-20 показал, что ИК спектр этого образца практически идентичен спектру образца Gelb-new, кроме двух линий, а именно 1711  $\text{см}^{-1}$ , и 1220  $\text{см}^{-1}$ . Эти линии относятся к колебаниям группы  $-\text{H}_2\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-$  и  $\text{C}=\text{O}$  в алифатических кетонах.

Таким образом образец Eg-20. представляет собой смесь авиационного масла CASTROL Aero GT 85 и ацетона в соотношении 76:24.

Керосин и все остальные продукты переработки нефти из которых состоит авиационное масло и смазочно-охлаждающие жидкости это алифатические (насыщенные) углеводороды  $\text{C}_7$  и больше. Таким образом мы можем выделить следующие жидкости контактирующие с РТК и рассчитать их термодинамическую совместимость.

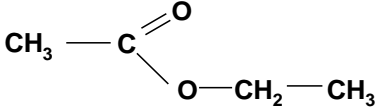
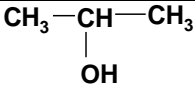
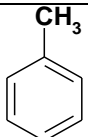
Для определения параметра растворимости низкомолекулярного вещества (жидкости) и полимерного материала использовали константы молекулярного притяжения Смолла, содержатся в таблицах констант молекулярного притяжения, с помощью которых производится расчет параметра растворимости по формуле [102,103]:

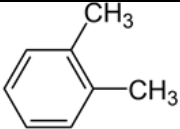
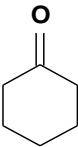
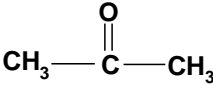
$$\delta^2 = \frac{\sum F_i}{V_m} \quad (89),$$

где  $F_i$  – табулированное значение вклада структурного фрагмента молекулы в величину параметра растворимости вещества, МДж<sup>0,5</sup>/м<sup>1,5</sup>\*моль;  $V_m$  – молярный объем вещества, м<sup>3</sup>/моль.

Для вычисления параметра растворимости полимера и жидкости (растворителя) использована структурная (графическая) формула вещества или повторяющегося звена полимера, которая разделена на отдельные функциональные группы (таблица 3).

Таблица 3 – Рассчитанные значения параметров растворимости полимеров и растворителей

Вещество	Структурная (графическая) формула повторяющегося звена полимера и жидкости	Значения параметра растворимости, МДж <sup>0,5</sup> /м <sup>1,5</sup> *моль
бутадиен-нитрильный каучук	$\text{[-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-]}_n\text{[-CH}_2\text{-CH(CN)-]}_m$	9.83
этилацетат		8.92
этанол	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	12.02
изопропиловый спирт		10.58
н-гептан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	7.48
толуол		8.94

о-ксилол		9.00
циклоцексанон		8.23
ацетон		10.00
этиленгликоль	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	16.30
диметилглутарат	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3$	10.04

По рассчитанным значениям параметра растворимости можно предположить, что печатный слой офсетного резиноканевого полотна сополимера бутадиен-нитрильного каучука будет интенсивно набухать в ацетоне ( $\Delta\delta=0,17<1$ ), а также в диметилглутарате ( $\Delta\delta=0,21<1$ ). В этилацетате ( $\Delta\delta=0,91<1$ ), изопропиловом спирте ( $\Delta\delta=0,75<1$ ), толуоле ( $\Delta\delta=0,89<1$ ) и о-ксилоле ( $\Delta\delta=0,83<1$ ) сополимер не будет набухать. РТК не будет подвергаться набуханию в этиленгликоле ( $\Delta\delta=6,47>1$ ), н-гептане ( $\Delta\delta=2,35>1$ ), этаноле ( $\Delta\delta=2,19>1$ ) и циклоцексаноне ( $\Delta\delta=1,60>1$ ).

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование в качестве модельных жидкостей соответствующих составу смывок и технических жидкостей: этиленгликоль и этанол (алифатические насыщенные, двухатомные и одноатомные спирты), кетоны (циклоцексанон и ацетон), (алифатические углеводороды).н-гептан и н-гексан

### 3.3 Кинетика набухания резиноканевых композитов

Для определения необходимого и достаточного времени тестирования набухания покрытия офсетного вала в проникающей жидкой среде, использовали графики абсорбции. График кинетики сорбции модельных жидкостей (рисунок 38) получен методом погружения образцов РТК с внешним рабочим слоем из вулканизата бутадиена и акрилонитрила в несколько жидкостей различного химического состава, полярности, структуры.

Видно, что для оценки интенсивности взаимодействия этилацетата, ЭГ, гексана с вулканизатом сополимера бутадиена и акрилонитрила достаточно измерение массы в течение 60 минут, дальнейшее испытание до 24 часов существенно не дополняет информацию по сорбционной способности РТК по кинетике сорбции. На графиках (рисунок 38) видно, что в течение 60 минут этиленгликоль и н-гептан, а также этилацетат и ацетон сорбируются РТК с близкой скоростью, поэтому для дальнейших количественных исследований были выбраны ацетон, н-гексан.

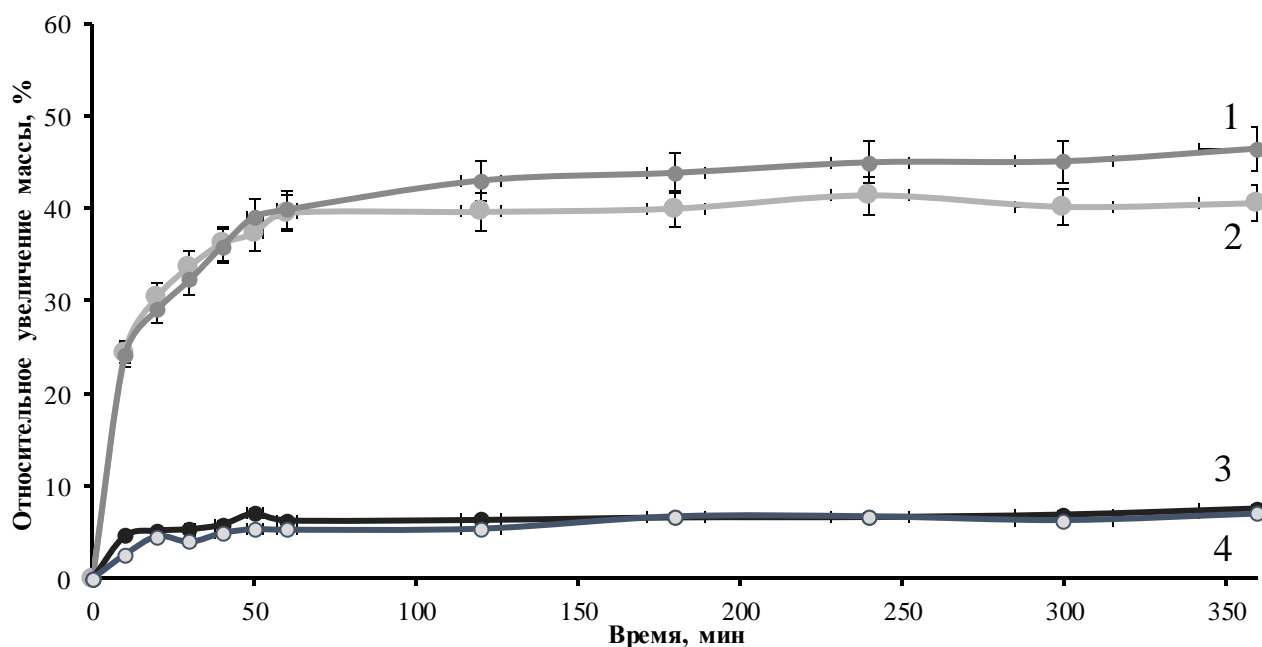


Рисунок 38 – Кинетика сорбции жидкости РТК со слоем сополимера NBR (марки Explorer 3610): 1 – этилацетат; 2 – ацетон; 3 – этиленгликоль; 4 - н-гексан

Для проверки корректности вывода о различной сорбции жидкостей поверхности РТК было проведено измерение сорбции в диффузионных ячейках, в котором жидкость подводилась только с одной стороны: со стороны ткани или со стороны рабочей резиновой поверхности. (рисунки 39, 40). На графиках приведены кривые сорбции модельных жидкостей модифицированных образцами РТК с защитным слоем сополимера акрилового эфира, функция которого будет определена в разделе 3.5.

Для оценки сорбции модельных жидкостей на РТК была разработана оптическая методика измерения набухания. Определено, что ацетон и н-гексан по сравнению с другими растворителями, которые содержатся в веществах контактирующих с РТК, больше всего влияют на свойства РТК.

При фотометрировании изменений толщины торцевой поверхности РТК через сутки в жидкой среде для оценки набухания разных слоев в РТК были получены фотографии торцевой поверхности (рисунок 41).

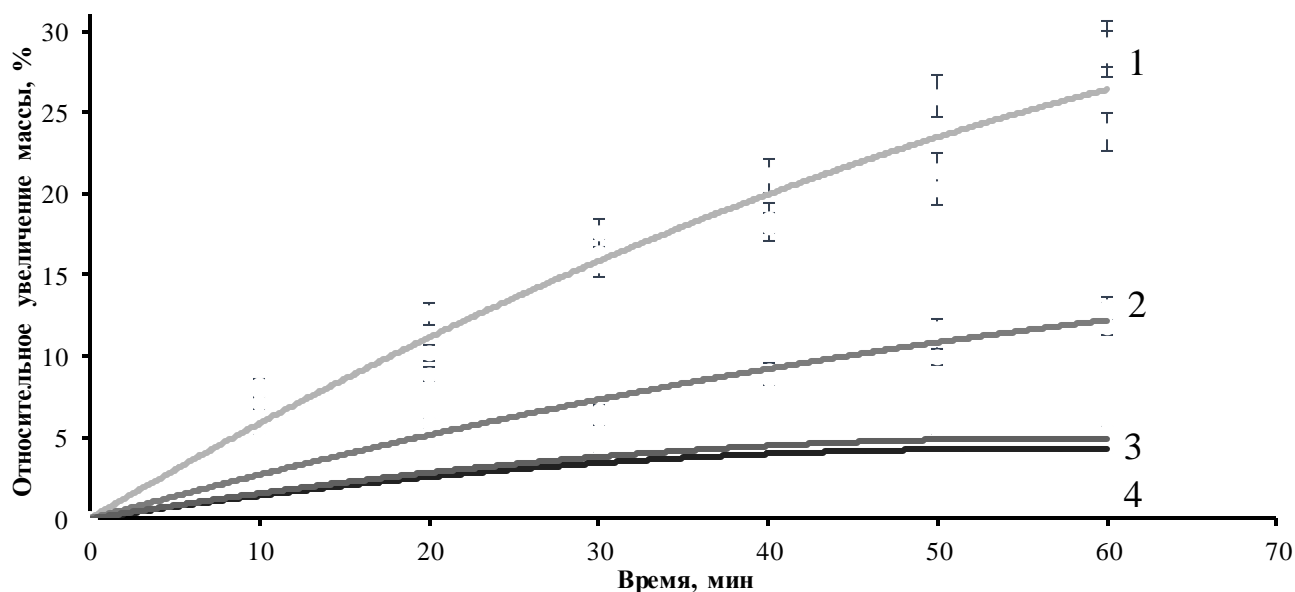


Рисунок 39 – Измерение массы образца РТК со слоем NBR марки Explorer 3610 в диффузионной ячейке: в ацетоне чистая поверхность (1); в ацетоне со слоем АСМ (2); в н - гексане (чистая поверхность) (3); гексан со слоем АСМ (4)

Путем сопоставления фотографий слоев РТК с калиброванным метрическим объектом (микрометром) была определена толщина слоев и вычислено относительное изменение толщины каждого слоя при набухании в свободном состоянии (таблица 4).

Одновременно с оценкой геометрических размеров была измерена масса до и после теста, где прирост массы образца в ацетоне составил 50,6% и в н-гексане 5,8% от исходного.

Для количественного анализа изменений геометрических размеров слоев принимаем увеличение толщины всего разбухшего полотна в жидкости за 1 или за 100% и вычисляем системное увеличение толщины каждого слоя к увеличению общей толщины всего разбухшего полотна.

Видно, что при набухании в свободном состоянии увеличение толщины тканевого промежуточного слоя в ацетоне больше общего увеличения толщины РТК в 1,9 раза.

Относительное увеличение толщины тканевого промежуточного слоя в н-гексане больше общего значения в 1,2 раза.

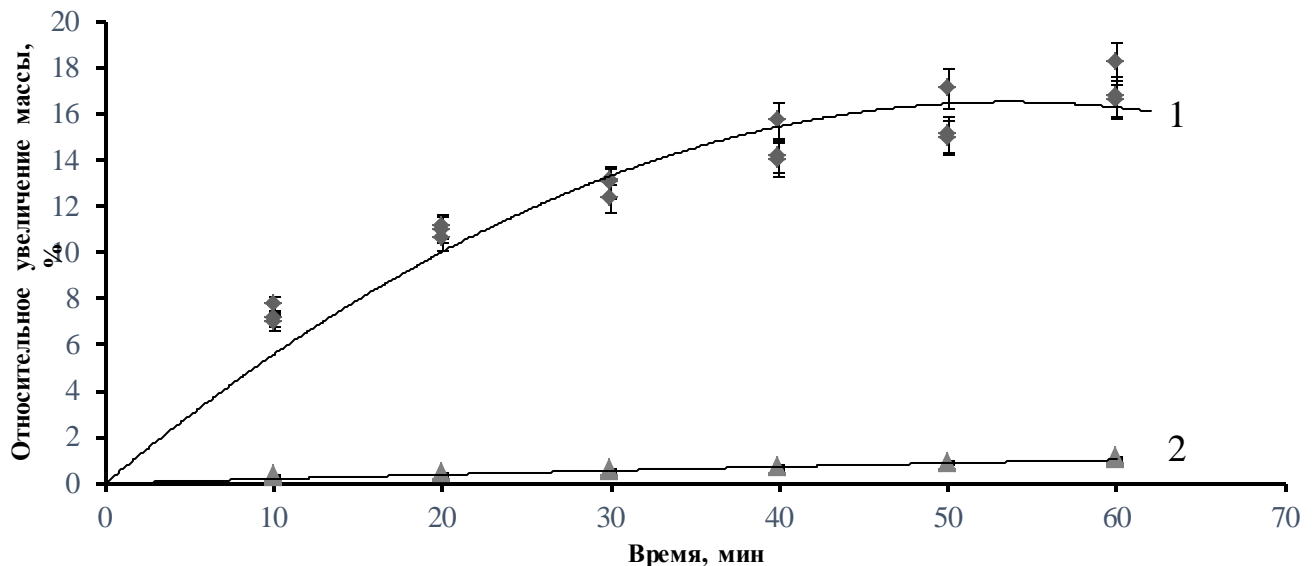


Рисунок 40 – Измерение массы образца РТК со слоем NBR в диффузионной ячейке: в ацетоне (1) и гексане (2)

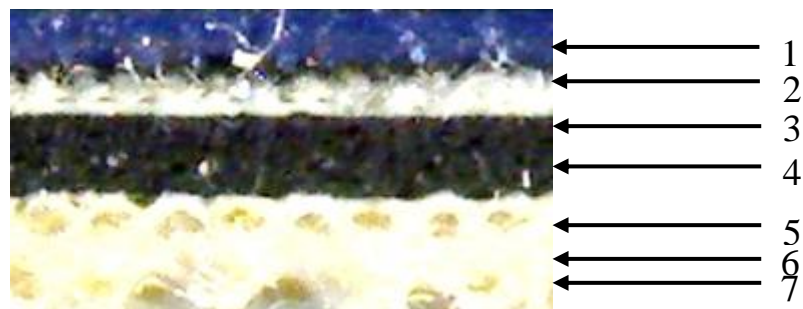


Рисунок 41 – Структура РТК. Слои композита: 1 – резина; 2, 6 – эластичный резиновый клей; 3, 5, 7 – х/б ткани; 4 – пенорезина

Таблица 4 – Разбухание и сжатие слоёв РТК со слоем NBR в ацетоне и н-гексане через 24 часа

Слой волокнистого композита (рис. 2)	Толщина, мм		Относительная деформация $\varepsilon_i$ , %	
	Ацетон	н-Гексан	Ацетон	н-Гексан
Каркас п.7	0,755	0,806	17	166
Компрессионный п. 4	0,520	0,500	-61	-177
Ткань п.7	0,233	0,214	118	194
Рабочий п. 1	0,461	0,408	26	-83
В сборе (рис. 2)	1,969	1,927	100	100

Для разделения диффузионных потоков жидкости, проникающей в композит сквозь поверхности слоев различного химического состава и структуры, были разработаны новые варианты известных методик оценки проницаемости и химической стойкости композиционных материалов. Жидкости или их насыщенные пары «подводились» к образцу исследуемого материала одновременно со всех сторон методом погружения композита, или только со стороны слоя ткани на тыльной поверхности или со стороны резины на «рабочей поверхности» РТК в диффузионной ячейке.

Суммарный поток и проницаемость композита для жидкости, а также поток и проницаемость композита покрытого слоем защитного полимера можно представить как сумму потоков (90):

$$P_k = P_p + P_m + P_t \quad (90),$$

где:  $P_k$ ,  $P_m$ ,  $P_t$  – проницаемость или поток [г/(см<sup>2</sup>×ч)].  $P_k$  – суммарный поток в образец композита;  $P_t$  – торец образца;  $P_m$  – поток через нижний слой ткани, которая пропитана полимером и представляет собой мембрану.

Проницаемость торца композита РТК может быть найдена по результатам экспериментального определения проницаемости верхнего и нижнего слоев.

$$P_t = P_k - P_m - P_p, \quad (91)$$

Так как торец композита РТК состоит из резины и ткани, то, проницаемость торца есть сумма проницаемости резины ( $P_p$ ) и проницаемости ткани ( $P_m$ ) и выражается уравнением (92).



$$P_T = P_M \times \alpha_M + P_p \times \alpha_p, \quad (92),$$

где  $\alpha_M$  – доля потока жидкости через ткань;  $\alpha_p$  – доля потока через резину.

Сумма этих коэффициентов равна 1 (93).

$$\alpha_p + \alpha_M = 1, \quad (93)$$

Таким образом, мы имеем систему уравнения с двумя неизвестными (94):

$$\{P_T = P_M \times \alpha_M + P_p \times \alpha_p; \alpha_p + \alpha_M = 1 \quad (94),$$

где  $P_T$  дает представление о количестве жидкости, проникающей через торцевую поверхность  $a$ , коэффициенты  $\alpha_M$  и  $\alpha_p$  дают нам представление о равном или преимущественном проникании жидкостей через составляющие слои торцевой поверхности.

Испытания химической стойкости РТК в жидкой среде по величине  $P_k$  проводили по ГОСТ 12020 72 гравиметрическим методом путем погружения призматического образца в модельные жидкости. Проницаемость слоя резины и слоя ткани на внешней нижней поверхности композита измерена по методикам, описанным в разделе 2, 3 (таблица 5).

Таблица 5 – Проницаемость ацетона в композит марки Explorer 3610 со слоем NBR

	$P_M,$ мг/см <sup>2</sup> ×ч	$P_p,$ мг/см <sup>2</sup> ×ч	$P_k,$ мг/см <sup>2</sup> ×ч	$P_T,$ мг/см <sup>2</sup> ×ч
ацетона	32,47	1,92	64,41	30,02
н-гексан	11,43	0,21	14,43	2,79

Используя экспериментальные данные и решение системы уравнений (96) получено распределение потока ацетона и н-гексана в объем волокнистого композита по слою резины и ткани.

Так как слой тканного плотна прижат к телу цилиндра и не контактирует напрямую с проникающей жидкой средой, а слой эластомера стоек к растворителям, правомерно заключить, что высокая проницаемость торца  $P_T$

( $\text{мг}/\text{см}^2 \times \text{ч}$ ) является основной причиной проникновения полярных жидкостей (ацетона) в композит со слоем NBR (таблица 6).

Таблица 6 – Доли потоков жидкости через торец РТК

$\alpha_p$		$\alpha_m$	
н-Гексан	Ацетон	н-Гексан	Ацетон
0,77	0,08	0,23	0,92

Исследование проницаемости торца композита для жидкостей иной химической природы и полярности проводили с одновременным анализом механических свойств и термодинамической сорбции.

### 3.4 Кинетика набухания резинотканевых композитов при сжатии

Изменение физических свойств слоистого резинотканевого композита под влиянием контактирующей жидкости при циклическом сжатии количественно описывается в рамках модели вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта тремя параметрами: время релаксации деформации ( $\tau$ ), модуль упругости ( $E$ ) и коэффициент динамической вязкости ( $\eta$ ). Значения этих параметров, рассчитанные по экспериментальным данным приведены в Таблицах 7, 9, 11, 13.

По величине сорбции жидкостей композитами, выраженной в единицах массы, определяли константу скорости набухания  $k$ , коэффициент диффузии жидкости в композит  $D$  и параметр Флори — Хаггинса  $\chi$ ,

Эти характеристики массопереноса и термодинамического сродства жидкостей и полимеров приведены в таблицах 8, 10, 12, 14.

Для объективной оценки динамики сжатия и восстановления композитного полотна в условиях контакта с различными жидкостями и на воздухе использовали пользоваться структурочувствительный параметр модели вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта - время релаксации при сжатии и восстановлении. Полотно со слоем вулканизата из этилен-пропиленового каучука на воздухе имеет значительное время релаксации при сжатии давлением 0,8 МПа (0,45 с) (таблица 7). Время релаксации на 2 десятичных порядка больше

длительности сжатия. Это обуславливает сильное сопротивление полотна при быстрой деформации. Так как сжатие в полосе контакта длиться не более 0,003 с, то и нагрузка, оказываемая на полотно, будет значительно выше равновесного значения. Это является причиной чрезмерного растискивания тонких штрихов и точечных элементов, например, букв и растровых точек при печати и недопустимо высокого давления на запечатываемый субстрат. Давление при сжатии многократно возрастает после проникания воды и дихлорэтана в пористую структуру композитного полотна сквозь слои хлопчатобумажной ткани. Время релаксации деформации сжатия 0,64 и 0,66 соответственно (таблица 7). Эти жидкости являются полярными и имеют близкие значения дипольных моментов молекул.

Таблица 7 – Физико - механические параметры системы «композит-жидкость».  
Полотно марки Saphira 1000 (EPDM)

		Воздух	ИПА	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ДХЭ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
$\tau$ , с	С	0,45	0,39	0,49	0,45	0,66	0,47	0,64
Е, МПа	ж	11,64	12,90	7,45	5,90	8,73	8,74	9,32
$\eta$ , МПа·с	а	5,20	5,05	3,66	2,65	5,77	4,10	6,01
$\sigma_{\text{ВК}}$ , МПа	т	0,87	0,97	0,56	0,44	0,65	0,66	0,70
$\tau$ , с	и	0,16	0,14	0,20	0,15	0,13	0,18	0,38
Е, МПа	е	8,71	10,05	10,06	1,32	4,94	9,96	25,97
$\eta$ , МПа·с	В	1,40	1,37	1,99	0,16	0,62	1,75	9,82
$K_a$ , %	о	95,00	95,48	90,14	98,51	94,56	92,03	73,00
	с							
	с							
	т							
	а							
	-							
	и							
	е							

Восстановление полотна после сжатия происходит на воздухе в 3 раза быстрее, чем при сжатии и не существенно зависит от контакта с органическими растворителями. Вода «тормозит» восстановление толщины даже при

незначительном проникновении в полотно. Объемная доля полимера после контакта с водой 0,97. Полотно ограничено набухает во всех исследованных жидкостях, т.к. как все растворители термодинамически плохие ( $\chi \geq 0.5$ ) [104,105].

Таблица 8 – Термодинамические параметры системы «композит-жидкость».

Полотно марки Saphira 1000 (EPDM)

	ИПА	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ДХЭ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
k, мин <sup>-1</sup>	0,0257	0,0300	0,0519	0,0406	0,0203	0,0667
D	0,0094	0,0236	0,0299	0,0429	0,0237	0,0251
a <sub>∞</sub> , %	5,56	61,09	31,20	83,96	89,11	6,01
χ	2,43	1,06	1,42	1,03	1,05	2,88
Ф <sub>E</sub>	0,96	0,72	0,84	0,70	0,71	0,97

Полотно с покрытием на основе вулканизата бутадиен-нитрильного каучука 3610 (NBR) на воздухе имеет вдвое меньшее время релаксации деформации сжатия (0,22), которое существенно возрастает после контакта с этилацетатом и водой. Различия в скорости релаксационных процессов при сжатии и восстановлении полотна не имеется, а влияние жидкостей на процесс восстановления не существенно. Даже дихлорэтан, вызывающий максимальное набухание полимеров (до 140 масс. %) не существенно влияет на скорость релаксационных процессов (таблицы 9, 10).

Полотно для конвекционной печати имеет покрытие на основе вулканизата. Композит химически стоек ко всем растворителям. Полотно значительно набухает лишь в дихлорэтано (до 140 масс. %).

Полотно для конвекционной печати марки Explorer (NBR) отличается по структуре и составу от полотна марки 3610 большим содержанием тканевых слоев. Доля резиновых компонентов во всех исследуемых материалах сопоставима. Полотно является стойким ко всем исследованным растворителям кроме воды. Вода и водные растворы, применяемые для очистки печатного вала значительно увеличивают время восстановления полотна после сжатия. Кроме этого композит ограничено набухает (до 121 масс. %) в дихлорэтано.

Гибридное полотно слоем вулканизата смеси каучуков имеет средние физико-механические значения показателей между показателями полотен с композициями эластомеров из моно каучуков и, поэтому позволяет производить печать и очистку полотна практически всеми видами растворов. Однако гибридное полотно теряет способность к восстановлению в полярных жидкостях дихлорэтане и воде. Вода также повышает время релаксации при сжатии полотна. Полотно ограничено набухает (до 105 масс. %) в дихлорэтане (таблицы 13, 14).

Таблица 9 – Физико-механические параметры системы «композит-жидкость».

Полотно марки 3610 (NBR)

		Воздух	ИПА	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ДХЭ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
$\tau$ , с	С	0,22	0,31	0,33	0,57	0,25	0,23	0,45
E, МПа	ж	17,20	4,90	3,44	5,48	2,98	3,41	5,82
$\eta$ , МПа·с	а	3,78	1,52	1,13	3,12	0,74	0,78	2,62
$\sigma_{BK}$ , МПа	т	1,29	0,37	0,26	0,41	0,22	0,26	1,29
$\tau$ , с	и	0,22	0,10	0,18	0,19	0,15	0,12	0,21
E, МПа	е	16,81	2,50	4,71	4,24	4,59	3,38	3,89
$\eta$ , МПа·с	В	3,69	0,24	0,83	0,80	0,69	0,40	0,83
$K_a$ , %	о	96,72	97,65	93,21	93,48	94,20	96,58	95,50
	-							
	и							
	е							

Таблица 10 – Термодинамические параметры системы «композит-жидкость».

Полотно марки 3610 (NBR)

	ИПА	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ДХЭ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
k, мин <sup>-1</sup>	0,0122	0,0157	0,0234	0,0138	0,0129	0,0117
D	0,0044	0,0125	0,0153	0,0240	0,0112	0,0044
$a_{\infty}$ , %	11,16	64,14	49,59	139,14	70,55	10,06
$\chi$	2,06	0,98	1,14	0,85	1,15	2,70
$\Phi_E$	0,93	0,67	0,75	0,57	0,76	0,97

Таблица 11 – Физико - механические параметры системы «композит-жидкость».

## Полотно марки Explorer (NBR)

		Воздух	ИПА	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ДХЭ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
$\tau$ , с	С	0,21	0,29	0,25	0,28	0,15	0,15	0,09
E, МПа	ж	9,42	9,15	6,39	5,63	2,07	4,18	4,22
$\eta$ , МПа·с	а	1,96	2,69	1,61	1,60	0,32	0,61	0,36
$\sigma_{BK}$ , МПа	т	0,69	0,48	0,42	0,16	0,31	0,32	0,69
$\tau$ , с	и	0,16	0,14	0,21	0,13	0,13	0,17	0,38
E, МПа	е	9,90	9,73	9,29	1,19	4,49	8,73	26,0
$\eta$ , МПа·с	В	1,53	1,32	1,92	0,16	0,60	1,52	9,82
$K_a$ , %	о	96,66	95,38	94,48	99,11	95,08	95,23	91,25
	с							
	т							
	-							
	и							
	е							

Таблица 12 – Термодинамические параметры «композит-жидкость». Полотно марки Explorer (NBR)

	ИПА	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ДХЭ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
$k$ , мин <sup>-1</sup>	0,0197	0,0216	0,0236	0,0192	0,0183	0,0132
D	0,0083	0,0170	0,0170	0,0312	0,0160	0,0054
$a_{\infty}$ , %	12,03	52,6	44,2	120,7	59,6	8,86
$\chi$	1,87	1,09	1,25	0,90	1,24	2,85
$\Phi_E$	0,92	0,73	0,79	0,62	0,79	0,97

Таблица 13 – Физико - механические параметры системы «композит-жидкость».

## Полотно марки 0047 (Гибридное)

		Воздух	ИПА	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ДХЭ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
$\tau$ , с	С	0,23	0,15	0,12	0,38	0,24	0,16	0,78
E, МПа	ж	4,73	12,14	3,27	9,46	3,43	3,36	8,83
$\eta$ , МПа·с	а	1,09	1,82	0,392	3,59	0,823	0,538	6,89
$\sigma_{BK}$ , МПа	т	0,91	0,25	0,71	0,26	0,25	0,66	0,91
$\tau$ , с	и	0,16	0,25	0,14	0,23	0,38	0,22	0,85
E, МПа	е	10,61	28,07	5,33	21,80	5,35	4,39	12,40
$\eta$ ,	В	1,72	7,14	0,76	4,99	2,05	0,97	10,6
	о							
	с							
	т							

МПа·с	- и е							
$K_a$ , %		92,21	94,66	97,03	86,78	94,16	96,80	82,39

Таблица 14 – Термодинамические параметры системы «композит-жидкость»

Полотно марки 0047 (Гибридное)

	ИПА	$C_7H_8$	$C_4H_8O_2$	ДХЭ	$CCl_4$	$H_2O$
$k$ , мин-1	0,0119	0,0151	0,0305	0,1844	0,0112	0,0203
$D$	0,0048	0,0120	0,0206	0,2188	0,0086	0,0076
$\alpha_\infty$ , %	10,88	57,25	47,65	103,82	53,49	7,84
$\chi$	2,30	1,05	1,11	1,04	1,33	4,91
$\Phi_E$	0,95	0,71	0,74	0,70	0,82	1,0

Анализ данных термодинамического сродства полимеров и жидкостей позволяет заключить, что имеется определенная корреляция между значениями  $\alpha_\infty$  и  $\chi$ : чем выше равновесная степень набухания, тем ниже значения  $\chi$ . Обе характеристики по своей сути отображают термодинамические свойства системы полимер-растворитель.  $\alpha_\infty$  и  $\chi$ : характеризуют совместимость компонентов системы.

Корреляция между значениями константы скорости  $k$  и  $\chi$  отсутствует, и это соответствует термину диффузия веществ. Действительно скорость набухания (скорость диффузии растворителя в фазу полимера) зависит как от размера молекул растворителя (чем он больше, тем меньше скорость набухания), так и от сродства молекул растворителя к полимерным цепям (чем оно выше, т.е. ниже  $\chi$ ), тем больше скорость набухания и  $k$ . Не всегда указанные факторы действуют в одном направлении, в этом причина отсутствия связи между  $k$  и  $\chi$ .

Из таблицы 16 также следует, что все указанные растворители являются «термодинамически плохими» в них  $\chi > 0,5$  для обоих композитов. Этот результат согласуется с данными, полученными в работе, авторы которой установили, что рассчитанный энтропийный параметр Флори–Хаггинса для исследованных в работе систем принимает большие положительные значения. В работе также

найденны  $\chi$  для EPDM/ButylRubberComposites при изучении их совместимости с растворителями.

Гравиметрией набухания полимеров, входящих в состав композитов установлено, что во всех жидкостях имеет место ограниченное набухание, которое лишь для 1,2 ДХЭ  $\alpha_{\infty}$  превысило 100%. Наибольшую термодинамическую совместимость полимерные слои композитов имеют с 1,2 дихлорэтаном, наименьшую – с водой. То применение красок и смывок на водной основе предпочтительно.

Результаты хроматографических исследований по определению элюционных характеристик, а также вычисленные коэффициенты активности указанных выше сорбатов приведены в таблице 15. В таблице 15 значения  $\gamma_1^{\infty}$  и  $\ln \gamma_1^{\infty}$  рассчитаны, используя приведенную зависимость  $V_g$  от температуры (рисунок 38).

Таблица 15 – Элюционные характеристики системы «полимер-жидкость». Слой сополимера этилена с пропиленом и этилиденнорборненом в полотне марки

Saphira

Веществово	T, К	V <sub>уд</sub>	P·10 <sup>-4</sup> , Па	ln( $\square 1\alpha$ )
Изопропанол	313	5.55	1.32	1.64
	323	4.80	2.19	1.29
	333	4.02	3.57	0.96
	343	3.16	5.89	0.71
	353	2.67	9.72	0.38
Гептан	313	22.4	1.23	0.31
	323	17.7	1.79	0.17
	333	14.4	2.62	0.007
	343	12.0	3.78	-0.18
	353	9.40	5.50	-0.32
Гексан	313	7.02	3.55	0.42
	323	6.10	5.21	0.17
	333	5.85	7.64	-0.18
	343	5.16	11.2	-0.42
	353	4.19	16.4	-0.60
Дихлорэтан	313	19.5	2.01	-0.033
	323	18.2	2.96	-0.35



	333	16.4	4.37	-0.64
	343	15.0	6.45	-0.94
	353	12.3	9.52	-1.13
Этилацетат	313	7.40	2.29	0.80
	323	6.70	3.48	0.49
	333	5.90	5.29	0.19
	343	4.87	8.04	-0.034
	353	4.57	12.2	-0.39
Вода	323	18.6	1.23	0.50
	333	14.3	2.0	0.28
	343	12.5	3.11	-0.032
	353	9.08	4.74	-0.13

Представленные значения давления насыщенного пара  $P_i^{\circ}$  сорбатов при исследованных температурах вычислены по эмпирическому уравнению вида  $P = A \cdot \exp(-B/T)$ , полученному путем обработки литературных данных по зависимости  $P$  от  $T$ . Видно, что с повышением температуры коэффициент активности снижается и в большинстве случаев переходит от значений больших 1 до значений меньших 1. Это означает, что с повышением  $T$  термодинамическое сродство в системе полимер-растворитель, улучшается (рисунок 42).

В элюционных характеристиках сорбатов (таблица 16) можно вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции  $q_{st}$  при максимальной концентрации сорбата в газовой фазе (речь идет не о совместимости фаз полимер-растворитель, а об энергии взаимодействия сорбатов с поверхностью полимерных композитов) (рисунок 43).

На рисунке 44 в качестве примера приведены зависимости  $\ln V_{уд}$  от  $1/T$  полученные методом обращенной хроматографии для нескольких сорбатов, угловые коэффициенты прямых даны (рисунок 43) у каждой линии. Видно, что результаты вычислений в указанных координатах образуют линейные зависимости. Это позволило определить для исследованных сорбатов  $q_{st}$ .

Видно (рисунок 45), что тангенсы угла наклона прямых для неполярных сорбатов меньше, чем для полярных и близки друг к другу, им соответствуют Теплота адсорбции  $q_{st} = -10 - 11$  кДж/моль. Теплоты адсорбции полярных

веществ вулканизатом сильнее различаются между собой и составляют  $q_{st} = -17 - 21$  кДж/моль. Более высокие значения  $q_{st}$  для полярных веществ свидетельствует о наличии в полимерных цепях тройного сополимера этилен пропиленового каучука полярных групп. Данное заключение согласуется с результатами работы [106], авторы которой при проведении адсорбционных измерений установили присутствие гидрофильных групп (ОН, С=О) на поверхности EPDM/ButylRubberComposites, которые приводили к снижению гидрофобности поверхности указанных композитов.

Из данных полученных методом обращенной хроматографии (таблица 15) вычислены термодинамические характеристики системы «полимер - жидкости» на примере полотна марки Saphira 1000 (EPDM) со слоем сополимера этилена с пропиленом и этилиденнорборненом (таблица 16).

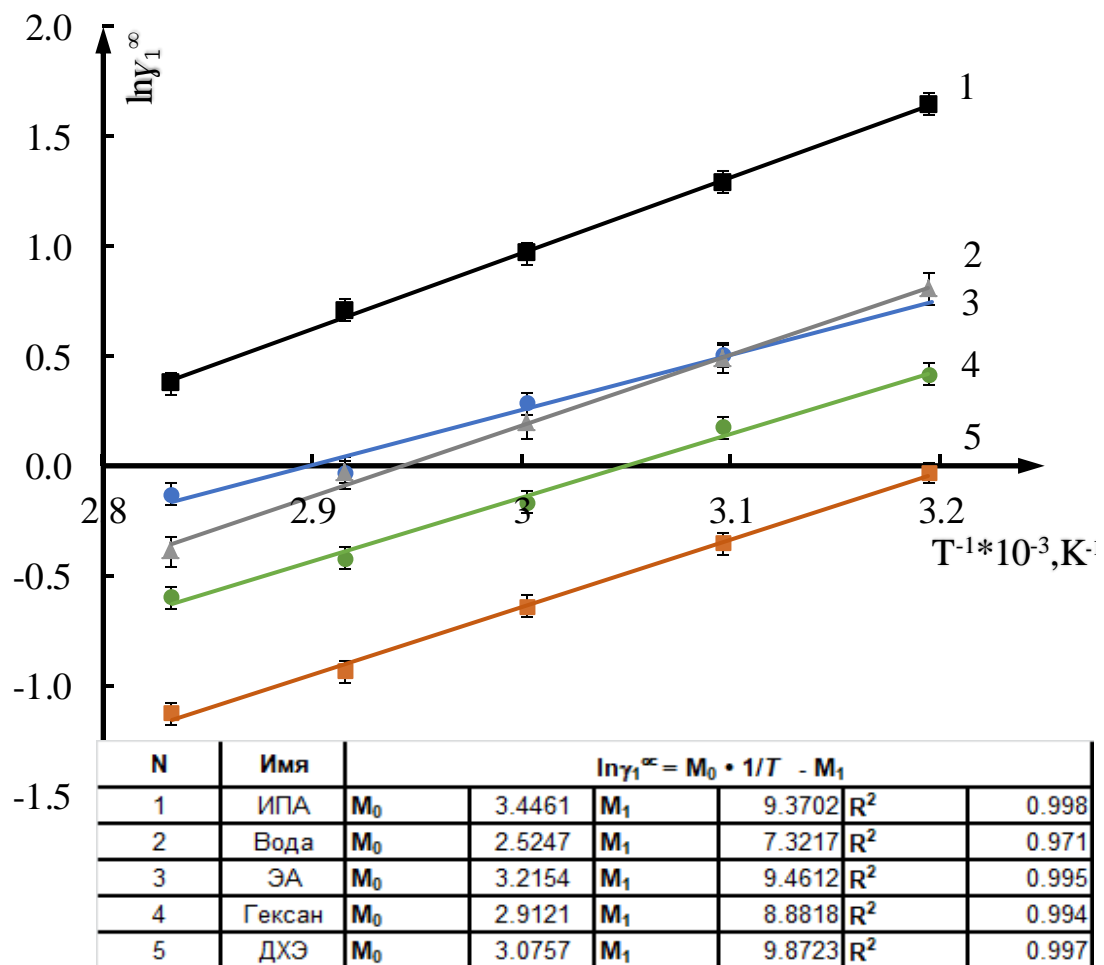


Рисунок 42 – Зависимость коэффициента активности растворителей от температуры для: 1 – изопропанола; 2 – воды; 3 – этилацетата, 4 – н-гексана, 5 – 1,2 дихлорэтана

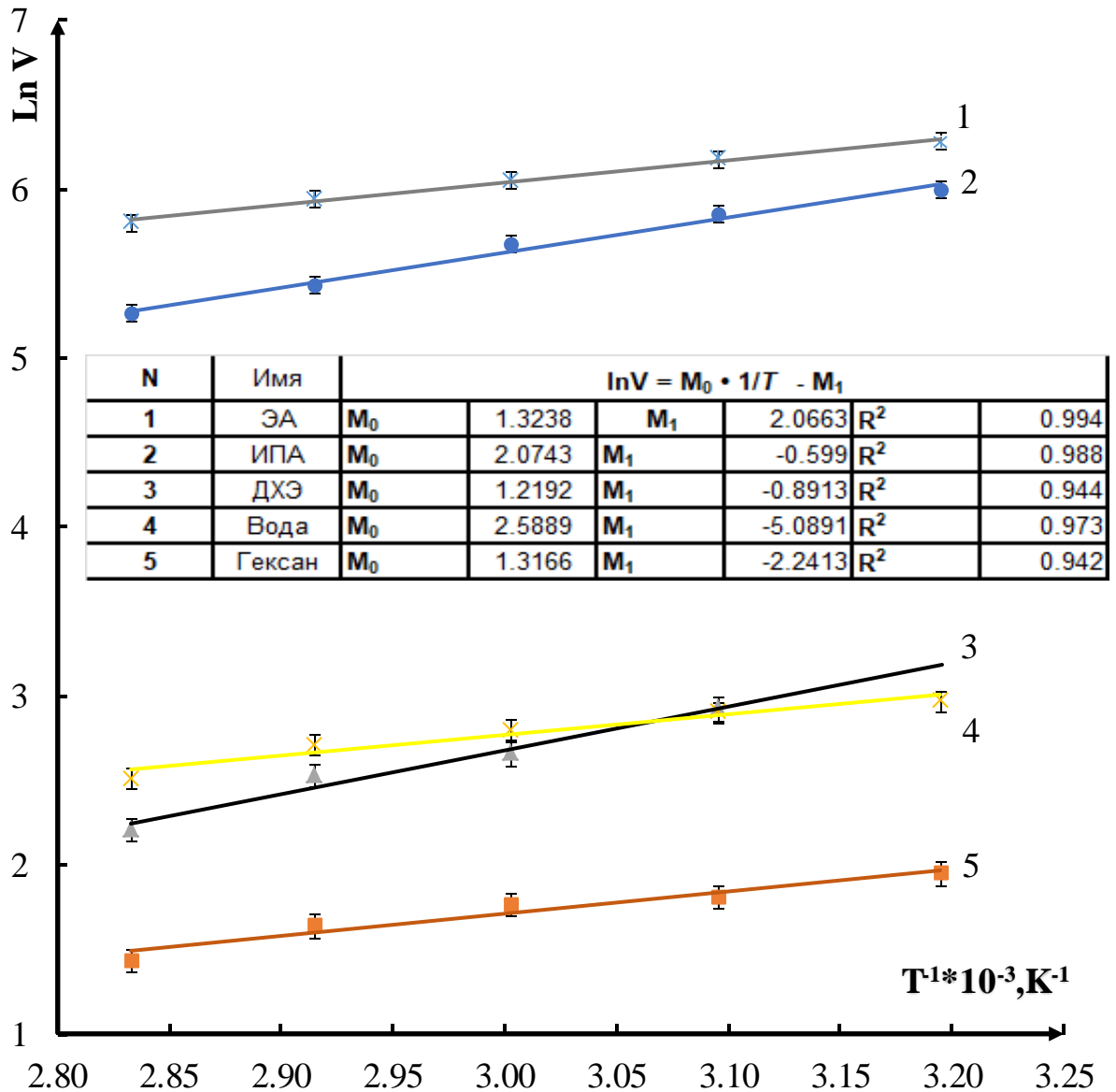


Рисунок 43 – Зависимость удельного объема удерживания систем полимер-сорбат от температуры в координатах  $\ln V$  от  $1/T$  для: 1 – этилацетата; 2 – изопропанола; 3 – воды; 4 – 1,2 дихлорэтана; 5 – гексана

Таблица 16 – Термодинамические параметры системы «полимер - жидкости».

Полотна марки Saphira (EPDM)

Сорбат	$G^E$ , Дж/моль	$S^E$ , Дж/К·моль	$\chi$	$H^E$ , кДж/моль
ИПА	4278	77.8	4.47	28.6
Гексан	1081	73.5	3.48	24.5
ДХЭ	-87	77.2	2.87	25.6
ЭА	2090	78.7	3.74	26.7

Вода	1345	60.8	5.92	28.6
------	------	------	------	------

В координатах  $\ln \gamma_1^\infty$  от  $1/T$  рассчитанные данные должны группироваться вдоль прямых с тангенсом угла наклона равным  $H^E/R$  (при условии постоянства  $H^E$ ). Видно, что во всех случаях точки ложатся вдоль прямых. Р. Видно, что для всех сорбатов  $H^E > 0$ , т.е. можно предположить, что в исследованных системах (полимер-сорбат) имеют место положительные отклонения от идеальных растворов и что с повышением температуры растворимость (термодинамическая совместимость) сорбатов в полимере должна увеличиваться. Данный вывод согласуется с результатами работы [107], где также отмечается «фактор неидеальности» исследованных систем.

Действительно избыточная  $G^E$  с увеличением  $T$  становится все менее положительной (для ДХЭ – все более отрицательной). Это означает, что термодинамическая совместимость полимеров полотен с повышением  $T$  улучшается.

Сравнение вычисленных значений  $H^E$  показывает, что полярные растворители (изопропанол, вода и ацетон) имеют несколько большую теплоту растворения, чем неполярные (дихлорэтан и гексан). Это наблюдение подтверждает прежний вывод о наличии в полимерных цепях полярных групп.

Избыточная энтропия  $S^E$  для всех исследованных сорбатов положительна, а в случае органических растворителей имеет еще и близкие значения 73 – 78 Дж/моль·К при всех температурах (в случае воды она на ~10 Дж/моль·К меньше). Положительные значения  $S^E$  также подтверждают вывод о увеличении термодинамической совместимости исследованных систем с повышением температуры (способствуют снижению положительных значений  $G^E$ ). Близкие же значения  $S^E$  для сорбатов позволяют заключить, что основной вклад в избыточную энтропию указанных систем полимер-растворитель вносят сами полимерные цепи.

$\chi$  в сильной степени зависит от температуры и давления насыщенного пара сорбата  $P_1^\circ$ : при этом с повышением  $T$  объём удерживания сорбата  $V_g$  снижается,

а  $P_1^\circ$  увеличивается, по этой причине зависимость  $\chi$  от температуры сложная. Как и в случае  $\chi$ , полученных из данных по набуханию здесь также все указанные растворители являются термодинамически плохими» в них  $\chi > 0,5$ . Представляло интерес сравнить величины  $\chi$ , найденные двумя совершенно независимыми методами (при  $40^\circ\text{C}$ ). На рисунке 44 проведено такое сравнение. Как видно из рисунка, определенное согласие между  $\chi$  имеется, это свидетельствует о корректно проведенных в данной работе измерениях и расчетах.

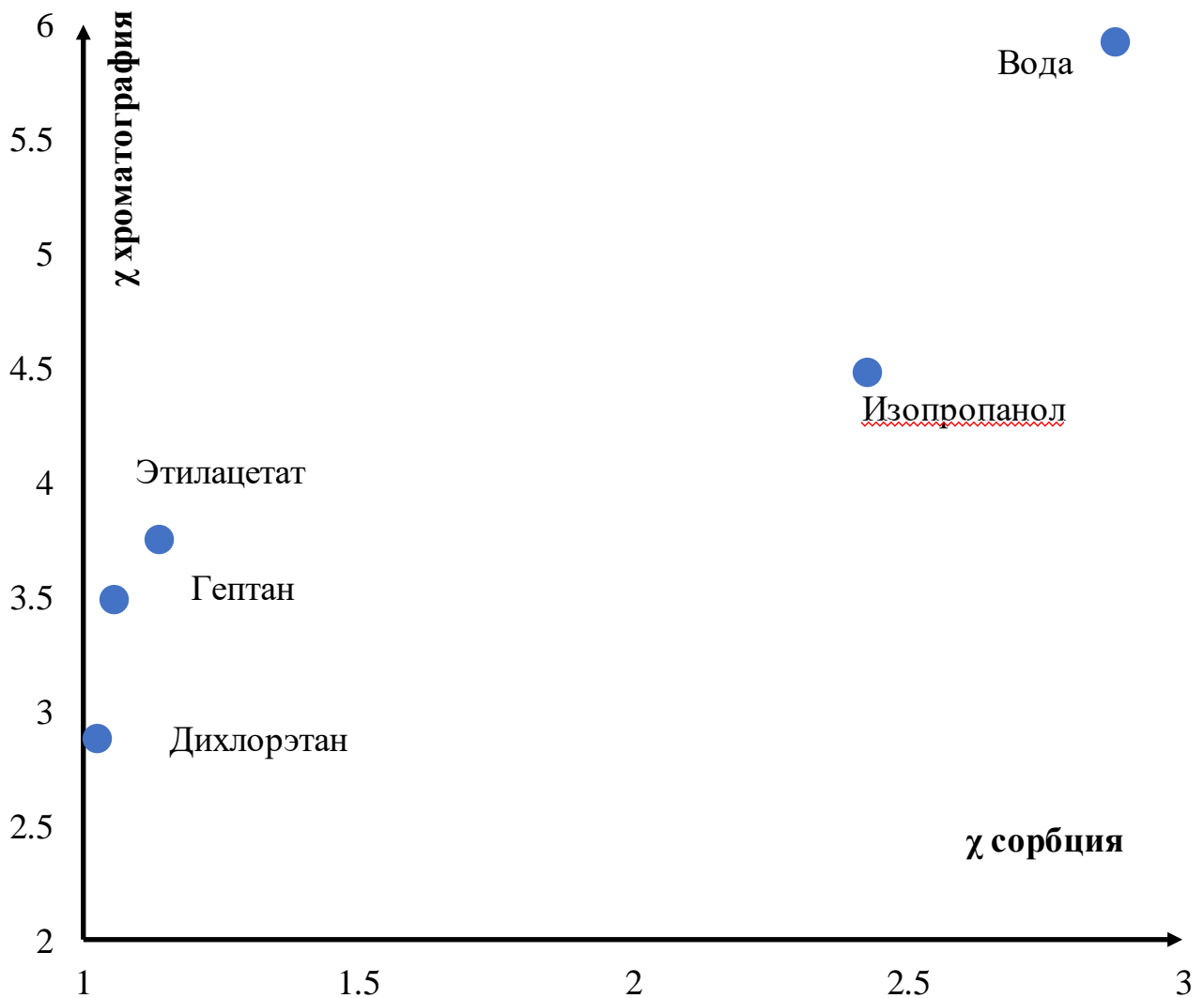


Рисунок 44 – Корреляция между значениями критерия Флори-Хаггинса  $\chi$  системы «полимер жидкость», определяемыми различными инструментальными методами на примере вулканизата этилен пропиленового каучука

### 3.5 Способ модификации резиноканевого композита

#### Защита торцевой поверхности резиноканевого покрытия офсетного вала от проникающей жидкой среды

Для защиты тканых слоев офсетного полотна, содержащее сжимаемый слой ткани, эластомерное печатное лицевое покрытие и промежуточный сжимаемый слой между слоем ткани и печатным покрытием предложено модифицировать его путем нанесения высокомолекулярного соединения непрерывно покрывающий срез полотна, часть поверхности нижнего и верхнего, на ширину, составляющую 0,5-5 мм.

Для нанесения защитного покрытия и создания барьерного слоя для жидкостей и паров в технологии переработки полимерных материалов используют истинные растворы, эмульсии и суспензии высокомолекулярных соединений различного фазового состава, свойства фаз которых существенно влияют на проницаемость защитного покрытия.

В качестве полимерных дисперсий и истинных растворов пленкообразующих полимеров различного химического и фазового состава использовали: водный раствор поливинилового спирта (ПВС), эмульсию акрилатного каучука в воде (АСМ) и водную суспензию политетрафторэтилена (Ф-4Д).

Все три дисперсии представлены товарными продуктами отечественного промышленного производства:

- ПВС марки ГСО 9273-2008 СТ-Н-ПВС 10% производитель Уральский Химический Завод,
- эмульсия АСМ марки Resin Acrylic производитель Goodrich,
- Ф-4Д марки ТУ 6-05-1246-81 производитель Уральский Химический Завод.

Нанесение слоя пленкообразующего полимера на х/б ткань осуществляли однократным односторонним контактом образцов ткани с композицией и сушкой до постоянной массы. По методике Кобба (ГОСТ 12605-97).

**Обоснование выбора пленкообразующего для защиты торцевой поверхности  
резинотканевого покрытия**

Пленка, защищающая торцевую поверхность не должна быть липкой или твердой, это может привести к поломке печатной машины или её узлов. Пленка должна быть эластичной и выдерживать циклические нагрузки. Основываясь на органолиптическом тесте и растворителях, используемых при печати, цф были выбраны водные составы пленкообразующего материала.

Для подтверждения защитных свойств ВМС были сделан ряд экспериментов: измерение проницаемости паров растворителей сквозь х/б ткань, пропитанную полимером и гравиметрическое исследование призматических образцов. Композитов, полностью покрытых защитным слоем.

Путем использования х/б ткани, покрытой высокомолекулярным полимерным соединением, была получена мембрана – ткань со слоем полимера. Проницаемость мембраны по парам исследуемых жидкостей вычисляется по формуле (95):

$$P_m = \Delta m / A * \Delta t, \quad (95),$$

где  $P_m$  – проницаемость, (г/(см<sup>2</sup>×ч);  $\Delta m$  (г) – количество продиффундировавшего вещества за время  $\Delta t$  (ч);  $A$  – площадь поверхности мембраны, (см<sup>2</sup>).

В результате измерений проницаемостей мембран по методике (раздел 2) получены следующие значения (таблица 17):

Таблица 17 – Проницаемость насыщенных паров растворителей через мембраны

Образец марки ВМС	$P_m$ , мг/см <sup>2</sup> ×ч н-гексан	$P_m$ , мг/см <sup>2</sup> ×ч ацетон
ПВС+ ткань	35± 2	44± 3
АСМ+ ткань	21± 2	38± 2,5
Ф-4Д+ ткань	32± 2	41± 3
х/б ткань	44± 2	59± 3

Таким образом, экспериментально установлено, что ткани, покрытые слоем лака марок АСМ, ПВС и Ф-4Д обладают с учетом погрешности измерения примерно одинаковыми защитными свойствами и незначительно снижают

диффузную проницаемость тканей для насыщенных паров н – гексана и ацетона. Оценка проницаемости слоев ВМС, нанесенных на ткани для жидкости требует постановки дополнительных экспериментов, учитывающих возможность капиллярных эффектов.

Для проверки капиллярного эффекта при проникании жидкостей в слои тканей композита были подготовлены образцы, полностью закрытые слоем ВМС. Таким образом появляется возможность определить защитные свойства слоев ВМС для всех резиновых и тканых слоев композита. Изменение физических свойств слоистого резинотканевого композита под влиянием контактирующей жидкости при циклическом сжатии может быть описано в рамках модели деформации вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта. Для количественной оценки процессов сжатия и восстановления слоистого композита предложено использовать параметры: время релаксации сжатия ( $\tau_{\text{сжат}}$ ) и время релаксации восстановления ( $\tau_{\text{вост}}$ ). По величине сорбции жидкостей композитами, выраженной в единицах массы, определяли предельное набухание в жидкости ( $a_{\infty}$ ), параметр Флори-Хаггинса ( $\chi$ ) и объемную долю полимера в его равновесном состоянии ( $\Phi_E$ ).

Печатные и эксплуатационные характеристики оценивали по давлению в полосе контакта ( $\sigma_{\text{вк}}$ ) и внутреннему трению слоев ( $K_a$ ), которое характеризует петлю гистерезиса циклической деформации полотна (рисунок 24). При циклическом сжатии резинотканевого композита проявление эффекта Патрикеева Малиинза, характерного для деформации растяжения полимеров не наблюдается. Однако влияние проникающей пластифицирующей жидкости на надмолекулярную и фазовую структуру полимерных слоев следует ожидать [108-110].

Количественные характеристики деформации полотна до и после воздействия модельной жидкости приведены в таблице 18 и 19.

По величине времени релаксации ( $\tau$ ) можно заключить, что полотно Saphira 1000 после модификации (с защитным покрытием) на воздухе ( $0.45 - 0.1 = 0.3$  с) и после экспонирования в изопропиловом спирте, ( $0.39 - 0.1 = 0.29$  с) этилацетате



(0.49 - 0.25 = 0.24 с), тетрахлориде углерода (0.47 - 0.11 = 0.36 с) быстрее сжимается, но медленнее восстанавливается после модификации.

При этом весьма важно, что время релаксации не превышает период восстановления толщины полотна в процессе печати 0,3 с. Это позволяет использовать полотно по назначению. В толуоле время релаксации уменьшилось и для сжатия и для восстановления. Для воды время релаксации значительно уменьшилось и для сжатия (0.64 – 0.17 = 0.47 с) и для восстановления (0.38 - 0.32 = 0.06 с).

Давление в полосе контакта ( $\sigma_{вк}$ ) значительно снижается, что обеспечивает щадящий режим эксплуатации полотна РТК и повышает его износостойкость (рисунок 45) [111-112].

Физические параметры слоистого резинотканевого композита и его способность восстанавливаться при высокочастотном сжатии может быть описана с использованием модели вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта [113]. Модель состоит из параллельно соединённых элементов: упругого (с модулем упругости  $E$ ) и вязкого (с коэффициентом вязкости  $\eta$ ). Время релаксации данной системы выражается уравнением (96):

$$\tau = \frac{\eta}{E} \quad (96)$$

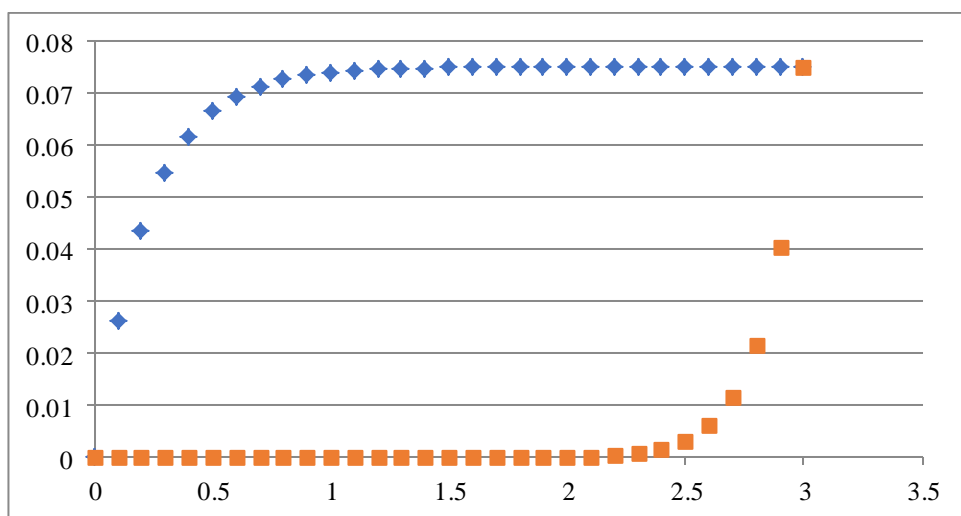


Рисунок 45 – Цикл сжатия и восстановления для чистого образца на воздухе



$\tau_{\text{сжат}}, \text{с}$	0,4 5	0,1 0	0,3 9	0,1 0	0,4 9	0,2 5	0,4 5	0,1 9	0,4 7	0,1 1	0,6 4	0,1 7
$\sigma_{\text{BK}}, \text{МПа}$	0,8 7	0,3 9	0,9 7	0,2 9	0,5 6	0,3 7	0,4 4	0,4 7	0,6 6	0,2 2	0,7 0	0,3 3
$\tau_{\text{вост}}, \text{с}$	0,1 6	0,2 4	0,1 4	0,1 9	0,2 0	0,1 2	0,1 5	0,2 3	0,1 8	0,2 6	0,3 8	0,3 2
$K_a, \%$	95, 0	85, 7	95, 5	95, 3	90, 1	92, 1	98, 5	93, 2	92, 0	92, 8	73, 0	93, 7
$a_{\infty}, \%$	-	-	5,6	5,9	61, 1	28, 3	31, 2	24, 1	89, 1	68, 3	6,0	5,9
$\chi$	-	-	2,4 3	2,5 0	1,0 6	1,2 1	1,4 2	3,9 0	1,0 5	1,1 7	2,8 8	2,0 8
$\Phi_E$	-	-	0,9 6	0,9 6	0,7 2	0,7 8	0,8 4	0,9 9	0,7 1	0,7 7	0,9 7	0,9 8

Анализируя результаты, полученные при испытании полотна Explorer с защитным покрытием до и после экспонирования в изопропиловом спирте, этилацетате, тетрахлориде углерода правомерно заключить следующее. Полотно РТК, модифицированное слоем защитным покрытием эмульсией сополимера эфира акриловой кислоты и 2-хлорэтилвинилового эфира (АСМ) быстрее сжимается, но дольше восстанавливается после нанесения покрытия, время релаксации для восстановления не превышает 0,3 с. После набухания в воде время релаксации значительно уменьшилось и при сжатии, и при восстановлении.

Давление в полосе контакта ( $\sigma_{\text{BK}}$ ) значительно снижается, что обеспечивает щадящий режим эксплуатации полотна и повышает его износостойкость и незначительно повышается для изопропилового спирта и этилацетата.

Мгновенный параметр гистерезиса ( $K_a$ ) незначительно возрастает в образцах при деформации на воздухе и в воде ( $\approx 4\%$ ).

Термодинамические параметры, такие как предельное набухание ( $a_{\infty}$ ), параметр Флори—Хаггинса ( $\chi$ ) и объемная доля полимера в его равновесном набухом состоянии ( $\Phi_E$ ) лучше у полотен с покрытием (таблица 19).

Таблица 19 – Физико – механические параметры системы «композит-жидкость» для полотна марки Explorer (NBR): 1 – чистый образец, 2 – образец с защитным покрытием АСМ

	Воздух		ИПА		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		ЭА		CCl <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> O	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
$\tau_{сжат}$ , с	0,21	0,11	0,29	0,25	0,25	0,18	0,28	0,14	0,15	0,11	0,19	0,09
$\sigma_{вк}$ , МПа	0,69	0,33	0,48	0,53	0,42	0,23	0,16	0,28	0,32	0,27	0,69	0,65
$\tau_{вост}$ , с	0,16	0,12	0,14	0,23	0,21	0,12	0,13	0,27	0,17	0,18	0,38	0,20
$K_a$ , %	96,7	96,6	95,4	94,1	94,5	93,9	99,1	91,0	95,2	92,5	91,3	95,3
$a_{\infty}$ , %	-	-	12,0	9,4	52,6	47,2	44,2	36,8	59,6	59,3	8,9	7,6
$\chi$	-	-	1,87	2,09	1,09	0,89	1,25	1,43	1,24	1,32	2,85	33,54
ФЕ	-	-	0,92	0,94	0,73	0,61	0,79	0,85	0,79	0,82	0,97	1,00

Были протестированы несколько полотен РТК с защитным покрытием. Для определения наиболее непроницаемого и гидрофобного модифицирующего слоя на торцевые срезы полотен марки Explorer, Blanket и 1000 наносили водные дисперсии Ф-4Д и АСМ. Впитывающая способность и гидрофильность трех РТК отражает подъем воды (капиллярный) (рисунок 46) Эксперимент по оценке капиллярности полотен РТК проходил до завершения подъема жидкости, то есть завершился, когда масса жидкости в образцах не изменялась значительное время (в течение суток).

Защита торца офсетного резиноканевого полотна суспензией фторопласта уменьшает высоту проникновения жидкости на 15%, при этом время проникновения в РТК воды меняется несущественно (рисунок 47). Для выяснения механизма и сравнения защитных свойств модифицирующих РТК покрытий, нанесенных на торцевой срез полотна из растворов или дисперсий разных ВМС. Защита торца РТК слоем акрилового полиэфира уменьшает высоту проникновения жидкости на 87% и время проникновения увеличивается на порядок (рисунок 44).

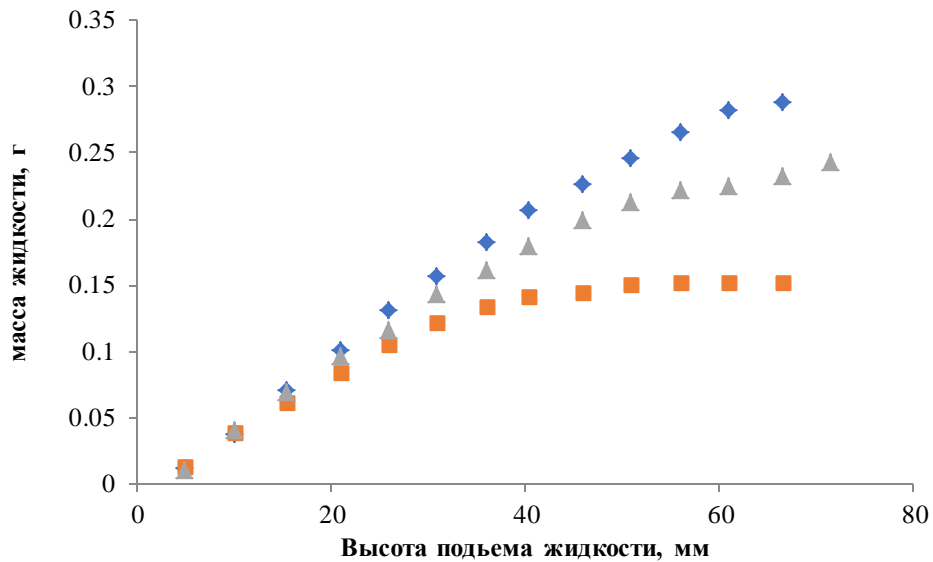


Рисунок 46 – Зависимость массы жидкости в РТК от высоты. ▲ – 1000; ■ – Explorer; ◆ – Blankets

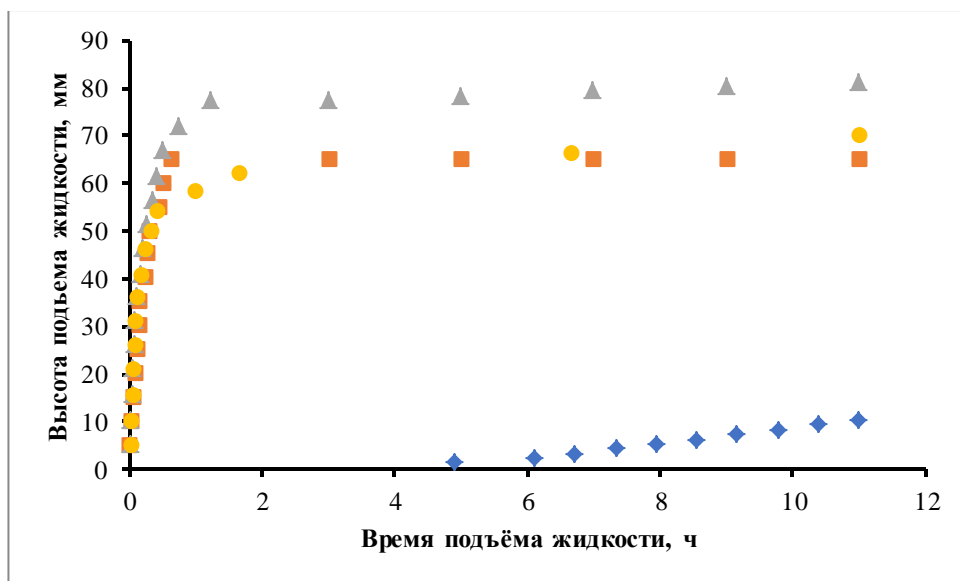


Рисунок 47 – Зависимость высоты подъема воды в порах РТК «Blankets» от времени. ▲ – образец с открытым торцом. Образцы с торцом покрытым защитным слоем: ■ – Ф4Д; ◆ – АСМ, ● – ПВС

У чистого образца сорбированная выше масса жидкости. Защита торца суспензии фторопласта (Ф4Д) и водным раствором поливинилового спирта (ПВС) уменьшает сорбцию на 20%, а АСМ на 93% (рисунок 48).

Средний радиус пор и дефектов слоистой структуры РТК, по которым происходит капиллярное поднятие воды, показывает, что защита торца эмульсией акрилового полиэфира (АСМ) наиболее эффективно. Вода поднимается в пористую структуру других образцов модифицированных суспензий Ф-4Д и ПВС (рисунок 49).

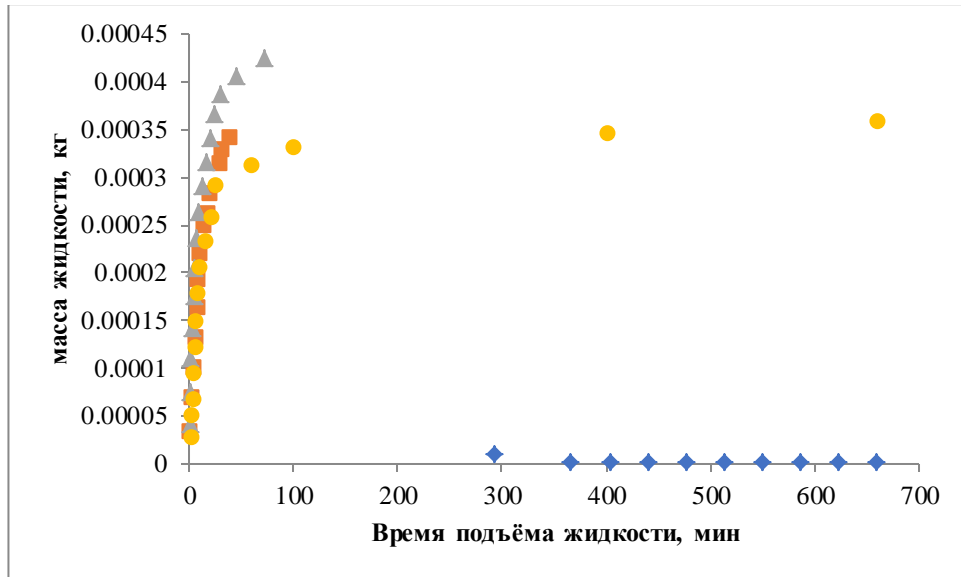


Рисунок 48 – Зависимость массы воды проникающей в линейку образцов РТК «Blankets» от времени. Образец с открытым торцом ▲ – и с торцом, покрытым защитным слоем: ■ – Ф-4Д, ◆ – АСМ, ● – ПВС

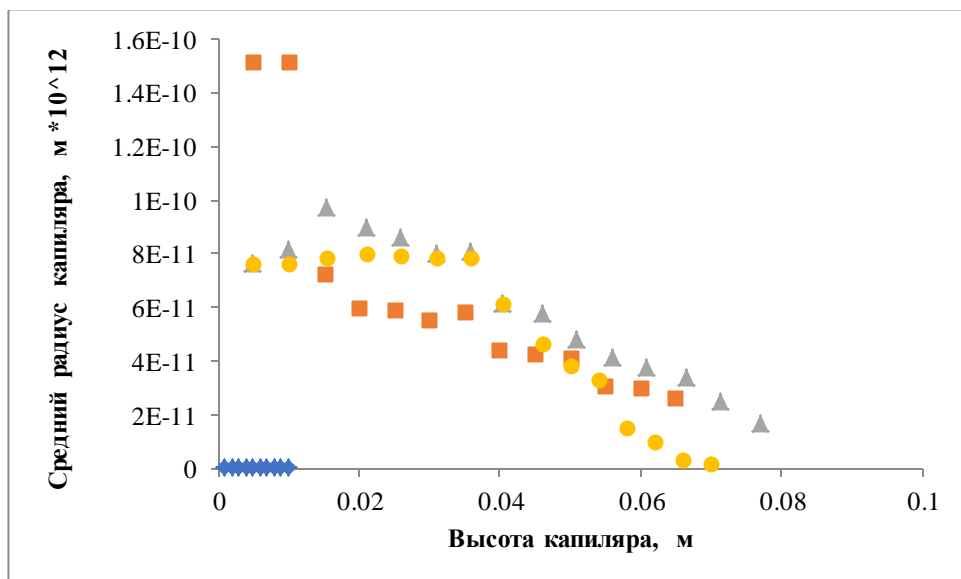


Рисунок 49 – Зависимость среднего радиуса от высоты капилляра в образце РТК «Blankets». ▲ – с открытым торцом; ■ – Ф-4Д, ◆ – АСМ, ● – ПВС



Разбухание, то есть увеличение толщины полотна при воздействии жидких алифатических углеводородов приводит к снижению качества печатной продукции. Оптическим методом установлено, что изменения толщины исследуемого резинотканевого полотна после экспозиции образца в н-гексане в течение 3 часов практически не происходит. При этом имеет место проникание смачивающей жидкости микрокапиллярными потоками в пористую структуру органоволокнита, которое фиксируется по увеличению массы образцов на 5,9%.

Качественно иной эффект имеет влияние полярной жидкой среды на габаритные размеры мультиструктурного полотна и его составляющие из различных полимерных материалов. Изменения толщины исследуемого резинотканевого полотна после экспозиции образца в ацетоне в течение 3 часов весьма значительны и достигают 30%, (Таблица 20), что закономерно приводит к недопустимому увеличению давления в печатной паре офсетных полиграфических машин и нарушению условий качественной печати.

Монолитный слой эластомера при условии свободного доступа жидкости ко всем граням призматического образца изменяет размеры и сорбирует ацетон по объему (а и Н) со скоростью (b) пропорциональной (или идентичной) всему образцу мультиструктурного разнопористого амортизирующего органоволокнита.

Таблица 20 – Предельная степень и коэффициенты «гиперболы набухания» полотна (формула № 73) после экспозиции в свободном состоянии для NBR

полотен

Константы регрессии	№ слоя (рис. 1)	С% ацетон / С% н-гексан	a	b	$H_{\infty}$ , %
монолитный слой эластомера	1	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	0	0	0
		50 / 50	4.00	0.24	25±1
		75 / 25	3.33	0.61	30±1
		100 / 0	3.22	2.13	30±1
адгезионный слой резины	2	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	6	0	17±1



		50 / 50	6	0	17±1
		75 / 25	4	0	25±1
		100 / 0	2	0	50±1
ткань из х/б волокон	3	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	0	0	0
		50 / 50	0	0	0
		75 / 25	0	0	0
		100 / 0	0	0	0
ячеистый слой резины	4	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	6.66	0.2	15±1
		50 / 50	5.89	-19.90	17±1
		75 / 25	3.75	6.18	27±1
		100 / 0	1.98	1.84	50±1
импрегнированные слои х/б ткани	5 и 6	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	6.15	13.32	15±1
		50 / 50	6.55	55.34	15±1
		75 / 25	6.54	55.34	15±1
		100 / 0	3.61	1.46	27±1
общая толщина полотна		0 / 100	0	0	0
		25 / 75	8.82	6.91	11±1
		50 / 50	6.38	73.74	16±1
		75 / 25	5.05	2.33	20±1
		100 / 0	3.22	2.13	30±1

Монолитный слой эластомера при условии свободного доступа жидкости ко всем граням призматического образца изменяет размеры и сорбирует ацетон по объему (а и Н) со скоростью (b) пропорциональной (или идентичной) всему образцу мультиструктурного разнопористого амортизирующего органоволокнита.

Ячеистый слой резины и адгезионный слой резины, расположенные под монолитным слоем эластомера, заполняются жидкостью (а и Н) быстрее остальных (b), что препятствует увеличению толщины импрегнированных слоев х/б ткани и ткани из х/б волокон.

Увеличение массы полотна в ацетоне, определяемое по стандартной гравиметрической методике, составляет 40%.

Расчетная величина предельного набухания для монолитных эластомеров, определяемая гравиметрическим способом из оптического, составляет (101, 102):

$$H_{\infty}^g = [(0,3 + 1)^3 - 1] \cdot \frac{0,784}{5,402} \quad (101)$$

$$H_{\infty}^g = 0,17H_{\infty}^g = 0,17 \quad (102)$$

Расчетная величина степени набухания полотна по весовому способу, полученная результатам оптических измерений существенно меньше экспериментально определенного значения (40%), и это расхождение обусловлено качественным различием механизмов сорбции жидкости в композиционных и монолитных полимерных материалах. Образы РТК сорбируют в себе большое количество жидкости за счет своей пористой структуры.

Нами был проведен эксперимент по оценке лиофильности резинотканевого полотна в свободном состоянии к смеси ацетона с н-гексаном. Получен особенный эффект.

Монолитный слой эластомера при условии свободного доступа жидкости ко всем граням призматического образца изменяет размеры и сорбирует ацетон по объему (а и Н) вдвое больше и быстрее всего образца мультиструктурного, разнопористого амортизирующего органоволокнита.

Ячеистый слой резины, сорбирует смесь ацетона с н-гексаном по объему втрое больше (а и Н) всего образца органоволокнита, пропорционально «уплотняя» слой ткани из х/б волокон.

Эффект неаддитивного сочетания набухания слоев в смеси полярных и неполярных растворителей наглядно представлен в форме графика (рисунок 51).

Увеличение общей толщины монотонно снижается при добавлении н-гексана к ацетону, что подтверждено ранее проведенными оценками набухания, выполненными гравиметрическим способом 18%.

Значительно большее взаимное влияние слоев полотна различной структуры на изменение их толщины при условии фиксации габаритного размера образца в модельных жидкостях. В линейно изомерном состоянии общая толщина полотна измениться не может, (таблица 21).

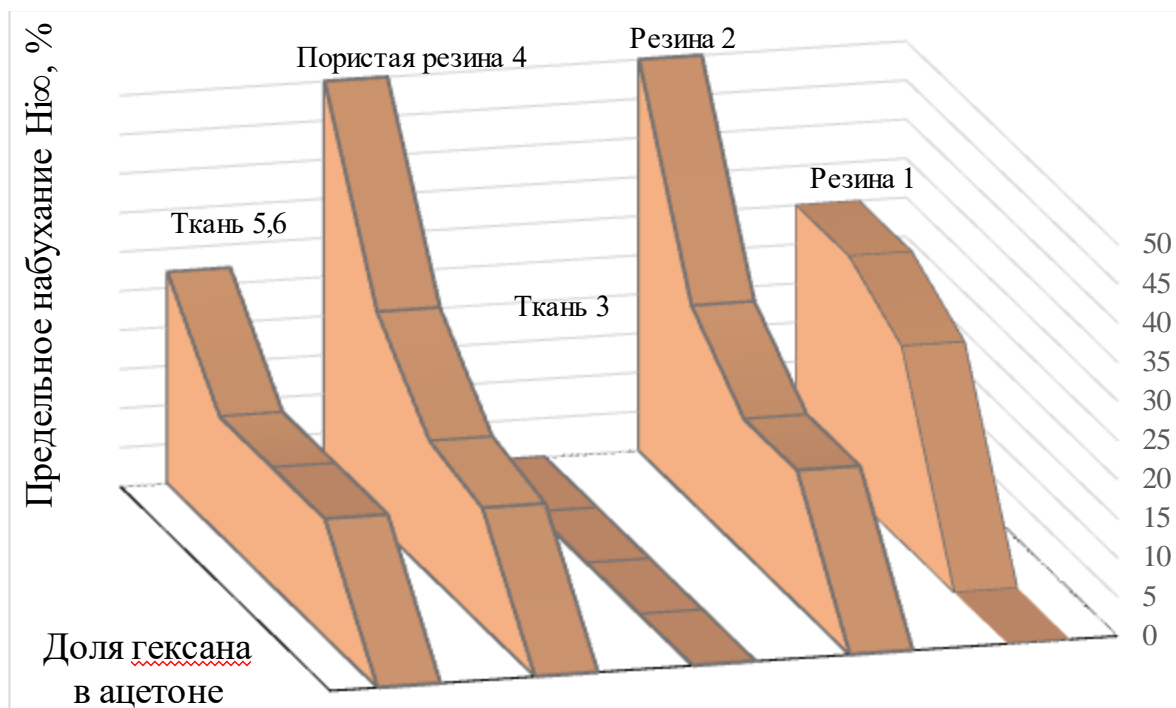


Рисунок 51 – Предельная степень набухания слоев в смеси ацетона с н-гексаном в свободном состоянии: 1 – монолитный слой эластомера; 2 – адгезионный слой резины; 3 – ткань из х/б волокон; 4 – ячеистый слой резины; 5,6 – импрегнированные слои х/б ткани

Таблица 21 – Предельная степень и коэффициенты «гиперболы набухания» полотна (формула № 73) после экспозиции в линейно изомерном состоянии для NBR полотен

Константы регрессии	№ слоя (рис. 1)	C% ацетон / C% н-гексан	a	b	Н <sub>∞</sub> , %
монолитный слой эластомера	1	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	4.97	3.79	20±1
		50 / 50	5.5	0	18±1
		75 / 25	1.05	10.59	96±1
		100 / 0	3.61	7.05	28±1
адгезионный слой резины	2	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	1.31	9.18	-34±1
		50 / 50	-1	0	-100
		75 / 25	-1	113.07	-100
		100 / 0	-1	-0.42	-100
ткань из х/б	3	0 / 100	0	0	0

волокон		25 / 75	-2.95	-16.56	-34±1
		50 / 50	-1.55	0.15	-64±1
		75 / 25	-1.33	0	-75±1
		100 / 0	-2.99	-1.62	-33±1
ячеистый слой резины	4	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	0	0	0
		50 / 50	2.35	6.6	43±1
		75 / 25	2.7	21.1	34±1
		100 / 0	2.78	2.27	36±1
импрегнированные слои х/б ткани	5 и 6	0 / 100	0	0	0
		25 / 75	-36.06	6.55	-3±1
		50 / 50	-21.38	46.86	-5±1
		75 / 25	-6.4	0	-16±1
		100 / 0	-6.4	-12.06	-16±1

Ячеистый слой резины и монолитный слой эластомера при условии свободного доступа жидкости к торцевому срезу призматического образца максимально изменяют свои поперечные размеры и сорбируют ацетон по объему (а и Н) с большей скоростью, что приводит к существенному сжатию адгезионного слоя резины и слоев х/б тканей. Так как общая толщина измениться не может, и слои находятся в напряжении, обусловленном сжатием полотна на 0,15 мм до контакта с жидкостью видно, что адгезионный слой резины в состоянии предельного набухания полностью задавлен ( $H_{i\infty} = -100\%$ ).

Набухание в н-гексане в линейно изомерном состоянии также как и в свободном состоянии качественно отличается от набухания в ацетоне. Полотно находится в линейно изомерном состоянии, не изменяет соотношения толщины слоев.

Для смеси растворителей н-гексана и ацетона в линейно изомерном состоянии получили значения, из которых видно несколько стадий перераспределения слоев до и после 60 минут.

На графике кинетики набухания показаны эти отрезки для монолитного слоя эластомера (рисунок 52).

На диаграмме мы видим прямые с разными углами наклона и точками пересечения с осями, по углам наклона. На участке от 0 до 60 минут предельная

степень сорбции в линейно изомерном состоянии значительно ниже, чем в свободном состоянии, а скорость насыщения выше, но на отрезке от 60 до 180 минут предельное насыщение слоев и скорость становятся сравнимы для линейно изомерного и свободного состояния.

Таким образом, можно выделить предельное набухание для участка от 0 до 60 минут (начальное) и предельное набухание для участка от 60 до 180 минут (конечное). Свойства мультиструктурных, разнородных амортизирующих органолокнитов до 60 минут значительно отличается по свойствам при сжатии после этого времени. Для анализа предельной степени набухания были взяты конечные линейные отрезки для каждого слоя.

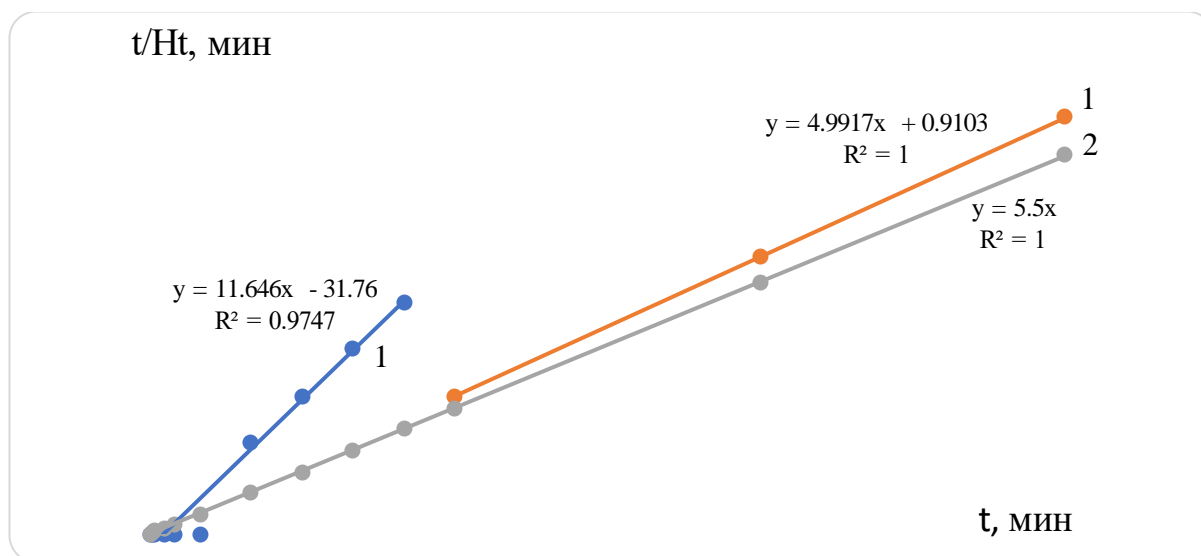


Рисунок 52 – Кинетика набухания в смеси растворителей для 1 – монолитный слой эластомера в линейно изомерном состоянии; 2 – монолитный слой эластомера в свободном состоянии

Видно, что монолитный слой эластомера и ячеистый слой резины в предельном состоянии набухают, а адгезионный слой резины и тканые слои «ужимаются», при этом адгезионный слой резины полностью задавлен в своем предельном состоянии ( $H_{i\infty} = -100\%$ ). Положительный коэффициент регрессии «b» при отрицательном коэффициенте регрессии «a» означает задержку при

сжатии слоев х/б ткани. Эта задержка и показывает нам перераспределение набухания слоев на 60-ти минутах.

Для определения эффекта синергии разнополярных растворителей в линейно изомерном состоянии данные таблицы 22 были собраны в диаграмме (рисунок 53).

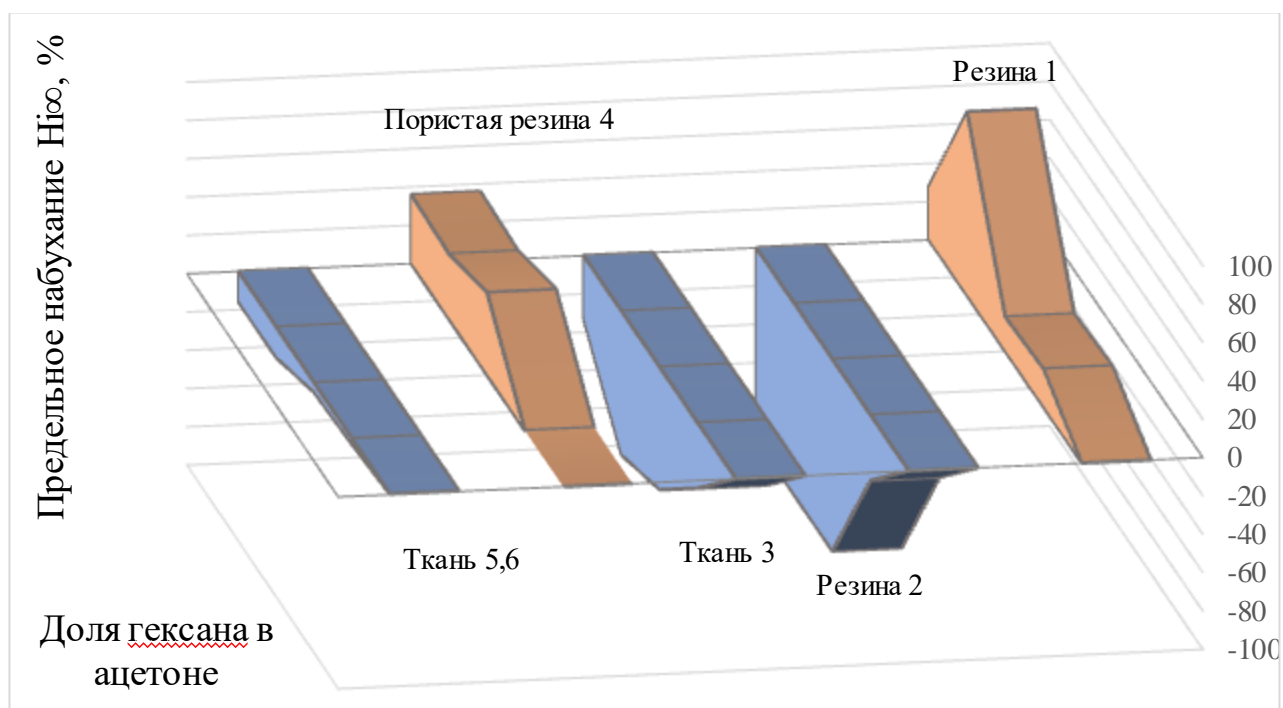


Рисунок 53 – Предельная степень набухания в смеси ацетона с н-гексаном в линейно изомерном состоянии: 1 – монолитный слой эластомера; 2 – адгезионный слой резины; 3 – ткань из х/б волокон; 4 – ячеистый слой резины; 5,6 – импрегнированные слои х/б ткани

Набухание некоторых слоев в смеси растворителей ацетон и н-гексан не линейно зависят от концентрации полярного растворителя. Ацетон в составе раствора полностью «сжимает» адгезионный слой и существенно уплотняет ткань из х/б волокон. При этом ячеистый слой резины и монолитный слой эластомера набухают в растворе больше, чем в чистом ацетоне. Это различие геометрических эффектов в динамике набухания слоев в растворе и индивидуальных веществах, может быть обусловлено особенностями смачивания слоев. Н-гексан проявляет большой капиллярный эффект проникновения в пористую структуру

волокнистых слоев и в составе раствора быстрее доставляет в неё ацетон, который значительно ускоряет набухание полимеров и деформирование смежных слоев на торцевой поверхности.

Стандартными методами испытаний тканей с покрытием была определена стойкость к расслоению мультиструктурных, разнопористых амортизирующих органоволокнитов. Результаты представлены в таблице 22

Таблица 22 – Механические параметры сухих и экспонированных в жидкости образцов РТК марки ASTM D751-19

Параметр/среда	Воздух	Ацетон	Смесь	Н-гексан
Усилие на разрыв ячеистого слоя резины, Н/м	5,03	0,89	1,05	3,36
Адгезия адгезионного слоя резины к ткани, Н/м	2,94	0,44	0,55	2,85
Усилие на разрыв вдоль основы, кПа	41,1	39,0	31,6	33,5
Модуль Юнга, МПа	120	70	74	68

Результаты испытаний механических свойств полотна по стандартной методике показывают, что действие растворителей уменьшает адгезию между слоями. Когезионная прочность ячеистого слоя снижается в 5-6 раз, что значительно уменьшает срок службы полотна. Предел прочности полотна на разрыв в целом практически не меняется, так как прочность полотна обусловлена механическими характеристики армирующей ткани, но воздействие растворителей снижает их жесткость, измеряемую по величине модуля Юнга.

#### 4 ВЫВОДЫ

Установлены взаимосвязанные причины цветового несоответствия оригиналу изображений отпечатанных офсетным способом с использованием покрытий печатного цилиндра из многослойных резинотканевых композитов: проскальзывание поверхности резины с жидким слоем краски вдоль металлической формы и изменение давления эластичности и толщины в контактах сжатия покрытия после длительного контакта с водой, краской, лаком и технологическими растворами.

Использованы математические модели процессов проскальзывания резины со слоем краски вдоль металлической формы и эластичной деформации сжатия покрытия. Для количественной оценки набухания и прогнозирования негативного воздействия на резинотканевые композиты водой и жидких ингредиентов красок, лаков и технологических растворов.

На примере композиционных полотен со внешними слоями вулканизатов бутадиен-нитрильного (NBR) и этиленпропиленового каучука (EPDM) исследованы стереометрия, механизмы и кинетика набухания монолитных, волокнистых и пористых слоев резинотканевых покрытий офсетного вала в изомерных условиях. Показано качественное различие набухания и соотношения толщин тканевых и резиновых слоев при сорбции проникающей жидкости в резинотканевые композиты в свободном состоянии и в изомерных условиях сжатия.

Разработан способ модификации многослойных резинотканевых композиций покрытия офсетного вала печатной машины. Для модификации предложена пленкообразующая водная эмульсия акрилового сополимера (АСМ) и показана целесообразность ее применения для защиты резинотканевых композиций от воды и органических жидкостей, проникающих в монолитные и пористые слои диффузионными и фазовыми потоками.

Двумя независимыми экспериментальными методами: гравиметрией сорбции и обращенной газовой хроматографией произведены определения качества растворителей и критерия термодинамического сродства Флори-Хагинса



жидких компонентов красок с полимерным покрытием РТК, что позволяет использовать методы и результаты измерения свойств полимерных слоев для оценки качества и химической стойкости резинотканевых композитов.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Малкин А.Я. Структура и свойства твердых полимеров / А.Я. Малкин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51, № 1. – С. 37-65.
2. Кучерский А.М. Упругие и релаксационные свойства резин при малых деформациях: автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.17.12 / Кучерский Александр Михайлович; НИИ эластомерных материалов и изделий. – Москва, 1995. – 43 с.
3. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: Сборник тезисов Юбилейной XX Научно-практической конференции, Москва, 25–29 мая 2015 года. – Москва: Научно-исследовательский центр Научно-исследовательского института шинной промышленности, 2015. – 247 с.
4. Малкин А.Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы / А.Я. Малкин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51. – № 1. – С. 106-136.
5. Ломовский В.А. Методика исследования релаксационных явлений полимеров в высокоэластичном состоянии (динамические методы). Учебное пособие / А.В. Ломовской В. А. [и др.]. – Москва: МИРЭА. – 2010. – 34 с.
6. Релаксационные явления в твердых телах: тезисы докладов Международного семинара, Воронеж, 05–08 сентября 1995 года / редколлегия: Б.М. Даринский, И.Л. Батаронов, С.А. Гриднев, А.И. Дрожжин, Ю.Е. Калинин, Д.С. Сайко, Г.Е. Шунин. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 1995. – 207 с.
7. Валишин А.А. Комплекс математических моделей механизма разрушения полимеров: автореф. д-ра физ.-мат. ... наук: 05.13.18 / Валишин Анатолий Анатольевич; МАИ. – Москва, 2007. – 39 с. а. – 2019. – № 4. – С. 15-26.
8. Баронин Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных сплавов в твердой фазе: автореф. т-ра тех. ... наук: 05.17.06 / Баронин Геннадий Сергеевич; СПбГТИ (ТУ). – Санкт-Петербург, 2003. – 35 с.

9. Русинова Е.В. Физико-химические аспекты совместимости полимеров в деформируемых смесях и растворах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Русинова Елена Витальевна; ИВС РАН. – Санкт-Петербург, 2007. – 35 с.
10. Тхакахов Р.Б. Морфология, процессы релаксации и разрушения смесей полимеров разных классов: автореф дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.06 / Тхакахов Руслан Баширович; КБГУ – Нальчик, 2013. – 41 с.
11. Кудрявцева С.Е. Исследование механического поведения лиотропных полиамидов и термотропных полиэфиров: 01.04.19: автореф. дис. ... кан. хим. наук / Кудрявцева Светлана Евгеньевна; Институт пластмасс имени г.с.петрова. – Москва, 1993. – 20 с.
12. Горохов А.В. Восстановление износа деталей машин. Учебное пособие / В. А. Горохов, О. Г. Девойно, В. П. Иванов [и др.]. – Старый Оскол: ООО «Тонкие наукоемкие технологии». – 2020. – 380 с.
13. Кондратов А.П. Эффект Патрикеева-Маллинза при трехмерной деформации изделий из латексной резины / А.П. Кондратов // Каучук и резина. – 2010. – № 1. – С. 21-25.
14. Соколов А.К. Моделирование влияния эффекта размягчения резины на изменение полей напряжений в изделии / А.К. Соколов, А.Л. Свистков, В.Н. Терпугов, Л.А. Комар // Прикладная механика, математика и процессы управления. – 2013. – Т. 1. – С. 86-93.
15. Морозов И.А. Структурно-феноменологическая модель механического поведения резины / И.А. Морозов, А.Л. Свистков // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 583-596.
16. Kondratov A.P. Macrostructure of anisotropic shape memory polymer films studied by the molecular probe method / A.P. Kondratov, E.P. Cherkasov, V. Paley, A.A. // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. . – Vol. 138. – No 15. – P. 50176.
17. Капустин А.А. Влияние состава шинных резин на параметры феноменологических уравнений упругих свойств и их использование в практике

автоматизированного проектирования шин: автореф. дис. ... кан. тех. наук: 05.17.06 / Капустин Александр Александрович; ЯГТУ.– Ярославль, 2004. – 18 с.

18. Сандитов Д.С. Уравнения Бартенева и Вильямса ЛанделаФерри в релаксационной теории стеклования и модели делокализованных атомов / Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, В.В. Мантатов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 82.

19. Сангадиев С.Ш. Физический смысл параметров уравнения Бартенева для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения / С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, В.Б. Шагдаров, Д.С. Сандитов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – № 3. – С. 148-151.

20. Сандитов Д.С. Новый подход к обоснованию формулы Волькенштейна—Птицына для параметра уравнения стеклования / Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88, № 12. – С. 1807-1812. – DOI 10.21883/JTF.2018.12.46781.33-18.

21. Чернега Н.Я. Устойчивость упругих тел с внутренними напряжениями: автореф дис. кан. физ-мат. наук: 01.02.04 / Чернега Наталья Яковлевна; ЮФУ.– Ростов-на-Дону, 1998. – 20 с.

22. Еремеев В.В. Устойчивость трехслойных плит с предварительно напряженными слоями из материалов Трелоара и Муни - Ривлина / В.В. Еремеев // Современные проблемы механики сплошной среды: труды XVIII Международной конференции: в 2 томах, Ростов-на-Дону, 07–10 ноября 2016 года / Ответственный редактор А.О. Ватульян, редакторы: А.В. Наседкин, А. В. Попов. Том 1. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. – С. 189-193.

23. Головкин А.М. Деформационно-прочностные свойства резин на основе НК с оболочковыми активаторами вулканизации / А.М. Головкин, Е.А. Воронцова, А.Б. Ветошкин, О.Ю. Соловьева // Семьдесят вторая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием: сборник материалов конференции, Ярославль, 24 апреля 2019 года / Ярославский государственный

технический университет. Том Часть 1. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2019. – С. 273-277.

24. Дубровский С.А. Набухание и упругость слабосшитых полимерных гидрогелей: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.06 / Дубровский Сергей Александрович; ФИЦ ХФ РАН. – Москва, 2008. – 43 с.

25. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. – М.: М.-Л.: ГИТТЛ, 1951. – 744 с.

26. Бирштейн Т.М. Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы / Т.М. Бирштейн // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – Т. 61. – № 6. – С. 542-552.

27. Flory P.J. Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions / P.J. Flory // Journal of Chemical Physics. – 1977. – Vol. 66. – No. 12. – pp. 5720-5729.

28. Flory P.J. Strandedness of newly synthesized short pieces of polyoma DNA from isolated nuclei / P.J. Flory // Nucleic Acids Research. – 1977. – Vol. 4. – No. 5. – P. 1449.

29. Ямилинец С.Ю. Физико-химическая стойкость и амортизирующие свойства полимерных композитов с защитной оболочкой / С.Ю. Ямилинец, А.В. Лозицкая, А.П. Кондратов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2023. – №3 (552). – С. 50-55.

30. Ямилинец С.Ю. Физико-химическая стойкость многослойных полимерных композитов / С.Ю. Ямилинец, В.Ю. Конюхов, А.П. Кондратов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2022. – Т. 28. – № 4. – С. 449-464.

31. Ямилинец С.Ю. Подбор защитных лаков для торцов офсетного резиноканевого полотна / С.Ю. Ямилинец, А.П. Кондратов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2021. – № 4. – С. 38-45.

32. Kondratov A. Compression Relaxation of Multi-Structure Polymer Composites in Penetrating Liquid Medium / Kondratov, A., Konyukhov, V.,

Yamilinets, S., Marchenko, E., Baigonakova, G. // *Polymers*. – 2022. – No 14(23). – P. 5177

33. Zhuravleva, G.N. The effect of washes on the offset rubber blanket / G.N. Zhuravleva, Y.M. Syltanova, A.A. Rovenskikh, Y.S. Yamilinets // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* this link is disabled, 2020. – 548(6) P. 062051.

34. Yamilinets, S.Yu Chemical resistance of a surface of an offset cylinder of printing equipment / S.Yu Yamilinets., G.N Zhuravleva, A.P. Kondratov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020. – № 862(6), P. 062107.

35. Гагарин А.Н. Влияние агрегатного состояния воды (пар - жидкость) на набухание сшитых гидрофильных полимеров: дис. ... кан. хим. наук: 02.00.04 / Гагарин Александр Николаевич; МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2011. – 208 с.

36. Кушнир А.А. Исследование сорбционных свойств новых полимеров на основе циклических N-виниламидов и их применение при определении нитрофенолов в водных средах: автореф. дис. ... хим. наук: 02.00.02 / Кушнир Алексей Алексеевич; ВГУИТ.– Воронеж, 2015. – 24 с.

37. Белоусов Ф.А. Влияние электрического поля на диффузию воды в полимерной изоляции: автореф. дис. ... кан. тех. наук: 05.09.02 / Белоусов Федор Анатольевич.; СПбГТУ. – Санкт-Петербург, 2000. – 16 с.

38. Туев М.Ю. Разработка и исследование процессов и установок циклической деформации заготовок: автореф. дис. ... кан. тех. наук: 05.02.13 / Туев Михаил Юрьевич; РГППУ– Екатеринбург, 2006. – 127 с.

39. Прокопчук Н.Р. Исследование влияния циклических деформаций и озона на долговечность резин / Н.Р. Прокопчук, Г.Д. Кудинова, О.А. Асловская, С.А. Гугович // *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ*. – 1996. – № 4. – С. 76-81.

40. Семенов В.К. Экспериментальное исследование гистерезисных свойств протекторных резин в условиях циклического нагружения, характерного

для автомобильных шин / В.К. Семенов, А.Е. Белкин // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2013. – № 2. – С. 9-14.

41. Башкатов А.В. Напряженно-деформированное состояние слоистых армированных пластин из физически нелинейных материалов с учетом влияния агрессивной эксплуатационной среды: автореф. дис. ... кан. тех. наук: 05.23.17 / Башкатов Александр Валерьевич; ТулГУ.– Тула, 2017. – 22 с.

42. Денисюк Е.Я. Моделирование деформационного поведения полимерного покрытия, взаимодействующего с физически агрессивной жидкостью / Е.Я. Денисюк, Н.К. Салихова // Вестник Пермского университета. Математика. Механика. Информатика. – 2011. – № 5(9). – С. 67-70.

43. Каплан А.М. Высокотемпературное разрушение напряженных полимеров по механизму лавинообразного растрескивания / А.М. Каплан, Н.И. Чекунаев, В.Г. Никольский // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – № 2. – С. 111-122.

44. Данилова С.Н. Полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: структура и свойства / С.Н. Данилова, А.В. Оконешникова, А.А. Охлопкова // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2022. – Т. 27. – № 4. – С. 631-642.

45. Анисимов Б.Ю. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков / Б.Ю. Анисимов, А.С. Дыкман, Н.С. Имянитов, С.А. Поляков // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 32-38.

46. Каменская Л.А. Поверхностное фторирование резиновых покрытий валов офсетных печатных машин: автореф. дис. ... кан. тех. наук: 05.02.13 / Каменская Людмила Александровна; МГУП им. И.Федорова. – Москва, 2015. – 22 с.

47. Авторское свидетельство, СССР 789527 А1, МПК С08F 8/40(2006.01); С08L 9/00(2006.01). Производные полиэтилентеиофосфоновой кислоты в качестве ингибитора старения резин на основе синтетических каучуков / Бебих Г.Ф., Сараева В. П., Вандыш Е.Л., Ширкин Г.Н., Митрохина Ю.Н., Кузуб В.И., Гладких В.А., Чулюкина А.В., заявитель Московский Ордена Ленина И Ордена Трудового

Красного Знамени Государственный Университет Им. М.В. Ломоносова. – Заявл. 31.01.1979; опубл. 23.12.1980.

48. Митинов А.В. Получение защитного воска для резин из побочных продуктов процесса депарафинизации масел / А.В. Митинов, Е.В. Сафронова // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2018. – № 3. – С. 103-107.

49. Мелькумова Т.В. Повышение сохранности резинотехнических изделий / Т.В. Мелькумова, В.В. Терентьев, А.В. Шемякин, К.П. Андреев // Сельский механизатор. – 2018. – № 2. – С. 36-37.

50. Гореленков В.К. Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами. Статья 2. Модели процессов массопереноса в полимерных защитных материалах / В.К. Гореленков, Д.А. Мельников // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5. – № 1. – С. 8-36.

51. Кузьмич В.В. Методики исследований химических характеристик полимерных материалов / В. В. Кузьмич, И. И. Карпунин, Ю. С. Почанин [и др.] // Наука и техника. – 2017. – Т. 16. – № 1. – С. 49-56.

52. Осовская И.И. Эластомеры. Учебное пособие / И.И. Осовская, Е.В. Савина, В.Е. Левич // ВШТЭСБГУТД. СПб. – 2016. – 126 с.

53. Авторское свидетельство СССР 275493 А1, МПК G01B 5/30(1995.01); G01N 33/38(1995.01). Устройство для определения величины и кинетики набухания материала / Агабальянц Э.Г., Кармолин В.Г., Круглицкий Н.Н., Осипов Е.Г., Стреленя Л.С., Ульянов Л.Г., заявитель Краснодарский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектно-конструкторского института комплексной автоматизации нефтяной и газовой промышленности. – Заявл. 17.02.1969; опубл. 03.07.1970.

54. Пат. РФ 2767951 С1, МПК G01N 15/00(2006.01). Способ оценки свойств полимерной мембраны / Анохина Т.С., Борисов И.Л., Волков А.Л., заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт



нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). – Заявл. 26.04.2021; опубл. 22.03.2022.

55. Демина О.А. Влияние апротонного растворителя на селективность ионообменных мембран / О.А. Демина, А.В. Демин, В.И. Заболоцкий, Н.П. Березина // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 7. – С. 811-819.

56. Кадирган Ф. Перенос метанола через модифицированную протонпроводящую мембрану нафийон / Ф. Кадирган, О. Савадого // Электрохимия. – 2004. – Т. 40. – № 11. – С. 1330-1335

57. Прокопчук Н.Р. Определение экспресс-методом долговечности резин при воздействии комплекса эксплуатационных факторов / Н.Р. Прокопчук, А.Г. Алексеев, Т.В. Старостина, Т.А. Кудряшова // Химия высоких энергий. – 1993. – Т. 27. – № 5. – С. 81-87.

58. Семенов В.К. Математическая модель вязкоупругого поведения резины при циклическом нагружении / В.К. Семенов, А.Е. Белкин // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2014. – № 2(647). – С. 46-51.

59. Гамлицкий Ю.А. Усовершенствованный метод обработки результатов усталостных испытаний резин в условиях знакопеременного изгиба с вращением / Ю.А. Гамлицкий, А.Б. Кочерга, И.В. Веселов // Каучук и резина. – 2021. – Т. 80. – № 4. – С. 200-203.

60. Голушко С.К. Прямые и обратные задачи механики упругих композитных пластин и оболочек вращения / С.К. Голушко, Ю.В. Немировский. – Москва: ООО Издательская фирма "Физико-математическая литература". – 2008. – С. 432.

61. Прочность и разрушение материалов и конструкций: 55-летию Оренбургского государственного университета: материалы VI Международной научной конференции, Оренбург, 20–22 октября 2010 года. – Оренбург: Оренбургский государственный университет. – 2010. – 688 с.

62. Харьков Д.В. Разработка метода механических испытаний трубчатых образцов внутренним давлением пластичного заполнителя. – Димитровград: Издательство "АО "ГНЦ НИИАР", 2019. – С. 94-97.

63. Юшкин А.А. Сорбция и наночелчтрация водных растворов спиртов в высокопроницаемых стеклообразных полимерах: автореф. дис. ... кан. хим. наук: 05.17.18 / Юшкин Алексей Александрович; ИНХС РАН. – Москва, 2013. – 24 с.

64. Liaw P.J. Статическая и динамическая сорбция нуклеиновых кислот и белков на поверхности сорбентов, модифицированных нанотолщинными слоями полимеров / P.J. Liaw, D.I. Zybin, A.A. Ishchenko A.A. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – № 1. – С. 4-22.

65. Фомина Е.О. Оценка основных физико-химических свойств цементной пыли / Е.О. Фомина // Инженерные проблемы строительного материаловедения, геотехнического и дорожного строительства: материалы IV Международной научно-технической конференции, Волгоград, 23–25 сентября 2013 года. – Волгоград: Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет. – 2013. – С. 245-251.

66. Троянкин А.Ю. Процесс получения макропористых частиц гидрогелей на основе поливинилового спирта: автореф. дис. ... кан. тех. наук: 05.17.08 / Троянкин Александр Юрьевич; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2012. – 16 с.

67. Головин В.А. Процессы массопереноса высокоагрессивных сред в реактопластах и разработка многослойных полимерных противокоррозионных покрытий: автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.17.14 / Головин Владимир Анатольевич; РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – Москва, 1996. – 35 с.

68. Щелков В.А. Разработка противокоррозионных покрытий для защиты оборудования на основе исследования процессов сорбции и массопереноса высокоагрессивных сред: автореф. дис. ... кан. тех. наук: 05.02.01 / Щелков Вячеслав Анатольевич; МИРЭА. – Москва, 2000. – 16 с.

69. Огрель Л.Ю. Повышение эффективности строительных полимерных композитов, эксплуатируемых в агрессивных средах: автореф. дис. ... д-ра тех.

наук: 05.23.05 / Огрель Лариса Юрьевна; БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2006. – 42 с.

70. Денисюк Е.Я. Механо-dиффузионные процессы в сшитых эластомерах: автореф. дис. ... кан. физ.-мат. наук: 01.02.04 / Денисюк Евгений Яковлевич; ИТХ УрО РАН.– Пермь, 1998. – 16 с.

71. Кочергин Ю.С. Свойства эпоксидных композитов, отвержденных комплексом оловоорганического галогенида с аминифенольным отвердителем / Ю.С. Кочергин, А.Н. Носова, Т.Н. Кравчук [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 11. – С. 89-101.

72. Кулезнев В.Н. Фазовые равновесия в трехкомпонентных смесях полимеров / В.Н. Кулезнев, П.В. Суриков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54. – № 11. – С. 1602.

73. Мостовой А.С. Исследование влияние дисперсных минеральных наполнителей на свойства эпоксидных композитов / А.С. Мостовой, Ю.А. Кадыкова, А.С. Нуртазина, К.В. Прокопович // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 27–30 ноября 2018 года. Том II. – Москва: ООО "Буки Веди". – 2018. – С. 257.

74. Симонов-Емельянов И.Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами / И.Д. Симонов-Емельянов, К.И. Харламова // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54. – № 6. – С. 768-774.

75. Чирков Д.Д. Оценка влияния химического состава наполнителя на свойства древесно-полимерных композитов с поливинилхлоридной полимерной матрицей / Д.Д. Чирков, А.Е. Шкуро, В.В. Глухих // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 3. – С. 95-101.

76. Дыдышко С.И. Оценка качества воспроизведения полиграфических изображений с использованием методов теории подобия / С.И. Дыдышко, Т.А. Пицхалаури // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета

технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2012. – № 1. – С. 16-19.

77. Артюшина И.Л. Методика оценки качества флексографского оттиска и диагностика параметров флексографского процесса репродуцирования / И.Л. Артюшина, А.И. Винокур, А.С. Титов // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2007. – № 3. – С. 011-021.

78. Гантимуров М.А. Система определения качества печатной продукции / М.А. Гантимуров // Интеллектуальные информационные системы: тенденции, проблемы, перспективы: материалы докладов VI всероссийской очной научно-практической конференции «ИИС-2018», Курск, 23 ноября 2018 года / Юго-Западный государственный университет. – Курск: Закрытое акционерное общество "Университетская книга". – 2018. – С. 25-28.

79. Громыко И.Г. Влияние технологических и режимных параметров печатного процесса на качество оттисков листовой офсетной печати / И.Г. Громыко, Д.А. Титов // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 22–23 ноября 2012 года / Министерство образования Республики Беларусь, Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет". Том Часть 2. – Минск: Белорусский государственный технологический университет. – 2012. – С. 215-218.

80. Старченко О.П. Влияние структурно-механических характеристик материалов и режимных параметров процесса на качество лакирования оттисков / О.П. Старченко // Принттехнологии и медиакоммуникации: материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 2022 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет. – 2022. – С. 30-32.

81. Громыко И.Г. Влияние скорости печатного процесса на величину потерь информационной емкости оттисков офсетной печати / И.Г. Громыко // Труды БГТУ. №9. Издательское дело и полиграфия. – 2015. – № 9 (182). – С. 7-11.

82. Лукьянова М.Е. Основные способы печати и их применение / М.Е. Лукьянова // Творчество молодых: искусство, дизайн, медиатехнологии: Сборник научных статей XIX Всероссийской научно-практической конференции, Омск, 15 июня 2020 года. – Омск: Омский государственный технический университет. – 2020. – С. 69-74.

83. Величко Е.М. Влияние износа офсетных резинотканевых полотен на краско- и влагоперенос / Е.М. Величко, О.В. Зоренко, О.Ф. Розум // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2004. – № 1. – С. 39-43.

84. Нечипоренко Н.А. Исследование технологических свойств резинотканевых полотен для листовых машин плоской офсетной печати / Н.А. Нечипоренко, Н.А. Иванова, А.В. Бердовщикова, А.В. Николаев // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2013. – № 6. – С. 43-50.

85. Капуста Т.В. Определение деформационных свойств РТК при сжатии / Т.В. Капуста // Полиграфия: технология, оборудование, материалы: Материалы XI научно-практической конференции с международным участием, Омск, 14–15 мая 2020 года / Редколлегия: С.Н. Литунов [и др.]. – Омск: Омский государственный технический университет. – 2020. – С. 66-73.

86. Байдаков Д.И. Качество офсетных резинотканевых полотен по параметрам релаксационного процесса / Д.И. Байдаков, Л.Ю. Комарова // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2019. – № 9. – С. 102-107.

87. Ямилинец С.Ю. Оценка печатных свойств офсетного резинотканевого полотна и форм для флексографической печати / С.Ю. Ямилинец, А.Р. Арутюнян // Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки: материалы Всероссийской научнотехнической конференции,

Москва, 21 августа 2020 года / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. – 2020. – С. 186-201.

88. ISO 12636:2018 Blankets for offset printing. Бланки для офсетной печати.

89. DIN 16621-1991 Printing technology; blankets for offset printing; terms, specifications, testing, marking. Полотнища декельные для косвенной плоской печати (офсетная печать). Термины, требования, испытания, маркировка.

90. Лепп, Я. Н. Новый метод анализа вязкоупругих свойств резины и эластомеров при очень высоких частотах / Я. Н. Лепп // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии : Доклады XXV юбилейной научно-практической конференции, Москва, 21–25 сентября 2020 года. – Москва: ООО "НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР"НИИШП", 2020. – С. 201-204.

91. Mooij, M. Color management: New measuring tools appear / M. Mooij // Seybold Report on Publishing Systems. – 1997. – Vol. 26, No. 21. – P. 39-40.

92. 13. Назаров В.Г. Устройства для определения проницаемости материалов под влиянием различных физических полей / Назаров В.Г., Кондратов А.П. // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2019, № 3. С. 24-33.

93. Цизин, Г.И. Динамическое сорбционное концентрирование веществ в аналитической химии / Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 687-688.

94. Бажанов В.И. Определение коэффициента диффузии из коэффициентов проницаемости мембран / В.И. Бажанов // Символ науки: международный научный журнал. – 2016. – № 3-4(15). – С. 43-46.

95. Денисюк Е. Я. Бародиффузионные процессы переноса растворителей в сетчатых полимерах / Е. Я. Денисюк // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2010. – Т. 9, № 1. – С. 131-137.

96. Турусбекова Н.К. К вопросу о расчетах пористости текстильной основы композита в зависимости от деформации / Н. К. Турусбекова // – 2008. – № 5-6. – С. 17-19.

97. Способ определения среднего радиуса пор бумаги / М.А. Агеев // Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности: Сборник материалов VI Всероссийской отраслевой научно-практической конференции, Екатеринбург, 24 марта 2018 года. – Екатеринбург: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный лесотехнический университет", 2018. – С. 23-27.

98. Байдаков Д.И. Кинетика набухания сшитых эластомеров в растворителях / Д. И. Байдаков // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2013. – № 2. – С. 003-008. – EDN RDNJHP.

99. Байдаков Д.И. Соотношение между предельным набуханием образца эластомера и его поверхностного слоя / Д.И. Байдаков, А.Ф. Бенда // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2013. – № 3. – С. 183-188.

100. Байдаков Д.И. Оптический метод определения набухания краскопередающего слоя офсетных резиноканевых полотен / Д.И. Байдаков // Вестник МГУП имени Ивана Федорова. – 2012. – № 12. – С. 125-129.

101. Конюхов В.Ю. Теплоты сорбции растворителей в полимерах форм флексографской печати / В.Ю. Конюхов, А.И. Джаваршишвили, М.К. Шерстнева // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2007. – № 4. – С. 034-038.

102. Sailabada P. Correlation between the solubility parameter as a measure of sorbate. Polymer compatibility and sorbate equilibrium solubility in a two-phase aqueous / P. Sailabada // Polymer system. – 2001. – P.1.

103. Bozdogan A. E. A method for determination of thermodynamics and solubility parameters of polymers in dilute solutions from critical volume fractions / A. E. Bozdogan // Polymer. – 2003. – Vol. 44, No. 20. – Pp. 6427-6430.

104. Kondratov A.P. Strain gauges capable of measuring large cyclical deformations printed on elastic polymer films / A.P. Kondratov, V.Yakubov, A.A. Volinsky, // Measurement. – 2020. – Vol.166, P. 108107.

105. Jorda, J. Mechanical properties of cellulose and flax fiber unidirectional reinforced plywood / J. Jorda, G. Kain, M.C. Barbu, B.Köll, A.Petutschnigg, I.P. Kra // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – P. 843.

106. Dritsas G.S. Panayiotou Investigation of thermodynamic properties of hyperbranchedaliphatic polyesters byinverse gas chromatography / G.S. Dritsas, K. Karatasos, C. // Journal of Chromatographya. – 2009. – Vol. 1216. – Pp. 8979–8985.

107. Stelescu Maria Daniela. Effects of Electron Beam Irradiation on the Mechanical, Thermal, and Surface Proper-ties of Some EPDM/Butyl Rubber Composites / Maria Daniela Stelescu, Anton Airinei, Elena Manaila, Gabriela Craciun , Nicusor Fifere , Cristian Varganici , Daniela Pamfil and Florica Doroftei // Polymers. – 2018. – Vol. 10. – Pp. 1206.

108. Zhiyun Li. Energy dissipation accompanying Mullins effect of nitrile butadiene rubber/carbon black nanocomposites / Li Zhiyun, Xu Huilong, Xia Xinxin, Yihu Song, Qiang Zheng // Polymer. – 2019. – Vol. 171. – Pp. 106-114.

109. Li Z. Scaling laws of Mullins effect in nitrile butadiene rubber nanocomposites / Z. Li, F. Wen, M. Hussain [et al.] // Polymer. – 2020. – Vol. 193. – P. 122350.

110. Diani, J. A review on the Mullins effect / J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini // European Polymer Journal. – 2009. – Vol. 45, No. 3. – Pp. 601-612.

111. Kathleen Conlon Hinge. Model of steady rolling contact between layered rolls with thin media in the nip / Kathleen Conlon Hinge, Antoinette M Maniatty // Engineering Computations. – 1998. – Vol. 15, No. 7. – Pp. 956-976.

112. Aliyev E. Indirect ink transfer for offset printing, taking into account the roughness of the offset printing plate surface / E. Aliyev, I. Khalilov, Sh. Ismailova // Machine Science. – 2022. – Vol. 11, No. 2. – Pp. 71-79.

113. Rossikhin Yu.A. The fractional derivative Kelvin–Voigt model of viscoelasticity with and without volumetric relaxation / Yu.A. Rossikhin, M.V.



Shitikova // Journal of Physics: Conference Series : 5th International Conference on Topical Problems of Continuum Mechanics with a Special Session in Honor of Alexander Manzhirrov's 60th Birthday, Tsakhkadzor, 02–07 октября 2017 года. Vol. 991. – Tsakhkadzor: Institute of Physics Publishing, 2018. – P. 012069.