

На правах рукописи



**Ямилец Станислав Юрьевич**

**МОДИФИКАЦИЯ РЕЗИНОТКАНЕВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ  
ВЫСОКОТОЧНОЙ ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПЕЧАТИ**

Специальность 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2023**

Работа выполнена на кафедре «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет».

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»  
**Кондратов Александр Петрович**

**Официальные оппоненты:** **Межуев Ярослав Олегович**, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»

**Пугачева Инна Николаевна**, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА) г. Москва

Защита состоится «14» марта 2024 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Ка-лужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте университета <https://www.rguk.ru>

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» января 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.368.01  
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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. Полимерное покрытие печатных цилиндров 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 являются актуальными задачами. 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.

Таким образом, актуальность темы работы определяется необходимостью обеспечения высокоточной и стабильной передачи краски на бумагу и другие запечатываемые материалы со всей поверхности офсетного резиноканевого композита и его устойчивости к циклическим деформациям в проникающей жидкой среде.

**Степень разработанности темы.** Свойства резиноканевых композитов (РТК) для офсетных печатных машин регламентируются техническими условиями (ТУ) ОАО «ВНИИ полиграфии» и ISO 12636 Graphic technology – Blankets for offset printing. Согласно ТУ, количественным критерием качества является доля остаточной деформации в сжатии полотна 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 оттисках и устойчивость композитов к продавливанию, но не учитывает негативное действие на них жидкостей. В работах Штефана – Хубера предложены дополнительные критерии оценки качества: предел растяжения, общая жесткость, в работах Вальтера – Шмидта – новые технологические приемы изготовления резиноканевых композитов для офсетных печатных машин экструзией слоев резиновых смесей и поливом нескольких синтетических каучуков, растворенных в одном растворителе. К попыткам модификации резиноканевых композитов относятся технологии формирования 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 резиноканевых композитов применяется статистическая теория высокоэластичности, моде-

ли 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 полиграфического оборудования 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 всем мире широко известными фирмами: Гейдельберг-СНГ, FlintGroup, Bottcher, Westland, Phonix, и издательскими полиграфическими комплексами АО «Гознак», АО "Красная Звезда".

**Целью работы является** модификация резинотканевых композитов для повышения их устойчивости к циклическим деформациям в контакте с жидкостями и обеспечение качества печатной продукции по цветовому совпадению и форме элементов с исходным оригиналом изображения.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

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

- исследованы стереометрия, механизмы и кинетика набухания монолитных вспененных слоев резинотканевых 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 резинотканевого покрытия офсетного вала от проникающей жидкости;

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

**Методы исследования и технические средства решения задач.** 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 ГОСТ 11262 (на РМ-50); релаксометрия сжатия ГОСТ 23206-78 (на Instron 5969); гравиметрия сорбции (аналитические весы АДВ-200); метод количественного анализа сорбции по Кобб ГОСТ 12605-97; оптическая стереометрия набухания (оптический микроскоп ZEISS Axio Scope.A1 (с видео регистрацией)).

Для проведения натуральных испытаний модифицированных РТК использовалась печатная машина Heidelberg CD74, стенд для оптической фотометрии набухания с видео

регистрацией, стенд для оценки пористости (модификация прибора Клемма – Винклера).

**Научная новизна:**

– предложен новый состав дисперсии полимера и способ его применения для модификации микропористой структуры полиграфических резинотканевых композитов, снижающий негативное влияние контактирующих жидкостей на их демпфирующие свойства, производительность печатного оборудования и качество изображений офсетной печати;

– 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 ( $\sigma_{вк}$ ), параметр трения между слоями ( $K_a$ ) мультиструктурных резинотканевых композитов в проникающей жидкой среде в зависимости от ее термодинамического сродства к полимеру;

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

**Теоретическая значимость** работы заключается в измерении размеров и определении соотношения толщин слоев резинотканевых композитов при сжатии и фиксации габаритных размеров в контакте с жидкостями различной полярности, снижающие адгезию слоев и обуславливающие их ускоренное разрушение при эксплуатации; в инструментальном определении и математическом описании соотношения диффузионных и фазовых потоков жидкостей, проникающих в резинотканевый композит сквозь внешние слои синтетических и природных полимеров различной структуры; в математическом моделировании 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 ( $K_a$ ) резинотканевых композитов.

**Практическая значимость** работы заключается в рецептурных и технологических приемах модификации полиграфических резинотканевых композитов для защиты их микропористой структуры от сорбции и капиллярного проникновения технологических жидкостей; в разработке и подтверждении в натурном эксперименте математической модели процесса проскальзывания поверхности резинотканевого композита вдоль формного цилиндра офсетной печатной машины, обуславливающего искажение (растискивание) «растровой точки» и снижение качества 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.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- обоснование причин снижения качества полиграфической продукции, искажения цвета печатных изображений и локального разрушения слоев РТК при их длительной эксплуатации в контакте с жидкостями;
- 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;
- количественное описание изменения структуры, размеров и соотношения толщин слоев полиграфических резинотканевых композитов при сжатии и фиксации габаритных размеров в контакте с органическими жидкостями различной полярности;
- состав дисперсии пленкообразующего полимера и способ её применения для модификации микропористой структуры поверхности полиграфических резинотканевых композитов.

**Апробация и реализация результатов работы.** 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 политехнического университета в период 2019 - 2023 гг. Научные результаты работы и патент на изобретение - печатное офсетное полотно реализованы в отчете Мосполитеха по госзаданию Минобрнауки России тематический номер FZRR-2020-0024, код 0699-2020-0024.

Совместно с ООО «Гейдельберг-СНГ» созданы модифицированные печатные офсетные полотна и проведена их апробация в производственных условиях. Установлена высокая эффективность полотен: срок эксплуатации вырос на 20-30%, повышение цветовой точности изображения на листе.

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 8 научных работах, из них 4 работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России, из которых 2 - в международных системах цитирования *WoS*, 3 опубликованы в материалах научных конференций различного уровня.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 22 таблицы. Список литературы включает 113 библиографических и электронных источников.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В настоящем исследовании ставится задача выявить причины локального нарушения краскопереноса по краям офсетного резинотканевого полимерного покрытия, вызванного изменением физико-механических свойств композита, вплоть до его разруше-

ния. Цель такого исследования – модифицировать офсетное резиноканевое полимерное покрытие для предотвращения локальных изменений и определить критерии качества композита, которые позволяют оценить его совместимость с жидкостями в изомерных условиях. Разработать инструментальные методики для оценки критериев в решении полиграфических задач. Очевидно, что создание новых эффективных, доступных и экономичных методов защиты резиноканевых полотен, требует проведения комплекса исследований для выявления связи между химическим составом композита, его структурой и параметрами вязкоупругой деформации в проникающей жидкой среде.

### 1. Анализ цветового несоответствия отпечатанных изображений оригиналу

В работе проведено экспериментальное исследование макроструктуры, физико-механических и эксплуатационных свойств композитов, их химической стойкости для определения причин искажения печатных изображений после длительного контакта РТК с краской и технологическими растворами.

Повреждение поверхности резинового слоя возникает в циклических деформациях РТК при контакте покрытия с печатной краской и водой, а также под действием смывочных органических растворителей и растворов, используемых при очистке поверхности РТК от краски (рисунки 1, 2).



Рисунок 1. Вид поврежденных (справа) и неповрежденных (слева) участков РТК

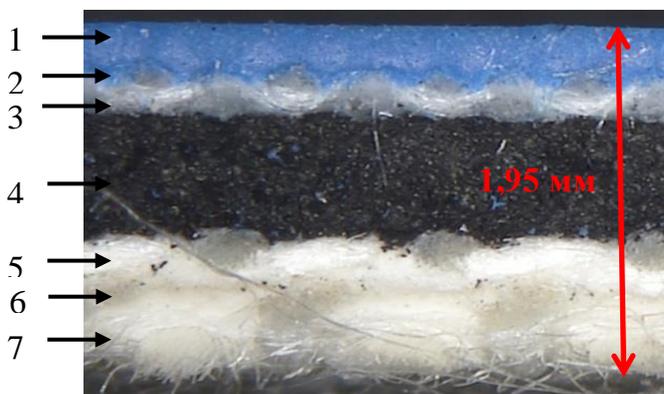


Рисунок 2. Структура РТК. Слои композита: 1 – резина; 2, 6 – резиновый клей; 3, 5, 7 – ткани; 4 – вспененная резина

Если краска и увлажняющий раствор действуют на верхний слой РТК, то смывки и очистители подводятся ко всему полотну. При этом остатки смывок и красок затекают под полотно и через торцевую поверхность аккумулируются в тканевых слоях.

Оптимальное давление в зоне печати обеспечивается фиксированным расстоянием между валами и нормированным значением деформации резиноканевого композита со слоем краски в зоне печати. Покрытие передает красочный слой на бумагу или пленку за счет эластичности РТК и обеспечивает минимальное (не более 18 % по стандарту ISO 12647-2) искажение размеров элементов изображения (прироста габаритов растровой точки) в оптимальном эксплуатационном режиме (рисунок 3).

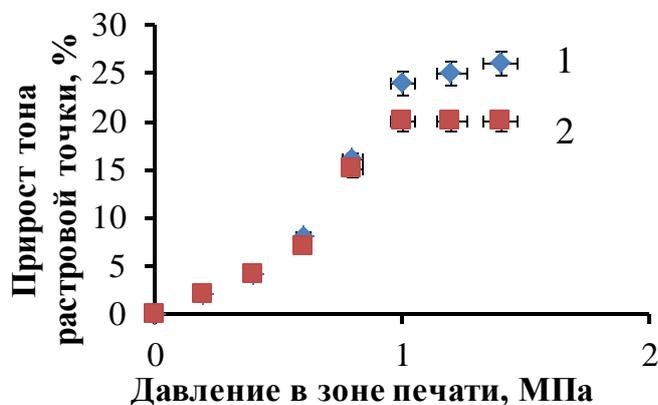


Рисунок 3. Деформация оттиска при разном давлении: 1 – бумага, 2 – пленка

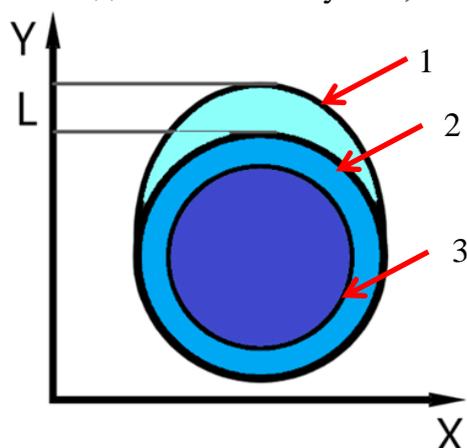


Рисунок 4. Форма точек на: бумаге – 1, РТК – 2, печатной форме – 3

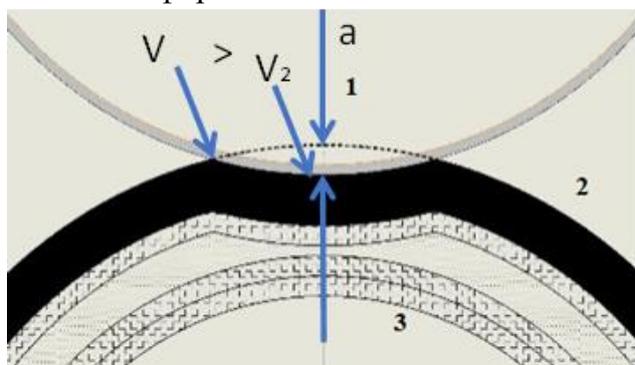


Рисунок 5. Сечение зоны контакта цилиндров: 1 – формный, 2 – РТК, 3 – офсетный

Разработана математическая модель процесса неизбежной деформации растровой точки и искажения формы и цвета мелких деталей изображения (вследствие проскальзывания резиноканевого композита вдоль формы). Вид искажений цвета и формы точек на бумаге и резиноканевом композите показан на рисунке 4 (поз. 1 и 2).

В эксперименте с использованием промышленного печатного оборудования на различных бумажных материалах и пленках выявлено, что на увеличение площади растровой точки резиноканевым композитом (растискивание) при приеме краски с формного металлического цилиндра влияет только прилагаемое давление и толщина РТК, что соответствует контактной задаче Герца.

Модель контактной задачи Герца описывает неизбежное механическое проскальзывание растровой точки, в зависимости от толщины полотна и его свойств (рисунок 5). Величина проскальзывания растровой точки и цветовое искажение отпечатков будет тем больше, чем больше увеличение толщины композита вследствие его набухания в жидкой среде.

На основании аппроксимации результатов численных исследований проскальзывания при различных значениях рассогласования скоростей сдавливающей нагрузки и коэффициента трения, получено приемлемое в инженерных расчетах выражение для определения протяженности скольжения (удлинения растровой точки вдоль направления вращения цилиндров) в виде:

$$l = k_{\mu} k_a k_f \frac{\Delta v}{v} \quad (1),$$

где  $k_{\mu} = 36.2068 - 88.7578\mu$ ,  $k_a = 1.05 - 29.95a$ ,  $k_f = 1.6625 - 15.719f + 49.38 f^2$ ,  $l$  – удлинение точки,  $\Delta v$  – разность линейных скоростей,  $v$  – линейная скорость вращения поверхности валов,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $f$  – коэффициент трения,  $a$  – величина сжатия композита (мм).

Адекватность модели подтверждена в натурном эксперименте на примере печати т.н. меток регистра – круглых цветных пятен точного размера. Видно совпадение расчетных искажений размеров точек на оттисках и измеренных на РТК полотне и незначительное отклонение размеров меток регистра на бумаге (таблица 1, рисунок 4).

Таблица 1. Изменение оттиска метки регистра диаметром 50 мкм

Размер на форме (поз.1, рисунок 4)	$50 \pm 0,5$ мкм
Удлинение на РТК (расчетное по модели, формула 1)	$5,2 \pm 0,5$ мкм
Удлинение на РТК (фактическое поз.3, рисунок 4)	$5,2 \pm 0,5$ мкм
Удлинение на бумаге (фактическое поз.1, рисунок 4)	$5,5 \pm 0,5$ мкм

## 2. Химический анализ красок и технологических жидкостей

Для определения химического состава красок и растворов, проникающих в слои РТК при эксплуатации печатных машин (являющегося коммерческой тайной производителей) использованы ИК спектры жидкостей, а их термодинамические характеристики и средство жидкостей с ингредиентами РТК рассчитано по константам Смолла и аддитивным вкладам в параметры растворимости жидкости и полимера. Исходя из полученной информации о свойствах растворителей, в качестве моделей технологических жидкостей использованы вода, ацетон и гексан.

## 3. Кинетика набухания резиноканевых композитов

Для оценки потоков жидкости, проникающей сквозь поверхностные слои РТК, были усовершенствованы три методики гравиметрического анализа сорбции. Проницаемость торцевых поверхностей РТК определялась расчетным путем, исходя из предположения о независимости и аддитивности суммарных потоков и общей сорбции (рисунок б). Общую сорбцию жидкостей РТК определяли методом погружения призматических образцов в жидкость. Сорбцию и поток жидкости через резиновый слой композита и проницаемость жидкости через нижний тканевый слой определяли по т.н. сорбционному методу Кобба (ГОСТ 12605-97), в котором растворитель подводится к полотну только с одной стороны. Для оценки потока жидкости через торцевую поверхность использовали аддитивное уравнение (2). Так как поверхность торца РТК состоит из слоев ткани и резины, то, введя обозначение вклада каждого слоя в общий поток через  $\alpha_p$  и  $\alpha_m$ , составили систему уравнений с двумя неизвестными:

$$P_T = P_K - P_M - P_P \quad (2)$$

$$\begin{cases} P_T = P_M \times \alpha_m + P_P \times \alpha_p \\ \alpha_p + \alpha_m = 1 \end{cases} \quad (3)$$

По результатам измерения потоков видно (таблица 2, строка 4), что проникновение ацетона в «свободный» резиноканевый композит через торцевую поверхность достигает 50%. В печатном процессе тканевые хлопчатобумажные армирующие слои РТК плотно прижаты к поверхности металлического цилиндра и не контактируют с растворителями при эксплуатации печатной машины, поэтому для снижения сорбции необходима только модификация в области торцов композита.

Таблица 2. Диффузионный поток ацетона в модифицированный композит (мг/см<sup>2</sup>.ч)

Барьер	Ткань	Резина	Комп.	Торец	$\alpha_p$	$\alpha_m$
1. ПВС	28±0,2	2±0,2	55±0,2	25±0,6	0,13	0,87
2. АСМ	22±0,2	2±0,2	45±0,2	21±0,6	0,07	0,93
3. Ф-4Д	20±0,2	2±0,2	42±0,2	20±0,6	0,01	0,99
4. Без	32±0,2	2±0,2	64±0,2	30±0,6	0,08	0,92

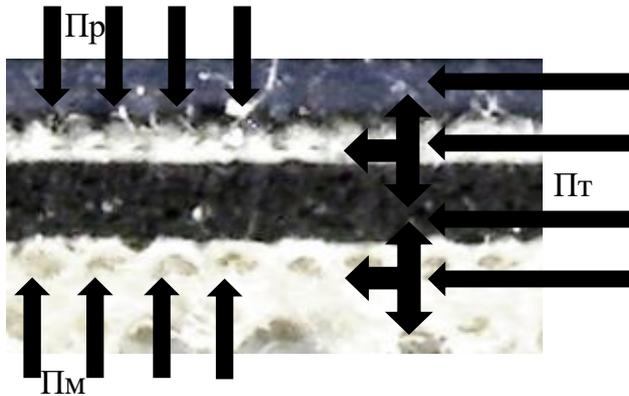


Рисунок 6. Схема диффузионных потоков жидкости при сорбции в РТК: Пр – поток через слой резины, Пт – через торец, Пм – через ткань

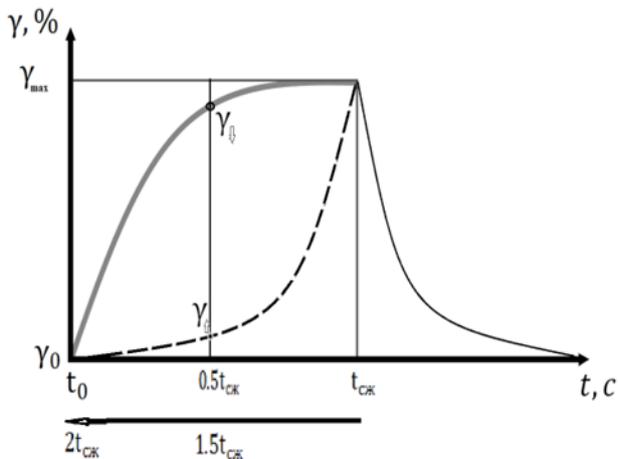


Рисунок 7. Относительная деформация сжатия и восстановления РТК при печати

#### 4. Кинетика набухания резиноканевых композитов при сжатии

Для количественной оценки изменения толщины покрытия при печати с постоянной частотой вращения цилиндров изучен гистерезис деформации композита (рисунок 7).

Для оценки внутреннего трения при сжатии и восстановлении слоистого композита использован новый параметр, определяемый графически по петле гистерезиса:

$$K_a = \frac{\gamma_{\uparrow} - \gamma_{\downarrow}}{\gamma_{\uparrow}} \cdot 100\% \quad (3),$$

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

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

$$\sigma_{вк} = E_{сжатия} \cdot \gamma_{\downarrow} = E_{сжатия} \cdot 0.075 \quad (4),$$

где  $E_{сжатия}$  — модуль упругости при сжатии полотна изменяющийся при длительном воздействии жидкостей.

Математическая модель Кельвина -

Фойгта с термодинамическими параметрами сорбции жидкостей применена для описания циклических деформаций в проникающей жидкой среде резинотканевых композитов.

Определено время релаксации при сжатии и восстановлении РТК в воздушной среде и в условиях набухания в жидкостях, моделирующих технологические растворы. Вычислен параметр термодинамической совместимости полимеров с жидкостями и критерий Флори – Хаггинса. В таблице 3 показаны физические свойства системы «композит – жидкость», в которой покрытие со слоем вулканизата тройного этиленпропилендиенмономерного каучука марки Saphira 1000 (EPDM) в контакте с водой: до (1) и после (2) модификации сополимером эфиров акриловой кислоты (АСМ).

Таблица 3. Физико – механические, сорбционные и термодинамические параметры РТК (со слоем EPDM)

параметр	до модификации	после модификации
$\tau_{\text{сжат}}, \text{с}$	0,64±0,02	0,17±0,02
$\sigma_{\text{вк}}, \text{МПа}$	0,70±0,02	0,33±0,02
$\tau_{\text{вост}}, \text{с}$	0,38±0,02	0,32±0,02
$K_a, \%$	73,0±0,20	93,7±0,02
$a_{\infty}, \%$	6,00±0,20	5,90±0,20
$\chi$	2,88±0,02	2,08±0,02
$\Phi_E$	0,97±0,02	0,98±0,02

Термодинамические параметры системы: предельное набухание ( $a_{\infty}$ ), критерий Флори – Хаггинса ( $\chi$ ) и объемная доля полимера в состоянии равновесия с водой ( $\Phi_E$ ) изменяются после модификации полотен незначительно.

Однако неравновесные механические параметры, определяющие демпфирующие свойства композитов в контакте с водой, которые обеспечивают качество офсетной печати в части цветового совпадения отпечатков с оригиналом, весьма существенно лучше после модификации.

Время релаксации при сжатии композита в 3 раза меньше, что вдвое снижает давление в зоне печати и уменьшает растискивание растровых точек, являющееся причиной искажения цвета и размеров мелких деталей изображения (рисунки 3,4).

Повышенное негативное влияние воды на свойства композитов в сравнении с агрессивностью органических жидкостей по отношению к резиновому слою РТК, определено по критерию Флори – Хаггинса и дополнительно подтверждено методом обращенной газовой хроматографии (рисунок 8). Результаты этих инструментальных оценок термодинамического сродства полимера и жидкости по критерию Флори – Хаггинса рекомендуется использовать в технологии полиграфического производства, при выборе технологических растворов и красок, используемых в эксплуатации печатных машин со слоистыми композитами из резинотканевых материалов.

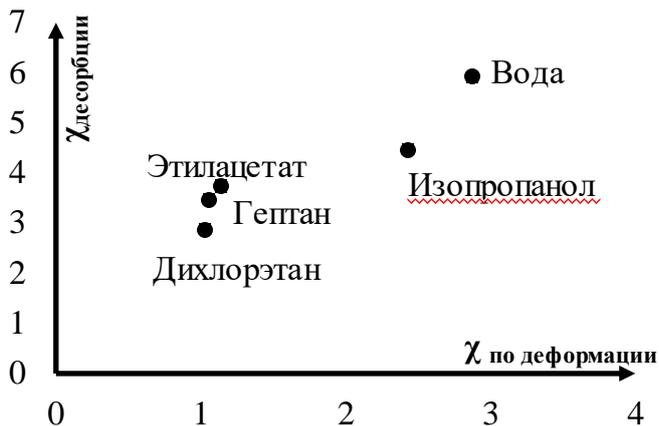


Рисунок 8. Корреляция значений параметра Флори – Хаггинса для вулканизата каучука EPDM, полученных по измерению деформации (абсцисса) и десорбции (ордината)

выпускаемые композиции пленкообразователей в виде растворов, эмульсий и суспензий: 10 % - ый водный раствор ПВС, водная эмульсия сополимера акрилового эфира (АСМ), водная суспензия тетрафторэтилена (Ф-4Д). Сравнительная оценка барьерных свойств пленкообразующих полимеров произведена экспериментально (таблица 4) по коэффициенту проницаемости паров ацетона сквозь ткань, пропитанную вышеуказанными полимерами (мембраны).

Таблица 4. Проницаемость х/б ткани с покрытием (и без) по парам ацетона

Показатель\Полимер	ПВС	АСМ	Ф-4Д	Без
Проницаемость, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3 \cdot \text{ч}}$	$1.1 \pm 0,1$	$1.3 \pm 0,1$	$2.2 \pm 0,1$	$3.1 \pm 0,1$

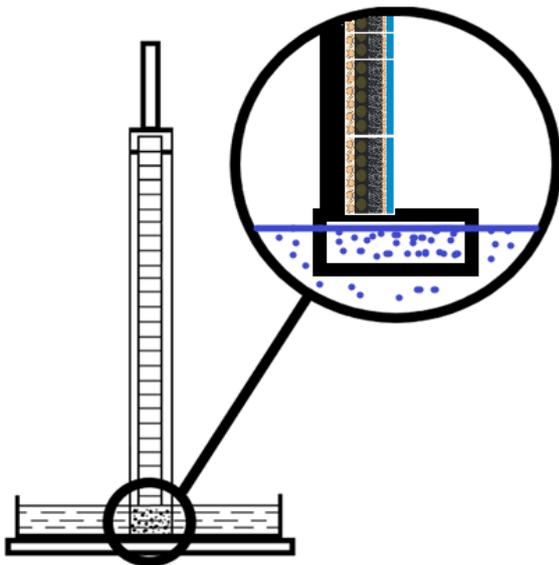


Рисунок 9. Прибор Клемма – Винклера, модернизированный с пакетом образцов РТК

## 5. Способ модификации резиноканевого композита

Выбор композиции высокомолекулярных пленкообразующих веществ для модификации резиноканевого композита основан на оценке их не токсичности, гидрофильности, состава дисперсионной среды и агрегатного состояния дисперсной фазы. Сравнительной оценке по водостойкости и адгезии к слоям РТК подвергались лаки краски отечественного производства в виде растворов, суспензий и эмульсий. Для нанесения защитного слоя на торцевую поверхность РТК применены промышленно

Модификация РТК должна обеспечивать предотвращение и/или сокращение сорбции жидкости полимерными слоями полотна не только диффузией молекул растворителей, но и их прониканием в структуру полотен капиллярными потоками.

Для оценки возможности сорбции жидкости в объем РТК вдоль волокон и слоев х/б ткани модифицированной поверхности разработана и использована методика оценки капиллярного эффекта и пористости РТК на модернизированном приборе Клемма – Винклера (рисунок 9). Расчет размера пор осуществлен по уравнению Лапласа.

Высота и средний радиус капилляров, по которым происходит впитывание (сорбция) воды

сквозь модифицированную поверхность торца (рисунок 10) позволяет рекомендовать использование эмульсии акрилового полиэфира (АСМ) для защиты от негативного действия воды и водных растворов на структуру РТК.

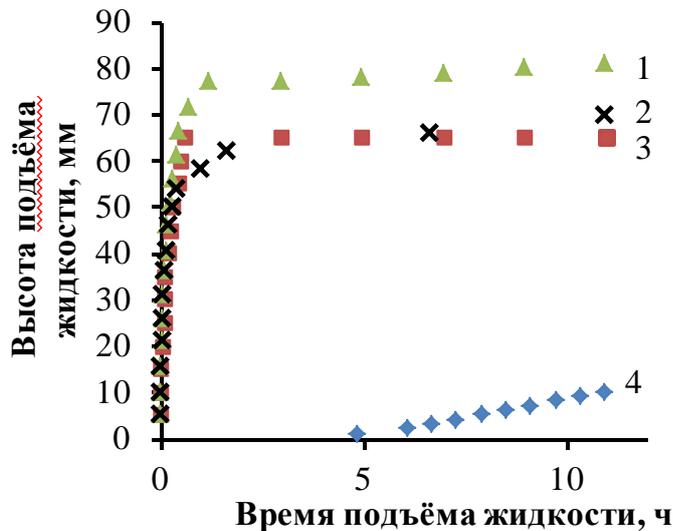


Рисунок 10. Распределение капилляров на торцевой поверхности композита с рабочим слоем NBR: 1 – образец без модификации; образцы с модифицированным торцом: 2 – ПВС, 3 – Ф4 и 4 – АСМ

фейсом, исследована кинетика набухания слоев РТК в свободном и изомерном состоянии и обнаружено непропорциональное разнонаправленное изменение их толщины в жидкости (рисунки 11, 12). Установлено качественное (показано цветом) и количественное различие набухания слоев РТК в свободном состоянии и при изомерном сжатии, соответствующем условиям применения композита в технологическом процессе.

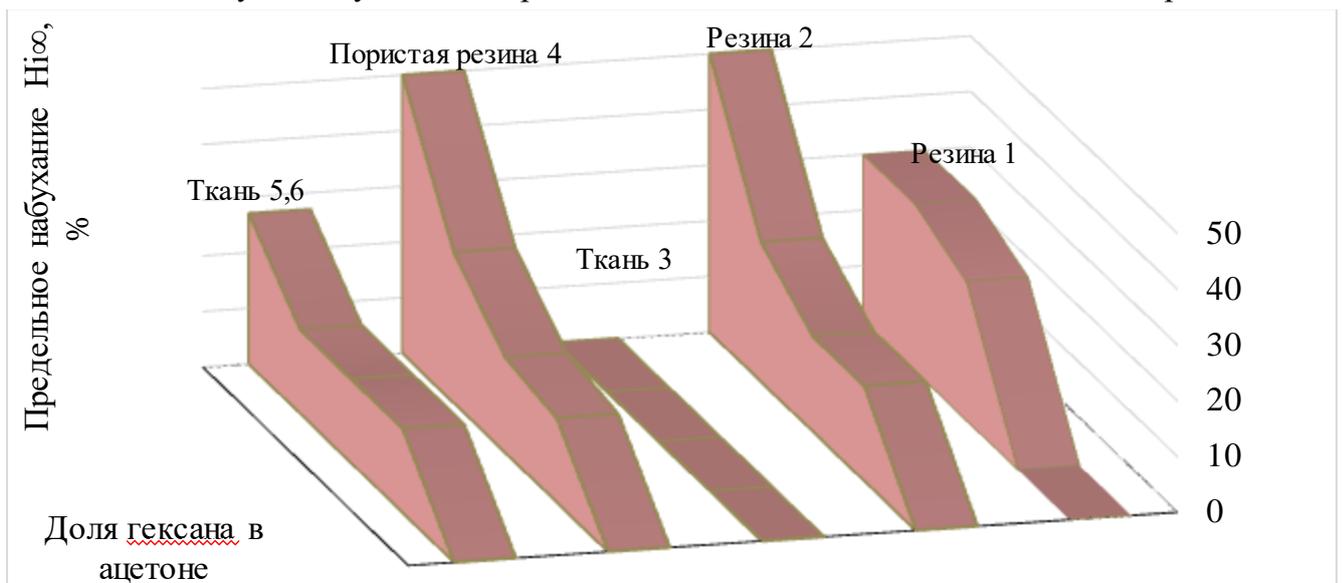


Рисунок 11. Увеличение толщины слоев РТК в смеси н-гексана с ацетоном в свободном состоянии

## 6. Изменение структуры резинотканевого полотна при набухании

Новизна оптических и гравиметрических изменений набухания РТК в жидкости заключается в создании изомерных условий сорбции жидкости, которые соответствуют условиям эксплуатации РТК в качестве демпфирующего покрытия офсетного цилиндра печатной машины. Изомерные условия изучения сорбции реализуются путем сжатия и фиксации толщины РТК на величину оптимального давления при эксплуатации.

Методом видеосъемки торцевой поверхности композита с помощью микроскопа, оснащенного цифровым интерфейсом,

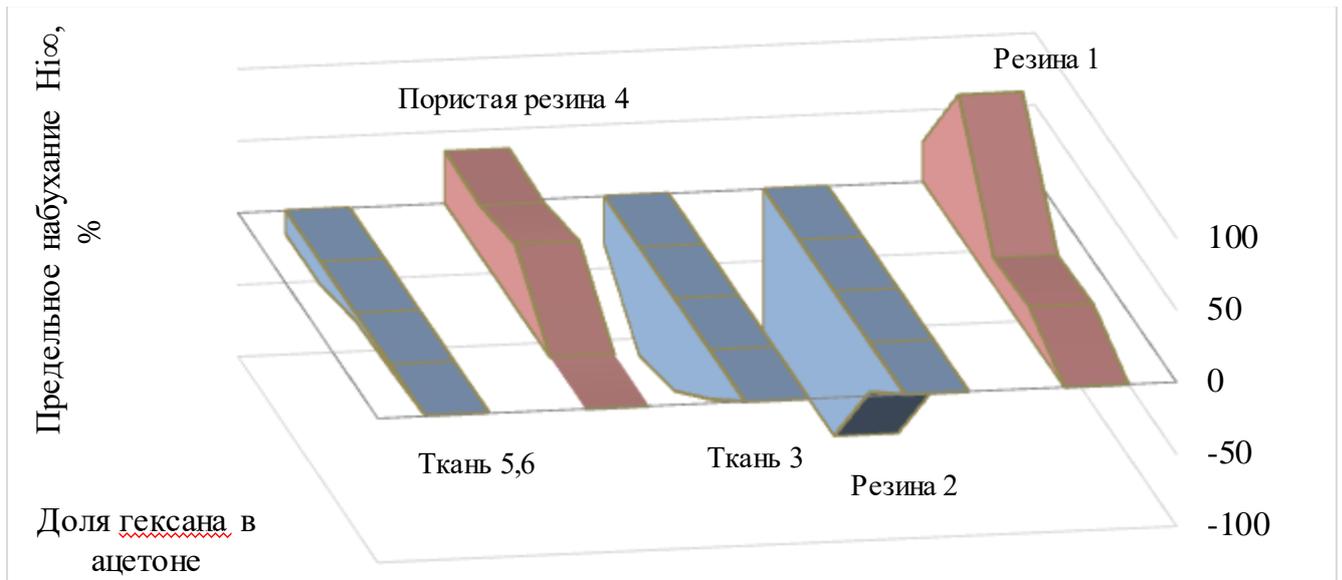


Рисунок 12. Увеличение толщины слоев РТК в смеси н-гексана с ацетоном в изомерном состоянии

Стереометрия набухания РТК в жидкости описывается уравнением гиперболы и может характеризоваться двумя коэффициентами регрессии «а» и «b» (рисунок 13):

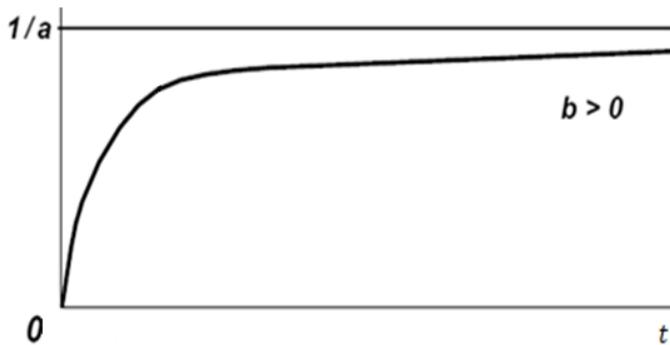


Рисунок 13. Кинетика набухания композита

$$H_t = \frac{t}{b+a \cdot t} \quad (5)$$

Асимптота «гиперболы набухания» (1/a) соответствует предельной, степени набухания ( $H_\infty$ ), а коэффициент регрессии (a) – доле твердой фазы в насыщенной двухфазной системе «твердое-жидкость»:

$$a = \frac{1}{H_\infty} \quad (6)$$

Второй коэффициент регрессии «b» имеет размерность времени и связан со скоростью проникновения жидкости в материал. Чем больше «b», тем меньше скорость сорбции:

$$b = \frac{t_{H_\infty/2}}{H_\infty} \quad (7)$$

$H_t$  – степень набухания,  $t_{H_\infty/2}$  – время половинного насыщения (набухания).

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На примере композиционных полотен с внешними слоями из резины на основе бутадиен-нитрильного (NBR) и этиленпропилендиенмономерных (EPDM) каучуков исследованы стереометрия, механизмы и кинетика набухания монолитных, волокнистых и вспененных слоев резинотканевых покрытий офсетного вала в изомерных условиях. Показано различие набухания и соотношения толщин тканевых и резиновых слоев при сорбции проникающей жидкости в резинотканевые композиты в свободном состоянии и в изомерных условиях сжатия, соответствующих условиям эксплуатации РТК.

2. Разработан способ модификации многослойных резинотканевых композиций покрытия офсетного вала печатной машины путем обработки водной эмульсией акрилового сополимера для защиты от жидкостей, проникающих в монолитные и вспененные слои диффузионными и фазовыми потоками.

3. 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 покрытия в контактных зонах сжатия после длительного контакта с водой, краской, лаком и технологическими растворами.

4. 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 воды и жидких ингредиентов красок, лаков и технологических растворов.

5. Определен критерий Флори – Хаггинса термодинамического сродства жидких компонентов красок и полимерных слоев РТК двумя независимыми экспериментальными методами: гравиметрией диффузионной сорбции и обращенной газовой хроматографией.

### **Публикации, отображающие основное содержание диссертации**

*Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:*

1. Yamilinets, S.Y. Improved chemical resistance during use of fiber-reinforced multi-layer composite sheets / Yamilinets, S.Y., Kondratov, A.P. // *Fibre chemistry*. 2023. Vol. 54(5). p. 300–307. DOI: 10.1007/s10692-023-10396-9

2. Ямилинец С.Ю. Физико-химическая стойкость и амортизирующие свойства полимерных композитов с защитной оболочкой / Ямилинец С.Ю., Лозицкая А.В., Кондратов А.П. // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2023. № 3 (552). С. 50-55. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2022.28.04.449\_464.02

3. Ямилинец С.Ю. Капиллярный эффект слоев резинотканевого композита / Ямилинец С.Ю., Губанова И.В., Козлова М.Д., Кондратов А.П. // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2023. Т. 85. № 1 (95). С. 233-239. DOI: 10.20914/2310-1202-2023-1-233-239

4. Yamilinets, S. Compression relaxation of multi-structure polymer composites in penetrating liquid medium / Yamilinets, S., Kondratov A. Konyukhov V., Marchenko E., Baigonakova G. // *Polymers*. 2022. Vol. 14(23). p. 5177. DOI: 10.3390/polym14235177

### *Публикации в сборниках конференций*

5. Ямилинец С.Ю. Расчет деформации растровой точки для автоматизации внесения предсказаний / С.Ю. Ямилинец // *Сборник научных трудов национальной заочной научно-технической конференции «АПИР-25»*, Тула / *Вестник Тульского государственного университета*. Автоматизация: проблемы, идеи, решения. Тула. 2020. С. 84-88.

6. 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 / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2020. С. 186-201.

7. 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, Krasnoyarsk / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Vol. 862. Krasnoyarsk: Institute of Physics and IOP Publishing Limited, 2020. P. 62107. Сборник материалов Международной научно-технической конференции. Москва, 2022. С. 180-184.

*Патенты на объекты промышленной собственности*

8. Кондратов А.П., Назаров В.Г., Ямилинец С.Ю. Печатное офсетное полотно. Патент на полезную модель 211557 U1 РФ, 14.06.2022