

УДК 655.3.022.42:678.019.253
EDN SVALLW (<https://elibrary.ru/svallw>)



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ямилинец С.Ю.¹, Конюхов В.Ю.², Кондратов А.П.¹

¹ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», г. Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена актуальной проблеме устойчивости механических свойств многослойных полимерных композитов к периодическому воздействию водных растворов и органических растворителей. Постоянство механических характеристик полотен при длительном контакте с водой и периодической обработкой поверхности растворителями важное условие качественного тиражирования многоцветной полиграфической продукции и долговечности печатного оборудования. Состав растворителей и водных растворов, применяемых в полиграфическом производстве, зависит от химического состава полимерных слоев и печатных красок, ассортимент и качественный состав которых периодически меняется производителями в широких пределах. Выбор растворителей и обоснование устойчивости многослойных полимерных композитов к жидкостям известной полярности и термодинамического сродства к полимеру – важная и актуальная задача.

Для решения проблемы были использованы методики, не требующие сложного лабораторного оборудования, недоступного для массового полиграфического производства. Измерения сорбции производились по ISO 11358-1:2014 с использованием аналитических весов, ускоренной видеосъемки и модифицированного толщиномера, имеющегося во многих типографиях и ЦЗЛ производителей расходных материалов печатных машин. Основу анализа результатов измерений и прогнозирования свойств композита в жидкости составляет теория полимерных растворов Флори-Хаггинса и расчетно-аналитический аппарат, разработанный с применением математической модели упругого тела Кельвина-Фойхта.

Предложен параметр для оценки гистерезиса сжатия многослойных полимерных композитов, отражающий особенности внутреннего трения слоёв при релаксации сжатия и восстановления. Время релаксации сжатия и восстановления предложено использовать для оценки эксплуатационных свойств полотна.

Композиционные резинотканевые полотна с покрытием из бутадиен-нитрильного каучука (NBR) наименее устойчивы к действию дихлорэтана, а полотна со слоями полиолефинов (EPDM) нестойки в этилацетате. Наиболее уязвимыми являются тканевые слои, которые значительно меняют свои физические свойства в воде.

Новизна исследования в применении параметра Флори-Хаггинса, ранее используемого для оценки термодинамического сродства жидкости и монолитных полимеров, к прогнозированию физико-химической стойкости многослойных полимерных композитов.

Ключевые слова: полимерные композиты; деформация сжатия; сорбция жидкости; набухание; коэффициент диффузии; критерий Флори-Хаггинса

PHYSICAL AND CHEMICAL RESISTANCE OF MULTILAYER POLYMER COMPOSITES

Yamilinets S.Y.¹, Konyukhov V.Y.², Kondratov A.P.¹

¹*Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia*

²*D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

ABSTRACT

The article is devoted to the actual problem of the stability of the mechanical properties of multilayer polymer composites to the periodic effects of aqueous solutions and organic solvents. The constancy of the mechanical characteristics of the canvases during prolonged contact with water and periodic surface treatment with solvents is an important condition for high-quality replication of multi-color printing products and the durability of printing equipment. The composition of solvents and aqueous solutions used in printing production depends on the chemical composition of polymer layers and printing inks, the assortment and qualitative composition of which is periodically changed by manufacturers within wide limits. The choice of solvents and the justification of the stability of multilayer polymer composites to liquids of known polarity and thermodynamic affinity to the polymer is an important and urgent task.

To solve the problem, methods were used that do not require complex laboratory equipment unavailable for mass printing production. Sorption measurements were carried out according to ISO 11358-1:2014 using analytical scales, accelerated video recording and a modified thickness gauge available in many printing houses and TSL manufacturers of consumables of printing machines. The analysis of measurement results and prediction of composite properties in a liquid is based on the theory of polymer solutions by Flory-Huggins and a computational and analytical apparatus developed using the Kelvin-Feucht mathematical model of an elastic body.

A parameter is proposed for estimating the hysteresis of compression of multilayer polymer composites, reflecting the features of the internal friction of layers during compression relaxation and recovery. The relaxation time of compression and recovery is proposed to be used to assess the operational properties of the web.

Composite rubber fabrics coated with butadiene-nitrile rubber (NBR) are the least resistant to the action of dichloroethane, and fabrics with layers of polyolefins (EPDM) are unstable in ethyl acetate. The most vulnerable are the tissue layers, which significantly change their physical properties in water.

The novelty of the study is in the application of the Flory-Huggins parameter, previously used to assess the thermodynamic affinity of liquids and monolithic polymers to predict the physicochemical resistance of multilayer polymer composites.

Keywords: polymer composites; compression deformation; liquid sorption; swelling; diffusion coefficient; Flory-Huggins criterion

ВВЕДЕНИЕ

В полиграфии применяются резинотканевые композиты в виде многослойного полотна, переносящие краску с печатной формы на запечатываемый материал, подвергаемые при этом периодическому сжатию с частотой 5-12 Гц. Самым распространенными композитами являются офсетные резинотканевые полотна (ОРТП) с монолитным покрытием из бутадиен-нитрильного каучука (NBR) и из этиленпропиленового каучука (EPDM), а также их смеси (гибридные). Композитное полотно многократно деформируется

в постоянном контакте с типографскими красками, смывками и другими технологическими жидкостями, что ускоряет капиллярное проникновение и сорбцию жидкостей всеми слоями композита и приводит к увеличению их размеров. Увеличение размеров и изменение структуры слоев обуславливает ухудшение печатных, снижение механических и прочих эксплуатационных характеристик полотен, поэтому данное исследование актуально и востребовано технологией их применения [1-8].

Цель работы – количественное описание гистерезиса деформации многослойного композита в условиях смачивания водой и органическими жидкостями, характеризующимися различным термодинамическим сродством к композитам с полимерными слоями в форме монолитного покрытия, ткани и ячеистой пены для прогнозирования оптимального давления в зонах контакта цилиндров полиграфических машин, обеспечивающего высокое качество печати.

Ранее исследовали набухание монолитных полимерных пластин (печатных форм), широко используемых при флексографском способе печати, в растворителях различного химического состава с последующим математическим анализом кинетики сорбции [7-17].

Кинетическая кривая сорбции жидкостей композитом в единицах массы позволяет определить константу скорости набухания k и коэффициент диффузии жидкости в композит D [8-10].

Анализ термодинамики взаимодействия жидкости с полимерами позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса в процессе набухания полотен ΔG или параметр Флори-Хаггинса для многокомпонентной полимерной системы χ [8,9].

Набухание резинотканевых композитов является результатом одновременно идущих процессов: капиллярного проникновения растворителя между слоями и волокнами ткани, диффузии растворителя в полимерное покрытие, объемное растяжение при разбухании матрицы полимера, диффузии растворителя в полимерные волокна, растяжение при разбухании волокон ткани.

Диффузия жидкости в полимеры определяются термодинамикой их взаимодействия, интенсивность которой определяется параметром Флори-Хаггинса χ . Термодинамическое сродство обеспечивающее набухание и растворение полимеров в жидкостях соответствует значениям $\chi < 0.5$ [18-20].

Для расчета коэффициента диффузии D жидкости в полимерах по изменению толщины призматического образца бесконечной длины можно использовать уравнение [20-22]

$$-\ln\left(1 - \frac{m(t)}{m_E}\right) = a_1^2 \cdot h^{-2} \cdot D \cdot t, \quad (1)$$

где $m(t)$ – масса жидкости, поглощённой образцом за время t , m_E – предельное значение массы жидкости, поглощённой образцом, a_1 – первый положительный корень уравнения 2, h – половина толщины образца в равновесно набувшем состоянии.

$$a_n = \partial \tan a_n, \quad (2)$$

$$\partial = \frac{4(1 - \Phi_E)}{3 \cdot \left(Z \cdot \Phi_E^{\frac{5}{3}} \cdot (1 - 2\chi + 2\chi\Phi_E) + 1 \right)}, \quad (3)$$

где Φ_E – объемная доля полимера в его равновесном состоянии.

$$\Phi_E = \frac{W_0}{W_1}, \quad (4)$$

где W_0 – исходный объем мм³, W_1 – конечный объем мм³.

Параметр χ можно рассчитать по формуле Флори-Ренера [18,21,22]

$$\ln(1 - \Phi_E) + \Phi_E + \chi \cdot \Phi_E^2 + Z^{-1} \cdot \Phi_E^{\frac{1}{3}} = 0, \quad (5)$$

$$\chi = -\frac{\ln(1 - \Phi_E) + \Phi_E + Z^{-1} \cdot \Phi_E^{\frac{1}{3}}}{\Phi_E^2}, \quad (6)$$

$$Z = \frac{V_2}{V_1}, \quad (7)$$

где Z – безразмерный параметр, равный отношению молярного объема субцепей полимерной сетки V_2 к молярному объему растворителя V_1 .

$$V_2 = R \cdot T \cdot E^{-1} \cdot \phi^{\frac{1}{3}}, \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная, E – модуль упругости набухшего полимера, ϕ – локальная объемная доля полимера.

Перенеся все константы уравнения 1, получим зависимость массы жидкости поглощенной образцом от времени контакта – $f(t)$.

$$-\ln(1 - g(t)) = f(t), \quad (9)$$

где g – отношение массы жидкости поглощенной образцом к предельной массе жидкости поглощенной образцом, а по тангенсу угла наклона прямой определяется коэффициент диффузии жидкости в композит – D , см²/с. При этом константу скорости набухания k можно получить из уравнения

$$\ln\left(\frac{a_\infty}{a_\infty - a_t}\right) = k \cdot t, \quad (10)$$

где a_t – степень набухания композита, равная отношению массы сорбированной за время t жидкости к исходной массе образца, a_∞ – максимальная степень набухания предельно набухшего образца, равная отношению максимальной массы сорбированной жидкости к исходной массе образца.

Тангенс угла наклонной прямой в данных координатах будет соответствовать константе скорости набухания k , мин⁻¹ [8-10].

Физические параметры слоистого резинотканевого композита и его способность восстанавливаться при высокочастотном сжатии может быть описана с использованием модели вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта. Модель состоит из параллельно соединённых элементов: упругого (с модулем упругости E) и вязкого (с коэффициентом вязкости η). Время релаксации данной системы выражается уравнением [18-22]

$$\tau = \frac{\eta}{E}. \quad (11)$$

Деформация модели в процессах сжатия и восстановления описывается следующими уравнениями:

– для процесса сжатия материала

$$\gamma = \frac{\sigma}{E} \cdot \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta} t} \right); \quad (12)$$

– для его восстановления

$$\gamma = \frac{\sigma}{E} \cdot e^{-\frac{E}{\eta} t}, \quad (13)$$

где γ является нормализованной величиной изменений линейных размеров системы, т.е. относительной деформацией

$$\gamma = \frac{l_0 - l_t}{l_0}, \quad (14)$$

где l_0 и l_t – толщина образца до механического воздействия и в момент изменения времени t , (мм).

Решим уравнение описывающее деформацию модели Кельвина-Фойхта в процессе сжатия образца композита. Для этого откроем скобки уравнения (12) [8-10,18-20], в итоге получаем

$$\frac{\sigma}{E} - \gamma = \frac{\sigma}{E} \cdot e^{-\frac{E}{\eta} t}. \quad (15)$$

Здесь $\frac{\sigma}{E}$ – является условием предельного сжатия образца и соответствует максимальному значению деформации. Поэтому

$$\frac{\sigma}{E} = \gamma_{\infty}. \quad (16)$$

Перепишем уравнение (16) так

$$\gamma_{\infty} - \gamma = \frac{\sigma}{E} \cdot e^{-\frac{E}{\eta} t}. \quad (17)$$

Имея зависимость $\gamma = f(t)$, можно определить предельную относительную деформацию и вычислить разность относительных деформаций $\Delta\gamma$

$$\Delta\gamma = \gamma_{\infty} - \gamma, \quad (18)$$

построив функцию $\Delta\gamma = f(t)$, можно найти $\Delta\gamma_0$

$$\Delta\gamma_0 = \gamma_{\infty} - 0. \quad (19)$$

Это означает, что γ_{∞} – является разностью относительной деформации при $t = 0$, следовательно,

$$\Delta\gamma_0 = \gamma_{\infty} = \frac{\sigma}{E} \quad (20)$$

подставив эти значения в уравнение (17), получаем

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_0 \cdot e^{-\frac{E}{\eta} t}. \quad (21)$$

Учитывая уравнение (11), имеем

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_0 \cdot e^{-\frac{1}{\tau} t}. \quad (22)$$

Логарифмирование (22) приводит его к линейной форме

$$\ln(\Delta\gamma) = \ln(\Delta\gamma_0) - \frac{1}{\tau} \cdot t. \quad (23)$$

Или другая запись уравнения (23)

$$\ln\left(\frac{\Delta\gamma_0}{\Delta\gamma}\right) = \frac{1}{\tau} \cdot t \quad (24)$$

позволяет определить время релаксации толщины полотна при сжатии из котангенса угла наклона прямой в координатах: $\ln\left(\frac{\Delta\gamma_0}{\Delta\gamma}\right) = f(t)$.

Аналогичное рассмотрение процесса восстановления образца дает решение уравнения модели Кельвина-Фойхта в виде

$$\ln\left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right) = \frac{1}{\tau} \cdot t. \quad (25)$$

Построив функцию $\ln\left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right) = f(t)$, можно определить время релаксации толщины полотна при восстановлении из котангенса угла наклона прямой графика зависимости $\ln\left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right) = f(t)$.

Для количественной оценки изменения толщины полотна при печати с минимальной частотой вращения цилиндров (5 Гц) следует построить график гистерезиса деформации с использованием функций сжатия и восстановления (12), (13) на реверсной оси времени в диапазоне 0-0,3 секунды (рис.1).

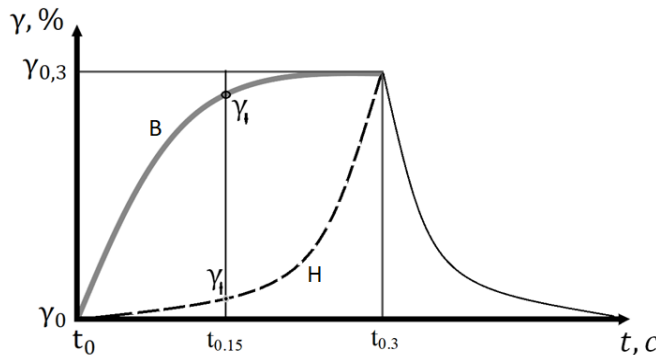


Рис.1. Изменение линейных размеров слоистого композита при циклических нагрузках в печатной машине. В – сжатие от 0 (t_0) до 0,3 с ($t_{0,3}$), H – восстановление от 0,3 ($t_{0,3}$) до 0,6 с (t_0).

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

$$K_a = \frac{\gamma_{\uparrow} - \gamma_{\downarrow}}{\gamma_{\uparrow}} \cdot 100\%, \quad (26)$$

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

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

$$\sigma_{вк} = E_{сжатия} \cdot 0,075, \quad (27)$$

где $E_{сжатия}$ – 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 ОРТП является важной для понимания причины потери упругих свойств во время работы печатной машины.

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучено воздействие растворителей с различной полярностью молекул и термодинамическими свойствами на композитные полотна торговых марок Flint Group Day Graphica: Saphira 1000 (печатный слой полотна – этилен-пропиленовый каучук – «EPDM»), 3610 (печатный слой полотна – бутадиен-нитрильный каучук – «NBR»), Explorer (NBR), 0047 (печатный слой полотна – смесь бутадиен-нитрильного и этилен-пропиленового каучуков – «Гибридное»).

Полимерные слои композитов расположены на верхней краско-передающей поверхности и внутри полотна, слои ткани внутри и на нижней стороне полотна (рис.2). Доля тканей в толщине полотен различна и составляет в ОРТП марок: Saphira 1000 (60%), 3610 (55%), Explorer (70%), 0047 (70%). Армирующая тканая основа слоистых композитов состоит из калиброванной очищенной хлопчатобумажной ткани и представляет собой на 98% чистую целлюлозу (рис.2).

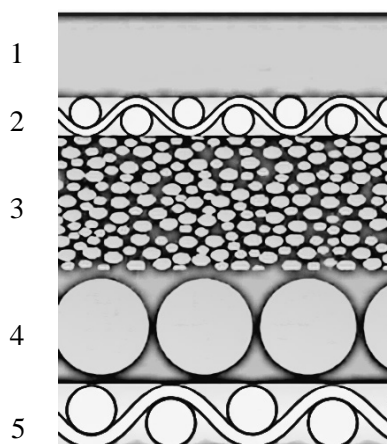


Рис.2. Строение многослойного резинотканевого композита, применяемого для печати офсетным способом. 1 – краско-передающий монолитный слой, 2,4,5 – тканевые слои, 3 – слой вспененного эластомера.

Для экспериментальной оценки физико-химической стойкости полотен в агрессивной среде различной полярности в качестве моделей растворителей и технологических растворов были выбраны жидкие вещества квалификации ЧДА (табл.1).

Из полотен вырезали образцы в форме квадрата со стороной 30 мм. Образцы взвешивали с точностью 0,005 г и измеряли толщину с точностью 0,01 мм.

Образцы помещали в герметичный бокс с растворителем, где образец полностью погружен в исследуемый растворитель. Образцы периодически извлекались, очищались от излишков растворителя фильтровальной бумагой и взвешивались в закрытом боксе на аналитических весах с погрешностью 0,001 г.

После установления сорбционного равновесия измеряли линейные размеры, предельно набухших образцов на толщиномере ТИБ-1 по ГОСТ.

Таблица 1.

Полярность молекул сорбируемых жидкостей.

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

Измеряли деформацию образцов под действием фиксированного постоянного напряжения (0,8 МПа) на модифицированном толщиномере ТИБ-1 [16,17,23]. Модуль упругости E вычисляли по ГОСТ ISO 7743-2013.

Для оценки релаксации деформации ОРТП исходные и предельно набухшие образцы сжимали в толщиномере ТИБ-1 под нагрузкой в 0,8 МПа в течение 5 секунд (t_5), после чего снимали нагрузку и регистрировали восстановление полотна в течение 5 секунд (t_{10}). Весь процесс изменения толщины непрерывно регистрировался при помощи средств видеофиксации с последующим кадрированием и установлением толщины композита по методике [2,3,11,16].

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение физических свойств слоистого резинотканевого композита под влиянием контактирующей жидкости при циклическом сжатии количественно описывается применением параметров модели вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта: время релаксации деформации (τ), модуль упругости (E) и коэффициент динамической вязкости (η). Рассчитанные значения этих параметров приведены в табл.2,4,6,8.

Таблица 2.

Физические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки Saphira 1000 (EPDM).

		Воздух	ИПА	C_7H_8	ЭА	ДХЭ	CCl_4	H_2O
τ , с	Сжатие	0,45	0,39	0,49	0,45	0,66	0,47	0,64
E , МПа		11,64	12,90	7,45	5,90	8,73	8,74	9,32
η , МПа·с		5,20	5,05	3,66	2,65	5,77	4,10	6,01
σ_{BK} , МПа		0,87	0,97	0,56	0,44	0,65	0,66	0,70
τ , с	Восст-ие	0,16	0,14	0,20	0,15	0,13	0,18	0,38
E , МПа		8,71	10,05	10,06	1,32	4,94	9,96	25,97
η , МПа·с		1,40	1,37	1,99	0,16	0,62	1,75	9,82
K_a , %		95,00	95,48	90,14	98,51	94,56	92,03	73,00

По величине сорбции жидкостей композитами, выраженной в единицах массы, определяли константу скорости набухания k , коэффициент диффузии жидкости в композит D и параметр Флори-Хаггинса χ .

Эти характеристики массопереноса и термодинамического средства приведены в табл.3,5,7,9.

Таблица 3.
Термодинамические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки Saphira 1000 (EPDM).

	ИПА	C7H8	ЭА	ДХЭ	СС14	H2O
k , мин-1	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_{∞} , %	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
Φ_E	0,96	0,72	0,84	0,70	0,71	0,97

Таблица 4.
Физические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки 3610 (NBR).

		Воздух	ИПА	C7H8	ЭА	ДХЭ	СС14	H2O
τ , с	Сжатие	0,22	0,31	0,33	0,57	0,25	0,23	0,45
E , МПа		17,20	4,90	3,44	5,48	2,98	3,41	5,82
η , МПа·с		3,78	1,52	1,13	3,12	0,74	0,78	2,62
$\sigma_{вк}$, МПа		1,29	0,37	0,26	0,41	0,22	0,26	1,29
τ , с	Восст-ие	0,22	0,10	0,18	0,19	0,15	0,12	0,21
E , МПа		16,81	2,50	4,71	4,24	4,59	3,38	3,89
η , МПа·с		3,69	0,24	0,83	0,80	0,69	0,40	0,83
K_a , %		96,72	97,65	93,21	93,48	94,20	96,58	95,50

Таблица 5.
Термодинамические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки 3610 (NBR).

	ИПА	C7H8	ЭА	ДХЭ	СС14	H2O
k , мин-1	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_{∞} , %	11,16	64,14	49,59	139,14	70,55	10,06
χ	2,06	0,98	1,14	0,85	1,15	2,70
Φ_E	0,93	0,67	0,75	0,57	0,76	0,97

Для объективной оценки динамики сжатия и восстановления композитного полотна в условиях контакта с различными жидкостями и на воздухе следует пользоваться структурочувствительным параметром модели вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта – время релаксации. Полотно с покрытием из этиленпропиленового каучука на воздухе имеет значительное время релаксации при сжатии давлением 0,8 МПа (0,45 с). Время релаксации на 2 десятичных порядка

больше длительности сжатия. Это обуславливает сильное сопротивление полотна при быстрой деформации. Так как сжатие в полосе контакта длится 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 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. Эти жидкости имеют близкие значения дипольных моментов молекул.

Таблица 6.

Физические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки Explorer (NBR).

	Воздух	ИПА	C7H8	ЭА	ДХЭ	CCl4	H2O
τ , с	Сжатие	0,21	0,29	0,25	0,28	0,15	0,09
E , МПа		9,42	9,15	6,39	5,63	2,07	4,22
η , МПа·с		1,96	2,69	1,61	1,60	0,32	0,36
σ_{BK} , МПа		0,69	0,48	0,42	0,16	0,31	0,32
τ , с	Восст-ие	0,16	0,14	0,21	0,13	0,13	0,17
E , МПа		9,90	9,73	9,29	1,19	4,49	8,73
η , МПа·с		1,53	1,32	1,92	0,16	0,60	1,52
K_a , %		96,66	95,38	94,48	99,11	95,08	95,23

Таблица 7.

Термодинамические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки Explorer (NBR).

	ИПА	C7H8	ЭА	ДХЭ	CCl4	H2O
k , мин-1	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_{∞} , %	12,03	52,6	44,2	120,7	59,6	8,86
χ	1,87	1,09	1,25	0,90	1,24	2,85
Φ_E	0,92	0,73	0,79	0,62	0,79	0,97

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 ($\chi \geq 0.5$).

Полотно с покрытием на основе 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.%) несущественно влияет на скорость релаксационных процессов.

Полотно для конвекционной печати. Композит хорошо сопротивляется всем растворителям. Полотно ограничено набухает (до 140 масс.%) в дихлорэтано.

Полотно для конвекционной печати марки Explorer (NBR) с большим содержанием тканевых слоев, чем у полотна марки 3610, а доля резиновых компонентов сопоставима. Полотно хорошо сопротивляется всем исследованным растворителям кроме воды, которая значительно увеличивает время восстановления полотна. Композит ограничено набухает (до 121 масс.%) в дихлорэтано.

Таблица 8.

Физические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки 0047 (Гибридное).

		Воздух	ИПА	C7H8	ЭА	ДХЭ	CCl4	H2O
τ , с	Сжатие	0,23	0,15	0,12	0,38	0,24	0,16	0,78
E , МПа		4,73	12,14	3,27	9,46	3,43	3,36	8,83
η , МПа·с		1,09	1,82	0,392	3,59	0,823	0,538	6,89
σ_{BK} , МПа		0,91	0,25	0,71	0,26	0,25	0,66	0,91
τ , с	Восст-ие	0,16	0,25	0,14	0,23	0,38	0,22	0,85
E , МПа		10,61	28,07	5,33	21,80	5,35	4,39	12,40
η , МПа·с		1,72	7,14	0,76	4,99	2,05	0,97	10,6
K_a , %		92,21	94,66	97,03	86,78	94,16	96,80	82,39

Таблица 9.

Термодинамические свойства системы «композит-жидкость» для полотна марки 0047 (Гибридное).

	ИПА	C7H8	ЭА	ДХЭ	CCl4	H2O
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
a_{∞} , %	10,88	57,25	47,65	103,82	53,49	7,84
χ	2,30	1,05	1,11	1,04	1,33	4,91
Φ_E	0,95	0,71	0,74	0,70	0,82	1,0

Гибридное полотно имеет средние значения полотен с моно-композициями эластомера и позволяет производить печать и очистку полотна практически всеми видами растворов. Гибридное полотно теряет способность к восстановлению в полярных жидкостях дихлорэтано и воде. Вода также повышает время релаксации при сжатии полотна. Полотно ограничено набухает (до 105 масс.%) в дихлорэтано.

ВЫВОДЫ

На примере резинотканевых композитов, применяемых в полиграфической технологии, исследована кинетика и термодинамика набухания в растворителях, являющихся химическими моделями жидких компонентов эксплуатационных сред. Вычислены константы скорости и коэффициенты диффузии растворителя в многослойные композиты. Определены параметры Флори-Хаггинса χ систем растворитель-композит. Для всех растворителей $\chi > 0,5$, что соответствует

ограниченной термодинамической совместимости компонентов, обеспечивает нерастворимость и относительную физико-химическую устойчивость композита в исследуемых растворителях.

С применением циклической деформации модели вязко-упругого тела Кельвина-Фойхта количественно описаны процессы сжатия и восстановления геометрических размеров набухших композитных полотен различного состава после действия циклической нагрузки. Определены времена релаксации деформации сжатия и восстановления, что позволяет сравнить интенсивность воздействия на исследованные резинотканевые композиты растворителей различного термодинамического качества по величине Флори-Хаггинса χ , и предсказать их поведение при циклическом сжатии.

Установлено, что композиционные резинотканевые полотна с покрытием из бутадиен-нитрильного каучука (NBR) наименее устойчивы к действию дихлорэтана, а полотна со слоями полиолефинов (EPDM) нестойки в этилацетате. Вода существенно влияет на физико-химические свойства резинотканевых полотен с большой долей слоев хлопчатобумажной ткани.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямилинец С.Ю., Арутюнян А.Р. *Оценка печатных свойств офсетного резинотканевого полотна и форм для флексографической печати* / Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки». Материалы конференции. – Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2020. – С.186-201.
2. Yamilinets S.Yu., Zhuravleva G.N., Kondratov A.P. *Chemical resistance of a surface of an offset cylinder of printing equipment* / IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering. – Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations, 2020. – 62107.
3. Ямилинец С.Ю., Дмитриев Л.Д., Кондратов А.П. *Деформация и изменение прочностных свойств многослойных полотен в результате набухания в смесях органических растворителей разной липофильности* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2022. – Т.28. – №2. – С.255-273.
4. Кондратов А.П., Назаров В.Г., Ямилинец С.Ю. *Печатное офсетное полотно*. Патент на полезную модель №211557 U1 Российская Федерация, МПК В41N 7/00. №2021130868, заявл. 22.10.2021, опубл. 14.06.2022.
5. Ямилинец С.Ю., Кондратов А.П. *Подбор защитных лаков для торцов офсетного резинотканевого полотна* // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2021. – №4. – С.38-45.
6. Ямилинец С.Ю. *Расчет деформации растровой точки для автоматизации внесения предыскажений* // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2020. – №11. – С.529-531.
7. Zhuravleva G.N., Syltanova Y.M., Rovenskikh A.A., Yamilinets S.Yu. *The effect of washes on the offset rubber blanket* / IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. III Intern. Scientific Conf.: AGRITECH-III-2020: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies. – Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations, 2020. – 62051.

8. Джваршеишвили А.И., Шпынева М.А., Конюхов В.Ю. *Исследование набухания флексографских форм в низкомолекулярных жидкостях* // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2011. – №2. – С.054-059.
9. Шпынева М.А., Конюхов В.Ю., Бенда А.Ф. *Исследование набухания флексоформ фирмы Дюпон* // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2013. – №3. – С.173-182.
10. Конюхов В.Ю., Комарова Л.Ю., Шаймарданов Е.Г. *Исследование высокоэластических свойств флексографских форм в процессе их набухания* // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2020. – №12. – С.475-479.
11. Байдаков Д.И., Карташева О.А., Комарова Л.Ю. *Оценка набухания флексографских печатных форм – методика измерения и результаты* // Innovations of publishing, printing and multimedia technologies. – 2013. – С.15-18.
12. Комарова Л.Ю., Карташева О.А. *Сравнительный анализ процесса набухания флексографских печатных форм в различных растворителях печатных красок* // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2019. – №9. – С.130-141.
13. Байдаков Д.И. *Математическое описание кинетики набухания шитых эластомеров в растворителях* // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2014. – №2. – С.3-9.
14. Байдаков Д.И., Бенда А.Ф. *Соотношение между предельным набуханием образца эластомера и его поверхностного слоя* // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2013. – №3. – С.183-188.
15. Байдаков Д.И. *Кинетика набухания шитых эластомеров в растворителях* // Известия вузов. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2013. – №2. – С.3-8.
16. Байдаков Д.И. *Оптический метод определения набухания краскопередающего слоя офсетных резинотканевых полотен* // Вестник МГУП им. Ивана Федорова. – 2012. – №12. – С.125-129.
17. Байдаков Д.И., Юрочкин Е.А. *Влияние размеров образца шитого эластомера на параметры, характеризующие степень его набухания в жидкостях* // Вестник МГУП им. Ивана Федорова. – 2014. – №1. – С.101-105.
18. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. *Влияние термодинамического качества растворителя на кинетику набухания полимерных сеток* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – Т.45. – №7. – С.1160.
19. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. *Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты* // Пластические массы. – 2012. – №4. – С.32-39.
20. Чалых А.Е. *Диффузия – метод исследования полимерных систем* // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2001. – Т.43. – №12. – С.2304-2328.
21. Денисюк Е.Я. *Механика и термодинамика высокоэластичных материалов, насыщенных жидкостью* // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – 2010. – №1. – С.118-138.
22. Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чалых К.А., Пуряева Т.П. *Сорбция воды поливиниловым спиртом* // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2007. – Т.49. – №4. – С.654-662.

23. Мелешко К.Ю. *Метод исследования динамических явлений в зоне печатного контакта РПМ* // Вестник Московского государственного университета печати. – 2012. – №6. – С.18-28.

REFERENCES

1. Yamilinets S.Yu., Arutyunyan A.R. *Otsenka pechatnykh svoystv ofsetnogo rezinotkanevogo polotna i form dlya fleksograficheskoy pechati* [Evaluation of the printing properties of offset rubber fabric and forms for flexographic printing. Polymer composite materials of a new generation and technologies for their processing]. Vserossiyskaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya "Polimernye kompozitsionnye materialy novogo pokoleniya i tekhnologii ikh pererabotki". Materialy konferentsii. Moskva, Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut aviatsionnykh materialov, 2020, Pp.186-201.
2. Yamilinets S.Yu., Zhuravleva G.N., Kondratov A.P. *Chemical resistance of a surface of an offset cylinder of printing equipment*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations, 2020, 62107.
3. Yamilinets S.Yu., Dmitriev L.D., Kondratov A.P. *Deformatsiya i izmenenie prochnostnykh svoystv mnogoslojnykh poloten v rezul'tate nabukhaniya v smesyakh organicheskikh rastvoritelej raznoj lipofil'nosti* [Deformation and change of strength properties of multilayer webs as a result of swelling in mixtures of organic solvents of different lipophilicity]. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii, 2022, Vol.28, No.2, Pp.255-273.
4. Kondratov A.P., Nazarov V.G., Yamilinets S.Yu. *Pечатное офсетное полотно* [Printed offset blanket]. Patent na poleznuyu model' №211557 U1 Rossiyskaya Federatsiya, MPK B41N 7/00. №2021130868, zayavl. 22.10.2021, opubl. 14.06.2022.
5. Yamilinets S.Yu., Kondratov A.P. *Podbor zashhitnykh lakov dlya tortsov ofsetnogo rezinotkanevogo polotna* [Selection of protective varnishes for the ends of offset rubber fabric]. Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki, 2021, No.4, Pp.38-45.
6. Yamilinets S.Yu. *Raschet deformatsii rastrojvoj tochki dlya avtomatizatsii vneseniya predyskazhenij* [Calculation of the deformation of a raster point for automating the introduction of pre-orders]. Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki, 2020, No.11, Pp.529-531.
7. Zhuravleva G.N., Syltanova Y.M., Rovenskikh A.A., Yamilinets S.Yu. *The effect of washes on the offset rubber blanket*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science., III International Scientific Conference: AGRITECH-III-2020: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations, 2020, 62051.
8. Dzhvarsheishvili A.I., Shpyneva M.A., Konyuhov V.Yu. *Issledovanie nabukhaniya fleksograficheskikh form v nizkomolekulyarnykh zhidkostyakh* [Investigation of the swelling of flexographic forms in low molecular weight liquids]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Problemy poligrafii i izdatel'skogo dela, 2011, No.2, Pp.054-059.

9. Shpyneva M.A., Konyuhov V.Yu., Benda A.F. *Issledovanie nabukhaniya fleksoform firmy Dyupon [Dupont Flexoform swelling study]*. Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki, 2013, No.3, Pp.173-182.
10. Konyuhov V.Yu., Komarova L.Yu., Shajmardanov E.G. *Issledovanie vysokoehlasticheskikh svoystv fleksografskikh form v protsesse ikh nabukhaniya [Investigation of highly elastic properties of flexographic forms in the process of their swelling]*. Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki, 2020, No.12, Pp.475-479.
11. Bajdakov D.I., Kartasheva O.A., Komarova L.Yu. *Otsenka nabukhaniya fleksografskikh pechatnykh form – metodika izmereniya i rezul'taty [Assessment of flexographic printing plates swelling – measurement methodology and results]*. Innovations of publishing, printing and multimedia technologies, 2013, Pp.15-18.
12. Komarova L.Yu., Kartasheva O.A. *Sravnitel'nyj analiz protsessa nabukhaniya fleksografskikh pechatnykh form v razlichnykh rastvoritelyakh pechatnykh krasok [Comparative analysis of the swelling process of flexographic printing plates in various solvents of printing inks]*. Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki, 2019, No.9, Pp.130-141.
13. Bajdakov D.I. *Matematicheskoe opisanie kinetiki nabukhaniya sshitykh ehlastomerov v rastvoritelyakh [Mathematical description of the swelling kinetics of cross-linked elastomers in solvents]*. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Problemy poligrafii i izdatel'skogo dela, 2014, No.2, Pp.3-9.
14. Bajdakov D.I., Benda A.F. *Sootnoshenie mezhdu predel'nyim nabukhaniem obraztsa ehlastomera i ego poverkhnostnogo sloya [The ratio between the limiting swelling of the elastomer sample and its surface layer]*. Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki, 2013, No.3, Pp.183-188.
15. Bajdakov D.I. *Kinetika nabukhaniya sshitykh ehlastomerov v rastvoritelyakh [Kinetics of swelling of cross-linked elastomers in solvents]*. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Problemy poligrafii i izdatel'skogo dela, 2013, No.2. Pp.3-8.
16. Bajdakov D.I. *Opticheskij metod opredeleniya nabukhaniya kraskoperedayushhego sloya ofsetnykh rezinotkanevykh poloten [Optical method for determining the swelling of the ink-transmitting layer of offset rubber fabrics]*. Vestnik MGUP imeni Ivana Fedorova, 2012, No.12, Pp.125-129.
17. Bajdakov D.I., Yurochkin E.A. *Vliyanie razmerov obraztsa sshitogo ehlastomera na parametry, kharakterizuyushhie stepen' ego nabukhaniya v zhidkostyakh [Influence of the cross-linked elastomer sample size on the parameters characterizing the degree of its swelling in liquids]*. Vestnik MGUP imeni Ivana Fedorova, 2014, No.1, Pp.101-105.
18. Denisyuk E.Ya., Volkova E.R. *Vliyanie termodinamicheskogo kachestva rastvoritelya na kinetiku nabukhaniya polimernykh setok [Influence of the thermodynamic quality of the solvent on the swelling kinetics of polymer meshes]*. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A., 2003, Vol.45, No.7, 1160.
19. Ermakov S.N., Kravchenko T.P. *Sovmestimost' polimerov. Termodinamicheskie i khimicheskie aspekty [Compatibility of polymers. Thermodynamic and chemical aspects]*. Plasticheskie massy, 2012, No.4, Pp.32-39.
20. Chalyh A.E. *Diffuziya – metod issledovaniya polimernykh sistem [Diffusion is a method of studying polymer systems]*. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya C, 2001, Vol.43, No.12, Pp.2304-2328.
21. Denisyuk E.Ya. *Mekhanika i termodinamika vysokoehlastichnykh materialov, nasyshhennykh zhidkost'yu [Mechanics and thermodynamics of highly elastic*

materials saturated with liquid]. Izvestiya Rossijskoj akademii nauk. Mekhanika tverdogo tela, 2010, No.1, Pp.118-138.

22. Kulagina G.S., Chalyh A.E., Gerasimov V.K., Chalyh K.A., Puryaeva T.P. *Sorbtsiya vody polivinilovym spirtom [Water sorption with polyvinyl alcohol]*. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A., 2007, Vol.49, No.4, Pp.654-662.
23. Meleshko K.Yu. *Metod issledovaniya dinamicheskikh yavlenij v zone pechatnogo kontakta RPM [A method for studying dynamic phenomena in the printed contact area of the ORB]*. Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta pečati, 2012, No.6, Pp.18-28.

Поступила в редакцию 21 августа 2022 года.

Сведения об авторах:

Ямилинец Станислав Юрьевич – асп., Кафедра «Инновационные материалы принт медиаиндустрии», ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», г. Москва, Россия; e-mail: Ymlnz@yandex.ru

Конюхов Валерий Юрьевич – д.х.н., проф., зав.каф., Кафедра «Физическая химия», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия; e-mail: volkon_1@mail.ru

Кондратов Александр Петрович – д.т.н., проф., зав.каф., Кафедра «Инновационные материалы принт медиаиндустрии», ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», г. Москва, Россия; e-mail: a.p.kondratov@mospolytech.ru