

УДК 542.66: 628.51

В. В. Шибанов¹
В. Б. Репета¹
В. Г. Слободяник¹
Ю. А. Кукура¹

РЕГЕНЕРАЦІЯ РОЗЧИНУ ДЛЯ ВИМИВАННЯ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ ЯК ВИРІШЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ ПРОБЛЕМИ

¹Українська академія друкарства, Львів

Велика увага з погляду захисту навколишнього середовища приділяється процесу виготовлення фотополімерних флексографічних друкарських форм, де відходами є насичені вимитими компонентами фотополімеру розчини, які несуть потенційну небезпеку довкіллю і потребують впровадження додаткових заходів з утилізації чи регенерації. Вимивні розчини є сумішами органічних розчинників з вимитою фотополімерною композицією, які можна регенерувати для повторного використання. Для цього досліджено можливість розділення розчину шляхом його перегонки. Перегонку виконували у скляному реакторі на оливній бані з електропідігріванням. Пари конденсували у прямоточному холодильнику з водяним охолодженням. Якість регенованих сумішевих розчинників контролювали за величиною показника заломлення, який визначали на рефрактометрі RL-2.

Встановлено такий температурний режим регенерації відпрацьованого вимивного розчину: початок перегону (за 760 мм рт. ст.) — 130 °С, відгін основних фракцій — 135...170 °С. Після регенерації отримано 90...95 % відгону і до 10 % залишку фотополімерної композиції. Встановлено можливість коригування складу, отриманого після перегонки дистиляту за значенням показника заломлення, для якого графічно визначено лінійну кореляційну залежність.

Проведені дослідження показали можливість регенерації розчину для вимивання рельєфного зображення фотополімерних друкарських форм шляхом його перегонки. При цьому, перевагу слід надати суміші розчинників сольвент-ізопентанол у пропорціях 1:0,2 чи 1:0,3, оскільки такі пропорції дозволяють інтенсифікувати процес перегонки. Результати експерименту вказують на можливість проведення коригування складу розчину після перегонки за значеннями показника заломлення згідно з отриманою кореляційною залежністю.

Ключові слова: фотополімерні форми, розчинник, вимивання, шкідливість, регенерація, перегонка.

Вступ

Технологічні процеси виготовлення флексографічних друкарських форм на основі фотополімерних пластин містять операцію вимивання незаполімеризованих ділянок спеціальними сумішевыми розчинниками і створення тим самим рельєфу друкувальних елементів. Тому з погляду захисту навколишнього середовища велику увагу приділено якраз вимиванню фотополімерних флексографічних друкарських форм (ФФДФ), де відходами процесу є насичені вимитими компонентами фотополімеру розчини, які несуть потенційну небезпеку довкіллю, є непридатними для зливання у каналізацію і потребують впровадження додаткових заходів з утилізації чи регенерації. Результати аналізу ринку флексографічних пластин показує, що у період з 2021—2027 рр. прогнозується його зростання на 6,31 %, що вказує на подальшу доцільність розробок у напрямку зменшення впливу цього технологічного процесу на навколишнє середовище [1].

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Донедавна, найпоширенішим для вимивання ФФДФ був розчинник, який складається з перхлоретилену і *n*-бутанолу, взятих у співвідношеннях 4:1 або 3:1. Така суміш забезпечує високу швид-

кість розчинення незаполімеризованих елементів ФФДФ, відрізняється високим рівнем пожежної безпеки. Суттєвим недоліком розчинника є токсична дія на людину та навколишнє середовище. Зростаюче забруднення навколишнього середовища промисловими викидами та відходами стимулювало прийняття низкою економічно і промислово розвинених країн законодавчих актів, що обмежують застосування хлорорганічних вуглеводнів, зокрема й перхлоретилену [2]. Відповіддю провідних світових виробників фотополімерних матеріалів стала розробка альтернативних розчинників [3], які не містять хлорованих вуглеводнів. Однак, вимивний розчин на основі перхлоретилену пропонує компанія Absolute Solvents під торговою маркою Flexosol PB3 [4]. Якщо говорити про концепцію створення вимивних розчинів, то для зменшення набухання фотополімеру під час вимивання, до «хорошого» розчинника додають деяку кількість «поганого» розчинника. Хоча, за використання таких сумішей знижується швидкість виробництва друкарських форм, проте їхня якість поліпшується завдяки зниженню набухання фотополімеру [5]. Роль такого розчинника виконує вищезазначений *n*-бутанол.

На сьогоднішньому ринку наявні такі альтернативні органічні розчини для вимивання флексографічних пластин: Flexosolve (Flexo Supplies UK Ltd), Nylosolv (Flint Group), Gravo-Sol 22R, Solv-Octanol (Absolute Solvents Ltd), Solvit M100 (Mac Dermid Inc), Cylosol (Du Pont Packaging Graphics).

В Українській академії друкарства розроблено вимивний розчин на основі сольвенту нафтового та ізопентанолу. Дослідження його ефективності у процесі виготовлення друкарських форм описано у патенті на винахід [6]. Відома також розробка вимивного розчину компанії Flexoclean Engineering [7], композиція якого включає дипропіленгліколь диметил етер, бутилацетат і бутиловий спирт. На ринку також пропонуються водорозчинні фотополімерні пластини, але усунення з процесу органічних розчинників не виключає проблеми та складності під час очищення такими вимивними розчинами [8].

До основних переваг органічних розчинників відноситься можливість їхнього багаторазового відновлення регенерацією. Порівняно з утилізацією, відновлення забрудненого розчинника для вимивання є не тільки найекономічнішим, але й найекологічнішим рішенням [9].

Досвід компанії Ofgu показує, що понад 90 % забруднених розчинників можна відновити дистиляцією і повторно використати у процесах без жодних обмежень [10], що на сьогодні широко використовується для регенерації розчинника на основі етилацетату після змивання фарбових апаратів флексографічних друкарських машин. Отже, дослідження щодо встановлення можливості та режимів процесу перегонки розробленого вимивного розчинника є актуальним. Використання ж як компонента ізопентанола є напрямком впровадження енергоощадних тенденцій, адже він є побічним продуктом процесів бродіння з подальшою ректифікацією, відповідно не потребує додаткових джерел енергії для його синтезу. Окрім цього, ізопентанол, як «поганий» розчинник перешкоджає надмірному набухання фотополімеру в процесі вимивання [6]. Відкритою залишається проблема утилізації відпрацьованих фотополімерних форм, хоча вже відомі розробки щодо їхньої переробки [11], результатом якої є синтез метанолу.

Мета статті — дослідити можливості та режими процесу регенерації робочих розчинів вимивної фотополімерної основи, де вимивним розчином є суміш розчинників сольвент-ізопентанол.

Експериментальна частина досліджень

Режими процесу регенерації відпрацьовувалися на робочих розчинах фотополімерної основи у сумішах розчинників, отриманих в результаті вимивання зразків пластин на модельному пристрої для вивчення кінетики вимивання [5]. Перегонку виконували у скляному реакторі на оливній бані з електропідігріванням. Пари конденсували у прямоочному холодильнику з водяним охолодженням. Якість регенованих сумішевих розчинників контролювали за величиною показника заломлення, який визначали на рефрактометрі RL-2, встановленому у термокамері з температурою 20 °С. Після регенерації отримували 90...95 % відгону і до 10 % полімерного залишку. Зразки відгону термостабілізували витриманням у камері до досягнення відповідної температури.

У роботі використано вимивні розчини з концентрацією 100...150 г фотополімерної композиції на 1000 мл суміші розчинників. Експериментальними дослідженнями встановлена залежність зміни температури кипіння розчину та відсотку відгону суміші у різній пропорції розчинників (рис. 1).

Зрозуміло, що відсоток відгону сольвенту, фракції якого мають більшу температуру кипіння, буде збільшуватися зі зростанням температури (рис. 1). Загалом, залежності усіх розчинів з різним

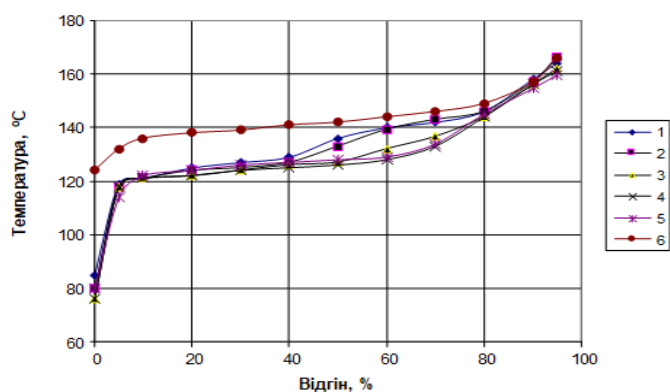


Рис. 1. Температура кипіння розчину в залежності від співвідношення суміші (сольвент-пентанол) під час перегонки вимивного розчину:
1 — 10:1; 2 — 10:2; 3 — 10:3; 4 — 10:4; 5 — 10:5; 6 — 10:0

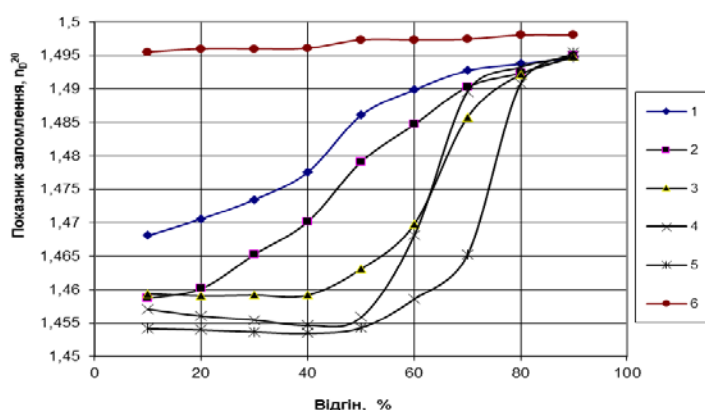


Рис. 2. Показник заломлення в залежності від співвідношення суміші сольвент-пентанол при перегонці розчинів фотополімеру:
1 — 10:1; 2 — 10:2; 3 — 10:3; 4 — 10:4; 5 — 10:5; 6 — 10:0

Фізико-хімічні показники розчинників

Розчинник	Густина, г/см ³	Показник заломлення n за 20 °С	Температура кипіння, °С
Сольвент нафтовий ГОСТ 10214-78	0,869 (за 20 °С)	1,495	135...190*
Ізопентанол CAS 123-51-3	0,809 (за 25 °С)	1,407	132

Примітка: * — температурний діапазон вказано через наявність в розчиннику легких та важких фракцій

Дослідженням встановлено кореляційну залежність для показника заломлення суміші розчинників

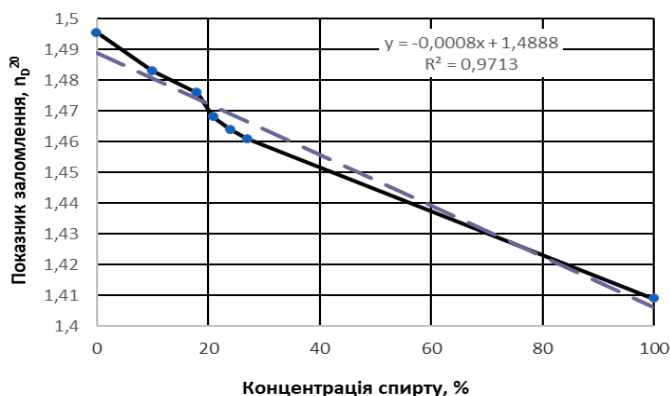


Рис. 3. Залежність коефіцієнта заломлення від складу чистої суміші розчинників сольвент-пентанол

співвідношенням сольвенту та ізопентанолу є однотипними, але постає питання вибору характеристик компонентного складу регенованої суміші. Тому на подальшому етапі досліджень визначено показники заломлення відгону, отриманого за різної температури процесу перегонки (рис. 2).

Враховуючи температуру кипіння компонентів, результати демонструють, що спочатку відбувається перегонка сольвенту, потім азеотропної суміші і на завершення — залишку спирту. Вміст спирту більше 30% сповільнює процес перегонки.

Як показали результати досліджень, зміна концентрації ізопентанолу викликає пропорційне зниження показника заломлення розчину (рис. 3). Таким чином, за величиною цього параметра можна контролювати склад суміші і виконувати його коригування після регенерації.

Для побудови калібрувального графіка (див. рис. 3) використали розчинники, фізико-хімічні показники яких подано у таблиці.

$$Y = 1,4889 - 0,0008x \quad (1)$$

де Y — показник заломлення суміші розчинників n_D^{20} ; x — концентрація ізопентанолу, %.

Коефіцієнт кореляції залежності R^2 становить 0,9713, що робить можливим її використання для оцінки складу розчину та його коригування після регенерації. Отже, після отримання відгону та визначення його показника заломлення, згідно з отриманою кореляційною прямолінійною залежністю, яка характеризується рівнянням (1), можна провести роз-

рахунок та коригування концентрації компонентів регенованого розчину.

Висновки

Проведені дослідження показали можливість регенерації розчину для вимивання рельєфного зображення фотополімерних друкарських форм шляхом його перегонки. Встановлено такий температурний режим регенерації відпрацьованого розчину: початок перегону (за 760 мм рт. ст.) — 130 °С, відгін основних фракцій — 135...170 °С. При цьому, перевагу слід надати суміші розчинників сольвент-ізопентанол у пропорціях 10:2 чи 10:3, оскільки процес перегонки у такій пропорції відбувається інтенсивніше. Після перегонки пропонується проводити коригування складу суміші розчинників за значеннями показника заломлення згідно з отриманою кореляційною залежністю. В цілому, отримані результати дають змогу забезпечити не тільки ефективне повторне використання регенованого розчинника без втрати якості вимивного розчину, а й суттєво зменшити вплив на довкілля, мінімізувавши відходи технологічного процесу вимивання фотополімерних флексографічних друкарських форм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] *Global Flexographic Printing Plate Sales Market Report 2021*. [Electronic resource]. Available: <https://www.marketresearch.com/QYResearch-Group-v3531/Global-Flexographic-Printing-Plate-Sales-14392466> . Accessed: 22 September 2022.
- [2] Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004. [Electronic resource]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A01999L0013-20040430> . Accessed: 2 October 2022.
- [3] Positioning Solvent, Water-Wash, Thermal & Liquid Flexographic Printing Plate Processors. [Electronic resource]. Available: <https://www.flexography.org/industry-news/positioning-solvent-water-wash-thermal-liquid-flexographic-printing-plate-processors> . Accessed: 5 October 2022.
- [4] Flexographic Washout Solvents Absolute are the market leader in the supply and laundering of flexographic solvents in the UK. [Electronic resource]. Available: <https://www.absolutesolvents.co.uk/products/flexographic-washout-solvents/flexosol-pb3> . Accessed: 2 October 2022.
- [5] В. Г. Слободяник, «Удосконалення технології та пристрою для вимивання фотополімерних флексографічних друкарських форм.» автореф. дис. канд. техн. наук, 05.05.01, М-во освіти і науки України, Укр. акад. друкарства. Львів, 2014, 23 с.
- [6] В. В. Шибанов, «Розчин для вимивання рельєфних зображень фотополімерних друкарських форм,» *Патент 62051 Україна, МПК G 03 F 7/32, B41M1/00*, заявник і патентовласник Українська академія друкарства. № 2002043084; заявл. 16.04.2002; опубл. 15.12.2003, Бюл. № 12.
- [7] Keisuke Tokoro, Shigeki Asahi, Masanori Furukawa, Koki Matsuoka and Daisuke Inoue. ““AquaGreen” Photosensitive Water-Wash Flexo Plate to Meet the Environmental Needs of the Printing Industry,” *SEI Technical Review*, no. 81, pp. 84-89, October 2015.
- [8] Aydogan Figen, “A polymer washout solvent, and the use thereof for developing a flexographic printing plate,” *Patent WO2011042225 (A1), G0F7/32, Flexoclean Engineering*; publ. 2011.04.14.
- [9] Д. Рот, «Розумний та ефективний спосіб відновлення промивних розчинників,» *Упаковка*, № 6, с. 25-26, 2021.
- [10] David Roth, «Auswaschlösemittel – Wiederaufbereitung ist die bessere Lösung,» *Flexo+Tief-Druck*, 1, pp. 28-29, 2020.
- [11] Bruce Welt, and Mike Ferrari, *Flexography’s Sustainable Circular Future: Plates & Packaging*. [Electronic resource]. Available: <https://www.flexography.org/webinars/flexographys-sustainable-circular-future-plates-packaging> . Accessed: 29 September, 2022.

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 02.12.2022

Шибанов Володимир Вікторович — д-р хім. наук, професор кафедри поліграфічного матеріалознавства і хімії, e-mail: vsh.shibanov@gmail.com ;

Ренета Вячеслав Богданович — д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри поліграфічного матеріалознавства і хімії, e-mail: vreneta@gmail.com ;

Кукура Юрій Андрійович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри поліграфічного матеріалознавства і хімії, e-mail: yurii.lviv@gmail.com ;

Слободяник Валентина Григорівна — канд. техн. наук, старший викладач, доцент кафедри поліграфічного матеріалознавства і хімії, e-mail: slobvalya33@gmail.com .

Українська академія друкарства, Львів

V. V. Shybanov¹
V. B. Repeta¹
Yu. A. Kukura¹
V. H. Slobodanyk¹

Regeneration of Solvents for Washout Photopolymer Printing Plates as a Solution to Environmental Problem

¹Ukrainian Academy of Printing, Lviv

Much attention from the point of view of environmental protection is paid to the process of manufacturing photopolymer flexographic printing plates, where the waste is saturated with washout photopolymer components solutions that pose a potential hazard to the environment and require the introduction of additional measures for disposal or regeneration. Washout solutions are mixtures of organic solvents with washout photopolymer composition, which can be regenerated for reuse. Distillation was performed in a glass reactor on an oil bath with electric heating. The vapors were condensed in a direct-flow water-cooled reflux condenser. The quality of the regenerated mixed solvents was controlled by the refractive index. The refractive index was determined on a refractometer RL-2.

The following temperature regime of regeneration of the spent washout solution was established: the beginning of distillation (at 760 mm Hg) — 130°C, distillation of the main fractions — 135...170°C. After regeneration, 90...95% of the distillation and up to 10% of the photopolymer composition residue were obtained after distillation by the composition of solvents according to the values of the refractive index, for which a linear correlation was established.

The studies have shown the possibility of regeneration of the solution for washout the relief image of photopolymer printing plates by distillation. In this case, preference should be given to a mixture of solvent-isopentanol in proportions of 10:2 or 10:3, as such proportions allow to intensify the distillation process. The experimental results indicate the possibility of adjusting the composition of the solution after distillation according to the refractive index values, according to the obtained linear correlation.

Keywords: photopolymer forms, solvent, washout, harmfulness, regeneration, distillation.

Shybanov Volodymyr V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor of the Chair of Printing Materials Science and Chemistry, e-mail: vsh.shibanov@gmail.com ;

Repeta Viacheslav B. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Printing Materials Science and Chemistry, e-mail: vreneta@gmail.com ;

Kukura Yurii A. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Printing Materials Science and Chemistry, e-mail: yurii.lviv@gmail.com ;

Slobodanyk Valentyna H. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Lecturer, Associate Professor of the Chair of Printing Materials Science and Chemistry, e-mail: slobvalya33@gmail.com