
Б. В. КОВАЛЕНКО, Е. Т. ЛАЗАРЕНКО,
Є. Е. ЛЕЖАНСЬКА, Я. С. МАРУНЯК,
Є. З. СТАДНИЧЕНКО

ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ РОЗЧИНЕННЯ НЕОСВІТЛЕНИХ ДІЛЯНОК ФОТОПОЛІМЕРНИХ ПЛАСТИН¹

Винайдення синтетичних матеріалів і створення способу виготовлення гнучких повноформатних фотополімерних друкарських форм — одна з найважливіших сучасних проблем поліграфії. В розроблюваному в УПІ способі виготовлення таких друкарських форм [1, 2] основним матеріалом — вихідним полімером є поліамідна смола, вибір якої обумовлювався її позитивними для одержання друкарських форм фізико-хімічними і фізико-механічними властивостями.

Вивчення природи і особливостей розчинення фотополімерних шарів, одержуваних на основі поліамідів, становить невід'ємну частину наших досліджень, оскільки від властивостей розчинника пробільних ділянок фотополімерної друкарської форми (ФДФ) і відповідних технологічних умов проведення заключного процесу її виготовлення залежать якісні і техніко-економічні показники застосування таких друкарських форм.

Ряд авторів [3, 4] проводять аналогію між протеїнами і поліамідами. Як поліаміди, так і протеїни характеризуються чергуванням -CONH-груп, з'єднаних з алкільними залишками. У поліамідів, однак, на протилежність протеїнам -CONH- групи розділені принаймні чотирма -CH₂-групами. Крім того, -NH₂- та -COOH- групи є тільки на кінцях молекули, що, безумовно, впливає на супровідні властивості поліамідів, наприклад на властивість адсорбувати кислоти, луги та солі, які можуть поліпшувати або погіршувати розчинність поліамідів у системах з такими добавками, як це спостерігається у протеїнів.

У статті наведені результати вивчення кінетики розчинення плівок із поліамідної смоли «54» і фотополімерних пластин (ФП) в спиртоводно-солевих розчинах, а також результати вивчення впливу концентрації компонентів розчину на швидкість розчинення поліамідної плівки (V мг/хв) і ФП-пластини (V мк/хв) та впливу часу розчинення в системі, що має максимальну швидкість розчинення, на одержувану глибину пробільних елементів фотополімерної друкарської форми.

Відомо [5], що стабільність спиртового розчину змішаного поліаміду

¹ В експериментальному дослідженні брали участь студенти УПІ, тепер інженери-технологи поліграфічного виробництва Н. М. Голик, О. І. Коваленко, А. І. Ципук.

зростає до певної межі при введенні в розчин води. Дослідженнями [4] показано, що при введенні в систему води (до певної кількості) зростає швидкість розчинення (V $мг/хв$) змішаних поліамідів. У наших дослідженнях [1, 6, 7] встановлено, що введення в спирт неорганічних солей, наприклад роданіду амонію, прискорює швидкість розчинення неосвітленої частини ФП-пластин.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Поліамідні плівки товщиною $0,5 \pm 0,05$ $мм$ виготовлялись методом відливу на експериментальній поливній установці і висушувались у вакуумі при температурі $80^{\circ}C$ на протязі 24 годин.

Кінетика розчинення поліамідних плівок у спирто-водно-солевих системах (75% — гідролізний етиловий спирт, солі: $KCNS$, $NaCNS$, NH_4CNS , KCl , $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, KBr — всі «чда») вивчалась за відомою методикою [8].

За розчиненням зразка спостерігали у термостатованій комірці (з комплекту приладу ЛПУ-01 для визначення рН). У внутрішню частину (скляночку) наливався відповідний розчин, а патрубки зовнішньої частини з'єднувались гумовими шлангами з патрубками термостата ТС-15. Після встановлення температури $30 \pm 0,5^{\circ}C$ залитий розчин витримувався 15 хв. Вага зразка до розчинення становила 240—250 $мг$. Розчинення зразка відбувалось поступово, і розчин, що має більшу питому вагу, опускався на дно склянки.

На початку експерименту визначалась вага коробочки з алюмінієвої фольги, що мала отвори розміром 3 $мм^2$, на торзійних терезах ВТ-500 у досліджуваній спирто-водно-солевій системі. Після цього в коробочку поза термостатованою коміркою вміщувався зразок, коробочка вводилась у термостатовану комірку, підвішувалась до коромисла торзійних терезів і фіксувались час початку досліду та початкова вага зразка у розчиннику.

Через кожні 5 хв. на протязі 80—120 хв. визначалась вага зразка в розчиннику з точністю ± 1 $мг$. За результатами досліду будувалась інтегральна крива розчинення зразка в координатах: кількість розчиненого полімера g ($мг$), час t ($хв.$). Далі будувалась диференціальна крива розчинення в координатах: швидкість розчинення V ($мг/хв$), час t ($хв.$).

Побудована диференціальна крива розчинення (крива градієнтів швидкості розчинення) дозволила визначити V_{max} ($мг/хв$), що прийнято за основну характеристику процесу розчинення. Дані про зміну V_{max} в різних спирто-водно-солевих системах наведені на рис. 1.

На рис. 2 показані дані про зміну V_{max} ($мг/хв$) у спирто-водно-солевій системі, що вміщує роданід амонію, а на рис. 3 — V_{max} ($мг/хв$), одержані в експериментальній вимивній машині роторного типу за методикою, описаною раніше [6]. На рис. 4 представлена характеристика впливу часу розчинення на одержувану глибину пробільних елементів ФПФ, визначена за тою ж методикою [6].

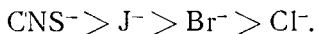
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З рис. 1, *a* видно, що спирто-водно-солевий розчин з аніоном CNS^- має найбільшу V_{max} ($мг/хв$), а з аніоном Cl^- — найменшу.

Вивчені аніони можна розташувати за величиною V_{max} у такий ряд:



Відомо [4], що адсорбційна взаємодія з позитивно зарядженими центрами білка, тобто здатність білка фіксувати аніони, збільшується в ряді



Співпадання цього ліотропного ряду і ряду, одержаного при вивченні кінетики розчинення поліамідної плівки, дозволяє твердити про аналогічність природи дії аніонів на протеїни та поліаміди, про наявність адсорбційної взаємодії, визначальними факторами якої є іонний

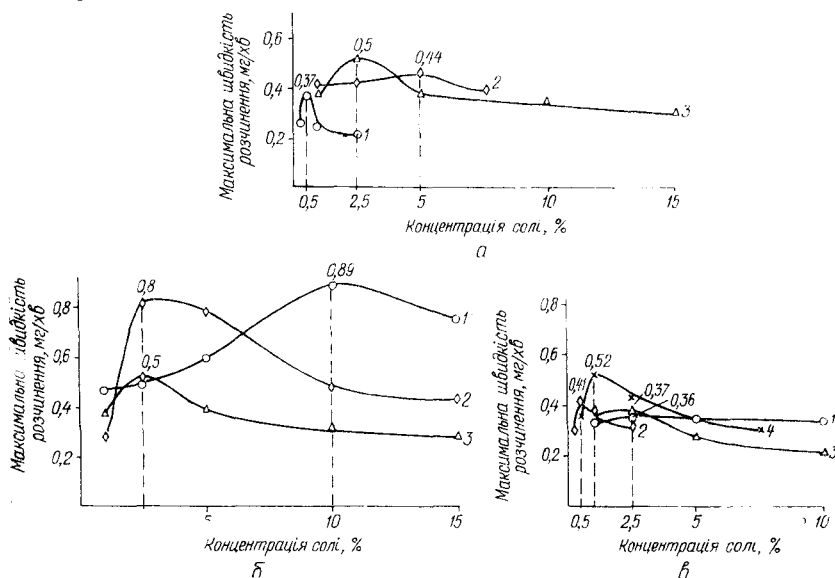


Рис. 1.

а — вплив одновалентних аніонів на V_{\max} (мг/хв) розчинення поліамідної плівки «54» (катион K^+ ; аніони: 1 — Cl^- ; 2 — Br^- ; 3 — CNS^-); б — вплив одновалентних катіонів на V_{\max} (мг/хв) розчинення поліамідної плівки (аніон CNS^- ; катиони: 1 — NH_4^+ ; 2 — Na^+ ; 3 — K^+); в — вплив дво валентних катіонів на V_{\max} (мг/хв) розчинення поліамідної плівки (аніон Cl^- ; катиони: 1 — Mg^{++} ; 2 — Ba^{++} ; 3 — Ca^{++} ; 4 — Zn^{++}).

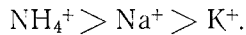
радіус, поляризуюча здатність (частка від ділення заряду іона на його радіус) та поляризованість іонів. Активність аніонів у ліотропному ряді визначається здатністю іонів до поляризації: із збільшенням іонного радіуса активність зростає.

Як видно з таблиці [4] і з наведеного вище ряду впливу аніонів на V_{\max} (мг/хв), ця закономірність характерна і для змішаних поліамідів: із збільшенням іонного радіуса і здатності іонів до поляризації V_{\max} (мг/хв) зростає.

Іон	Іонний радіус (в Å)	Поляризуюча здатність іонів в умовних одиницях	Поляризованість іонів (у $\text{см}^3 \cdot 10^{-24}$)
J^-	2,16	0,2	7,60
Br^-	1,95	0,3	5,0
Cl^-	1,81	0,3	3,60
Na^+	0,95	1,0	0,19
K^+	1,33	0,6	0,89
Mg^{++}	0,65	3,3	0,10
Ca^{++}	0,99	1,8	0,55
Ba^{++}	1,35	1,0	1,86

З рис. 1, *a* видно також, що найбільш високу V_{\max} ($mg/x\theta$) забезпечує аніон CNS^- .

Рис. 1, *б* показує, що спирто-водно-солевий розчин з катіоном NH_4^+ має найбільшу V_{\max} ($mg/x\theta$), меншу V_{\max} має розчин з катіоном Na^+ , найменшу — розчин з катіоном K^+ . Вивчені катіони можна розташувати в такий ряд (за величиною V_{\max}):



Цей ряд також співпадає із відомим для білків (протеїнів) ліотропним рядом. Активність катіонів у ліотропному ряді (на відміну від аніонів) визначається поляризуючою здатністю іона. Із збільшенням іонного радіуса активність падає, тобто з іонів однакової валентності найбільшу активність мають іони з найменшим іонним радіусом.

Як видно з таблиці і з наведеного ряду впливу катіонів на V_{\max} розчинення, ця закономірність характерна і для змішаних поліамідів: із збільшенням іонного радіуса (у K^+ він більший, ніж у Na^+) V_{\max} зменшується.

Вивчення впливу катіонів на V_{\max} (при однаковому аніоні CNS^+) показує, що катіон NH_4^+ забезпечує найбільше значення V_{\max} ($mg/x\theta$).

З рис. 1, *в* видно, що двовалентні катіони Zn^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} (аніон Cl^-) за значенням V_{\max} ($mg/x\theta$) розчинення в спирто-водно-солевих розчинах можна розташувати в такий ряд:



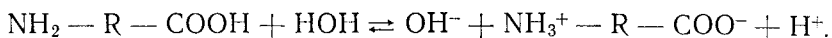
У розчинах з двовалентними катіонами взаємозв'язок між адсорбцією солей і ефектом розчинення (зміна V_{\max}) інший, ніж при одновалентних катіонах. Замість найбільшої активності (за аналогією дії з одновалентними катіонами) Mg^{++} в наведеному ряді має найменшу розчинну активність. Така ж особливість спостерігається і в білків, що пояснюється здатністю катіонів Ba^{++} і Ca^{++} утворювати комплексні сполуки з білками і амінокислотами аналогічних речовин, одержувані при взаємодії їх з іонами хрому [4].

Аніон Zn^{++} має, можливо, меншу здатність утворювати згадані комплекси, що обумовлює значно більшу величину максимальної швидкості розчинення.

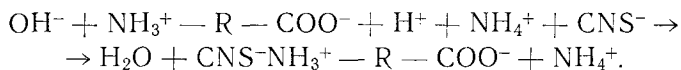
Графіки, зображені на рис. 1, дають можливість вважати іони NH_4^+ і CNS^- такими, що забезпечують при певних концентраціях найбільшу V_{\max} ($mg/x\theta$). Щодо розчинників з двовалентними катіонами, які мають меншу розчинну активність, то вони більше відповідають одержанню потрібних результатів на ФП-шарах з порівняно низьким ступенем зшивки макромолекул.

Ці графіки вказують на доцільність вибору розчинників з такими катіонами і аніонами, які забезпечують найбільш постійну величину V_{\max} ($mg/x\theta$) на значному інтервалі концентрацій солі. Практичне значення такого вибору полягає в кращій можливості нормалізувати процес утворення поглиблених пробільних елементів фотополімерної друкарської форми і в досягненні постійних якісних результатів.

Відомо [9], що в системі білок + NH_4CNS переважно адсорбується аніон CNS^- . Це може бути зображене за аналогією з адсорбцією кислот і лугів на білках [9] такими рівняннями:



В цьому випадку система електронейтральна: макромолекула білка перебуває в клубковидному стані



В другому випадку обидва кінці макромолекули мають однойменний знак; макромолекула розпрямляється.

При збільшенні кількості солі NH_4CNS в системі буде надлишок іонів NH_4^+ та зменшиться іонізація солі $\text{CNS}^- \text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COO}^- - \text{NH}_4^+$; це викличе зменшення різниці зарядів до електронейтрального стану макромолекули, і вона знову буде згортатися у клубок.

За даними [10], аніон CNS^- здатний адсорбуватися не тільки по кінцевих групах $-\text{NH}_2$, але й по групах $-\text{CONH}-$.

Можна припустити, що поліаміди також переважно адсорбують аніон (CNS^- та інші), що приводить до часткового або повного знищення водневих зв'язків, тобто зменшення сил міжмолекулярної взаємодії і до зростання V_{max} . Далі, як і в білків, відбувається зменшення різниці зарядів і відновлення водневих зв'язків, а тому V_{max} розчинення зменшується.

З рис. 2 і 3 видно, що збільшення кількості води в розчиннику приводить до збільшення максимальної швидкості розчинення V_{max} (мг/хв) і V_{max} (мк/хв) до певного значення; далі швидкість розчинення зменшується. Зростання V_{max} пов'язане, очевидно, з поглинанням поліамідом води, яка може зв'язуватись водневими зв'язками з амідогрупами, зменшуючи тим самим сили міжмолекулярної взаємодії макромолекул поліаміду.

Зіставлення V_{max} одержаних при вивченні кінетики розчинення поліамідної плівки «54» і кінетики розчинення ФП-пластин показує, що загальний вигляд характеристики розчинення однаковий. Але максимальне значення V_{max} для ФП-пластин змістилось в бік збільшення концентрації солі (20%) і води (40%). Слід припустити, що таке зміщення максимумів градієнтів швидкості розчинення пов'язане із зміною рН розчинника і збільшенням у ньому продуктів розчинення ФП-пластин.

Одержані характеристики розчинення ФП-пластин свідчать про те, що слід використовувати розчинник з концентрацією спирту не більше 55% з метою нормалізації процесу утворення пробірних елементів фотополімерної друкарської форми, досягнення більшої економічності процесу і створення сприятливих умов для осаджування з розчинника поліамідної смоли.

На рис. 4 показана залежність глибини широких пробілів фотополімерної друкарської форми від часу розчинення при використанні

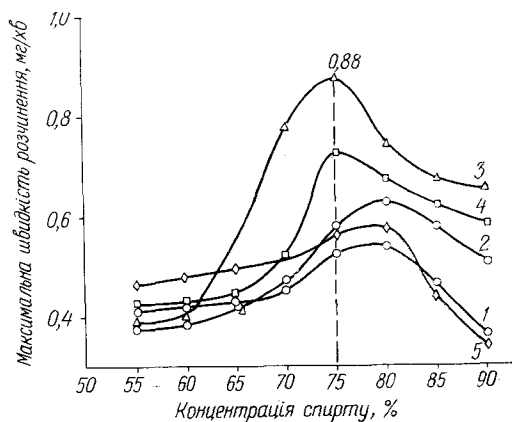


Рис. 2. Вплив концентрації компонентів спирто-водно-солевої системи (сіль NH_4CNS) на V_{max} (мг/хв) розчинення поліамідної плівки «54» (концентрація солі:

1 — 2,5%; 2 — 5%; 3 — 10%; 4 — 15%; 5 — 20%).

спирто-водно-солевої системи з 20% NH_4CNS і 60% спирту. З графіка можна бачити, що одержати потрібну глибину широких пробілів фотополімерної друкарської форми можна за короткий час розчинення.

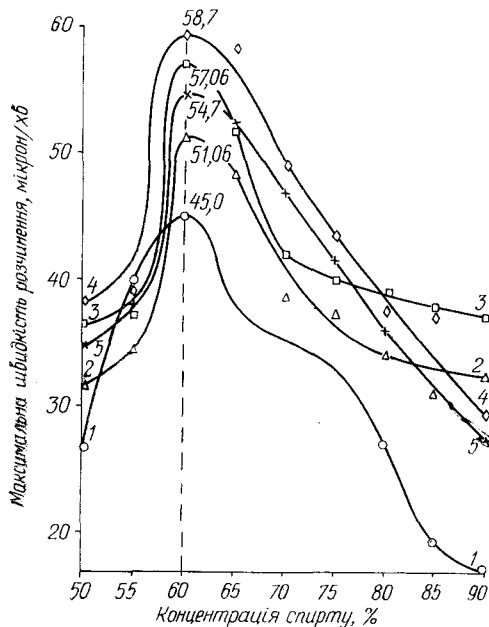


Рис. 3. Вплив концентрації компонентів спирто-водно-солевої системи (сіль NH_4CNS) на V_{max} (мк/хв) розчинення неосвітлених ділянок фотополімерної пластини (концентрація солі: 1—5%; 2—10%; 3—15%; 4—20%; 5—25%).

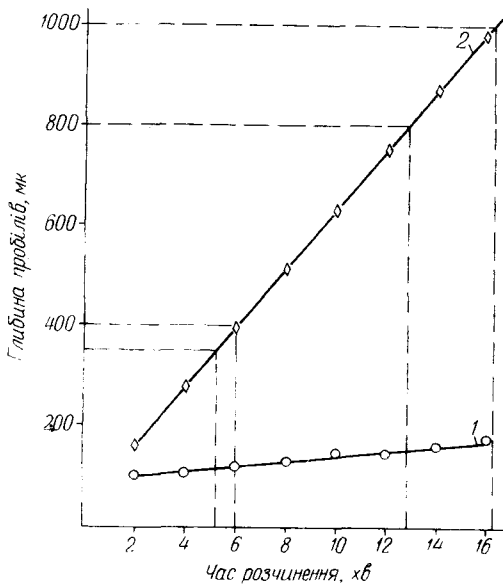


Рис. 4. Вплив часу розчинення у спирто-водно-солевої системі (20% NH_4CNS в 60-процентному спирті) на глибину пробілів фотополімерної друкарської форми (пробіли шириною: 1—12 мм; 2—0,25 мм).

ЛІТЕРАТУРА

1. Авторські свідоцтва СРСР № 167 893, 171 580, 173 923.
2. Б. В. Коваленко, Е. Д. Николайчук. Гибкие фотополімерные печатные формы УПИ. Сб. «Полиграфия и издательское дело», № 1, 1964.
3. Г. Хопф, А. Мюллер, Ф. Венгер. Полиамиды. Госхимиздат, М.—Л., 1958.
4. А. И. Михайлов. Физико-химические основы технологии кожи. Гизлепром, М.—Л., 1949.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова. Влияние некоторых органических веществ на стабильность спиртовых растворов полиамидов. Коллоидный журнал, т. XX, 1958.
6. Э. Т. Лазаренко, Я. С. Маруняк. Исследование скорости растворения неосветленных участков фотополімерных пластин. Сб. «Полиграфия и издательское дело», № 1, 1964.
7. Е. Д. Николайчук. Оригинальные рельефные печатные формы из полимеров. Сб. «Обмен передовым опытом по процессам печати и путям их совершенствования», вып. II, М., 1963.
8. В. Н. Цветков, М. П. Воронина, Л. М. Кураченкова, Н. А. Соколова. Разработка метода оценки технологических свойств поливинилхлоридных смол по максимальной скорости растворения в циклогексане. «Пластические массы», № 8, 1964.
9. А. Пасынский, А. Мухина. Исследования по электрохимии белков. Взаимодействие яичного альбумина с роданистым аммонием. Журнал общей химии, т. XVI, вып. 7, 1946.
10. Н. А. Смородинцев, С. А. Павлов. Механизм действия нейтральных солей на белки. Журнал общей химии, т. VII, вып. 14, 1937.

*Б. В. КОВАЛЕНКО, Э. Т. ЛАЗАРЕНКО, Е. Э. ЛЕЖАНСКАЯ,
Я. С. МАРУНЯК, Е. З. СТАДНИЧЕНКО*

**ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ
НЕОСВЕЩЕННЫХ УЧАСТКОВ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИН**

Резюме

Изучена скорость растворения пленки из полиамидной смолы «54» и неосвещенных участков фотополимерных пластин в системах с разными катионами и анионами. Показано, что активность разных катионов и анионов при растворении полиамидной пленки находится в рядах, подобных известным лиотропным рядам для белков (протеинов).

*B. V. KOVALENKO, E. T. LASARENKO, E. E. LESHANSKAYA,
Ja. S. MARUNYAK, E. S. STADNYCHENKO*

**INVESTIGATION OF DISSOLUTION RATE
OF PHOTOPOLYMER PLATES NON-ILLUMINATED AREAS**

Summary

The dissolution rate of polyamide resin „54” film and that of non-illuminated areas of photopolymer plates in the systems with various cationes and aniones is studied. It is shown, that activity of various cationes and aniones in the course of polyamide film dissolution is relevant to the series similar to known lyotropic series of proteins.

