

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ГІДРОФІЛІЗАЦІЇ АЛЮМІНІЮ РОЗЧИНОМ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

Метою процесу гідрофілізації офсетних форм є отримання гідрофільних пробільних елементів, які набувають здатності стійко змочуватись водою та відштовхувати жирну фарбу в процесі друку.

Зміна фізико-хімічних властивостей пробільних елементів при взаємодії з гідрофілізуючим розчином відбувається в результаті утворення на поверхні металу адсорбційної гідрофільної плівки. Така плівка може являти собою шар ліофільного колоїда, адсорбований на металі [1, 2], шар нерозчинних у воді мінеральних солей (фосфатів, хроматів) [3, 5], а також шар ліофільного колоїда, адсорбований на плівці мінеральних солей [6—7], який згідно з найбільш поширеною думкою, забезпечує дуже високу та стійку гідрофільність пробільним елементам.

В практиці офсетного друку для гідрофілізації форм часто користуються розчинами гідрофілізаторів на основі мінеральних кислот або їх солей, що приводить до утворення на поверхні металу тільки гідрофільної мінеральної плівки.

Під час друку з моно- і біметалічних офсетних форм на алюмінії як добавку до зволожуючого розчину застосовують у більшості випадків розчин фосфорної кислоти низької концентрації. Ф. Триттон [4] показав, що в процесі взаємодії алюмінію з фосфорною кислотою на його поверхні утворюється гідрофільна плівка фосфату алюмінію. Ефективність фосфорної кислоти як гідрофілізатора для алюмінію відмічена А. Синегуб-Лавренко [8] і встановлена Р. Адамсом [9]. Проте механізм процесу гідрофілізації дослідниками не розглядається.

Завданням цієї роботи є вивчення особливостей утворення гідрофільної мінеральної плівки фосфатів на алюмінії.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Для вивчення утворення фосфатів на поверхні алюмінію була використана методика з застосуванням радіоактивних індикаторів [10].

Робочим розчином була фосфорна кислота концентрації 0,05 моль/л, мічена радіоактивним фосфором P^{32} (енергія випромінювання 1,701 мев з питомою активністю не меншою $1-2 \cdot 10^6$ імп/хв. мл.).

Роботу провадили із зразками алюмінію марки АН-1, формату $1,44 \text{ см}^2$ товщиною 0,7 мм. Старанно обезжирені крейдою зразки промивали водою і висушували в сушильній шафі при 50°C . Зворотню сторону пластини та бокові грані парафінували, щоб запобігти взаємодії з кислотою. Підготовлені таким способом зразки витримували потрібний час в робочому розчині, потім промивали під струменем дистильо-

ваної води, висушували фільтрувальним папером та вимірювали радіоактивність.

Активність зразків та робочого розчину (кількість 0,05—0,1 мл, нанесеного і висушеного на кружку фільтрувального паперу) вимірювалась на торцевому лічильнику НСТ-17 [10] звичайним способом з введенням усіх необхідних поправок — на фон, на розпад і т. п. Як прилад для перерахування застосовувався радіометр типу ПСТ-100 [11].

Активність кожного зразка вимірювалась не менше 6 разів. Результати вимірювань є середньо арифметичними для трьох зразків. Знаючи активність робочого розчину, площу поверхні та середню активність зразків, обчислювали кількість адсорбованих іонів і товщину фосфатного покриття. Для контролю рівномірності утворення фосфатів з досліджуваних зразків отримували авторадіограми на рентгєнівській плівці при експозиції 70 годин.

Про фізико-хімічні перетворення, які відбуваються на алюмінії, судили по зміні величин змочування поверхні в системі «вода — масло». Як масляна фаза застосовувався 10-процентний розчин олеїнової кислоти у вазеліновому маслі. Величини змочування ($B_{21} = \cos \theta$) поверхні визначались шляхом вимірювання крайового кута змочування (θ) на інструментальному мікроскопі БИМ-1, за методикою П. Ребіндера [1].

Досліди проводились таким чином. Обезжирені зразки алюмінію видержували потрібний час у розчині фосфорної кислоти (0,05 моль/л), потім промивали струменем води, ставили в прозору кювету з водою і наносили краплю масла. Крайовий кут замірювали після вистою краплі не менше 3 хв.

Крім того була вивчена кінетика зміни електродного потенціалу алюмінію у досліджуваному розчині фосфорної кислоти. Величину потенціалу вимірювали на приладі ВЛУ-2 напроти каломельного електрода.

ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При обробці алюмінію протягом 30 хв. розчином фосфорної кислоти з концентрацією $\sim 3 \cdot 10^{19}$ іонів-см³ на поверхні зразків, кількість

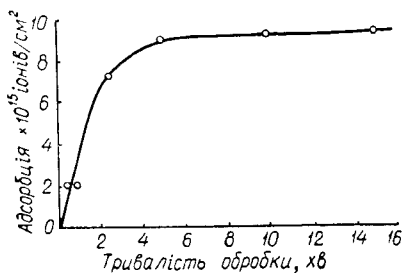


Рис. 1. Кінетика адсорбції іонів H_3PO_4 на алюмінії.

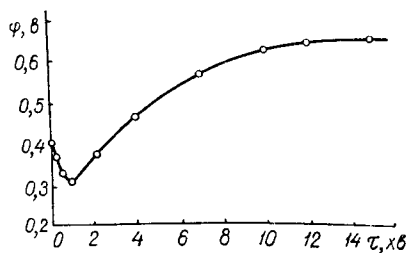


Рис. 2. Кінетика зміни потенціалу алюмінію в розчині.

адсорбованих іонів дорівнювала $\sim 9 \cdot 10^{15}$ іонів/см². Додаткова обробка поверхні 10-процентним розчином $(NH_4)SO_4$ протягом 10 хв і повторна промивка водою практично не змінили кількості адсорбованих іонів, що вказує на хімічну взаємодію іонів H_3PO_4 з алюмінієм, тобто на утворення фосфата алюмінію. Кінетика цього процесу подана на рис. 1. Як видно, адсорбція іонів проходить поступово і після 5 хв припиняється, досягнувши максимального значення.

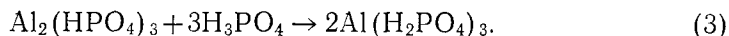
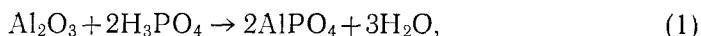
Розрахунок товщини адсорбованої плівки фосфату показав, що вона повинна складатися приблизно з 18 моношарів. Якщо врахувати нерівномірність поверхні алюмінію [12], товщина плівки буде принаймні

в 1,5—2 рази менша. Авторадіограми свідчать про досить неоднорідний розподіл активних адсорбованих іонів, які викликають потемніння плівки і про концентрування їх лише на окремих ділянках. Таким чином, реакція поміж алюмінієм та іонами фосфорної кислоти відбувається не на всій поверхні металу, а, очевидно, тільки в порах окисної плівки на активних анодних ділянках. А утворення фосфатів можливе при величині пор, достатній для проникнення аніонів.

Утворення фосфатів сповільнює анодний процес мікрогальваноеlements і викликає у початковий момент облагороджування потенціалу алюмінію (рис. 2), мабуть, за рахунок екрануючої [13, 14] або гальмуючої [15, 16] дії. В дальшому потенціал набуває більш від'ємних значень. Таке явище, без сумніву, зумовлене анодними процесами, зв'язаними з проходженням іонів алюмінію через більш дрібні пори.

Можна уявити, що корозія алюмінію викликана роз'їдаючою дією фосфорної кислоти на окисну плівку. Проте при цьому повинна б збільшуватися тривалість процесу, адсорбуватися на поверхні велика кількість іонів, і після утворення фосфатної плівки повинна б виникнути пасивність металу, чому суперечать отримані дані.

В одній з робіт [17] нами встановлена можливість гідрофілізації алюмінію 10-процентним розчином H_3PO_4 після адсорбційного намащення поверхні. В цьому випадку відбувається дифузія іонів H_3PO_4 через адсорбційну жирну плівку, розчинення окисів з утворенням фосфатів, які згодом також розчиняються з утворенням розчинних солей [18] за реакцією:



Але вказаний процес, мабуть, може мати місце тільки при досить високій концентрації кислоти, тому що усунути жирну адсорбційну плівку в розчинах кислоти низької концентрації виявилось неможливим.

Проведені досліди по вивченню зміни кінетики змочування алюмінію в системі «вода — масло» показали, що короточасна (менше хвилини) обробка металу досліджуваним розчином H_3PO_4 не дозволяє отримати гідрофільних сполук на поверхні (рис. 3). При дальшій обробці поверхня стає гідрофільною, що свідчить про утворення фосфатів достатньої товщини. Період досягнення максимальної гідрофільності відповідає періоду виникнення пасивності алюмінію (мінімум на кривій рис. 2). Очевидно, у початковий момент не відбулося утворення

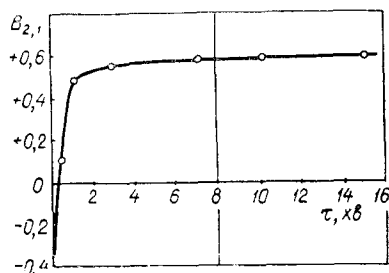


Рис. 3. Залежність величини змочення ($B_{2,1}$) алюмінію від тривалості обробки розчином.

фосфата алюмінію і виникла можливість адсорбції жирної кислоти в порах окисної плівки, яка привела до часткової олеофілізації поверхні.

Логічно припустити можливість адсорбції жирної кислоти не тільки в порах окисної плівки, але і на її поверхні. Проте таке припущення мало ймовірно, оскільки при обробці фосфорною кислотою спочатку відбувається гідротація окисної плівки, яка є первинним процесом [19]. А гідратовані шари на алюмінії добре втримують воду і надають поверхні достатню гідрофільність [17].

Таким чином, процес гідрофілізації алюмінію фосфорною кислотою при концентрації не більше 0,05 моль/л полягає в гідратуванні окисної плівки і утворенні фосфату алюмінію у порах окисів на анодних ді-

лянках, або, інакше кажучи, в утворенні безпористого (або з дуже малими порами) гідрофільного покриття гідроокису і нерозчинних фосфатів, які, добре змочуючись водою, перешкоджають адсорбції жирної фази у вибірних умовах.

На основі вищевикладеного можна зробити такі висновки.

1. Взаємодія алюмінію з фосфорною кислотою, концентрації 0,05 моль/л приводить до утворення нерозчинних у воді фосфатів. При цьому адсорбція іонів фосфорної кислоти проходить не на всій поверхні металу, а ймовірно має місце тільки на анодних ділянках гальванічного елементу в порах окисної плівки.

2. Гідрофільність поверхні зумовлена утворенням на алюмінії гідрофільного покриття гідроокису і нерозчинних фосфатів.

ЛІТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер и Л. А. Козаровицкий. Молекулярно-поверхностные явления в процессах печатания и научные основы литографии. Труды НИИ ОГИЗа, вып. 4, М., 1936.
2. С. М. Шур. Смачиваемость и ее изменения в процессах литографии. Труды НИИ ОГИЗа, вып. 5, часть I, М., 1937.
3. Г. Родс. Литографское искусство, Л., 1928.
4. Ф. Триттон. Исследования по теории литографской печати. Труды НИИ ОГИЗа, вып. 4, М., 1936.
5. J. Mazzaferri. Offset plate making, 1944.
6. К. Д. Тильк. Физико-химические факторы в процессах изготовления плоскочелюстной формы на цинке. Труды УНИИПП, вып. I, Харьков, 1937.
7. Ю. И. Золотницкий и др. Технология полиграфического производства, т. I, Гизлегпром, М., 1939, стр. 164, 171.
8. А. А. Синегуб-Лавренко. Изменение молекулярной природы металлических поверхностей под действием электролитов. Труды НИИ ОГИЗа, вып. 5, М., 1937.
9. Р. Адамс. Метод сравнения относительной гидрофилизующей способности некоторых водорастворимых материалов. Сб. «Исследования в области офсетной печати», ИЛ, М., 1959, стр. 122—142.
10. В. И. Спицын и др. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. Изд-во АН СССР, М., 1955.
11. С. А. Баранов и Р. М. Полевой. Метод абсолютного счета заряженных частиц. Журн. «Приборы и техника эксперимента», № 3, 1957.
12. В. С. Лапатухин, Ю. М. Овчинников. Определение удельной поверхности офсетных формных пластин. Сб. научных работ ВНИИППа, № 14, М., 1962, стр. 65—83.
13. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд-во АН СССР, М., 1945.
14. И. Д. Томашов. Теория коррозии металлов, М., 1952.
15. Б. Н. Кабанов, Л. И. Лейкис. ДАН, 58, (1685), 1947.
16. Б. В. Эршлер. Труды 2-й конференции по коррозии металлов. Изд-во АН СССР, ч. II, 1963, стр. 52.
17. В. С. Лабінський, Ю. М. Березюк. Утворення пробільних елементів на незерненому алюмінії. Зб. «Поліграфія і видавнича справа» № 2, В-во Львівського університету, Львів, 1966, стор. 28—32.
18. В. С. Лапатухин. Физико-химические основы офсетных формных процессов, «Искусство», М., 1952, стр. 122.
19. Н. Д. Томашов. Условия возникновения пассивного состояния металла, ДАН, 88, № 6 (1023—1026), 1953.

V. S. LABINSKY, O. O. BARAN

THE STUDY OF THE PROCESS OF ALUMINUM HYDROPHYLIZATION BY THE PHOSPHORIC ACID SOLUTION

The features of water-receptive mineral phosphate film formation on aluminum is investigated. It is shown, that interaction of aluminum and phosphoric acid leads to the formation of water-insoluble phosphates only on the anodic parts of galvanic element in the pores of oxide film. Water-receptivity of the surface is caused by the water-receptive coating of hydroxide and insoluble phosphates formation on the aluminum.