

В. Й. ГЛЕМБОЦЬКИЙ, Г. С. ШАПОВАЛ, О. С. ШЕВЧУК, Л. М. ІВАЩЕНКО

МЕТОДИКА КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ФОТОПОЛІМЕРНОГО ШАРУ

Фотополімерні друкарські форми привертають чим раз більшу увагу дослідників завдяки цілому ряду переваг, які дозволяють вирішити такі актуальні питання поліграфії, як збільшення тиражостійкості, одержання друкарських форм, а також значного скорочення часу на їх виготовлення [1, 2, 3].

На сьогоднішній день в Радянському Союзі розроблено цілий ряд фотополімерних композицій на вітчизняній сировині, які з успіхом випробовуються при виготовленні форм для різних видів друку [4, 5, 6].

З нашої точки зору, особливий інтерес мають фотополімерні шари (ФПШ), запропоновані УПІ ім. Ів. Федорова [4] для виготовлення форм високого друку та сухого офсету, які складаються із змішаних поліамідів та акрилових мономерів. За попередніми даними Київського філіалу ВНДІПП, композиції такого складу можуть знайти практичне застосування в усіх видах друку [3].

В процесі виготовлення ФПШ зазнає дії температури, яка приводить до зміни складу компонентів, що значно скорочує час його придатності. Звичайно у ФПШ входить цілий ряд компонентів, які містять як різні, так і ідентичні функціональні групи [1]. Провести кількісний аналіз такої суміші звичайними хімічними методами тяжко або навіть зовсім неможливо.

Разом з тим питання кількісного визначення компонентів ФПШ є дуже важливим з точки зору як можливості вивчення кінетики фотополімеризації (по витраті компонентів), так і повторного використання відпрацьованого проявляючого розчину для виготовлення ФПШ. Ми вважаємо доцільним застосувати для кількісного визначення компонентів такої системи полярографічний метод, виходячи із таких міркувань.

Полярографічний метод дослідження оснований на одержанні і розшифровці поляризаційних кривих (полярограм) сила струму—потенціал, одержаних з допомогою малого електрода, який поляризується, і великого, який не поляризується [7, 8].

Полярограми дозволяють судити про природу реагуючої речовини по потенціалу її відновлення або окислення та про її концентрацію — по величині граничного струму.

Таким чином, полярографічний метод дає можливість проводити як якісні, так і кількісні дослідження. За допомогою полярографії в розчині можна визначити різні речовини, які беруть участь в електрохімічних реакціях, насамперед органічні сполуки, що містять функціональні групи, здатні до електровідновлення або окислення.

Одна з основних переваг полярографічного методу над іншими аналітичними методами полягає у можливості визначення речовини у суміші з компонентами, які практично іншими методами розділити не

вдається, а також у можливості визначити зразу декілька сполук та малі кількості (приблизно 10^{-5} моль/л) речовини [8].

Зараз полярографічний метод знайшов застосування у різних галузях промисловості та досліджень. Він широко впроваджується для кількісного визначення речовин, які застосовуються у полімерній хімії [9].

В літературі описані методики визначення деяких компонентів, які входять до складу ФПШ [9], але не зустрічаються методики аналітичного визначення всіх сполук такої системи в їх суміші. Тому передовсім необхідно було розробити методику полярографічних вимірювань.

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ

1. Підготовка розчинів для полярографування. Один грам плівки ФПШ [1] роздрібнюють і розчиняють в етиловому спирті при нагріванні та перемішуванні в колбі з зворотним охолодженням на протязі 4 годин.

В результаті одержаний 10%-ний розчин містить таку кількість компонентів:

Компоненти	Кількість у 10 мл 10%-го розчину, г
Поліамід	0,58
Акрилова кислота	0,31
Диметакриловий ефір етиленгліколю	0,11
Бензоїн	0,008
Бензофенон	0,005
Гідрохінон	0,005

Цей розчин доливають краплями в полярографічну комірку.

2. Техніка полярографічних робіт. Полярограми знімали при допомозі чеського полярографа LP-60 з електронним самозаписувачем EZ-2. Як катод використовували ртутний краплинний електрод. Характеристика капіляра — $0,73 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{-1/2}$ (m — кількість витікаючої ртуті, мг/сек ; t — період краплеутворення, сек).

Анодом була донна ртуть. Можливість використання донної ртуті як анода пояснюється непорушністю її потенціалу в присутності речовин, які підлягають полярографуванню.

Потенціал анода контролювали за допомогою триелектродної схеми [10] відносно третього електрода, ртутного або ненасиченого коломельного, який не поляризується.

Як електролізер використовували герметичну термостатовану комірку С. Г. Майрановського [10]. Досліди виміру зсуву потенціалу ртутного анода під впливом компонентів системи показали, що потенціал анода залишається сталим у присутності будь-якого з компонентів системи, крім поліаміду.

Невеликі добавки розчину поліамідної смоли (порядку $2 \cdot 10^{-2}$ г/100 мл) зсувають потенціал донної ртуті на 0,2 в. Дальше збільшення концентрації смоли не має практичного впливу на потенціал ртутного анода.

Оскільки всі полярографічні дослідження фотополімерної системи проходили при концентрації поліаміду більше $2 \cdot 10^{-2}$ г/100 мл, потенціал залишався сталим від досліду до досліду і не залежав від концентрації речовин, які досліджувались.

Розчинником було обрано етиловий спирт.

Досліди по підборі фонового електроліту дозволяли зупинитись на хлористому літії, йодистому тетрабутиламонії та азотнокислому амонії. Одержання полярограм на фоні цих речовин необхідне тому, що система містить сполуки, які відновлюються при значній величині негативних потенціалів (акрилова кислота і диметакриловий ефір етиленгліколю (ДМЕГ), а також у зоні позитивних потенціалів (гідрохінон).

3. Полярнографічні хвилі компонентів фотополімерного шару. Полярнограма спиртового розчину фотополімерної композиції на фоні 0,1 М LiCl показана на рис. 1. Як видно з рис. 1 (крива а), полярнограма складається з чотирьох хвиль $E_{1/2}^1 = -0,60$; $E_{1/2}^2 = -0,95$; $E_{1/2}^3 = 1,67$; $E_{1/2}^4 = -1,92$ в.

Ідентифікацію хвиль проводили шляхом добавки до розчину, який полярнографується, кожного з компонентів досліджуваної суміші. В результаті ми визначили, що перша хвиля з $E_{1/2}^1 = -0,60$ в належить кисню, незначна кількість якого залишається в розчині навіть при інтенсивному продуванні інертним газом.

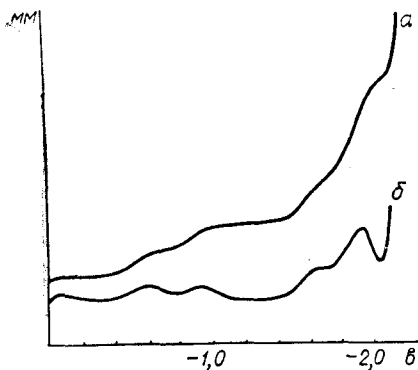


Рис. 1. Полярнограма 0,4 г/100 мл спиртового розчину фотополімерної композиції на фоні 0,1 М LiCl. а — залежність $i-E$; б — залежність $\frac{di}{dE} - E$.

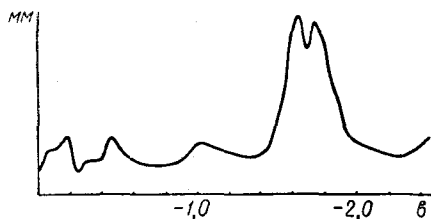


Рис. 2. Залежність $\frac{di}{dE} - E$ 0,4 г/100 мл спиртового розчину фотополімерної композиції на фоні 0,1 М N(C₄H₉)₄I.

Розтягнута хвиля з $E_{1/2}^3 = -1,65 \div -1,67$ в відповідає відновленню бензоїну та бензофенону. Оскільки різниця потенціалів напівхвиль цих сполук дорівнює приблизно 0,3 в, розділити їх хвилі немає можливості навіть за допомогою диференціювання (рис. 1, крива б). Однак уже знання кількості вмісту суміші бензоїну та бензофенону являє собою дуже цінну інформацію.

Четверта хвиля з $E_{1/2}^4 = -1,92$ в показує відновлення акрилової кислоти.

Природу другої хвилі з $E_{1/2}^2 = -0,95$ в нам не вдалося з'ясувати. Вона не належить жодному з компонентів, не характеризує відновлення домішок (поліаміду чи інших сполук) і з'являється лише в тому випадку, коли в розчині присутня фотополімерна композиція в певному складі. З'ясування природи цієї хвилі буде предметом дальших досліджень.

Хвилю ДМЕГУ на фоні хлористого літію спостерігати не вдалося. У відомій нам літературі полярнографічні хвилі цієї сполуки також не описані. Однак будова ДМЕГУ (наявність двох спряжених подвійних зв'язків) дозволяє зробити припущення про можливість його електрохімічного відновлення. Тому ми зробили полярнограму фотополімерної композиції на фоні 0,1 М N(C₄H₉)₄I (рис. 2).

Дійсно, на диференційній полярнограмі досліджуваного розчину на цьому фоні ми одержали дві чіткі вершини, одна з яких з $E_{1/2}^1 = -1,65$ в належить ДМЕГУ, друга — при $E_{1/2}^2 = -1,73$ в — акрилової кислоти.

Полярнограма ДМЕГУ на фоні 0,2 М N(C₄H₉)₄I показана на рис. 3, з якого ми бачимо, що $E_{1/2}^1 = -1,70$ в.

У присутності акрилової кислоти хвиля ДМЕГУ зсунута в бік більш позитивних потенціалів. Можливо, це обумовлено протогенними властивостями акрилової кислоти.

Встановлено, що граничний струм пропорціональний концентрації в широкому інтервалі (має дифузійну природу), що дає можливість кількісного визначення цієї сполуки.

Для визначення гідрохінону були зняті полярограми розчинів досліджуваної композиції на фоні 0,1 М NH_4NO_3 . Як видно з рис. 4, гідрохінон у досліджуваній системі відновлюється при $E_{1/2} = +0,3$ в, що відповідає літературним даним [9].

Рис. 3. Полярограма $0,9 \cdot 10^{-2}$ г/100 мл спиртового розчину ДМЕГУ на фоні 0,1 М $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{I}$.

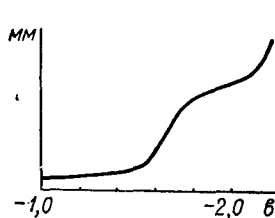
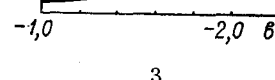


Рис. 4. Полярограма 0,4 г/100 мл спиртового розчину фотополімерної композиції на фоні 0,1 М NH_4NO_3 .

а — залежність $i-E$; б — залежність $\frac{di}{dE} - E$.



3

4

4. Калібрувальні графіки компонентів ФПШ. Для того щоб визначити, чи існує прямо пропорціональна залежність між граничним струмом компонентів ФПШ та їх концентрацією і підібрати інтервал концентрацій, зручний для кількісних вимірювань, були проведені досліди.

По-перше, були зняті полярограми розчину фотополімерної композиції при різних концентраціях останньої. Визначено, що для всіх досліджуваних компонентів

$$i_d = KC,$$

де i_d — дифузійний струм компонента;

C — його концентрація;

K — коефіцієнт, який характеризує кут нахилу даної залежності; значення K для різних компонентів різні.

По-друге, для кожного з компонентів у присутності поліамідної смоли (при концентрації, коли її збільшення не зсуває потенціалу донної ртуті) були зняті калібрувальні графіки, які зображені на рис. 5, а, б, в, г, е. Як видно з цих графіків, прямо пропорціональна залежність зберігається для всіх досліджуваних компонентів у значному інтервалі концентрацій.

Оскільки для бензофенону та бензоїну в досліджуваній системі спостерігається загальна хвиля, доцільно побудувати калібрувальний графік сумарної хвилі при співвідношенні концентрації бензоїну та бензофенону, застосованому в композиції (рис. 5, г).

5. Рекомендації по кількісному визначенню. Для аналітичного визначення компонентів ФПШ необхідно роздроблену плівку фотополімеру розчинити в етиловому спирті на протязі 4 годин (із розрахунку 1 г плівки на 10 мл спирту). 10—15 крапель одержаного розчину потрібно додати в полярографічну комірку, яка містить коло 5—6 мл розчину фону (із якого попередньо виведено кисень) і зняти полярограму. Виміряти висоти одержаних хвиль кожної сполуки і визначити концентрацію шуканого компоненту з калібрувального графіка за формулою:

$$C = \frac{C_k \cdot v_1}{v_2},$$

де C — концентрація досліджуваного розчину;

C_k — концентрація відповідної висоти хвилі компоненту, який визначається на калібрувальному графіку;

v_1 — об'єм розчину в комірці;

v_2 — об'єм добавленого в електроліт розчину.

При досліджуванні складу проявляючого розчину в електролізер додають від однієї краплі до 1,5 мл цього розчину в залежності від концентрації останнього з таким розрахунком, щоб у полярографічній комірці концентрація компоненту, який ми шукаємо, була не меншою $5 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл. Розрахунок концентрації аналогічний.

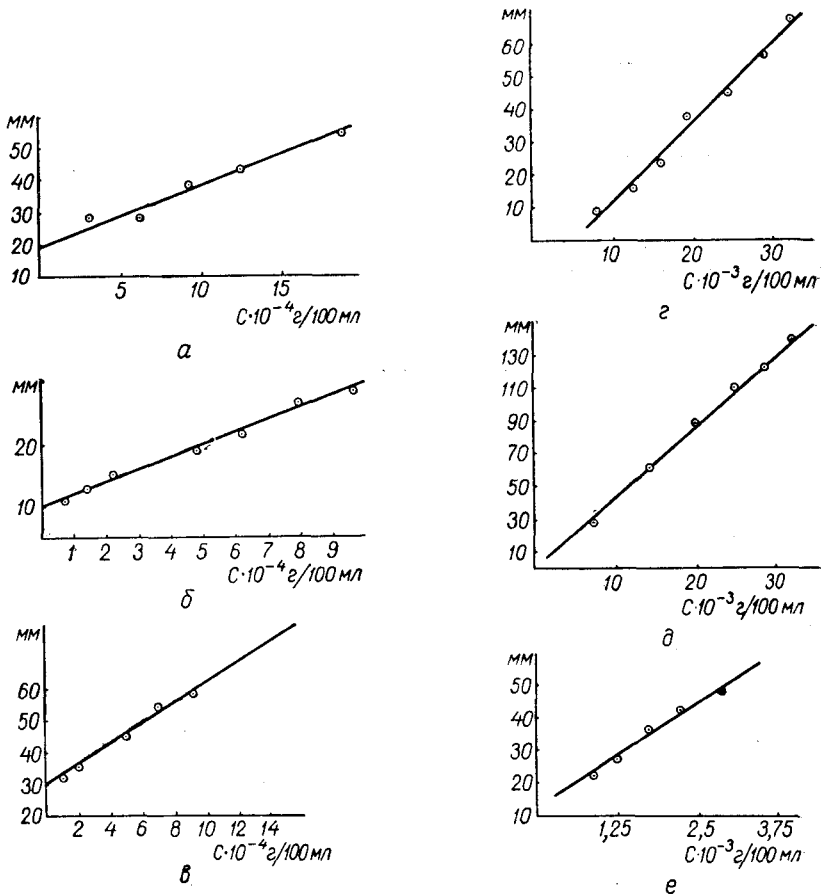


Рис. 5. Калібрувальні графіки на фоні 0,1 М LiCl:

а — бензоїну; б — бензофенону; в — суміші бензоїну та бензофенону; г — актилової кислоти; д — ДМЕГУ на фоні 0,1 М N(C₄H₉)₄I; е — гідрокінону на фоні 0,1 М NH₄NO₃.

Метод калібрувального графіка можна пропонувати в тому випадку, коли проводяться масові аналізи і калібрувальний графік одержаний на тому ж капілярі, що й усі визначення, або, принаймні, на капілярах з близькими характеристиками. Проте якщо аналізи проводяться нерегулярно, капіляр може бути замінений (що досить можливе при роботі з органічними деполаризаторами), підібрати новий капіляр з близькими характеристиками важко. А при зміні характеристики капіляра змінюється кут нахилу K в залежності $ig = K \cdot C$.

В цьому випадку для кількісних визначень можна рекомендувати метод додатків, який полягає в наступному. Знімають полярограму розчину невідомої концентрації, потім по краплях додають в комірку розчин відомої концентрації в такій кількості, щоб висота початкової хвилі подвоїлась. Потім, вимірявши вихідну висоту і висоту хвилі після

добавки стандартного розчину, визначають шукану концентрацію за формулою:

$$C = \frac{(h - h_0) \cdot v \cdot 100}{k \cdot 1000 \cdot \eta \cdot 1000},$$

де h — висота хвилі, одержана при полярографічному аналізі розчину з добавкою типового розчину, мм;

h_0 — висота хвилі визначеної речовини, мм;

v — вихідний об'єм досліджуваного розчину, мл;

η — доважка, г;

k — коефіцієнт перерахунку.

Коефіцієнт перерахунку знаходять для кожної чутливості гальванометра за формулою

$$k = \frac{h - h_0}{C}.$$

Зрозуміло, що при дослідженні суміші компонентів необхідно для кількісного визначення всі операції проводити з хвилею, відповідною кожному з них.

ВИСНОВКИ

1. Розроблена методика кількісного визначення компонентів ФПШ за допомогою полярографічного методу.

2. Подані конкретні рекомендації по визначенню складових компонентів у ФПШ, а також у проявляючому розчині з метою використання останнього при виготовленні фотополімерної композиції.

3. Запропонована методика дає можливість об'єктивно визначити зміни фотополімерної композиції, які відбуваються в результаті термічного впливу під час відливання, і відповідно регулювати її склад.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. А. Дудяк, Б. В. Коваленко, Е. Т. Лазаренко, Я. С. Маруняк. «Полиграфическое производство», № 6, 1966.
2. Ю. Б. Радуленская. Гибкие формы высокой печати. М., 1964.
3. В. И. Глембоцкий. Фотополимерные печатные формы глубокой и флексографической печати. Тезисы докладов второй Всесоюзной научно-технической конференции по вопросам специальных видов печати, посвященной 50-летию Великого Октября, КФ ВНИИПП, Киев, 1967.
4. Авторське свідоцтво СРСР № 171580.
5. Авторське свідоцтво СРСР № 221486.
6. В. И. Глембоцкий. Дослідження Київського філіалу ВДІПП по створенню фотополімерних форм глибокого і флексографського друку. Тези доповідей республіканської науково-технічної конференції «Поліграфічна промисловість і видавничка справа на Україні», УПІ ім. Ів. Федорова, Львів, 1967.
7. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полиграфии. «Мир», М., 1965.
8. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ. Госхимиздат, М., 1959.
9. В. Д. Безуглый. Полярография в химии и технологии полимеров. Изд-во Харьковского ун-та, 1964.
10. С. Г. Майрановский, Ф. С. Титов. ЖАХ, 15, 121, 1960.

V. GLEMBOTSKY, G. SHAPOVAL, O. SHEVCHUK, L. IVASCHENKO

THE METHOD OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE COMPONENTS OF THE PHOTOPOLYMERIZABLE LAYER

Summary

The polarographic technique of quantitative determination of the components of the photopolymerizable layer have been worked out.

Some recommendations about determination of changes in the photopolymerizable layer which take place as a result of termic influence during coating as well as in the developing solution have been given. The latter can be used for preparing of the photopolymerizable composition.