

Б. В. КОВАЛЕНКО, В. А. КРАВЧУК,
Є. Д. НІКОЛАЙЧУК, Є. З. СТАДНІЧЕНКО

ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ДЕЯКИХ ПОЛІАМІДНИХ ПЛІВОК

На сьогоднішній день в нашій країні і за кордоном вивчені десятки найрізноманітніших, здатних до фотополімеризації під дією активнічного світла систем, які можуть бути використані для виготовлення на їх основі різних рельєфних зображень, в тому числі і фотополімерних друкарських форм [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Основу таких систем становить високомолекулярний компонент — однорідний або змішаний полімер, який обумовлює їх хімічні, фізико-хімічні та механічні властивості, а також якість і практичну доцільність виготовлення на їх основі гнучких фотополімерних друкарських форм [9].

Одним з найважливіших показників світлочутливих високополімерних систем є їх здатність до розчинення в легкодоступних розчинниках.

В УПІ ім. Ів. Федорова та УНДПІПі вже розроблені і знаходять практичне застосування гнучкі фотополімерні друкарські форми високого і типоофсетного друку на основі змішаних поліамідів, які піддаються розчиненню в спирто-водних розчинах або у водних розчинах лугів [10, 11]. Безумовно, великий практичний інтерес являють гнучкі фотополімерні друкарські форми на основі водорозчинних полімерів і зокрема поліамідів [4].

Нами вивчалися світлочутливі композиції на основі модифікованих змішаних поліамідів, що піддаються розчиненню як у воді, так і в спирто-водних розчинах і, на нашу думку, є найбільш ефективними для виготовлення гнучких фотополімерних форм.

Відомо, що при виготовленні гнучких фотополімерних друкарських форм світлочутлива композиція на основі високомолекулярного компонента наноситься на пластину (підложку) у вигляді клейового розчину, який при випаровуванні розчинника дає еластичну плівку заданої товщини. Здатність таких плівок розчинятися в тому чи іншому розчиннику обумовлюється розчинною здатністю основного полімерного матеріалу, що входить до складу світлочутливої системи. В зв'язку з цим відповідний інтерес представляє вивчення кінетики розчинення полімерних плівок залежно від природи полімеру та температури розчинника.

В нашій статті наведені результати експериментів по вивченню швидкості розчинення полімерних плівок на основі модифікованих змішаних поліамідів з молекулярною вагою 9000—10 000 у воді при температурах: 20, 30, 40 і 50°C, а також в 9, 20, 50, 67 і 80%-ному етиловому спирті при температурах 20 і 30°C.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Приготовляли 30%-ний розчин модифікованого змішаного поліаміду в 60%-ному етиловому спирті. Тонким рівним шаром розчин наносили на алюмінієву пластину і висушували при температурі 25°C на протязі

60—70 хв. Після висихання першого полімерного шару наносили наступний і так повторювали декілька разів, до одержання плівки товщиною 0,60 мм. Товщину плівки заміряли мікрометром. Далі плівку відділяли від алюмінієвої пластини, висушували при температурі 45°C на протязі 20 год і вирізали зразки діаметром 16 мм, виходячи з таких міркувань: відхилення у вазі кожного зразка не повинні перевищувати ± 5 мг, а відхилення по товщині плівки допускались в межах $\pm 0,05$ мм [12, 13].

Кінетика розчинення поліамідних плівок у воді і спирто-водних розчинах при різних температурах розчинника вивчалась за відомою методикою [12].

Зразок плівки діаметром 16 мм вміщувався у бронзову сітчасту корзинку розмірами $18 \times 1 \times 18$ мм з розмірами комірки 1×1 мм. За допомогою ніхромної нитки корзинка підвішувалась до коромисла вагів типу ВТ-500 і опускалась на глибину 60 мм в розчинник, вміщений у термостатований посуд.

Перед початком експерименту замірялась вага порожньої корзинки з ниткою у відповідному розчиннику при заданій температурі.

В момент занурення корзинки із зразком плівки в розчинник заміряли початкову вагу зразка і одночасно включали секундомір.

Через кожні три хвилини визначалась вага зразка в розчиннику на протязі всього часу розчинення. За результатами дослідів будували інтегральні криві розчинення зразка в координатах: кількість розчиненого полімеру P , мг, час τ , хв. На основі інтегральних кривих будували диференціальні криві в координатах: швидкість розчинення полімера S , мг/хв, час τ , хв (рис. 1—3).

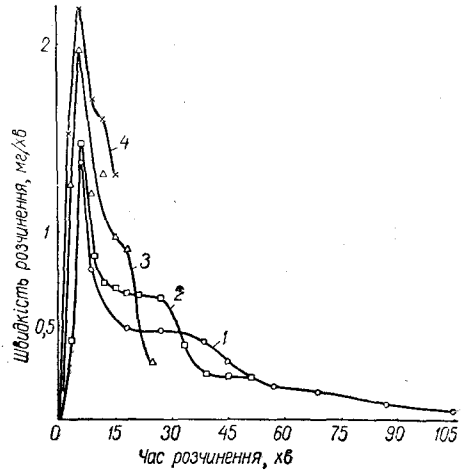


Рис. 1. Диференціальні кінетичні криві розчинення поліамідної плівки в воді при різних температурах.

1 — 20°C; 2 — 30°C; 3 — 40°C; 4 — 50°C.

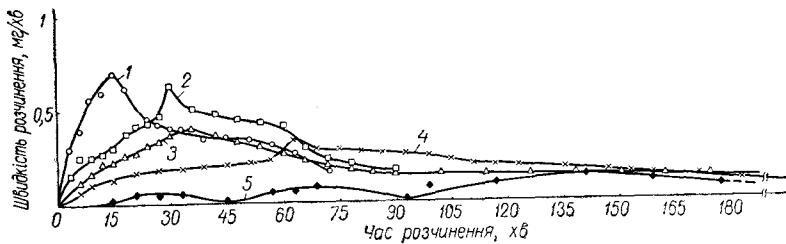


Рис. 2. Диференціальні кінетичні криві розчинення поліамідної плівки в спирто-водних розчинах різної концентрації при температурі 20°C.

1 — 9%-ний; 2 — 20%-ний; 3 — 50%-ний; 4 — 67%-ний; 5 — 80%-ний.

Диференціальні криві дозволили визначити максимальну швидкість розчинення $S_{\text{макс}}$ і час максимального розчинення $\tau_{\text{макс}}$ зразків поліамідної плівки в кожному з вибраних розчинників, що прийнято за основні показники процесу розчинення, а також кінцеву швидкість розчинення $S_{\text{кінц}}$ і загальний час розчинення $\tau_{\text{заг}}$.

Одержані результати наведені в таблиці.

Основні показники швидкості розчинення поліамідних плівок у воді та спирто-водних розчинах при різних температурах

Температура, °C	20				30			
	$S_{\text{макс}}$	$S_{\text{кінц}}$	$\tau_{\text{заг}}$	$\tau_{\text{макс}}$	$S_{\text{макс}}$	$S_{\text{кінц}}$	$\tau_{\text{заг}}$	$\tau_{\text{макс}}$
Розчинник								
Вода	1,37	0,05	105	6	1,47	0,22	52	6
9%-ний спирт	0,7	0,17	72	15	1,8	1,2	21	12
20%-ний „	0,63	0,16	90	30	1,53	1,24	27	18
50%-ний „	0,4	0,1	192	36	1,22	0,9	42	33
67%-ний „	0,33	0,06	277	63	1,18	0,87	51	39
80%-ний „	0,12	0	більше 24 год	141	0,17	0,04	—	9

Температура, °C	40				50			
	$S_{\text{макс}}$	$S_{\text{кінц}}$	$\tau_{\text{заг}}$	$\tau_{\text{макс}}$	$S_{\text{макс}}$	$S_{\text{кінц}}$	$\tau_{\text{заг}}$	$\tau_{\text{макс}}$
Розчинник								
Вода	1,97	0,5	24	6	2,2	1,3	15	6
9%-ний спирт	—	—	—	—	—	—	—	—
20%-ний „	—	—	—	—	—	—	—	—
50%-ний „	—	—	—	—	—	—	—	—
67%-ний „	—	—	—	—	—	—	—	—
80%-ний „	—	—	—	—	—	—	—	—

Примітка: S — мг/хв; τ — хв.

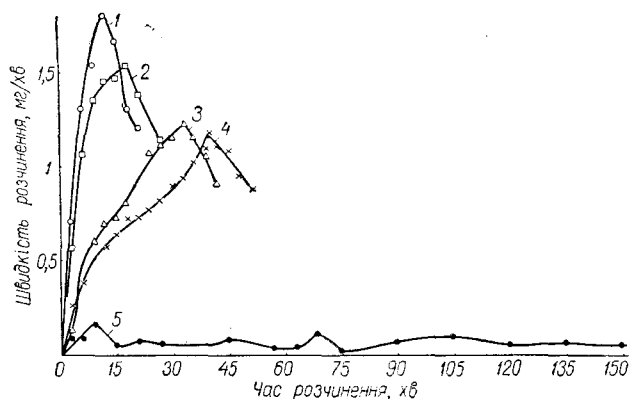


Рис. 3. Диференціальні кінетичні криві розчинення поліамідної плівки в спирто-водних розчинах різної концентрації при температурі 30°C.

1 — 9%-ний; 2 — 20%-ний; 3 — 50%-ний; 4 — 67%-ний; 5 — 80%-ний.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З результатів досліджень, виражених диференціальними кривими (рис. 1) і представлених основними показниками (таблиця), видно, що — максимальна швидкість розчинення поліамідних плівок у воді ($S_{\text{макс}}$) в інтервалі заданих температур є досить високою;

— із збільшенням температури розчинника швидкість розчинення поліамідних плівок у воді збільшується, що є закономірним явищем;

— час максимальної швидкості розчинення ($S_{\text{макс}}$) для всіх заданих температур є постійною величиною;

— відносно низьку кінцеву швидкість ($S_{\text{кінц}}$) розчинення поліамідних плівок у воді при температурі 20°C можна пояснити структурною будовою полімеру. Однак це не впливає на основний процес розчинення поліамідних плівок. Наприклад, кількість розчиненого зразка (P , мг) за 105 хв становить 100%, а за 60 хв — 95%, тобто процес розчинення можна вважати закінченим вже за 60 хв.

З рис. 2 і 3 видно, що у спирто-водних розчинах

— при збільшенні концентрації спирту швидкість розчинення поліамідних плівок зменшується, а при високих концентраціях спирту в розчині (80% і більше) стає мінімальною (крива 5);

— при збільшенні концентрації спирту в спирто-водних розчинах $S_{\text{макс}}$ зміщується вправо, тобто $t_{\text{макс}}$ є змінною величиною, що обумовлено впливом процесу набухання плівок в спирто-водних розчинах;

— при збільшенні температури розчинника швидкість розчинення поліамідних плівок збільшується. Зокрема, при температурі спирто-водних розчинників 30°C $S_{\text{макс}}$ відповідно більше як вдвічі вища, ніж при температурі 20°C. Однак для висококонцентрованих спирто-водних розчинників (80% спирту і більше) ця закономірність не підтверджується (крива 5, рис. 2 і 3), тобто швидкість розчинення синтезованого поліаміду в висококонцентрованих спиртах в інтервалі температур 20—30°C дуже низька і не представляє практичного інтересу¹;

— розчинення поліамідних плівок в спирто-водних розчинах з концентрацією спирту в розчині від 9 до 70% при температурі 30°C проходить з високою кінцевою швидкістю ($S_{\text{кінц}}$). Крім того, спостерігається стабільність основних показників кінетики розчинення в розчинниках з концентраціями спирту в інтервалі 50—67%.

В результаті проведених експериментальних досліджень, які частково висвітлені в нашій статті, встановлено, що синтезований поліамід здатний добре розчинятися як в холодній і гарячій воді, так і в теплих спирто-водних розчинах (30°C). Встановлено, що для одержання плівок оптимальним спирто-водним розчинником є 50—70%-ний етиловий спирт.

Висока здатність синтезованих поліамідів до розчинення в теплих спирто-водних розчинах і в холодній воді має виняткове значення для виготовлення на їх основі гнучких фотополімерних друкарських форм, тому що дозволяє виготовляти спирто-водні розчини світлочутливих композицій і на їх основі високоеластичні плівки з швидкісним випаровуванням розчинника, а вимивання незасвічених ділянок після експонування проводити в холодній воді.

ЛІТЕРАТУРА

1. Авторські свідоцтва СРСР № 178 265, 178 266, 179 618, 165 081, 171 263, 181 944, 202 731, 197 403.
2. Авторські свідоцтва СРСР № 166 931, 190 211, 192 024.
3. Патент США № 3 110 592.
4. Патент ПНР № 49 585.
5. Патент НДР № 5077.
6. Патент США № 2 791 504.

¹ Дослідження швидкості розчинення поліамідних плівок в спирто-водних розчинах при більш високих температурах не проводились, оскільки вони не представляють практичного інтересу, тому що проведення розчинення в гарячих спиртах в виробничих умовах ускладнює процес в зв'язку з виділенням токсичних парів спирту.

7. С. В. Анісімова і ін. Деякі властивості гнучких фотополімерних друкарських форм УПІ. «Поліграфія і видавнича справа» № 3, Львів, 1967, стор. 17.
8. R. V. Саппон. «Print. Equipm. and Mater», 4, 1967, № 42 (26, 27).
9. Б. В. Коваленко, Є. Д. Николайчук. Гибкие фотополімерные печатные формы. «Поліграфія и издательское дело» № 1, 1964, стр. 21.
10. Авторські свідоцтва СРСР № 167 893, 171 580, 173 923.
11. Авторські свідоцтва СРСР № 197 401, 197 402.
12. В. Н. Цветков и др. Разработка метода оценки технологических свойств поливинилхлоридных свойств по максимальной скорости растворения в циклогексаноне. «Пластические массы», № 8, 1964.
13. С. В. Анісімова, Е. Т. Лазаренко. Дослідження швидкості розчинення незасвічених ділянок фотополімерних пластин. «Поліграфія і видавнича справа», № 4, Львів, 1968.

B. KOVALENKO, V. KRAVCHUK, E. NYKOLAYCHUK, E. STADNYCHENKO

RESEARCH OF DISSOLUTION SPEED OF SOME POLYAMIDIC FILMS

Summary

The results of the investigation of dissolution rate of photopolymerizable films, produced on the basis of modified mixed water-soluble polyamides, synthesized by the authors, are presented. On the base of cinetic curves analysis, recommendations for choosing optimal solvents for casting the films, as well as for using them to wash out the non-printing areas, are given.
