

*П. Л. ПАШУЛЯ, А. Ф. БУР'ЯНЕНКО*

## **ОЦІНКА ПРИДАТНОСТІ ЗАХИСНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ТРАВЛЕННЯ КЛІШЕ НА ОСНОВІ ГІДРОФІЛЬНО-ЛІПОФІЛЬНОГО БАЛАНСУ**

Проблема вибору поверхнево-активних речовин (ПАР), які застосовуються у складі емульсійних травильних розчинів для однопроцесного травлення друкарських форм, є постійно актуальною. Це пояснюється безперервним удосконаленням якості травильних розчинів у напрямку розширення технологічних можливостей та підвищення строку їх служби [1].

Як поверхнево-активна складова травильного розчину при однопроцесному травленні друкарських форм на мікроцинку зараз найбільш широко застосовуються сульфовані рицинові масла. Вони являють собою складну суміш різних хімічних сполук, з яких основними є сульфоефіри рицинової кислоти, вільні жирні карбонові кислоти, їх гліцериди та ін. [2]. Співвідношення компонентів у сульфованому рициновому маслі можна широко змінювати в залежності від цільового призначення продукту шляхом зміни умов синтезу. Проте це не означає, що при заданому технологічному регламенті можна щоразу одержувати продукт строго одного і того ж складу. Мабуть, цим пояснюється той факт, що не всі промислові партії сульфованого рицинового масла забезпечують потрібну якість друкарських форм, що виготовляються способом емульсійного травлення. Тому важливе значення має можливість оцінки придатності сульфованих рицинових масел для емульсійного травлення без попереднього випробування їх у процесі травлення.

Необхідність розробки такого методу диктується, з одного боку, складністю технологічних випробувань на підприємствах, які займаються синтезом ПАР, а з другого — тією обставиною, що порівняно легко визначувані показники хімічного складу сульфованих масел не характеризують повністю його технологічних властивостей щодо емульсійного травлення.

Захисні властивості як сульфованих рицинових масел, так і інших синтетичних ПАР і композицій на їх основі, які в майбутньому, цілком імовірно, знайдуть широке застосування в процесі емульсійного травлення, залежать головню від їх хімічного складу [3]. Тому особливий інтерес становить дослідження можливості оцінки ефективності застосування ПАР з тією чи іншою метою за «молекулярним балансом», який враховує співвідношення гідрофільних груп і гідрофобних радикалів у молекулах ПАР та зумовлює поверхневі і об'ємні властивості їх розчинів [4].

Якісна характеристика ПАР уперше була введена Гріффіном [5], який класифікував їх за числовими значеннями так званого гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ). В основі ГЛБ-класифікації лежать довільно вибрані еталони, які дозволяють характеризувати емульгуючі властивості ПАР, їх розчинність та хімічну природу.

Система класифікації побудована на числових індексах таким чином, що речовина, яка не має спорідненості з водою, може бути позначена індексом «0», тоді як продукт, що має таку спорідненість, позначається індексом «20». Теоретично, оскільки немає ПАР цілком ліпофільних або гідрофільних, всі ПАР можна позначити індексами між «0» і «20». Проте на практиці верхня теоретична границя може бути перевищена. Це пояснюється тією обставиною, що еталони побудовані на основі неіоногенних ПАР, в той час, як аніонактивні ПАР мають більш, ніж 100% гідрофільності, тобто може з'явитися індекс, більший «20» [6].

Приблизно про величину ГЛБ можна судити за розчинністю ПАР у воді. Граничні значення ГЛБ емульгаторів визначаються за такими даними їх розчинності у воді [7, 8]:

Ступінь дисперсності	Граничні значення ГЛБ
Не диспергується у воді	2—4
Груба нестійка дисперсія	3—6
Нестійка молочна дисперсія	6—8
Стабільна молочна емульсія	8—10
Напівпрозора емульсія	10—13
Прозорий розчин	13 і більше

За величинами ГЛБ можна заздалегідь визначити тип ПАР, тобто визначити, чи дана речовина є переважно змочувачем, емульгатором або миючим засобом. Емульгатори для емульсій типу «вода в маслі» мають показник ГЛБ 1—6; для одержання емульсій типу «масло у воді» застосовуються емульгатори з ГЛБ 8—18; миючі речовини мають ГЛБ 13—15, а солюбілізатори — 15—18.

Гріффін, Демченко [9, 10] запропонували ряд емпіричних рівнянь, оснований на залежності ГЛБ від співвідношення гідрофільних і ліпофільних груп в молекулах ПАР, які дозволяють розрахувати величину ГЛБ для окремих неіоногенних та деяких аніонактивних речовин. Для суміші двох і більше ПАР показник ГЛБ обчислюють як середнє арифметичне з їх вагових співвідношень і значень показника ГЛБ для кожного з компонентів. В тих випадках, коли емпіричні рівняння виявляються непридатними, наприклад, у випадку природного ПАР, ГЛБ визначають дослідним шляхом [11, 12].

Користуючись значеннями ГЛБ, можна підібрати найбільш підходящі ПАР або композиції на їх основі для одержання емульсій з потрібними характеристиками. Оцінка ПАР за ГЛБ значно полегшує їх відбір для тих чи інших цілей і розрахунок їх необхідної кількості.

Оскільки до цього часу вибір ПАР, які застосовуються як захисні добавки при виготовленні друкарських форм способом емульсійного травлення, продовжує залишатися чисто емпіричним в силу недостатнього вивчення фізико-хімічних властивостей травильного розчину, то певний інтерес представляє дослідження характеристики ГЛБ сульфонованих рицинових масел, застосовуваних для емульсійного травлення мікроцинку, та вивчення взаємозв'язку ГЛБ з технологічними і фізико-хімічними властивостями травильного розчину. Це, очевидно, дозволило б вирішити не лише часткове питання визначення придатності того чи іншого сульфонованого рицинового масла для травлення, але й розв'язати в майбутньому завдання правильного, науково обгрунтованого підбору нових ПАР і композицій на їх основі для однопроцесного виготовлення друкарських форм на мікроцинку.

Існуючі методи визначення показників ГЛБ за емульгуючою здатністю ПАР, за стабільністю емульсій певного складу, на основі коефіцієнтів розтікання та ін. є дуже трудомісткими, вимагають тривалого дослідження та певного досвіду у дослідників. Грюнвальд і співпрацівники [13] запропонували порівняно простий і доступний метод вод-

ного титрування для знаходження величини, яка визначає гідрофільно-ліпофільну рівновагу в молекулах ПАР. Цей метод базується на тому, що така рівновага в значній мірі характеризується розчинністю ПАР.

## МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ І РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Методика водного титрування полягає в наступному. Розчиняють 0,5—1,0 г досліджуваної ПАР в 30 мл вуглеводного розчинника, після чого одержаний розчин титрують дистильованою водою до сталого помутніння. Вологість досліджуваного продукту враховується у відповідній величині наважки. Помутніння можна відтворювати, воно відповідає гідрофільно-ліпофільній рівновазі емульсії, яка утворюється [14]. Число мілілітрів води, необхідне для досягнення точки максимального помутніння титрованого розчину, називається «водним числом».

Враховуючи простоту та добру відтворюваність методу водного титрування, а також зв'язок «водних чисел» з ГЛБ поверхнево-активних речовин і, значить, з їх хімічною структурою, ми дослідили можливість застосування цього методу при оцінці придатності ряду сульфованих рицинових масел для виготовлення друкарських форм на мікроцинку способом емульсійного травлення.

Короткі дані про досліджені нами сульфовані масла<sup>1</sup> з умовними позначеннями, прийнятими для них у дальшому тексті, наводяться в табл. 1.

Таблиця 1

Технологічні характеристики досліджуваних ПАР

Назва і умовне позначення речовини	Коротка характеристика речовини *
Д—116 (концентрат)	Англійська захисна речовина на базі сульфованого рицинового масла. За еталон прийнято: співвідношення Д—116—вуглеводень — 1 : 2; швидкість травлення при вихідному насиченні цинком (5—10 г/л) — 50 мк/хв; ємність травильного розчину 40—45 г/л цинку, строк служби більше 24 год; кут нахилу при вершині — 20—25°.
Масло рицинове сульфоване МКС—1—67	Дослідно-промислова партія хімзаводу ім. Батуріна (м. Іваново), випущена в 1967 р., забезпечує захист лише при співвідношенні його з діетилбензолом 1 : 4; вимагається попередня насиченість цинком до 15 г/л; швидкість травлення при граничній ємності розчину по цинку (25 г/л)—20 мк/хв; строк служби травильного розчину — 48 год.
МКС—1—68	Дослідно-промислова партія, випущена в 1968 р., забезпечує якість кліше на рівні еталону.
МКС—11—68	Дослідно-промислова партія, випущена в 1968 р., бугриста поверхня травлення; ємність травильного розчину по цинку — 30 г/л; швидкість травлення — 23 мк/хв.
«Активна частина» МКС—11—68	МКС—11—68, звільнене від нессульфованих продуктів; забезпечує незначний захист при 1,5%-ному його вмісті в травильному розчині; швидкість травлення — 20 мк/хв.
«Вільний жир» МКС—5—68	Несульфовані компоненти МКС—5—68. Захисту не забезпечують.
Сульфорицинат Е	Промислова партія суміші МКС з неіоногенними речовинами рольфором 0-304 і оттанолом-12; забезпечує якість кліше на рівні еталону.

<sup>1</sup> Табл. 1 включає також речовини, про які буде йти мова в другій частині цієї праці.

\* Технологічні випробування ПАР проведені інж. А. П. Грабаровською.

Назва і умовне позначення речовини	Коротка характеристика речовини
СКМ—65 (сульфо-каст)	Дослідна партія сульфованого рицинового масла Шолківського хімзаводу, випущена в 1965 р. Якість кліше посередня (велике стравлювання, шорсткість, мала ємність).
СКМ № 22а	Лабораторний зразок сульфованого рицинового масла, виготовлений ВНДІСНЖем. Результати травлення незадовільні (швидкість травлення 12 <i>мк/хв</i> , пасивація поверхні).
СКМ—1 СКМ—2 СКМ—3 СКМ—4 СКМ—5	Зразки сульфованих рицинових масел, виготовлені ЦЗЛ Шолківського хімзаводу на основі СКМ-66 з різним вмістом мил. Прийнятну якість кліше забезпечує зразок з вмістом мил 40—50% (від загальної кількості жирних кислот).
Сульфована олеїнова кислота СОК	Виготовлена хімзаводом ім. Батуріна. Являє собою алкілсульфонат.
СВ—102	Натрієва сіль ізооктилового ефіру сульфоантарної кислоти. Промисловий продукт, призначений для травлення магнію. На мікроцинку забезпечує незначний захист.
Рицинове масло РМ	Вихідний продукт для синтезу сульфованих рицинових масел.
Сульфонол НП—1	Додецилбензолсульфонат натрію. Промисловий продукт. Забезпечує незначний захист.

Одна з умов успішного застосування водного титрування — правильний вибір розчинника для досліджуваних ПАР. При цьому треба враховувати такі вимоги:

- 1) сумісність з широким рядом ПАР;
- 2) здатність охопити ряд сполук титруванням з допомогою одного і того ж осаджуючого розчинника (в основному води);
- 3) можливість визначення кінцевої точки титрування в залежності від різниці між сполуками;
- 4) відсутність ускладнюючих факторів желатинізації та знебарвлення в кінцевій точці титрування.

Таким чином, перш ніж досліджувати можливості методу «водного титрування» для оцінки сульфованих рицинових масел, необхідно було правильно підібрати для них вуглеводневий розчинник, який відповідав би вищезазначеним вимогам. Вибір такого розчинника і становить першу частину нашого дослідження.

Окремі вуглеводневі розчинники, що не змішуються з водою, непридатні для визначення «водних чисел» як через малу розчинювальну здатність у відношенні до сульфованих рицинових масел, так і в силу незначних величин «водних чисел», що не дозволяє вловити різницю між ними.

Виходячи з хімічного складу сульфованих рицинових масел, ми випробували різні суміші вуглеводневих розчинників, які відповідали двом умовам:

- а) розчинювальна суміш повинна вміщувати розчинники з різною полярністю;
- б) один з компонентів суміші повинен необмежено змішуватися з водою, а другий — з вуглеводнем.

Так були досліджені суміші з різними співвідношеннями в них компонентів: діоксан-бензол, ізопропіловий спирт-бензол, ізопропіловий спирт-діетилбензол, діоксан-хлороформ, діоксан-етиловий ефір, діоксан-

циклогексанол, діоксан-циклогексанон, діоксан-н-аміловий спирт, діоксан-діетилбензол, хлороформ-діетиленгліколь.

За розчинювальною здатністю у відношенні до сульфованих рицинових масел найкращими виявились суміші: ізопропіловий спирт (40%) з бензолом (60%); діоксан (70%) з н-аміловим спиртом (30%); діоксан (80%) з циклогексанолом (20%). Проте ні одна з названих сумішей не відповідала умові можливості візуального визначення кінцевої точки титрування з достатньою точністю.

Виходячи з одержаних даних, ми вважали доцільним ввести в суміш н-амілового спирту з діоксаном невелику кількість бензолу з тим, щоб, не знижуючи значно гідрофільності розчинювальної суміші, точніше відтворити кінцеву точку титрування як в паралельних дослідах, так і в дослідах з різними маслами. В табл. 2 наведені значення «водних чисел» деяких з досліджуваних сульфованих рицинових масел, одержані для сумішей бензолу з н-аміловим спиртом і діоксаном.

Таблиця 2

Водні числа деяких ПАР залежно від процентного складу розчинювальної суміші

Досліджувані сульфовані масла	Розчинювальна суміш				
	2% бензолу, 13% н-амілового спирту, 80% діоксану; «водне число» — 46,6	5% бензолу, 15% н-амілового спирту, 80% діоксану; «водне число» — 28,3	5% бензолу, 25% н-амілового спирту, 70% діоксану; «водне число» — 25,9	5% бензолу, 35% н-амілового спирту, 60% діоксану; «водне число» — 20,1	10% бензолу, 20% н-амілового спирту, 70% діоксану; «водне число» — 15,2
«Водне число» ПАР, мл					
Сульфорицинат Е	25,7	22,6	26,5	21,5	15,6
МКС—1—67	23,5	21,3	25,2	21,1	15,3
СКМ—65	16,9	17,4	24,4	21,0	15,3
Д—116	15,8	17,1	24,4	20,5	15,1
СКМ № 22а	15,6	15,4	24,0	20,7	15,1

З даних табл. 2 видно, що при зменшенні в суміші вмісту діоксану і збільшенні кількості бензолу та н-амілового спирту її гідрофільність, яка характеризується «водним числом», відповідно зменшується, причому зменшення гідрофільності у значній мірі зв'язане із збільшенням в суміші кількості бензолу, а зміна вмісту в ній н-амілового спирту і діоксану позначається менше. Це, мабуть, зв'язане з тим, що бензол має більш гідрофобний характер, ніж н-аміловий спирт. З тієї ж таблиці випливає, що при збільшенні вмісту гідрофобного компонента суміші різниця в значеннях «водних чисел», визначених для різних сульфованих рицинових масел, стає меншою.

З п'яти представлених в табл. 2 сумішей розчинників найбільш задовільні результати одержані при використанні перших трьох. З них була вибрана суміш, яка складається з 5% бензолу, 25% н-амілового спирту і 70% діоксану, тому що при такому складі найкраще спостерігається точка максимального помутніння, що забезпечує потрібну відтворюваність результатів.

Одержані дослідні дані дозволяють зробити висновок про те, що розчинювальна здатність вуглеводневих сумішей у відношенні до сульфованих рицинових масел багато в чому залежить від полярності їх компонентів. Розчинювальна здатність тим більша, чим вища полярність вуглеводнів, які входять до складу суміші. Це зумовлюється тією обставиною, що в сульфованих рицинових маслах кількість малополярних сполук порівняно невелика. Підтверджується це і тим, що при заміні діоксану в суміші, яка складається з 5% бензолу, 25% н-амілового спирту та 70% діоксану такою ж кількістю діетиленгліколю можна добитися «ідеальної» розчинності.

Проте застосувати цей розчинник не вдається, тому що помітно погіршується можливість спостереження кінцевої точки титрування. Слід також відмітити, що розчинювальна здатність представлених в табл. 2 сумішей сильно збільшується при введенні в них 1—5% води. Це значить, що розчинювальна здатність сумішей залежить і від ступеня їх гідрофільності. Останнє також зумовлене складом масел, в яких звичайно є мінеральні солі, нерозчинні у вуглеводневих розчинниках.

В табл. 3 подані результати водного титрування досліджуваних речовин у суміші, яка складається з 5% бензолу, 25% н-амілового спирту і 70% діоксану.

Таблиця 3

Водні числа деяких ПАР залежно від процентного складу розчинювальної суміші з 5% бензолу, 25% н-амілового спирту і 70% діоксану

Досліджувані речовини	«Водне число», мд	Досліджувані речовини	«Водне число», мд
МКС—1—67	25,2	Д—116	24,4
МКС—1—68	26,2	СКМ—65	24,4
МКС—11—68	25,6	СКМ—22а	24,0
«Активна частина»		СОК	22,2
МКС—11—68	27,5	СВ—102	32,8
«Вільний жир»		Сульфонол НП—1	27,2
МКС—5—68	20,9	РМ	13,8
Сульфорицинат Е	26,5		

При розгляді результатів титрування, поданих в табл. 3, виявляється можливим поділ досліджуваних сульфованих рицинових масел на дві групи за величиною «водних чисел». До першої групи можна віднести масла з «водним числом» від 26,5 до 25,2 (МКС—1—67, МКС—1—68, МКС—11—68, сульфорицинат Е), а до другої — масла із значеннями «водних чисел» від 24,4 до 24,0 (Д—116, СКМ—65, СКМ—22 а). Для порівняння в табл. 3 подані «водні числа» сульфованої олеїнової кислоти (СОК), СВ — 102, сульфонулу НП—1 та рицинового масла.

З експериментальних даних, одержаних при вивченні придатності ряду вуглеводневих сумішей різного складу для розчинення сульфованих рицинових масел з метою використання їх при водному титруванні, можна зробити такі висновки:

1. Для розчинення сульфованих рицинових масел можна застосовувати вуглеводневі суміші з певним співвідношенням в них компонентів; при цьому необхідною умовою є те, щоб один з компонентів був полярним, другий — неполярним. Розчинювальна суміш повинна також мати певний ступінь гідрофільності. Розчинювальна здатність вуглеводневої суміші у відношенні до сульфованих рицинових масел тим вища, чим більший в ній вміст полярних компонентів і чим вищий ступінь її гідрофільності.

2. Оптимальний склад розчинювальної суміші залежить від характеру водного титрування і значень «водних чисел».

При збільшенні в суміші вмісту полярних компонентів характер водного титрування зміщується в бік погіршення спостереження кінцевої точки титрування і, внаслідок цього, поганої відтворюваності результатів.

При збільшенні вмісту в розчинювальній суміші гідрофільних компонентів величини «водних чисел» для різних сульфованих рицинових масел стають майже однаковими, що не дає можливості встановити різницю.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Пашуля. Состояние и перспективы развития однопроцессного травления. Тезисы докладов конференции УНИИПП «Новая полиграфическая техника», Львов, 1968.
2. D. Burton, L. F. Byrne. *J. Soc. Leather Trades Chemists*, **37**, 8, 243, 1953.
3. A. Gopfinger. *Zeszytu naukowe politechniki śląskiej. Seria „Chemia“*, **34**, 174, 1966.
4. П. А. Ребиндер. *Журнал ВХО им. Менделеева*, **XI**, № 4, 362, 1966.
5. W. C. Griffin. *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **5**, 4, 249, 1954.
6. I. A. Morris. *Manufact. Chemist. and Aerosol News*, **36**, 9, 66, 1965.
7. W. C. Griffin. *Offic. Digest*, **28**, 377, 446, 449, 1956.
8. Д. А. Рождественский. «Масложировая промышленность», № 6, 17, 1965.
9. W. C. Griffin. *Am. Perfumer and Essential Oil Review*, **5**, 1955.
10. П. А. Демченко. «Колл. ж.», **24**, № 11, 1962.
11. P. Becher, H. J. Ranauto. *J. Phys. Chem.*, **63**, 10, 1959.
12. P. Becher. *Emulsion. Theory and Practice*, N.-J., 1957.
13. H. L. Grunwald, G. L. Brown, M. N. Fineman. *Analyt. Chem.*, **28**, 11, 1693, 1956.
14. E. Angelescu, Em. Barbulescu. *Rev. roumaine chim.*, **11**, 5, 567, 1966.

*P. L. PASHULA, A. F. BURYANENKO*

### THE INVESTIGATION OF EVALUATION OF SULFATED CASTOR OILS SUITABLENESS FOR POWDERLESS ETCHING ON THE BASE OF HYDROPHILIC-LYPOPHILIC BALANCE (HLB)

#### Summary

The results of an investigation of the choice of hydrocarbon solvent mixture for sulfated castor oils with the purpose of applying them for water titration are presented. It is shown, that for the solution of sulfated castor oils, when proceeding from their chemical composition, the mixtures with optimum content of components are suitable. A great role in the respect as to the solvent power, as to the rendition of water titration results, plays the polarity and hydrophilicity extent of hydrocarbon mixture. At the determination of "water numbers" of the investigated sulfated castor oils the mixture, containing 5% of benzene, 25% of n-amyl alcohol and 70% of dioxane is most suitable.

---