

Л. С. ШЕПОТИННИК, М. Б. ШПУЛАК, М. П. МАСИННИК

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГІДРОФОБІЗАЦІЇ ДРУКАРСЬКИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОФСЕТНИХ ФОРМ ПОЛІЕТИЛГІДРОСИЛОКСАНОВОЮ РІДИНОЮ

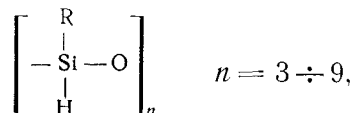
Як відомо, стійкість друкарських елементів монометалічних друкарських форм багато в чому залежить від фізико-хімічної стійкості адсорбційних шарів молекул гідрофобізатора на поверхні лакового покриття або світлочутливого шару.

Для гідрофобізації друкарських елементів до цього часу знаходять застосування копіювальні фарби або тинктура, які містять в собі високомолекулярні жирні кислоти — олеїнову, стеаринову, пальмітинову, а також мила — солі цих кислот [1].

Жирні кислоти належать до монофункціональних гідрофобізаторів, оскільки їх молекули мають в своєму складі одну активну групу (карбоксильна група COOH). Монофункціональні гідрофобізатори здатні лише до «точкової» хемосорбції поверхні. Тому гідрофобні покриття, одержані на основі «одноточкової» хемосорбції таких гідрофобізаторів, як жирні кислоти, молекули яких не зв'язані між собою, недосить стабільні в умовах експлуатації [2].

Цим, зокрема, пояснюється те, що фізико-хімічна стійкість адсорбційних шарів молекул жирних кислот на друкарських елементах офсетних форм недостатньо висока, в зв'язку з чим спостерігаються випадки ослаблення гідрофобних властивостей друкарських елементів. Цей недолік спричиняється до появи різних відтінків друкарських відбитків і зміни їх кольорової і градаційної характеристики.

Великий інтерес для офсетного формного процесу являють полімерні кремнійорганічні гідрофобізатори, молекули яких містять у своєму складі кілька активних функціональних груп (поліфункціональні гідрофобізатори). До таких сполук належать, зокрема, поліалкілгідроксилоксанові рідини, які являють собою суміш полімергомолів загальної формули



тобто їх молекули мають кілька активних атомів водню, завдяки чому можуть утворювати тримірні структури.

В Радянському Союзі налагоджений промисловий випуск гідрофобізаторів кремнійорганічних рідин ГКЖ—94 і ГКЖ—13, які являють собою поліетилгідроксилоксани з різним вмістом активного водню. Крім того, виробляється поліметилгідроксилоксанова рідина ГКЖ—94М. Ці гідрофобізатори, що виготовляються в промисловому масштабі на основі вітчизняної сировини, надають матеріалам дуже високу гідрофобність,

стійкі проти дії води і атмосферних агентів, не змиваються органічними розчинниками, не викликають корозії оброблюваних ними або поблизу розмішених матеріалів, не шкідливі для здоров'я [6—8].

Кремнійорганічні рідини застосовуються для гідрофобізації різних матеріалів: паперу, скла, тканин, металів і ін. [3, 4, 6].

Завдяки своїм високим гідрофобним властивостям поліалкілгідросилоксани можуть знайти застосування при обробці друкарських елементів офсетних форм у всіх технологічних процесах їх виготовлення. Як було показано нами раніше [9, 10], використання поліетилгідросилоксанової рідини ГКЖ-94 сумісно з епоксиретановим покриттям дає можливість різко підвищити тиражостійкість офсетних форм і поліпшити якість друку.

Фізико-хімічна стійкість друкарських елементів офсетних форм, виготовлених на епоксиретановому покритті з використанням кремнійорганічних гідрофобізаторів, дуже висока, причому для досягнення максимальної стійкості достатня 2—3%-на концентрація гідрофобізатора. При цьому вказувалось [9], що при нанесенні поліетилгідросилоксана на епоксиретанове покриття відбувається хімічна реакція між активними атомами водню кремнійорганічного гідрофобізатора і ізоціанатними групами діетиленглікольуретану, який входить до складу лакової плівки.

З метою з'ясування взаємодії між ізоціанатними групами діетиленглікольуретану і активними атомами водню поліетилгідросилоксану нами було проведено методом інфрачервоної спектроскопії дослідження розчину цих речовин в циклогексаноні. Спектральні вимірювання проводились на інфрачервоному спектрофотометрі UR-10 з призмою LiF. Швидкість реєстрації дорівнювала 150 см/хв; час запису повного відхилення — 10 сек.

Для приготування розчину поліетилгідросилоксанова рідина ГКЖ—94 і діетиленглікольуретан змішувались у співвідношенні 1:3, після чого суміш виливалась в кювету, яка герметично закривалась. Товщина кювети становила 380 мк. Суміш розбавлялась циклогексаноном до необхідної концентрації (0,1%), яка відповідає даній товщині. Відразу після цього записувались спектрограми розчину в зоні 800—3500 см⁻¹. Потім розчин витримувався в кюветі тривалий час (20 год) без доступу повітря, після чого знову записувались спектрограми. Далі розчин кремнійорганічного гідрофобізатора і діетиленглікольуретану прогрівався в кюветі без доступу повітря при температурі 150°C на протязі 1,5 год і ще раз записувались його спектри поглинання. Спектрограми розчину наведені на рис. 1.

За реакцією між активним воднем поліетилгідросилоксану з ізоціанатними групами діетиленглікольуретану слідкували по зменшенню смуги поглинання валентних коливань SiH-групи в зоні 2170 см⁻¹. Простежити за зміною інтенсивності уретанової смуги неможливо, тому що циклогексанон, який застосовувався як розчинник, має смуги поглинання в тих зонах, де лежить основна смуга поглинання уретанової групи, а смуга валентних коливань NH-груп дуже широка і малочутлива до невеликих змін.

Через те, що смуга валентних коливань SiH-групи перекривається зі смугою, обумовленою асиметричними коливаннями NCO-групи, то для з'ясування ступеня впливу смуги NCO на смугу SiH було проведено порівняння інтенсивності смуги SiH в двох сумішах, в яких концентрації поліетилгідросилоксану були однакові, а концентрація діетиленглікольуретану в одній із сумішей була в два рази більшою. Як видно з порівняння спектрів (рис. 2), незважаючи на велику зміну смуги NCO-групи, смуга SiH майже не змінюється. Незначне відхилення, яке спостерігається в інтенсивностях смуги SiH, лежить в межах помилок, внесених приладом і приготуванням розчину.

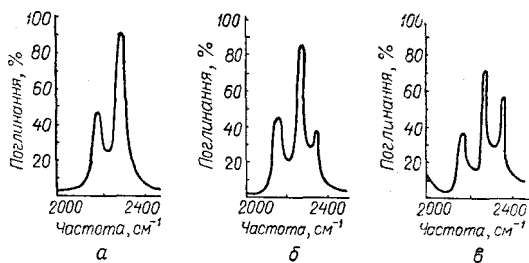


Рис. 1. Інфрачервоні спектри поглинання розчину діетиленглікольуретану і поліетилгідросилоксану:

а — початковий; б — після витримування в кюветі при кімнатній температурі протягом 20 год; в — після прогріву при температурі 150°C протягом 1,5 год.

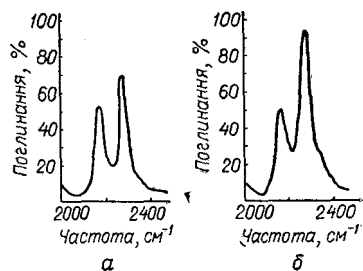


Рис. 2. Інфрачервоні спектри поглинання розчину діетиленглікольуретану і поліетилгідросилоксану.

Концентрація діетиленглікольуретану в розчині а в 2 рази менша, ніж в розчині б. Концентрація поліетилгідросилоксану в обох розчинах однакова.

Щоб по можливості повніше виключити вплив смуги NCO на смугу SiH, було проведено відокремлення цих смуг (рис. 3), для чого по осі абсцис відкладались частоти коливань, а по осі ординат — $\ln \frac{1}{T}$, де T — поглинання, відповідне певній частоті.

Як видно з рис. 3, вплив смуги NCO на інтенсивність смуги SiH в максимумі поглинання майже не спостерігається. В той же час з порівняння інтенсивностей смуг SiH в початковий момент і після прогрівання розчину протягом 1,5 год при температурі 150°C видно, що інтенсивність цієї смуги зменшується приблизно на 20—25%. Таке зменшення смуги поглинання SiH зв'язане із взаємодією активного атома водню поліетилгідросилоксану з ізоціанатними групами.

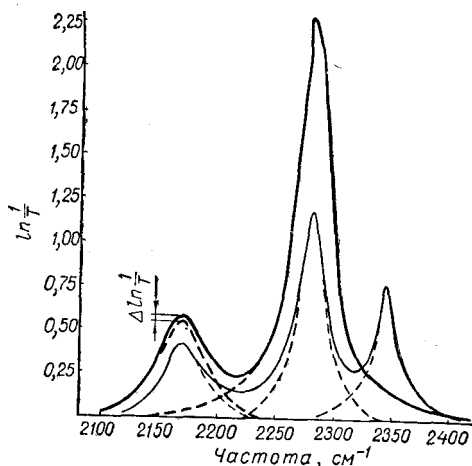


Рис. 3. Відокремлення інфрачервоних смуг поглинання розчину діетиленглікольуретану і поліетилгідросилоксану.

— невідокремлений початковий контур смуг поглинання; — невідокремлений контур смуг поглинання після прогріву при температурі 150°C протягом 1,5 год; відокремлений початковий контур смуг поглинання; відокремлений контур смуг поглинання після прогріву при температурі 150°C протягом 1,5 год; $\Delta \ln \frac{1}{T}$ — вплив смуги поглинання NCO-груп на смугу поглинання SiH-груп.

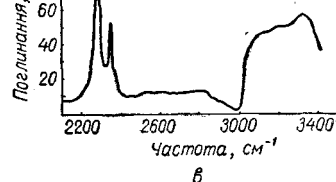
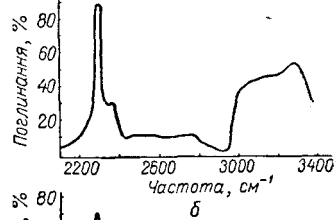
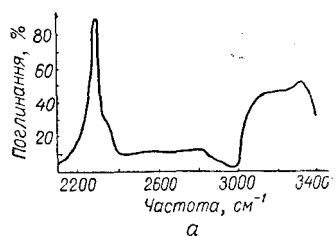


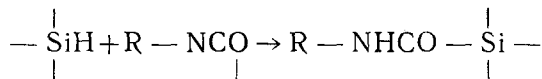
Рис. 4. Інфрачервоні спектри розчину олеїнової кислоти і діетиленглікольуретану:

а — початковий; б — після витримування в кюветі при кімнатній температурі на протязі 12 год; в — після прогріву при температурі 90°C на протязі 2,5 год.

При дальшому прогріванні не спостерігалось помітного зменшення смуги SiH, хоч при цьому відбувалося зменшення смуги NCO і зростання смуги в зоні 2350 см^{-1} . Очевидно, ця смуга зумовлена іншим розподілом електронної густини в ізоціанатній групі. Таке припущення підтверджується тим фактом, що подібний перерозподіл інтенсивностей між смугами NCO-групи в зоні 2270 см^{-1} і 2350 см^{-1} спостерігається і при прогріванні в тих же умовах одного діетиленглікольуретану в розчині циклогексанону. Необхідно відзначити, що ця смуга (2350 см^{-1}) появлялась також при тривалому витримуванні розчину діетиленглікольуретану навіть без підігріву.

Взаємодію COOH-групи олеїнової кислоти з ізоціанатними групами діетиленглікольуретану важко встановити (рис. 4), тому що смуга поглинання OH карбоксильної групи дуже широка ($3100\text{—}3300\text{ см}^{-1}$), і на неї накладається смуга поглинання валентних коливань NH уретанової групи. Отже, якщо навіть відбувається зменшення кількості OH-груп, то відповідно повинна зростати кількість NH-груп, в зв'язку з чим неможливо помітити зменшення OH-груп.

Таким чином, методом інфрачервоної спектроскопії доказано, що при взаємодії поліетилгідросилоксанової рідини з речовинами, які містять в собі ізоціанатні групи (діетиленглікольуретан), має місце хімічна реакція між активним воднем кремнійорганічного гідрофобізатора і ізоціанатною групою:



В результаті вказаної реакції відбувається хімічне зв'язування полімерної кремнійорганічної плівки з поверхнею лакового покриття в багатьох точках. Крім того, реакція окислення і реакція з сорбованою водою приводять до зшивки молекул гідрофобізатора одна з однією з утворенням полімерних просторових структур [2, 5]. Така просторова гідрофобна плівка, прикріплена в багатьох точках до поверхні хімічними силами, має дуже високу стійкість проти дії різних депресантів, які використовуються в процесі виготовлення офсетної форми і при друкуванні тиражу. Цим і пояснюється підвищена фізико-хімічна стійкість друкарських елементів офсетних форм, утворених на епоксиретановому покритті з застосуванням поліетилгідросилоксанової рідини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Н. И. Синяков. Технология изготовления фотомеханических печатных форм. «Книга», М., 1966.
2. М. Г. Воронков, Е. А. Лаская, А. А. Пашенко. О природе водоотталкивающих кремнийорганических покрытий с поверхностью гидрофобизованных материалов.— «ЖПХ», 38, № 7, 1483, 1965.
3. К. П. Гриневиц. Гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости.— «Пластические массы», № 8, 24, 1960.
4. К. А. Андрианов, В. М. Романов, С. А. Голубцов. Гидрофобизирующая жидкость ГКЖ и некоторые другие кремнийорганические жидкости. «Хим. пром.», 3, 142, 1956.
5. М. Г. Воронков, Н. В. Шорохов. Водоотталкивающие покрытия в строительстве. Изд-во АН Латвийской ССР, Рига, 1963.
6. А. А. Алентьев, И. И. Клетченков, А. А. Пашенко. Кремнийорганические гидрофобизаторы. Гостехиздат УССР, К., 1962.
7. Р. Н. Милс, Ф. М. Льюис. Силиконы, «Химия», М., 1964.
8. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. Силиконы, Госхимиздат, М., 1960.
9. Л. С. Шепотинник, Ж. И. Черня. Устойчивость печатающих элементов офсетных форм. «Полиграфия», № 5, 25, 1968.
10. Л. С. Шепотинник, Ж. И. Черня. Устойчивость печатающих элементов офсетных форм на полиуретановых лаках. «Полиграфия», № 12, 16, 1968.

**INVESTIGATION OF HYDROPHOB PROCESS OF OFFSET PLATE PRINTING
ELEMENTS BY POLYETHYLHYDROXYOXAL LIQUID**

S u m m a r y

This article deals with the results of investigation of chemical reaction between the active hydrogen atoms of polyethylhydrosiloxal liquid and isocyanide groups of the varnish coating by the method of infrared spectroscopy.

It is shown that as the result of this reaction the chemical bond of polymeric siliconorganic film with the surface takes place. Such a special hydrophob film that fastens in many points to the surface brings an increase of physical and chemical stability of the printing elements.

