

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

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛАКОВИХ ПЛІВОК І КОПІЮВАЛЬНИХ ШАРІВ**

Друкарські елементи сучасних монометалічних офсетних форм найчастіше утворюються на лаковій плівці або на шарі діазосмоли. Фізико-хімічна стійкість друкарських елементів значно залежить від молекулярно-поверхневої природи плівок діазосмоли та лаку і ступеню їх опірності дії різних реагентів, які застосовуються у процесі виготовлення цих форм і під час друкування тиражу.

Закономірності, які наявні під час утворення друкарських елементів на лакових плівках, вивчали А. Г. Лаврентьева [1—3], О. Л. Попова [4], М. М. Полянський [5]. Технологічний процес виготовлення офсетних форм негативним і позитивним способами копіювання (із застосуванням світлочутливих діазосполук) розробили Г. Я. Крікман та ін. [6, 7]. Як плівкоутворюючі речовини в світлочутливий розчин для позитивного копіювання вводять різні смоли.

У цих працях показано, що жодна з досліджених лакових плівок (шелак, ідитол, каніфоль, бакеліт, клей БФ-2) не відповідає повністю вимогам утворення стійких друкарських елементів. Тиражостійкість офсетних форм на вказаних лаках порівняно невисока, що спричиняється до збільшення непродуктивних затрат часу на повторні приладки, змивання, зменшує коефіцієнт використання друкарського устаткування. Недостатня фізико-хімічна стійкість досліджених лакових плівок викликає також появу різних відтінків друкарських відбитків і зміну їх кольорової і градаційної характеристик.

Отже, необхідно досліджувати такі смоли, які утворюють плівки з високими гідрофобними властивостями і з підвищеною фізико-хімічною стійкістю проти дії хімічних реагентів. Ці смоли доцільно використовувати для виготовлення офсетних форм позитивним копіюванням або вводити в світлочутливі розчини на основі діазосполук.

В іноземній технічній літературі є відомості, що в різних технологічних процесах виготовлення офсетних форм використовуються прості і складні ефіри целюлози [8], акрилонітрилові смоли, полівінілбутираль, полівініліденхлорид, полістирол, сополімери вінілхлориду з вінілацетатом [9—11] тощо.

Поряд із звичайними лаками, які складаються з основного компонента, розчинника і барвника, застосовують також двокомпонентні лакові композиції на основі епоксидної смоли (5—15%) і хлорованого вуглецю [12].

Щоб збільшити гідрофобні властивості друкарських елементів, до лаку додають також кремнійорганічні (силіконові) смоли або застосовують їх самостійно [13—15]. Оскільки силікони відзначаються надзвичайно високими гідрофобними властивостями [16], то було б добре використати їх в офсетному формному виробництві. Проте як у вітчизняній, так і в зарубіжній літературі немає відомостей про вивчення властивостей силіконових лаків щодо їх використання в офсетному формному виробництві.

У цій роботі ми експериментально досліджуємо фізико-хімічні характеристики силіконових покриттів і світлочутливих шарів на основі діазосполук. При цьому ми вивчали також молекулярно-поверхневу природу плівок, а також вплив депресантів на сприйнятливість лакових покриттів і копіювальних шарів на основі діазосполук до жирів.

## МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Фізико-хімічні характеристики лакових плівок і світлочутливих шарів визначали методом вибіркового змочування, запропонованого П. О. Ребіндером [17].

Для вивчення молекулярно-поверхневої природи вимірювали крайові кути змочування за допомогою малого інструментального мікроскопа ММІ в гістерезисних умовах на границі поділу: тверда поверхня — крапля води — вазелінове масло. При цьому визначали залежність величини змочування  $V = \cos \Theta$  ( $\Theta$  — крайовий кут змочування) від природи смоли.

Вплив різних депресантів на зміну молекулярно-поверхневої природи лакових плівок і копіювальних шарів визначали за кінетикою розтікання краплі моделі олифи у вибіркових умовах до і після обробки їх розчинами мінеральних кислот, гідрофільними колоїдами, а також гідрофілізуючими розчинами. Кінетика змочування показує адсорбційну сприйнятливість твердих поверхонь до жирів та їх фізико-хімічну стійкість проти дії гідрофілізаторів.

Досліджували плівку силіконових, бакелітового і епоксиретанового лаків, епоксидної смоли ЕД-5 і клею БФ-2, а також копіювальні шари на основі світлочутливих ортохінондіазидів (для позитивного копіювання) і діазосмоли (для негативного копіювання).

З силіконових лаків використовували лак КО-08, поліметилфенілсилоксанові лаки, модифіковані органічним полієфіром (К-47), акриловою смолою (К-1), епоксидною смолою (К-58), а також силікон-органічні лаки, одержані холодним змішуванням у різних співвідношеннях лаку КО-08 з бакелітовим лаком. Епоксиретановий лак одержували на основі діетиленглікольуретану (ДГУ) і епоксидної смоли Е-49 з різним співвідношенням ізоціанатних і гідроксильних груп. До складу копіювального розчину на основі ортохінондіазидів входять: по 20 г діазосполук (продукти № 11, 30), 50 г новолачної смоли, 50 мл консервного лаку 3-30-59.

Лакові плівки і світлочутливі шари товщиною 2 мк наносили на незернені алюмінієві пластини марки АДІ-Н у лабораторній центрифугі. Після висихання покриття з пластини вирізували пластинки розміром  $1 \times 4$  см, обезжирювали їх бензолом і обробляли протягом 24 год розчинами хімічних реагентів.

Як депресанти застосовували 2%-ні розчини сірчаної і соляної кислот, 3%-ний і 10%-ний розчини фосфорної кислоти, 3%-ний розчин крохмалю, 40%-ний розчин декстрину, 7%-ний розчин ПВС, розчин камеді сибірської модрина (пит. вага 1, 12), гідрофілізуючі розчини 1 і 2.

### Склад гідрофілізуючих розчинів

#### Розчин 1.

Кислота фосфорна (пит. вага 1,70)	15 мл
Крохмаль картопляний	30 г
Вода	1000 мл

#### Розчин 2.

Натрій фосфорнокислий однозаміщений	100 г
Персульфат амонію	75 г
Крохмаль картопляний	30 г
Вода	1000 мл

Після обробки вказаними реагентами алюмінієві пластинки з покриттям ретельно промивали водою в однакових умовах і висушували. Після цього пластинку переносили в прямокутну скляну кювету з дистильованою водою, а на лакову плівку або копіювальний шар нанесли кілька крапель моделі оліфи і через певний проміжок часу замірювали крайові кути змочування на межі поділу: лакове покриття (світлочутливий шар) — крапля моделі оліфи — вода.

Як модель оліфи використовували 10%-ний розчин олеїнової кислоти у вазеліновому маслі.

#### Молекулярно-поверхнева природа лакових плівок і копіювальних шарів

Покриття	Кут змочування, $\theta$	$B = \cos \theta$
Бакеліт	111	— 0,358
БФ-2	120	— 0,500
ЕД-5	117	— 0,454
КО-08	155	— 0,906
ДГУ+Е-49 (NCO/OH=0,70)	120	— 0,500
ДГУ+Е-49 (NCO/OH=0,96)	122	— 0,530
ДГУ+Е-49 (NCO/OH=1,49)	124	— 0,599
ДГУ+Е-49 (NCO/OH=1,78)	124	— 0,599
КО-08+бакеліт (3:7)	148	— 0,848
КО-08+бакеліт (1:1)	153	— 0,891
К-1	156	— 0,914
К-47	134	— 0,695
К-58	155	— 0,906
Копіювальний шар на основі діазо-смоли	115	— 0,423
Копіювальний шар на основі орто-хінондіазидів	127	— 0,602

#### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Визначення молекулярно-поверхневої природи лакових плівок показує, що покриття бакеліту, клею БФ-2 і епоксидної смоли ЕД-5 не мають яскраво виявлених гідрофобних властивостей (див. таблицю). Величина змочування  $B$  цих покриттів становить відповідно —0,358; —0,500 і —0,454, тоді як для силіконового лаку КО-08  $B=0,906$ , тобто досягає майже граничного від'ємного значення.

Величина змочування епоксидуретанових покриттів коливається від —0,500 до —0,599 у залежності від співвідношення компонентів у лаковій композиції. Якщо не вистачає ізоціанатних груп (співвідношення NCO/OH < 1) у лаковій плівці залишаються вільні гідроксильні групи епоксидної смоли, які дещо зменшують гідрофобність покриття. Зі збільшенням вмісту ізоціанатних груп вільні гідроксильні групи витрачаються на реакцію з групами NCO діетиленглікольуретану, що спричиняється до збільшення гідрофобності покриття. За співвідношення NCO/OH=1,49 величина змочування  $B=-0,599$  і з подальшим збіль-

шенням кількості ізоціанатних груп не змінюється, що свідчить про повне зв'язування гідроксильних груп.

Гідрофобні властивості силікон-органічних плівок досить високі. Величина змочування копіювальних шарів на основі діазосполук для негативного і позитивного способів копіювання становить відповідно  $-0,423$  і  $-0,602$ , тобто в порівнянні з покриттями бакелітового лаку, клею БФ-2 і епоксидної смоли спостерігається деяке зниження вибіркового змочування поверхні світлочутливого шару для позитивного копіювання водою. Гідрофобність світлочутливого шару на основі діазосмоли невисока.

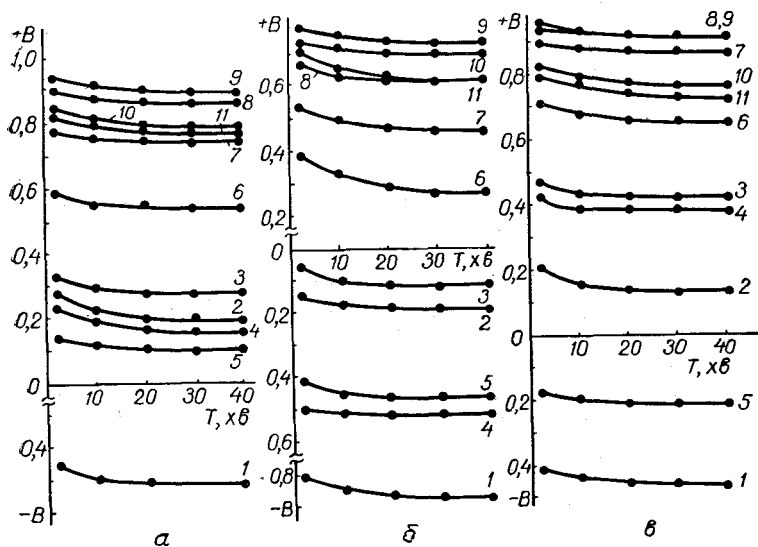


Рис. 1. Вплив депресантів на молекулярно-поверхневу природу копіювальних шарів і лакових плівок:

*a* — копіювальний шар на діазосмолі; *б* — копіювальний шар на ортохінондіазидях; *в* — бакелітовий лак; 1 — без обробки; решта після обробки: 2 —  $H_2PO_4$  (3%); 3 —  $H_2PO_4$  (10%); 4 —  $H_2SO_4$  (2%); 5 —  $HCl$  (2%); 6 — крохмалем (3%); 7 — декстрином (40%); 8 — ПВС (7%); 9 — камеддю сибірської модрина ( $d = 1,12$ ); 10 — гідрофілізатором 1; 11 — гідрофілізатором 2.

Як видно з рис. 1, *a*, *б*, обробка депресантами копіювальних шарів на основі діазосполук впливає на молекулярну природу поверхні, зменшуючи її сприйнятливість до жирних кислот у порівнянні з необробленою поверхнею. Проведені дослідження показують інверсію вибіркового змочування після обробки копіювальних шарів хімічними реагентами, що свідчить про їх недостатню високу фізико-хімічну стійкість.

Плівки бакелітового лаку також мають недостатню стійкість проти дії агресивних середовищ (рис. 1, *в*). Абсолютна величина змочування значно змінюється порівняно з необробленою поверхнею. При цьому спостерігається зменшення вибіркового змочування поверхні лакової плівки моделлю олифі і майже в усіх випадках наявна інверсія вибіркового змочування, що характеризує гідрофілізацію поверхні плівки.

Найбільшу сприйнятливості до жирів (ізотерма змочування має майже граничне від'ємне значення  $B$ ) і найбільшу стійкість гідрофобних властивостей проти дії депресуючих розчинів (всі ізотерми змочування розташовані в області від'ємних значень  $B$ ) мають силіконові покриття (рис. 2, *a*). Сприйнятливості силіконової плівки до жирів після обробки гідрофілізуючими розчинами, а також розчинами мінеральних кислот і гідрофільних колоїдів зменшується незначно.

Лакові покриття на основі модифікованих силіконів, які одержано холодним змішуванням кремнійорганічного полімеру (КО-08) з орга-

нічним (бакеліт), мають підвищену стійкість проти дії депресуючих розчинів порівняно з органічними покриттями, причому стійкість підвищується зі збільшенням вмісту силікону в лаковій композиції (рис. 2, б, в). У залежності від депресуючого реагенту і вмісту силікону ізотерми змочування перебувають в області від'ємних і додатних значень  $B$ , тобто в деяких випадках спостерігається яскраво виявлена стійка інверсія вибіркового змочування.

Цікаво дослідити також молекулярно-поверхневі властивості модифікованих силіконових лаків, які є результатом хімічної взаємодії кремнійорганічних і органічних компонентів під час нагрівання. У таких лаків органічний компонент зв'язаний з силіконовим значно міцніше і рівномірніше, тому покриття на їх основі мають більш високі якісні показники [18].

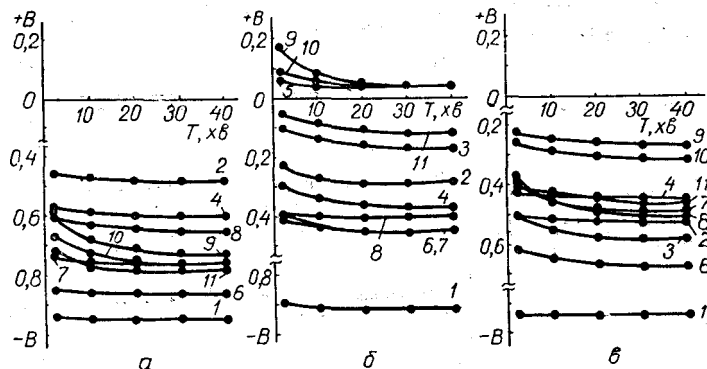


Рис. 2. Вплив депресантів на молекулярно-поверхневу природу лакових плівок:

а — КО-08; б — КО-08+бакеліт (3:7); в — КО-08+бакеліт (1:1); 1 — без обробки; решта після обробки: 2 —  $H_3PO_4$  (3%); 3 —  $H_3PO_4$  (10%); 4 —  $H_2SO_4$  (2%); 5 —  $HCl$  (2%); 6 — крохмалем (3%); 7 — декстрином (40%); 8 — ПВС (7%); 9 — камеддю сибірської модрина ( $d=1,12$ ); 10 — гідрофілізатором 1; 11 — гідрофілізатором 2.

Встановлено (рис. 3), що плівки силікон-органічних лаків, які одержано під час нагрівання, мають більш високу сприйнятливості до жирів і підвищену фізико-хімічну стійкість проти дії депресантів у порівнянні з покриттями органічних лаків. Найбільш яскраво виявлені гідрофобні властивості мають плівки силікон-акрилатного лаку К-1 (рис. 1, а). Після депресування розчинами гідрофільних колоїдів і електролітів абсолютна величина змочування змінюється незначно порівняно з необробленою поверхнею, а інверсія вибіркового змочування відсутня.

Плівки силікон-поліефірного лаку К-47 (рис. 3, б) відзначаються високою сприйнятливості до жирів, проте їх фізико-хімічна стійкість значно менша, ніж у покриттів лаків КО-08 і К-1, що свідчить про гідрофілізацію поверхні. Ступінь гідрофілізації і стійкість гідрофільного шару на плівках лаку К-47 значно менша, ніж на плівках бакеліту.

Стійкість проти дії депресуючих розчинів плівок силікон-епоксидного лаку К-58 досить висока (рис. 3, в).

Найбільш стійка адсорбційна плівка колоїду на всіх досліджених поверхнях (лакових плівках і копіювальних шарах) утворюється після обробки розчином камеді сибірської модрина. Після обробки покриттів розчинами ПВС і декстрину спостерігається менш стійка гідрофілізація поверхні. Найменший вплив чинить розчин крохмалю, що узгоджується з даними, одержаними А. Г. Лаврентевою [1].

Гідрофілізуючі розчини, які застосовуються для обробки пробільних елементів, також мають вплив на молекулярно-поверхневу природу

лакової плівки і копіювального шару. Розчини мінеральних кислот менше впливають на зміну гідрофобних властивостей, ніж колоїди і гідрофілізуючі розчини.

## ВИСНОВКИ

1. Лакові плівки і копіювальні шари на діазосполуках, які використовуються тепер для виготовлення офсетних форм, не мають добре виявлених гідрофобних властивостей; сприйнятливість їх до жирів і стійкість проти дії депресуючих розчинів недостатня.

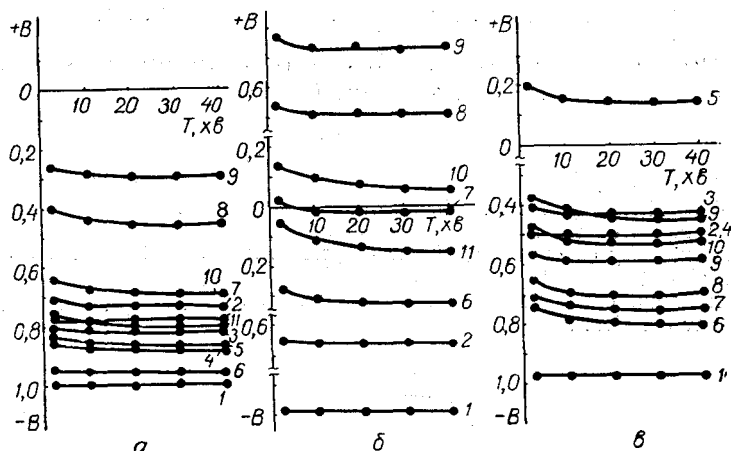


Рис. 3. Вплив депресантів на молекулярно-поверхневу природу лакових плівок.

а — К-1; б — К-47; в — К-58; 1 — без обробки; решта після обробки: 2 —  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3%); 3 —  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (10%); 4 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2%); 5 —  $\text{HCl}$  (2%); 6 — крохмалем (3%); 7 — декстрином (40%); 8 — ПВС (7%); 9 — камеддю сибірської модрина ( $d=1,12$ ); 10 — гідрофілізатором 1; 11 — гідрофілізатором 2.

2. Найбільш високими гідрофобними властивостями і стійкістю проти дії хімічних реагентів відзначаються плівки силіконових і силікон-органічних лаків.

3. Силіконові і силікон-органічні лаки з низькотемпературними каталізаторами сушки доцільно використовувати в офсетному формному виробництві для утворення друкарських елементів. Їх можна застосовувати для виготовлення офсетних форм на лакових шарах або вводити в копіювальний розчин на основі діазосполуки.

## ЛІТЕРАТУРА

1. А. Г. Лаврентьева. Исследование молекулярно-поверхностных свойств лакового слоя. «Полиграфическое производство», № 6, 1951.
2. А. Г. Лаврентьева. К вопросу о повышении устойчивости машинных форм в офсетной печати. «Сб. статей по картографии», вып. 8, М., 1955.
3. А. Г. Лаврентьева. К вопросу об изготовлении офсетных печатных форм на цинковых и алюминиевых пластинах. «Сб. научных трудов МПИ», вып. 18, М., 1963.
4. А. Л. Попова. Биметаллические печатные формы. Автореферат канд. диссертации, М., 1953.
5. Н. Н. Полянский, З. Г. Гамазина. Диффузия жирных кислот при изготовлении офсетных печатных форм. «Сб. научных трудов МПИ», вып. 18, М., 1963.
6. Г. Я. Крикман, Е. А. Никанчикова, Л. И. Сулакова. Вместо альбумина — диазосмола. «Полиграфия», № 1, 1966, 22.
7. Г. Я. Крикман, Е. А. Никанчикова, Л. И. Сулакова. Светочувствительные диазосоединения как копируемые слои. «Полиграфия», № 1, 1967, 23.
8. Патент США, № 2 983 221.
9. Патент США, № 3 132 584.
10. Патент США, № 3 113 512.

11. Burnett R. I. Anodies aluminium plates for lithography.—„Brit. printer“, 1962, V, 75, 1. 75.
12. Венгерский патент, № 148 024.
13. Патент США, № 3 133 498.
14. Английский патент, № 903 964.
15. Патент США, № 3 241 486.
16. К. А. Андрианов. Кремний — органические соединения. М., Госхимиздат, 1955.
17. П. А. Ребиндер [и др.]. Физико-химия флотационных процессов. М.—Л., 1933.
18. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960.

*SHEPOTINNIK L. S., SHPULAK M. B., MASINNIK M. P.*

## **INVESTIGATION OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF VARNISH FILMS AND COPY-LAYERS**

### **Summary**

This article deals with the results of physical and chemical investigations of silicon coats and light-sensitive layers on the bases of diazocompounds. It is shown that varnish films and copy-layers on the bases of diazocompounds, now used in production of offset plates, do not evidently express hydrophobic properties, they have insufficient perceptibility to grease and almost no resistance to the action of depressant solutions.

Silicon films and organic silicon varnish films offer the highest hydrophobic properties and resistance to chemical agents.