

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ НЕОСВЕЩЕННЫХ УЧАСТКОВ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИН *

Использование высокомолекулярных соединений при изготовлении фотополимерных печатных форм связано с растворением их в пробельных участках в той или иной среде.

Получение термодинамически равновесного раствора возможно только для полимеров линейной структуры. Сетчатые или же пространственно-сетчатые полимеры ни при каких условиях (исключая условия, вызывающие деструкцию полимера) не могут быть переведены в раствор, они принципиально не растворимы [1, 2, 3].

На потере полимерами способности растворяться в результате образования сетчатой или пространственно-сетчатой структуры под действием актиничного светового излучения и основан принцип образования фотополимерной печатной формы (ФПФ).

Известно [1, 2, 3], что растворение полимеров является сложным процессом и происходит медленно вследствие малой скорости диффузии макромолекул. Растворению, как правило, предшествует длительный процесс набухания, при котором полимер поглощает большое количество растворителя и увеличивается в объеме. Лишь по истечении определенного времени, когда расстояния между макромолекулами увеличиваются в результате набухания и ослабляются межмолекулярные связи, происходит отделение макромолекул в раствор.

В связи с длительностью растворения пробелов целесообразно применять определенные методы ускорения процесса и, в частности, метод наложения ультразвукового (УЗ) поля на раствор [4].

Основным материалом для изготовления ФПФ по способу, разработанному в Украинском полиграфическом институте им. Ив. Федорова, являются смешанные полиамиды [5]. Как известно [6, 7, 8], смешанные полиамиды растворимы в фенолах, концентрированных минеральных кислотах, муравьиной и уксусной кислотах, низших спиртах и спирто-водных смесях. Наибольший интерес для практического использования представляют спирто-водные смеси, а также спирто-солевые растворы [9].

Как указывает ряд авторов [1, 2, 3], в настоящее время еще невозможно установить связь между природой растворителя и его способностью растворять данный полимер. Поэтому при выборе растворителя приходится пользоваться эмпирическими правилами или косвенно определять степень сродства растворителя к полимеру по активности

* В экспериментальном исследовании принимали участие студенты УПИ, ныне инженеры-технологи полиграфического производства М. М. Котик, О. С. Мухина, А. П. Разуваев, Ж. В. Триндяк, М. А. Хомут.

растворителя. В. В. Коршак и С. А. Павлова [10], например, в качестве показателя, характеризующего активность растворителя смешанного полиамида, использовали стабильность раствора во времени. Нами в качестве основного параметра, характеризующего активность растворителя, принята скорость растворения V *мк/мин* пробельных участков ФПФ.

В статье приведены некоторые результаты изучения скорости растворения пробельных участков печатных форм, получаемых фотополимеризацией толстого светочувствительного слоя, в состав которого входят смешанные полиамиды и другие компоненты, в спирто-водных смесях и в одном из спирто-солевых растворов в роторной машине и в специальной ванне с наложением УЗ-поля на раствор с целью интенсификации процесса растворения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Светочувствительные пластины, изготовленные в одном режиме из фотополимеризующейся композиции одного и того же состава, толщиной $1,5 \pm 0,1$ *мм* подвергались экспонированию ртутно-кварцевыми лампами ПРК-7 под модельным штриховым негативом. Негатив изготовлен на фототехнической пленке ФТ-30, он имеет штриховые элементы различной ширины с различными расстояниями между ними. Копирование производилось в пневматической копировальной раме с пленочным покрытием и водяным охлаждением.

Пробельные участки экспериментальных ФПФ подвергались растворению в термостатированной лабораторной травильной машине роторного типа со сложным движением пластинодержателя. Объем ванны машины — 0,5 л; число оборотов в минуту роторов — 1600, пластинодержателя — 60. Термостатирование (30°C) осуществлялось с помощью змеевика, вмонтированного в травильную машину и соединенного резиновыми шлангами с насосом термостата ТС-15М.

Изучение влияния ультразвукового поля на процесс растворения неосвещенных (пробельных) участков экспериментальных форм осуществлялось в лабораторной ультразвуковой установке с наложением на раствор УЗ-поля через магнитострикционный преобразователь ПМ-1,5, питаемый генератором УЗМ-1,5. Эта установка состояла из термостатированной ванны с двойными стенками, между которыми циркулировала вода, нагнетаемая насосом термостата ТС-24. Ко дну ванны с применением резиновых прокладок был присоединен магнитострикционный преобразователь ПМ-1,5, который охлаждается проточной водой, пропускаемой для термостатирования через змеевик термостата. К крышке ванны присоединены пластинодержатель, обеспечивающий постоянное положение растворяемой ФПФ, и термометр. Заданная температура раствора (30°C) регулировалась контактным термометром и изменением подачи воды в преобразователь вентилем.

Время растворения пробелов на экспериментальных пластинах было установлено (на основании предварительных опытов) в следующих интервалах: травильная машина — 10, 20, 30, 40 *мин*; УЗ-установка — 1, 2, 3, 4, 5 *мин*.

Режим работы УЗ-генератора принят следующий: ток анода — 0,75А; ток сетки — 10мА; ток поляризации — 11А.

Для приготовления растворителей использовался гидролизный этиловый спирт (ГОСТ 8314-57, марка А).

Измерение глубины пробелов ФПФ осуществлялось на большом проекторе ПБ-1 при 50-кратном увеличении с помощью микрометри-

ческих винтов, позволяющих произвести отсчет с точностью $\pm 0,002$ мм. Расчет скорости растворения пробелов производился по формуле:

$$V = \frac{H}{t},$$

где H — среднее значение глубины пробелов шириной 3, 6, 12 мм в микронах;

t — время растворения пробелов ФПФ в минутах. Представленные на рисунках данные являются средними из 4—5 измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 (кривые *a* и *б*) видно, что максимальное значение V достигается, как в травильной машине, так и в УЗ-установке, при 25-процентной концентрации воды в спирто-водной смеси. Аналогичные

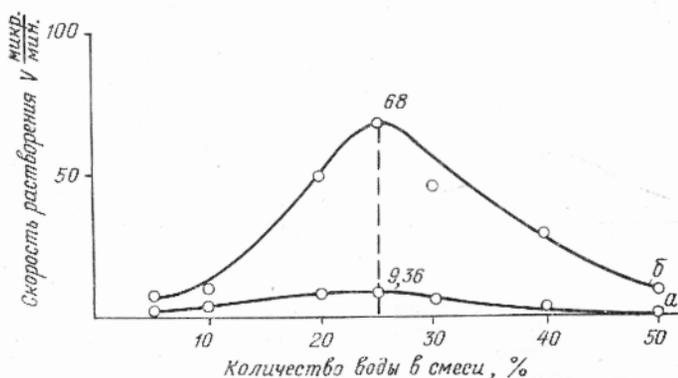


Рис. 1. Влияние концентрации воды в смеси этиловый спирт — вода на скорость растворения пробелов.

Кривая *a* — в травильной машине, кривая *б* — в ультразвуковой установке.

данные получены В. В. Коршаком и С. А. Павловой [10], объяснившими действие воды тем, что она образует ассоциаты с молекулами спирта и этим способствует десольватации макромолекул полиамида, что приводит к повышению стабильности раствора по мере увеличения концентрации воды, а в нашем исследовании — к увеличению скорости растворения пробелов ФПФ. При дальнейшем увеличении концентрации воды наблюдается уменьшение скорости растворения V пробелов ФПФ, что объясняется простым уменьшением растворимости полиамида в таких смесях.

Рис. 1 (кривая *б*) показывает резкое увеличение V при наложении на раствор УЗ-поля, что связано с наличием кавитационных явлений, т. е. образованием в жидкости под действием звуковой волны с частотой выше 20 кгц полостей (пузырьков), которые при захлопывании создают на поверхности пластины мощные гидравлические удары, способствующие внедрению низкомолекулярного вещества — растворителя между макромолекулами полиамида и вследствие этого ускоряющие процессы набухания и растворения.

Поскольку при разрывах (захлопываниях) кавитационных пузырьков выделяется большое количество тепла [4], возможно увеличение теплового движения макромолекул, что способствует ослаблению меж-

молекулярных связей и интенсификации процессов набухания и растворения. Несомненно также влияние интенсивного перемешивания растворителя в УЗ-ванне, ускоряющего диффузионные процессы на границе растворитель—твердая поверхность ФПФ.

При применении предложенных в работе УПИ [9] спирто-солевых растворов (рис. 2, кривая *a*) V значительно увеличивается. Это мы объясняем тем, что при введении неорганической соли (например, роданистого аммония) в этиловый

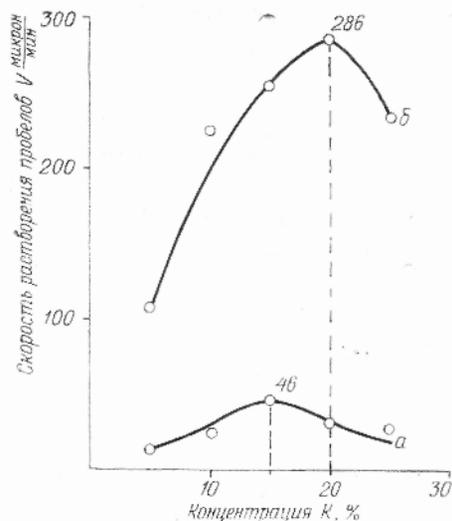


Рис. 2. Влияние концентрации роданида аммония в этиловом спирте на скорость растворения пробелов.

Кривая *a* — в травиальной машине, кривая *б* — в ультразвуковой установке.

спирт резко увеличивается полярность растворителя, более интенсивно разрушаются водородные межмолекулярные связи между макромолекулами полиамида, что и приводит к увеличению скорости растворения при увеличении концентрации соли. По достижении максимального значения V наблюдается ее уменьшение. Это объяснимо простым уменьшением растворимости высокомолекулярного вещества в концентрационном растворе электролита и принципиально не отличается от уменьшения растворимости высокомолекулярного вещества при добавлении к растворителю нерастворителя [1].

При наложении УЗ-поля (рис. 2, кривая *б*) общий характер кривой остается неизменным, но максимум смещается, что объясняется увеличением растворимости соли в растворе при наложении на него

УЗ-поля и увеличением в связи с этим количества зародышей кавитационных пузырьков. Известно [4], что кавитация представляет собой не разрывы жидкости как таковой, а разрывы слабых ее мест, обусловленные наличием газообразных или твердых включений.

Известно, что при травлении мелкокристаллических цинковых сплавов эмульсионным способом скорость травления составляет 50 мк/мин, магниевых сплавов — 62,5 мк/мин [11], а при травлении магниевых сплавов МА-2-2М по способу [12], разработанному в УНИИПП, — 66 ± 100 мк/мин.

Анализ полученных нами данных (рис. 1 и 2) показывает, что спирто-водные смеси при применении их в травиальных машинах не смогут обеспечить скоростей растворения пробелов ФПФ, сравнимых со скоростями травления металлов (при 25% концентрации воды в спирто-водной смеси V составляет 9,36 мк/мин). Однако при наложении УЗ-поля достигаются скорости, сравнимые со скоростями травления металлов (при 25% концентрации воды V составляет уже 66 мк/мин).

При добавлении к этиловому (гидролизному) спирту роданида аммония в травиальных машинах получены скорости растворения, сравнимые со скоростью травления металлов (при 15% концентрации соли V достигает 46 мк/мин), а при наложении УЗ-поля на такой спирто-солевой раствор скорость растворения пробелов ФПФ возрастает по сравнению со средней скоростью травления металлов (по приведен-

ным выше данным) более, чем в 3 раза (при 15% концентрации роданида аммония — 254 мк/мин, при 20% концентрации соли — 286 мк/мин).

В поисковых опытах при использовании спирто-водно-солевого раствора (с роданистым аммонием) при наложении на раствор УЗ-поля получены еще более высокие скорости растворения пробелов ФПФ — 650 ÷ 700 мк/мин.

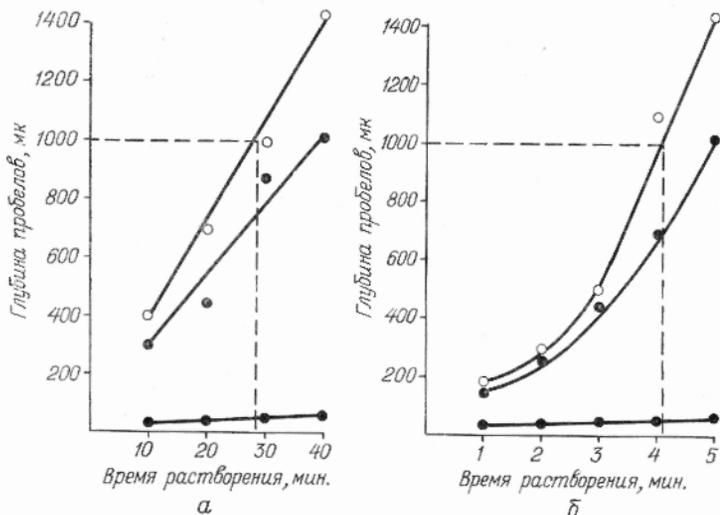


Рис. 3. Влияние времени растворения в 15-процентном растворе роданида аммония в этиловом спирте на достигаемую глубину пробелов

а — лабораторная травильная машина, б — ультразвуковая установка.

Применение ультразвукового способа углубления пробелов ФПФ [13] позволяет сократить время на одну из важнейших операций изготовления таких форм — растворение пробелов — до 1,5 ÷ 5 мин.

На рис. 3 представлены графики, характеризующие кинетику образования пробелов в результате растворения неосвещенных участков ФПФ в травильной машине и в ультразвуковой установке. При растворении пробелов ФПФ в травильной машине требуемая технологически инструкциями глубина в широких пробелах (1000 мк) достигается за 28 мин, а в ультразвуковой установке — за 4,1 мин. Как видно на рис. 3, глубина широких пробелов непрерывно увеличивается с увеличением времени растворения, а глубина узких пробелов (0,1 мм) — не изменяется в широких пределах. Последнее связано с фотополимеризацией дна пробела вследствие проникновения актиничного светового излучения в толщу материала расходящимися пучками, что и ограничивает действие растворителя в узких пробелах ФПФ.

Таким образом, установлено, что предложенные УПИ спирто-солевые растворы в травильных машинах обеспечивают скорость растворения неосвещенных участков (пробелов) фотополимерной печатной формы, сравнимую со скоростью травления металлов — 40 ÷ 50 мк/мин.

Наложение ультразвукового поля на раствор обеспечивает полученные скорости растворения пробелов фотополимерной печатной формы, намного превышающих скорость травления металлов — 250—280 мк/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вюцкий. Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1960.
2. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
3. И. К. Барамбойм, В. В. Анохин. Физика и химия полимерных материалов, Гостехиздат, К., 1961.
4. В. А. Носов. Ультразвук в химической промышленности, Гостехиздат, К., 1963.
5. Е. Д. Николайчук. Оригинальные печатные формы из полимеров. Тезисы докладов и сообщений конференции «Научные основы процессов печатания и пути их совершенствования», НТО полиграфии и издательств. М., 1961.
6. Полиамиды, проспект ВДНХ, Госхимиздат, М., 1961.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962.
8. Г. Холпф, А. Мюллер, Ф. Венгер. Полиамиды, пер. с нем., Госхимиздат, М., 1958.
9. Е. Д. Николайчук, Б. В. Коваленко, Д. Д. Лазебник та інші. Виявлення матеріалів і розробка способу виготовлення неметалевих оригінальних форм виссокого друку. Програма наукової сесії, присвяченої підсумкам науководослідної роботи за 1960 р., УПІ ім. Ів. Федорова, Львів, 1961.
10. В. В. Коршак, С. А. Павлова. Влияние некоторых органических веществ на стабильность спиртовых растворов полиамидов, «Коллоидный журнал», т. 20, 1958.
11. В. М. Тремут. Эмульсионное травление форм высокой печати, Сб. научно-технической информации УНИИПП, № 12, Львов, 1960.
12. Технологические инструкции по фотоцинкографским процессам, ВНИИПП, «Искусство», М., 1963.
13. Е. Т. Лазаренко, Я. С. Маруняк. Інтенсифікація утворення пробілів фото-полімерної друкарської форми з допомогою ультразвуку. Тези доповідей наукової конференції, присвяченої 25-річчю воз'єднання українських земель в єдиній Українській Радянській Соціалістичній державі, УПІ ім. Ів. Федорова. Львів. 1964.

RESEARCH OF THE DISSOLUTION RATE OF THE UNEXPOSED PARTS OF THE PHOTOPOLYMERIC PLATES

E. T. LASARENKO, Y. S. MARUNJAK

Alcohol salt solutions, proposed by UPI, provide in the etching machines rapid dissolution of the unprinting areas, which is compared with the speed of etching of metals.

Superposition of ultra-sound field on the solution increases the speed of dissolution more than five times as large.
