

А. П. ГРАБАРОВСЬКА,
П. Л. ПАШУЛЯ, Н. В. МІНОВА

РОЛЬ МІЖФАЗНОГО НАТЯГУ ПРИ ОЦІНЦІ ЯКОСТІ ЗАХИСНИХ СКЛАДОВИХ ПРЕПАРАТУ ДЛЯ ЕМУЛЬСІЙНОГО ТРАВЛЕННЯ

Процес емульсійного травлення друкарських форм ґрунтується на спільній дії трьох компонентів травильного розчину: азотної кислоти, вуглеводневого розчинника і захисної композиції (складна суміш поверхнево-активних речовин (ПАР)). Як відомо, в основі дії ПАР лежать явища адсорбції на поверхні розділу фаз, які приводять до зниження міжфазного натягу. Величина міжфазного натягу характеризує активність ПАР, від чого залежить його адсорбційна здатність, яка діє у всіх технологічних процесах.

Величина міжфазного натягу визначає і властивості поверхневої плівки, від характеру якої залежить стійкість емульсії, тому що термодинамічна стійкість системи визначається досить низьким міжфазним натягом і швидким його підвищенням зі зменшенням радіуса частинок [1]. Виходячи із цього, доцільно характеризувати придатність захисних складових препарату для емульсійного травлення на основі міжфазного натягу на межі двох рідин. Розробка ефективного методу оцінки якості препаратів поза травильною машиною актуальна як для їх виробництва, так і для проведення досліджень.

Раніше розглядалася можливість оцінки якості тільки захисної композиції. Але навіть при успішному її визначенні ще не розв'язується питання якості препарату, оскільки особливості технологічного процесу вимагають наявності в розчині як захисної композиції, так і вуглеводневого розчинника. Крім того, кожний препарат потребує встановлення оптимальних умов застосування (концентрація кислоти і препарату, температура тощо), які впливають на адсорбцію захисних складових.

Цінністю методу, який тут розглядається, є можливість вивчення властивостей складових препарату за наявності азотної кислоти при зміні температурних умов, що дозволить характеризувати системи, які застосовуються в процесі емульсійного травлення.

Нижче розглядаємо результати досліджень міжфазного натягу для ряду захисних композицій і вуглеводневих розчинників.

Методика експерименту і результати досліджень

Поверхневий натяг на межі розділу вуглеводневий розчин захисних композицій—розчин азотної кислоти визначали за допомогою сталагмометричного методу на приладі, який дозволяє регулювати утворення краплі [2]. При обертанні головки мікрометра пружина діє на рухомий шток поршня шприца типу «Рекорд», в який завчасно набирається вуглеводневий розчин ПАР; поршень витискає краплю з капіляра, зануреного в розчин азотної кислоти.

Величина міжфазного натягу обчислюється за формулою

$$\sigma = KV(d_1 - d_2),$$

де K — стала капіляра; V — середній об'єм краплі; d_1 — густина розчину азотної кислоти; d_2 — густина вуглеводневої фази.

Стала капіляра визначалась по бензолу («для кріоскопії») за рівнянням

$$K = \frac{34,96}{V(d_1 - d_2)},$$

де 34,96 — величина міжфазного натягу на межі вода—бензол.

Об'єм краплі визначали як середнє з 10 вимірювань. Технологічні результати травлення досліджуваних захисних композицій наведені в табл. 1. Композиції при їх випробуванні з діетилбензолом (ДЕБ) за якістю травлення розподіляються в такий зростаючий ряд: СКМ-22а < МКС-2-68 < МКС-10 < МКС-2-67 < сульфорицинат Е < Д-116 < МКС-1-68 < МКС-16. Кращі результати одержані з препаратом Д-116 та МКС-1-68.

Як вуглеводневі розчинники використовували промислові продукти, а також розчинники для емульсійного травлення із нафт [3].

Значення міжфазного натягу на межі розділу вуглеводень—азотна кислота і вуглеводневий розчин ПАР—азотна кислота коливається в широких межах (табл. 2).

Технологічні випробування показали, що кліше, витравлені з дизпаливом «З», характеризуються сильним підтравленням зі стравлюванням тонких (0,1—0,25 мм) штрихів і растрових діляниць з площею друкуючих елементів 8—12%. Кліше, одержані в присутності «стабільного каталізата», відзначаються задовільною якістю.

Відповідність між величиною міжфазного натягу для 1%-них розчинів композицій і технологічними результатами не спостерігається, що пояснюється, очевидно, різними оптимальними концентраціями захисних композицій у травильному розчині. Останнє вимагало вивчення впливу концентрації захисних речовин і температурного фактора на міжфазний натяг.

Ізотерми міжфазного натягу для деяких композицій показані на рис. 1. Ця залежність у напівлогарифмічних координатах має вигляд прямих, які перетинаються. Такий характер прямих вказує на перетворення, які відбуваються в структурі розчинів, що пов'язано зі зміною структурно-механічних властивостей поверхневих адсорбційних шарів.

Різний ступінь зниження міжфазного натягу дає можливість умовно розділити системи, що розглядаються, на три групи.

1. Системи, в яких міжфазний натяг при досліджуваних концентраціях має малі (до 2 ерг/см²) значення і практично не змінюється зі зростанням концентрації. До цієї групи належать СВ-102 — ДЕБ, авіроль — ДЕБ, Д-116 — розчинник № 6.

2. Системи, в яких при зростанні концентрації композиції міжфазний натяг досягає малих значень. Цю групу становлять сульфоновані рицинові масла в ДЕБ. Специфічний характер прямих, мабуть, пояснюється наявністю у складі цих композицій однакових функціональних груп. Кількість їх сприяє різному ступеню зниження міжфазного натягу.

Таблиця 1

Технологічні результати травлення

Найменування захисної речовини	Швидкість травлення, мкм/хв	Кут нахилу друкуемого елемента, град	Смність травлячого розчину, г/л
Д-116	47	25-40	45
МКС-1-68	48	25-40	45
МКС-2-68	40	15-25	30
МКС-2-67	45	35	40
СКМ-22-а	12	—	—
Сульфорицинат «Е»	45	30-35	40
МКС-10	50	15-25	40
МКС-16	50	30-40	45

Таблиця 2

Деякі характеристики вуглеводневих розчинників

Розчинник	П. К., °C	К. К., °C	Кількість ароматич- них, %	Швидкість травлення, мкм/хв.	Кут нахилу друк. елементів, град.	Величина міжфазного натягу на межі, ерг/см ²			
						Вугле- водень — розчин кислоти	1%-ний розчин ПАР у вуглеводні — розчин кислоти		
							Д-116	МКС 2-68	МКС 1-68
Диетилбензол	181	184	100	50	20-40	27,23	0,810	2,171	1,25
Дизпаливо «З»	140	285	40	40-44	підтравлення	24,37	10,880	8,55	8,09
Нафта	180	300	30	37-40	30-32	—	2,02	—	10,8
Стабільний каталізат	36	194	60	50-52	35-38	19,87	1,78	1,63	1,08
Фракція аромат. вуглеводнів анастас. нафти, зраз. № 6	214	257	47,7	52	30	21,34	1,010	3,10	1,63
Фракція аромат. вуглеводнів долинської нафти, зраз. «Б»	208	261	33,6	40-45	підтравлення	24,39	1,28	—	2,41
Фракція аромат. вуглеводнів анастас. нафти, зарз. «А»	180	250	34	50-55	30-40	26,73	1,18	1,470	3,44
Нафтовий розчин. із фракції диз. палива долинської нафти, зраз. № 2	203	270	44,5	45-50	підтравлення	22,15	1,12	—	—

3. Системи, в яких зі зростанням концентрації композиції значення міжфазного натягу в прийнятих умовах не понижуються до 6 ерг/см². До цієї групи належать, наприклад, стеаринова кислота — ДЕБ, рицинове масло — ДЕБ, які недостатньо активні на межі розділу досліджуваних рідин.

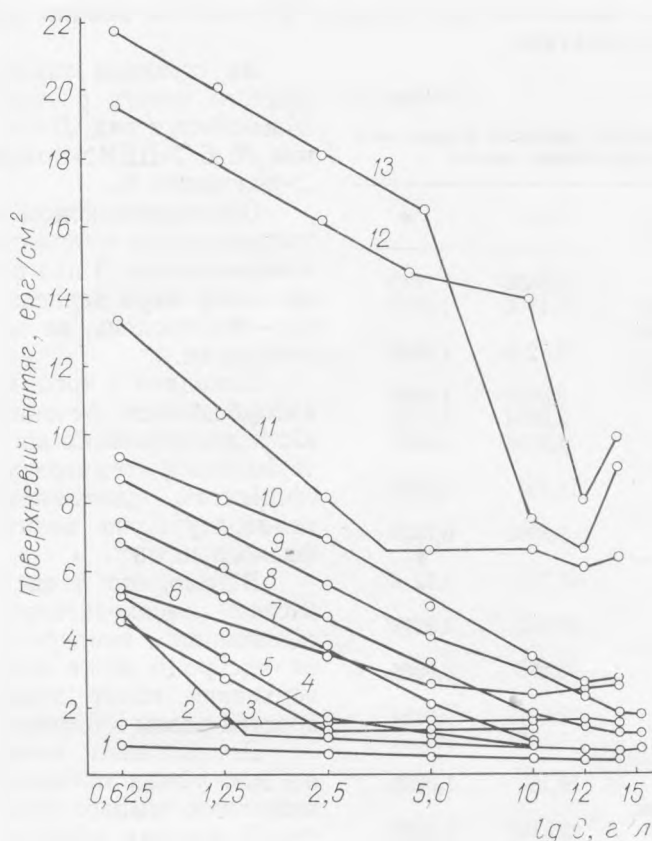


Рис. 1. Ізотерми міжфазного натягу на межі рідина—рідина для систем.

1 — авіроль—ДЕБ; 2 — Д-116—Д-116; 3 — СВ-102—ДЕБ; 4 — МКС-68—ДЕБ; 5 — Д-116—ДЕБ; 6 — алізаринове масло—ДЕБ; 7 — МКС-1-68+4% ОП-10—ДЕБ; 8 — МКС-10—ДЕБ; 9 — МКС-10+10% «рубін»—ДЕБ; 10 — сульфорицинат Е—ДЕБ; 11 — зразок № 8—ДЕБ; 12 — стеаринова к-та—ДЕБ; 13 — рицинове масло—ДЕБ.

Ізотерми міжфазного натягу для всіх систем при концентрації захисних речовин до точки перегину описуються рівнянням

$$\sigma_{12} = \sigma_{12(n)} - b \lg C,$$

де $\sigma_{12(n)}$ — міжфазний натяг при початковій концентрації; b — коефіцієнт активності; C — концентрація активної речовини. Значення коефіцієнтів наведені в табл. 3.

Встановлено, що для емульсійного травлення придатні композиції, які належать до другої групи. Такі захисні композиції характеризуються величиною коефіцієнта активності, який перебуває в інтервалі від 8 до 18,5 і початковим міжфазним натягом в межах 3,8—10 ерг/см².

Захисні композиції другої групи за ступенем активності розміщуються в ряд: алізар. масло — ДЕБ < МКС-10 — ДЕБ < МКС-10, «Рубін» — ДЕБ < сульфорицинат Е — ДЕБ < Д-116 — розчинник № 6 < Д-116 — ДЕБ < МКС-4-68 — ДЕБ < Д-116 — розчинник А < Д-116 — Д-116.

При порівнянні технологічних результатів у присутності цих

речовин з рядом речовин по збільшенню активності бачимо, що їх місцезнаходження в рядах збігається.

Раніше передбачали, що якість захисного препарату переважно визначається властивостями поверхнево-активних складових.

На рис. 2 показано вплив розчинника на міжфазний натяг при використанні активної частини препарату Д-116. На основі експериментальних даних виявлено, що природа розчинника значно впливає на технологічні результати.

Таблиця 3

Значення коефіцієнтів у рівнянні міжфазного натягу для досліджуваних систем

Захисні складові	$\sigma_{12}(\pi)$	σ
Д-116 — ДЕБ	5,3856	1,7043
МКС-4-68 — ДЕБ	5,116	1,7578
Д-116 — розчинник № 6	6,7238	1,2836
Д-116 — розчинник А	3,8604	1,0997
Д-116 — Д-116	5,8754	1,8116
СВ-102 — ДЕБ	1,9198	0,6082
СВ-102 — розчинник А	11,193	0,6255
Алізар. масло — ДЕБ	5,8961	0,7319
Рицинове масло — ДЕБ	21,732	1,1238
Зразок № 8 — ДЕБ	12,652	1,3498
Рицинове масло — октан	16,956	0,9065
Сульфориц. Е — ДЕБ	9,6613	1,0361
Авіроль — ДЕБ	1,3577	0,6655
Стеарин. к-та — ДЕБ	19,468	1,0290
Д-116 — розчинник Б	2,1103	1,1550
Д-116 — гептан	16,280	0,9452
МКС-10 — ДЕБ	7,4964	0,9102
МКС-10+«рубін» — ДЕБ	8,7105	0,9986

За ступенем зниження міжфазного натягу розчинники розміщуються в ряд: Д-116 > розчинник № 6 > ДЕБ > розчинник А > розчинник Б.

Одержані закономірності підтверджуються технологічними випробуваннями. З цього випливає, що вибір пари захисна композиція—вуглеводень не може бути довільним.

Виходячи з того, що ступінь адсорбованості речовини і стійкість адсорбційних шарів характеризується температурним коефіцієнтом, розглянемо вплив температури на величину міжфазного натягу.

Відомо, що в системах, які містять високоактивні ПАР, з підвищенням температури падіння адсорбції дуже велике, і поверхневий натяг таких систем зростає разом з температурою [4].

Дослідження показали, що σ_{12} для різних препаратів з підвищенням температури і концентрації кислоти збільшується по-різному (рис. 3). При цьому значення міжфазного натягу в робочій області температур (26—28°C) практично однакові.

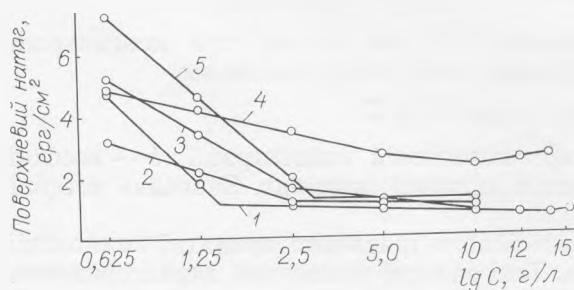


Рис. 2. Залежність міжфазного натягу від концентрації захисної речовини Д-116 при розчинниках.

1 — Д-116; 2 — ДЕБ; 3 — фракція нафти № 6; 4 — фракція нафти «Б»; 5 — фракція нафти «А».

З рис. 4 видно, що з підвищенням температури характер кривих різний: 1) міжфазний натяг не змінюється (криві 1, 4); 2) незначне зростання міжфазного натягу (криві 2, 3, 5—7); 3) значне збільшення σ_{12} (криві 8—10). Найбільшу адсорбційну здатність мають ПАР першої групи.

Аналіз одержаних даних дозволяє зробити висновок, що для ви-

значення придатності захисних складових для емульсійного травлення слід, крім ізотерм міжфазного натягу, визначати їх десорбційну здатність. Параметри кривих міжфазного натягу на межі розділу вуглеводневий розчин захисної композиції — розчин кислоти добре узгоджуються з технологічними результатами, що дає підставу пропонувати цей метод як попередній метод оцінки придатності захисних складових препарату для емульсійного травлення.

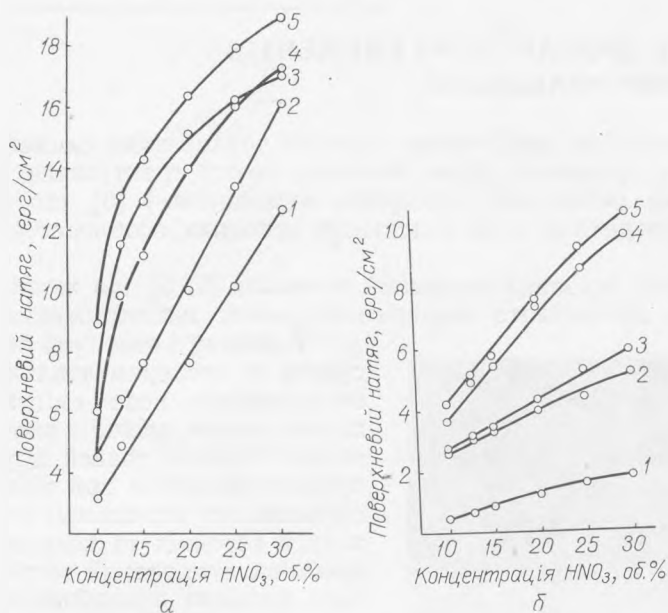


Рис. 3. Залежність міжфазного натягу від концентрації кислоти при температурі:

1 — 20; 2 — 27; 3 — 30; 4 — 35; 5 — 40°C на межі:
а — МКС-10, рубін-ДЕБ; б — МКС-10, рубін-розчинник № 2.

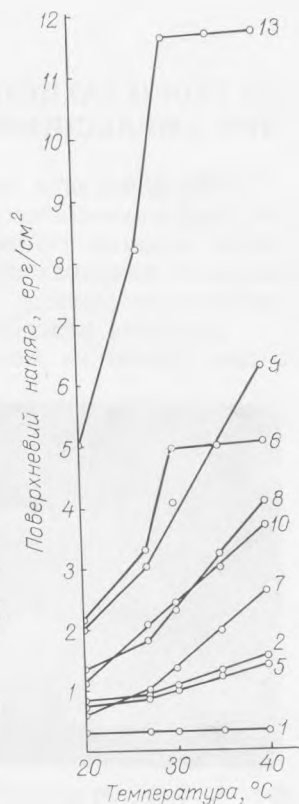


Рис. 4. Залежність міжфазного натягу досліджуваних систем від температури (значення кривих ті ж, що й на рис. 1).

ЛІТЕРАТУРА

1. Барбой В. М. [и др.]. О термодинамических, равновесных двухфазных дисперсных системах.—«Коллоидный журнал», 1970, № 4.
2. Кравченко И. И., Шарина К. В. Определение растворимости катионных ПАВ в воде и углеводородной жидкости.—«Труды УфНИИ», 1963, вып. 9—10.
3. Пашуля П. Л. [и др.]. Нефтяной растворитель для эмульсионного травления печатных форм.—«Полиграфия», 1971, № 10.
4. Костова Н. З. [и др.]. Влияние температуры на поверхностную активность мыл предельных карбоновых кислот в водных растворах.—«Коллоидный журнал», 1968, № 2.

A. F. GRABAROVSKAYA, P. L. PASHULA, N. V. MINOVA

THE ROLE OF THE INTERPHASE TENSION AT THE EVALUATION OF THE PROTECTIVE COMPONENTS OF THE SUBSTANCE FOR THE POWDERLESS ETCHING

Summary

The influence of a series of factors upon the interphase tension on the boundary „nitric acid-hydrocarbon“ at the presence of protective substances is considered. On the base of the investigations a method of preliminary evaluation of the components of protective substances used for the powderless etching of microzinc is proposed. — Ill. 5, Tabl. 3, Ref. 5.