

## ТЕМПЕРАТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛИХ ЗМІШАНИХ ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ

Змішані ефіри целюлози з оцтовою і дикарбоною кислотами використовуються як полімерний компонент фотополімеризуючих композицій, що застосовуються для виготовлення фотополімерних друкарських форм [1—3]. Процес виготовлення фотополімеризуючих пластин методами каландрування або відливом світлочутливих шарів на стрічкових машинах з наступною приклеюю до металічної основи пов'язаний з нагрівом фотополімеризуючих композицій, внаслідок чого термостабільність полімера є одним із найважливіших показників.

Поведінка ацетилцелюлози при підвищених температурах вивчена в ряді робіт [2—4, 6], але про ацетозмішані ефіри целюлози з дикарбоновими кислотами відомо дуже мало. У зв'язку з цим питання термостійкості цього класу сполук до високих температур є надзвичайно важливим.

Згідно [8, 10, 12] наявність карбоксильних груп в целюлозі, етилцелюлозі і триацетилцелюлозі знижує їх термостабільність. У цій роботі ми досліджуємо термостабільність ацетосукцинатів (АСЦ) і ацетофталатів целюлози (АФЦ), найбільш визнаних полімерних компонентів фотополімеризуючих композицій, придатних для виготовлення фотополімерних друкарських форм.

### Експериментальна частина

АСЦ і АФЦ з різним вмістом груп дикарбонових кислот одержували в середовищі диметилформаміду (ДМФА) за наявності ацетату натрію як каталізатора [9].

Зразки ефірів піддавали термообробці протягом 24 год при 100, 125 і 150°C. Термостабільність оцінювали за змінами загального вмісту ацетильних груп, груп дикарбонової кислоти і ІЧ-спектрів зразків. Вміст сукцинільних і фталильних груп визначали методом потенціометричного титрування розчином КОН в середовищі ДМФА, вміст ацильних груп — методом лужного омилення [13].

ІЧ-спектри одержували на спектрофотометрі ИКС-14А. Зразки досліджували у вигляді плівок товщиною 8—15 мк, відлитих із спирто-ацетонових або піридинових розчинів. Плівки сушили при кімнатній температурі, а потім у вакуумі при 60° до постійної ваги. Питому в'язкість 1%-них розчинів полімеру визначали в кадоксені при 20°±1° за допомогою віскозиметра Убелоїде.

### Обговорення результатів

В табл. 1 показано вплив термічної обробки зразків АСЦ, АФЦ на вміст груп дикарбонових кислот.

При 100°C вміст груп дикарбонових кислот практично не змінюється. При 125° і 150°C спостерігається зменшення вмісту фталильних груп, причому ефір з більшим вмістом фталильних груп менш стабіль-

ний. Зменшення кількості фталильних груп пояснюється ангідризацією карбоксильних груп [5].

При температурах вище 125°C АСЦ втрачає розчинність в органічних розчинниках і в слаболужних розчинах. Збереження розчинності в тих же умовах у АФЦ зумовлено особливістю будови ефірної групи. Наявність об'ємної фталильної групи створює просторові затруднення зростання міжмолекулярної взаємодії ОН-груп.

Оскільки АСЦ втрачає розчинність в ДМФА, в ньому визначали загальний вміст ацильних груп.

Таблиця 1

Залежність вмісту груп дикарбонОВОї кислоти в АСЦ і АФЦ від температури

| Ефір | Вміст груп дикарбонОВОї кислоти, % |       |       |       |
|------|------------------------------------|-------|-------|-------|
|      | Вихідний                           | 100°C | 125°C | 150°C |
| АФЦ  | 43,1                               | 43,1  | 37,0  | 26,7  |
| "    | 36,8                               | 35,2  | 31,5  | 25,4  |
| "    | 26,3                               | 26,3  | 26,1  | 23,5  |
| АСЦ  | 26,8                               | 26,3  | —     | —     |
| "    | 24,9                               | 24,4  | —     | —     |
| "    | 21,3                               | 21,3  | —     | —     |
| "    | 17,1                               | 16,7  | —     | —     |

Таблиця 2

Загальний вміст ацильних груп в АСЦ і АФЦ

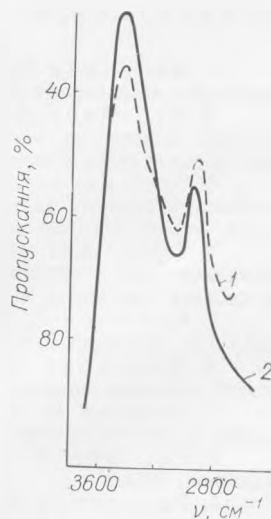
| Ефір           | Ацильні групи, % |       |
|----------------|------------------|-------|
|                | Вихідні          | 150°C |
| Ацетилцелюлоза | 32,7             | 32,7  |
| АФЦ            | 37,5             | 37,2  |
| "              | 38,6             | 38,1  |
| АСЦ            | 45,4             | 45,1  |
| "              | 39,5             | 38,8  |
| "              | 43,7             | 43,8  |
| "              | 42,8             | 42,6  |

Загальний вміст ацильних груп при термічній обробці до 150°C не змінюється, що вказує на відсутність відщеплення кислотних груп (табл. 2).

Втрата розчинності АСЦ, напевно, зумовлена зростанням кількості водневих зв'язків між макромолекулами [8]. Це підтверджується ІЧ-спектрами АСЦ до і після термічної обробки, які графічно зображені на рисунку. Спектр зразка, прогрітого при 125°, не відрізняється від вихідного в області 700—4000 нм<sup>-1</sup>, міняється тільки інтенсивність смуг поглинання в діапазоні 2880—3600 см<sup>-1</sup>. Зміни інтенсивності смуг поглинання в областях 3300—3400 см<sup>-1</sup> (коливання ОН-груп, включених у відносно сильні водневі зв'язки) і 2900—3100 см<sup>-1</sup> (валентні коливання груп СН<sub>1</sub>, СН<sub>2</sub>), очевидно, вказує на зростання водневих зв'язків.

У табл. 3 показано зміну питомої в'язкості 1%-них розчинів ефірів целюлози в кадоксені після їх термічної обробки.

Зменшення питомої в'язкості ефірів целюлози вказує на проходження деструкції, причому деструкційні процеси АЦ і АСЦ (γ суцц. >60) відбуваються незначно порівняно з АФЦ і АСЦ (γ суцц. <60). Спостережуване явище, напевно, зумовлено структурними особливостями будови ефірів. Пониження термостійкості АСЦ, АФЦ порівняно з АЦ пояснюється ослабленням зв'язку між ланками в макромолекулі за рахунок більшої кількості заміників [7].



ІЧ-спектри ацетосукцинагу целюлози вихідного (1) і прогрітого (2) протягом 24 год при 125°C.

Вплив термічної обробки ефірів  
на їх питому в'язкість

| Ефір                   | Ступені заміщення на<br>100 ангідроглюкозних<br>одиниць |                                    | Температура,<br>°С | Питома<br>в'язкість |
|------------------------|---|------------------------------------|--------------------|---------------------|
|                        | ацетильними<br>групами                                  | гр. дикарбо-<br>наної кис-<br>лоти |                    |                     |
| ац. м. «се-<br>рикоза» | 175   | —                                  | без нагріву        | 1,28                |
| „                      | 175   | —                                  | 125                | 1,26                |
| „                      | 175   | —                                  | 150                | 1,08                |
| А Ф Ц                  | 173   | 98                                 | без нагріву        | 1,08                |
| „                      | 173   | 98                                 | 125                | 0,78                |
| „                      | 173   | 98                                 | 150                | 0,69                |
| „                      | 174   | 78                                 | без нагріву        | 0,64                |
| „                      | 174   | 78                                 | 125                | 0,54                |
| „                      | 174   | 78                                 | 150                | 0,26                |
| А С Ц                  | 175   | 45                                 | без нагріву        | 0,90                |
| „                      | 175   | 45                                 | 125                | 0,76                |
| „                      | 175   | 45                                 | 150                | 0,34                |
| „                      | 176   | 57                                 | без нагріву        | 0,84                |
| „                      | 176   | 57                                 | 125                | 0,65                |
| „                      | 176   | 57                                 | 150                | 0,32                |
| „                      | 174   | 69                                 | без нагріву        | 0,78                |
| „                      | 174   | 69                                 | 125                | 0,76                |
| „                      | 174   | 69                                 | 150                | 0,72                |
| „                      | 175   | 71                                 | без нагріву        | 0,42                |
| „                      | 175   | 71                                 | 150                | 0,41                |
| „                      | 174   | 102                                | без нагріву        | 0,75                |
| „                      | 174   | 102                                | 150                | 0,69                |

## ЛІТЕРАТУРА

1. Белицкая С. И. [и др.]. Фотополимерные формы на основе эфиров целлюлозы.— «Полиграфия», 1970, № 11.
2. Бунтяков А. С., Аверьянова В. М. Дифференциальный термический анализ целлюлозы и ее производных.— В сб.: Исследование природы и свойств растворов и гелей полимера. Изд-во Саратовского ун-та, 1968.
3. Бунтякова А. С., Галкина Н. И., Аверьянова В. М. Определение термостабильности ацетилцеллюлозы методом дифференциального термического анализа.— «Пластические массы», 1969, № 3.
4. Ефремова О. Г., Комарова З. Б., Царева В. В. Влияние ионов металлов на термостойкость ацетилцеллюлозы.— В сб.: Исследование природы и свойств растворов и гелей полимеров. Изд-во Саратовского ун-та, 1968.
5. Климова О. М., Бернштейн В. А. Ацетофталевые эфиры целлюлозы.— «Журнал прикладной химии», 1956, № 9.
6. Комарова З. Б., Ефремова О. Г. О методе оценки термической стойкости ацетилцеллюлозы.— «Химические волокна», 1969, № 5.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения.— «Успехи химии», 1968, № 11.
8. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М. «Химия», 1964.
9. Ратовская А. А., Теодорович Д. А. Синтез и исследование ацетоянтарных эфиров целлюлозы.— В сб.: Исследование и разработки в полиграфической промышленности. Изд-во Львовского ун-та, 1973.
10. Сомова А. И., Ефремова О. Г. О влиянии карбоксильных групп и ионов металлов на термостабильность этилцеллюлозы.— В сб.: Процессы гелеобразования. Изд-во Саратовского ун-та, 1968.
11. Уарова Р. Л. Обзор патентов фирмы «Дюпон» по разработке печатных пластин.— «Журнал прикладной фотографии и кинематографии», 1965, № 1.
12. Шелаханов К. Е., Дубяга В. П., Перечкин Л. П. Термостабильность триацетилцеллюлозы.— В сб.: Эфиры целлюлозы. Владимир, 1969.

13. Школьник С. И., Теодорович Д. А., Черная М. А. Определение ацильных групп в эфирах целлюлозы с уксусной и дикарбоновой кислотами.— В сб.: Исследования и разработки в полиграфической промышленности. Изд-во Львовского ун-та, 1973.

*D. O. TEODOROVITCH, M. A. TCHORNA*

## THE TEMPERATURE CHARACTERISTICS OF THE MIXED ACID CELLULOSE ESTERS

### Summary

The introduction of the dicarboxylic acid groups into the acetyl-cellulose molecules reduces their thermostability.

By the heating of the cellulose acetophthalate (CAP) more than to 125°C the reducing of the phthalyl groups' capacity in the ester molecule was observed as a result of carboxylic groups anhydridization.

The cellulose acetosuccinate (CAS) by the thermal treatment at more than 125°C loses its solubility because of hydrogen bonds increasing.

The specific viscosity decrease of the 1 per cent solutions of CAP and CAS in the process of CAP and COS (to  $\gamma$  succ  $\leq 60$ ) goes more intensive in comparison with CAS ( $\gamma$  succ  $\geq 60$ ).

