

## **ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ АЦЕТОСУКЦИНАТУ ЦЕЛЮЛОЗИ — ОСНОВИ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ**

Ацетосукцинат целюлози (АСЦ) застосовується як основна полімерна складова фотополімеризуючої композиції (ФПК), що використовується при виготовленні фотополімерних друкарських форм [1, 2].

У цій роботі ми досліджували потрійні системи, які включають полімер (АСЦ), розчинник (ацетон) і нерозчинник. Мета дослідження — визначити вплив добавки нерозчинника на розчинність АСЦ в ацетоні та деякі властивості одержаних розчинів.

Для дослідження використовували АСЦ з вмістом ацетильних груп — 24,5% і сукцинільних груп — 20,5%.

Вплив добавки нерозчинника визначали шляхом вимірювання числа осадження при титруванні 1%-ного розчину АСЦ в ацетоні. Вимірювання проводили методом турбідиметричного титрування на нефелометрі — абсорбціометрі ЛМФ-69 [5] (рис. 1).

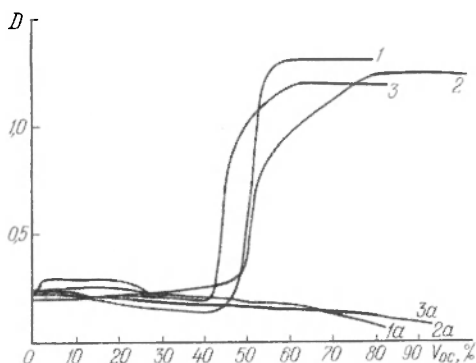
Число осадження для концентрованих розчинів знаходили за допомогою ЛМФ-69, а також на рефрактометрі ИРФ-22. Глибину осадження визначали зважуванням відфугованого на центрифугі осаду АСЦ, осадженого з розчину більшим надлишком нерозчинника.

В'язкість розведених розчинів АСЦ при співвідношенні розчинника та нерозчинника близько порога осадження визначали модифікованим віскозиметром Убелоде з висячим рівнем. Розмір

клубків молекул розраховували виходячи з характеристичної в'язкості. Діаграми стану трикомпонентних систем АСЦ—ацетон—нерозчинник будували за результатами вимірювання чисел осадження.

Рис. 1. Графік турбидиметричного титрування 1%-ного розчину АСЦ в ацетоні.

1 — хлороформом; 2 — діетиловим ефіром; 3 — чотирихлористим вуглецем; 1а, 2а, 3а — відповідні калібрувальні криві титрування ацетону.



Для обліку повноти осадження полімеру різними нерозчинниками необхідно ввести параметр глибина осадження  $\varphi$ , який визначається за формулою

$$\varphi = \frac{P_{ос}}{P}, \quad (1)$$

де  $P_{ос}$  — вага АСЦ, осадженого з розчину надлишком нерозчинника;  $P$  — початкова вага АСЦ у розчині. Ці дані наведені в таблиці.

Залежність властивостей розчину АСЦ в ацетоні від типу нерозчинника

Нерозчинник	Дипольний момент	Число осадж.,		Глибина осадж.	Макс. об'єм нерозч.,		Характ. в'язк. близько по о. гу осадж. $\eta_{sp}/c \rightarrow 1$	Відношення середнього адріагента відносно між клубків полімера АСЦ, А
		мл. нерозч.	мл. розч.		г-моль, нерозч.	мл. розч.		
Бензол	0,09	0,776	0,85	0,50	1,076	0,600	0,83	6,54
Хлористий метилен	1,55	1,300	2,04	0,58	2,600	2,068	0,69	6,24
Хлороформ	1,15	0,434	0,54	0,86	0,650	0,251	0,66	6,15
Чотирихлористий вуглець	0,08	0,410	0,39	1,00	0,617	0,206	0,64	6,08
Метиловий спирт	1,69	2,700	6,62	0,63	3,650	15,079	0,73	6,36
Етиловий спирт	1,70	1,600	2,73	0,21	3,800	10,476	1,09	7,56
n-Бутиловий спирт	1,66	1,100	1,20	1,00	2,000	0,900	1,06	7,19
Діетиловий ефір	1,15	0,434	0,41	0,83	0,800	0,440	0,83	6,54
Етилацетат	1,81	3,000	3,06	0,25	6,100	12,400	0,68	6,173

Очевидно, більш різноманітною технологічною характеристикою осаджуючої властивості є величина, яку ми визначили як зведений об'єм нерозчинника, який пішов на повне осадження полімеру, віднесений до вихідного об'єму досліджуваного розчину

$$\Delta K_{зв} \frac{K_{\max} - K}{\varphi}, \quad (2)$$

де  $K_{\max}$  — максимальний об'єм нерозчинника, тобто така його кількість, при додаванні якої в розчині досягається максимальне осадження АСЦ у даних умовах.

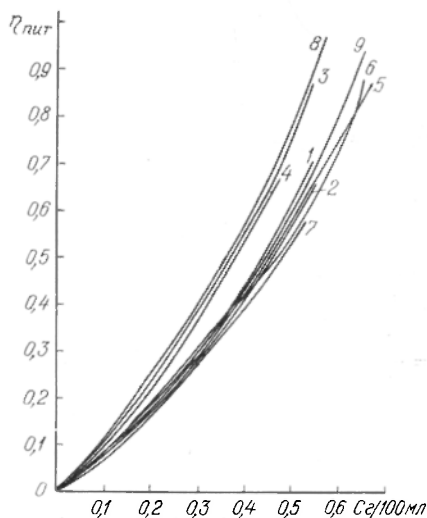


Рис. 2. Залежність питомої в'язкості АСЦ в сумішах А з:

1 — хлористим метиленом (46 : 44 за об'ємом); 2 — хлороформом (72 : 28); 3 — *n*-бутиловим спиртом (50 : 50); 4 — діетиловим ефіром (72 : 28); 5 — метиловим спиртом (29 : 71); 6 — бензолом (59 : 41); 7 — чотирьохлористим вуглецем (73 : 27); 8 — етиловим спиртом (41 : 59); 9 — етилацетатом (27 : 73).

Як видно з таблиці, наведений об'єм нерозчинника перебуває у повній відповідності з числом осадження та полярністю досліджуваних розчинів.

При обробці експериментальних даних за методом найменших квадратів (рис. 2) характеристичні в'язкості знайдені з умови (6)

$$\frac{\eta_{плт}}{c} = \eta_{зв} = f(c). \quad (3)$$

У зв'язку з тим, що визначення характеристичної в'язкості проводилось близько порога осадження, який у першому наближенні характеризує  $\theta$ -стан системи, стало можливим оцінити середньоквадратичну відстань між кінцями ланцюга АСЦ. Визначення проводили з виразу

$$[\eta]_{\theta} = \frac{\Phi \bar{h}^2}{M}, \quad (4)$$

де  $[\eta]_{\theta}$  — характеристична в'язкість;  $\Phi$  — константа Флорі, яка дорівнює для  $\theta$ -стану  $2,84 \cdot 10^{21}$ ;  $M$  — молекулярна вага АСЦ ( $M = \text{const}$ ).

Враховуючи, що досліджувався один і той же полімер, його молекулярна вага при розрахунках приймалась за одиницю. Таким чином,  $(h^2)^{\frac{1}{2}}$  — відносна величина. Це дає змогу порівняти дію нерозчинників.

З даних таблиці видно, що найбільш пухка структура спостерігається у спиртів, у яких  $(h^2)^{\frac{1}{2}}$  найбільша, як і значення  $[\eta]_0$ , що характеризує міжмолекулярне тертя. Найкращі властивості мають розчини АСЦ з додаванням етилового чи *n*-бутилового спиртів.

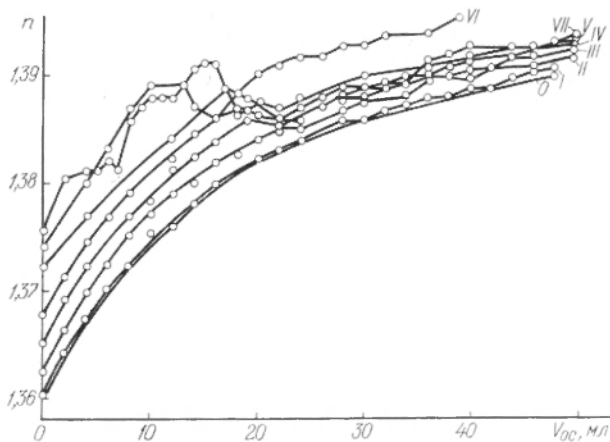


Рис. 3. Рефрактометричні криві титрування ацетонових розчинів АСЦ *n*-бутиловим спиртом.

0 — калібрувальна крива ацетон — *n*-бутиловий спирт; I — 1%-ний розчин АСЦ в ацетоні за об'ємом; II — 2,5%, III — 5%; IV — 7,5%; V — 9,9%; VI — 13%; VII — 16,5%.

Досліджували також залежність в'язкості розведених розчинів АСЦ від концентрації (рис. 2). Дані показують, що темп зміни в'язкості для полярних розчинників вищий і досягає найбільшого значення для етилового спирту.

Як відомо [9], у розведених розчинах в'язкість більша в «добрих» розчинниках (які мають більшу термодинамічну спорідненість), ніж у «поганих» розчинниках. У концентрованих розчинах спостерігається зворотна залежність. Тому кращі показники мають спирти.

Враховуючи наведені дані, можна зробити висновок, що найбільш придатними нерозчинниками для системи АСЦ—ацетон є етиловий та бутиловий спирти. Тому діаграми стану ми будували тільки для цих нерозчинників.

Діаграма стану трикомпонентної системи — це рівносторонній трикутник, вершини якого відповідають 100%-ному вмісту компонентів: *П* (полімер), *Р* (розчинник), *О* (нерозчинник). Залежності зміни показника заломлення від об'єму долитого нерозчинника при різних концентраціях вихідних розчинів показані на рис. 3.

Одержані дані використані при побудові трикутника Гіббса (рис. 4). Як видно з діаграм, область взаємного змішування більше у суміші з етиловим спиртом, що дає ширші технологічні можливості при використанні його як компонента леткої частини під час приготування розчинів АСЦ.

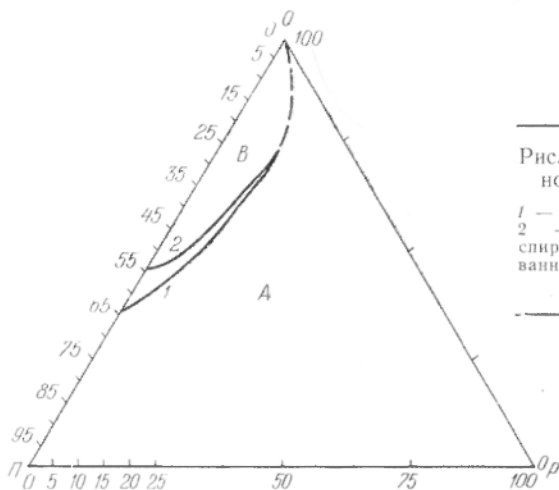


Рис. 4. Діаграма розчинності АСЦ в суміші.

1 — ацетон—етиловий спирт;  
2 — ацетон—*n*-бутиловий спирт; А — область розшарування; В — область безмежного змішування.

Діаграми дають змогу говорити про поведінку потрійної системи у процесі технологічної переробки [5].

Отже, для поліпшення якості розчину можна запропонувати етиловий спирт як третій компонент для системи АСЦ—ацетон.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ахмедов К. С., Шпилевская И. Н. Некоторые закономерности поведения эфиров целлюлозы в растворах.— «Узбекский химический журнал», 1960, № 2, 19.
2. Белицкая С. И. [и др.]. Фотополимерные формы на основе смешанных эфиров целлюлозы.— «Полиграфия», 1970, № 11.
3. Геллер А. А., Геллер Б. Е. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров. Л., «Химия», 1972.
4. Методы исследования полимеров под ред. П. Алена. М., ИЛ, 1961.
5. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., «Химия», 1971.
6. Рафиков С. Г., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности ВМС. М., Изд-во АН СССР, 1963.
7. Теодорович Д. О. [та ін.]. Вибір розчинника для ацетосуцинату целюлози — основи фотополімеризуючої композиції для виготовлення фотополімерних друкарських форм.— «Поліграфія та видавничка справа», 1972, № 8.
8. Уарова Р. М. [и др.]. Обзор патентов фирмы «Дюпон» по разработке печатных пластин «Дайкрил».— «Журнал научной прикладной фотографии и кинематографии», 1965, 10, № 1.

*M. L. BRODSKY, E. A. BRICKER, O. A. BELITSKY, A. A. RATOVSKEYA*

**A STUDY OF SOLUBILITY OF THE CELLULOSEACETSUCCINATE  
USED AS A BASE OF PHOTOPOLYMERIC PRINTING FORMS**

**S u m m a r y**

In this work the three-component systems cellulose-acetsuccinate (CAS)-acetone-diluent have been studied. The quantitative determination of the different solvents influence on the CAS solubility has been made. The system acetone-ethanol has been found to be optimal and recommended for the industrial use.

---