

ВИВЧЕННЯ РОЗЧИННОСТІ СКЛАДНИХ ЗМІШАНИХ ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ¹

В наш час актуальною є проблема створення гнучких фотополімерних друкарських форм з матеріалів, розчинних у водних розчинах лугів.

Як відомо [1], такі композиції містять полімер, мономер, загусник, ініціатор та інгібітор. До полімерів, що використовуються в світлочутливих системах, відносяться гідрофільні прості і змішані ефіри целюлози, розчинні у воді, наприклад метилцелюлоза, оксіетилцелюлоза, метилцелюлозоацетат [2], а також змішані складні ефіри целюлози, одержані з одноосновної та двоосновної органічних кислот [3, 4].

Здатність цих сполук розчинятися у водних розчинах лугів викликає великий інтерес.

Молекули змішаних складних ефірів целюлози містять вільні кислотні, гідрофільні, гідроксильні або карбоксильні групи, які надають їм, а значить, і фотополімерним пластинам здатність набухати і розчинятися у водних розчинах лугів, тому що лужні солі цих сполук розчиняються у воді.

Відомо [1, 3, 4], що такі фотополімерні композиції відповідають необхідним технологічним вимогам: вони легко відливаються із розчину в плівку, а також з них методом пресування можна одержувати плівки. Друкарські форми з таких світлочутливих шарів мало чутливі до дії вологи, а тиражостійкість одержаних кліше досягає півмільйона відбитків.

Патентні дані [2], а також дані проведених нами досліджень змішаних складних ефірів целюлози [5, 6] вказують на перевагу ацетофталату та ацетосукцинату целюлози при застосуванні їх для виготовлення фотополімерних композицій.

В зв'язку з тим, що переробка і застосування високомолекулярних сполук в більшості випадків можлива шляхом їх попереднього розчинення, вивчення цього процесу викликає не тільки теоретичний, але і безпосередній практичний інтерес. Тому ми вважали доцільним вивчення кінетики розчинення складних змішаних ефірів целюлози різних структурних модифікацій, одержаних в результаті синтезу, який ведеться за методикою, розробленою на кафедрі хімії Українського поліграфічного інституту ім. Ів. Федорова.

Такі дослідження дають можливість знайти полімер, який здатний розчинятися як в ацетоні та спирто-ацетоні, що потрібно для виготовлення фотополімеризуючих пластин, так і у водних розчинах лугів, що дозволить розчиняти в них неосвітлені ділянки фотополімерних пластин.

¹ В експериментальному дослідженні приймала участь студентка УПІ Р. І. Шутюк.

В статті наведені деякі результати вивчення кінетики розчинення незасвічених плівок, одержаних із розчинів змішаних ефірів целюлози різних структурних модифікацій, в органічних розчинниках: ацетоні, спирто-ацетоні та у водному 10%-ному розчині луґу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Досліджуваний полімер (таблиця) зберігався в ексикаторі в роздрібленому виді протягом п'яти діб. Відносна вологість повітря в ексикаторі 65%. З підготовлених таким чином полімерів — змішаних складних ефірів целюлози з різним ступенем фталювання — готувались їх розчини в суміші органічних розчинників (спирт-ацетон із співвідношенням компонентів 1:1) з концентрацією 16,6%.

Полімер	Час гідролізу, год	Вологість за [7]		Кислотне число за [7]	Процент зв'язаної оцтової кислоти за [7]	Уявний вміст ацетилу за [7]
		вихідного	нормалізованого			
АЦ вихідна	—	—	—	—	54,1	—
АЦ гідролізована	4	2,3	—	3,5	48,2	—
АЦ гідролізована	8	3,8	—	—	38,1	—
АЦ гідролізована	12	3,5	—	—	38,2	—
АФЦ із АЦ [2]	—	3,7	4,8	6,3	—	53,9
АФЦ із АЦ [3]	—	2,3	5,0	6,5	—	56,3
АФЦ із АЦ [4]	—	3,0	4,9	6,8	—	54,6

Примітка: АЦ — ацетилцелюлоза;
АФЦ — ацетофталат целюлози.

Експериментальні зразки плівок виготовлялись із одержаних розчинів методом одноразового вільного поливу на горизонтальну поверхню. Відлита плівка висушувалась у сушильній шафі без обігріву при обмеженому доступі повітря. Товщина одержаних плівок $0,5 \pm 0,01$ мм. Із плівок вирізались зразки розміром 15×15 мм.

Кінетика розчинення одержаних зразків відлитих плівок вивчалась ваговим методом за допомогою торзійних вагів типу ВТ-500 в умовах термостатування при температурі 30°C.

Швидкість розчинення досліджуваних зразків визначалась за формулою:

$$v = \frac{\Delta P}{\Delta t}, \quad (8)$$

де ΔP — зміна ваги, мг;

Δt — зміна часу, хв.

На основі одержаних середніх даних побудовані графічні залежності $\Delta P = f(t)$ для трьох різних за природними даними полімерів.

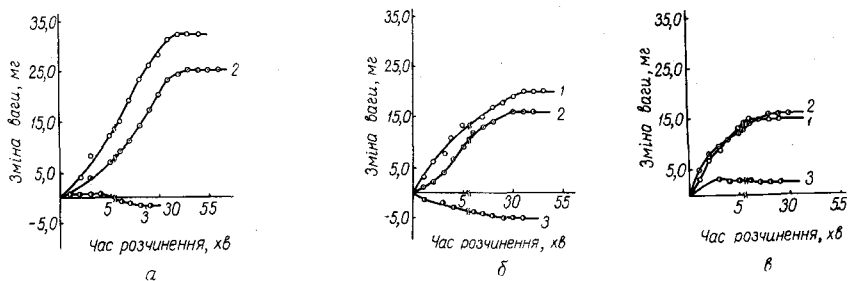
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З даних, наведених у таблиці, видно, що в результаті нормалізації АФЦ — розмолу та акліматизації в ексикаторі при постійних умовах — вологість досліджуваних зразків АФЦ стала майже постійною (4,8—5,0%).

Внаслідок гідролізу вихідної АЦ вдалось знизити процент зв'язаної оцтової кислоти з 54,1 до 38,1, а посліуюча етерифікація фталевим

ангідридом приводить до збільшення умовного проценту ефірних груп у середньому до 54,9 (див. таблицю).

Як видно з рисунка (криві 1, 2, 3), АФЦ з різним ступенем фталювання зразків АЦ з певною глибиною гідролізу, по-різному розчиняються в досліджуваних розчинниках. Із збільшенням часу гідролізу АЦ та величини кислотного числа швидкість розчинення АФЦ в ацетоні зростає.



Кінетика розчинення АФЦ із АЦ різного часу гідролізу.

а — гідроліз 12 год; б — гідроліз 8 год; в — гідроліз 4 год; 1 — розчинність в ацетоні; 2 — розчинність в спирто-ацетоні; 3 — розчинність в 10%-ному водному КОН

Згідно з [9, 10] різна швидкість розчинення може бути пояснена різною стійкістю міжмолекулярних зв'язків полімерів до дії розчинника, енергією взаємодії розчинника з полімерами, а також природою самого розчинника.

Як видно з рисунка (крива 3) при певних умовах синтезу досягається розчинність у водному 10%-ному КОН, що підтверджується існуючими теоретичними положеннями [9—11].

В даному змішаному складному ефірі целюлози зменшення введених ефірних груп із зменшенням часу гідролізу викликає відповідне зменшення кількості фталевих груп. Слід відмітити, що разом з фталевими групами вводяться і вільні карбоксильні групи, які, очевидно, надають системі різну здатність до взаємодії з досліджуваними розчинниками. Відомо, що наявність у молекулі полімеру карбоксильних груп надає йому гідрофільні властивості, а значить, і здатність активно взаємодіяти з водними розчинами (у даному випадку з водним 10%-ним КОН).

В результаті вивчення розчинності складних змішаних ефірів целюлози виявлено, що внаслідок додаткового гідролізу вихідної АЦ та послідовної етерифікації можна одержати необхідні нам полімери, розчинні одночасно в органічних (ацетон, спирт-ацетон) та неорганічних розчинниках (водний розчин лугу), які мають певні переваги при виготовленні з них фотополімерних друкарських форм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Р. М. Уарова. Обзор патентов фирмы «Дюпон» по разработке печатных пластин Дейкрил. Журн. научной и прикладной фотографии, т. X, вып. 1, 1965.
2. E. L. Martin. Патент США 2927023, 1960.
3. Патент США 2927022, англійський патент 807948, австралійський патент 226586.
4. Carl I. Malm and Charles R. Fordyce. Cellulose Esters of Dibasic Organic Acids. из книги "Cellulose and Cellulose Derivatives", New York, 1954.
5. В. Д. Снігур, Є. В. Свирида, Е. М. Комова. Вивчення деяких властивостей фотополімерних шарів друкарських форм на основі ефірів целюлози. Тези доповідей, Львів, 1966.
6. В. Д. Снігур, Є. В. Свирида. Дослідження в галузі виготовлення фотополімерних друкарських форм на основі ефірів целюлози. «Поліграфія та видавнича справа», вип. II, 1966.

7. Аналитическая химия полимеров. Под ред. Г. Клайна. ИЛ, М., 1963.
8. В. Н. Цветков, М. П. Воронина, Л. М. Кураченкова, Н. А. Соколова. Разработка метода оценки технологических свойств поливинилхлоридных смол по максимальной скорости растворения в циклогексаноне. «Пластические массы», 1964, № 8.
9. Успехи химии целлюлозы и крахмала. ИЛ, М., 1962.
10. Д. В. Жарковский. Физико-химические исследования целлюлозы и ее эфиров. Минск, 1960.
11. О. И. Климова, В. А. Бернштейн. Журн. прикл. хим., 29, 1849, 1956.

E. V. SVIRIDA, V. D. SNIGUR

SOLUBILITY OF MIXED COMPOUND CELLULOSE ETHERS

Summary

Findings show the solubility of mixed compound cellulose ethers in organic and inorganic solvents. They have certain advantages when used for the production of photopolymer plates.
