

## **ДОСЛІДЖЕННЯ В ГАЛУЗІ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ НА ОСНОВІ ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ**

Як показано в патентній літературі [1], а також у наших роботах [2, 3], ефіри целюлози є перспективним і доступним матеріалом для виготовлення фотополімерних друкарських форм (ФДФ).

Найбільш цікавими в цьому відношенні є складні змішані ефіри целюлози, тому що тільки на їх основі можна виготовити полімер, здатний розчинятися як в ліофільних, так і в ліофобних розчинниках. Ліофільність необхідна при складанні фотополімерної композиції, гідрофільність же дає можливість підібрати водні системи в ролі розчинника пробілів друкарської форми.

Більшість досліджень у галузі ефірів целюлози ведеться з метою створення різноманітних синтетичних тканин, а також вивчаються ті властивості ефірів целюлози, які мають пряме відношення до застосування в текстильній промисловості.

Так, першорядною умовою, якій повинні відповідати ефіри целюлози, що застосовуються для виготовлення тканин, є відсутність розчинності у водних розчинах лугів та воді [4].

Можливість використання складних змішаних ефірів целюлози для виготовлення ФДФ пов'язана з необхідністю проведення направленного синтезу, в результаті якого можна одержати продукт з діаметрально протилежними властивостями, а саме: при збереженні розчинності в органічних розчинниках добитися здатності розчинятися у водних розчинах лугів та соді. Аналогічні властивості цікавлять і фармацевтичну промисловість [5], де складні змішані ефіри целюлози, зокрема ацетофталата целюлози (АФЦ), знаходять застосування при виготовленні таблеточних обгорток.

Гідрофільність АФЦ залежить від кількості гідроксильних і карбоксильних груп, які з'явилися в результаті синтезу, а ліофобність — від ступеня етерифікації. Однак при одному і тому ж сумарному ступені етерифікації можна одержати продукти з різною розчинністю.

В процесі роботи виникла необхідність виявити фактори, які найбільше впливають на властивості АФЦ. Було встановлено, що для одержання АФЦ, розчинного у водних розчинах лугу, вирішальними факторами є співвідношення ацетилцелюлози (АЦ) і фталевого ангідриду, температури реакції та часу етерифікації. Було встановлено, що надто жорсткі умови приводять до реакції взаємодії фталевого ангідриду по двох карбоксильних групах (одержаний в результаті продукт зовсім нерозчинний). Збільшення часу етерифікації приводить до переетерифікації ацетатних груп на фталатні, що також є небажаним.

Особливо велике значення має глибина гідролізу вихідної АЦ. Тільки АЦ з 47—48% зв'язаної оцтової кислоти може забезпечити необхідну якість АФЦ.

Для введення другого залишку кислоти необхідна АЦ, в якій ступінь заміщення був би нижчим 2,0 [6].

Із літератури відомі різноманітні методи гідролізу АЦ [7, 8, 9, 10]. Більшість з них розроблялась для омилення первинної АЦ і перетворення її у вторинну. Найбільш відомий метод Мальма [7] вимагає точно регульованих умов гідролізу (строгого контролю вмісту води в розчині і підтримання режиму температури) на протязі декількох діб.

В процесі вивчення умов гідролізу підбирались такі умови, при яких гідроліз проходив би за короткий час. Звичайно це можливо лише в більш жорстких умовах. Однак виникали сумніви, чи не будуть омиляючі реагенти викликати деструкцію ангідроглюкозних зв'язків, змінювати механічні властивості в результаті зменшення молекулярної маси.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

З метою дослідження впливу омиляючих реагентів на механічні властивості АЦ та на можливість виникнення процесу деструкції був проведений гідроліз вторинної АЦ партії 196, яка містить 53,77% зв'язаної оцтової кислоти із ступенем заміщення 2,5, середньою молекулярною масою 99150 та коефіцієнтом полімеризації 400 в різних умовах.

Гідроліз проводили в розчині 90%-ної оцтової кислоти з добавкою сірчаної кислоти як каталізатора. Змінювали час гідролізу від двох до десяти годин, після чого залишали на одну добу при кімнатній температурі. Умови гідролізу: температура 60—80°C, кількість каталізатора в межах 0,019—0,036%. Для проведення гідролізу користувались тришийковою колбою із зворотним холодильником та мішалкою. В колбу з 90%-ною оцтовою кислотою послідовно добавлялись невеликими порціями вторинна АЦ та сірчана кислота. Через певні проміжки часу відбирались проби, які висаджувались 2%-ним розчином оцтовокислого натрію. Висаджений у вигляді тонких ниток полімер відмивався водою. Промивку закінчували тоді, коли проба промивної води вже не давала кислій реакції на лакмус. Процент зв'язаної оцтової кислоти розраховувався за методикою, рекомендованою Пакшвером [11]. Молекулярна маса АЦ визначалась віскозиметричним методом [12], для чого спочатку знаходили відносну в'язкість  $[\eta_{\text{відн}}]$ , яка розраховується за формулою

$$[\eta_{\text{відн}}] = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (1)$$

де  $\eta$  — в'язкість розчину полімеру;

$\eta_0$  — в'язкість чистого розчинника.

Заміри  $\eta$  і  $\eta_0$  велись в однакових умовах.

Для визначення  $\eta_{\text{відн}}$  користувались віскозиметром з підвісним різном, який розміщується для всіх рідин в одному й тому ж місці. Це виключає помилки, викликані зміною кількості рідини у віскозиметрі. Постійна середня величина гідростатичного тиску, при якому витікає рідина, дає можливість розбавляти вихідний розчин полімеру безпосередньо в нижньому резервуарі віскозиметра. В роботі з таким віскозиметром можна використовувати легкі розчинники. Температура термостата підтримувалась в границях  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Одержавши дані відносно в'язкості, можна перейти до питомої, а відтак — до приведеного числа в'язкості.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{\text{пит}}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{1g \eta_{\text{відн}}}{c} \right), \quad (2)$$

де  $[\eta]$  — приведене число в'язкості;

$c$  — концентрація розчину в грамах на 100 мл розчинника.

Приведене число в'язкості  $[\eta]$  визначає частку в'язкості, обумовлену окремою молекулою полімеру, і тому відображає вплив розміру макромолекули на в'язкість розчину.

Молекулярна маса визначається за формулою

$$[\eta] = kM^\alpha, \quad (3)$$

де  $k$  і  $\alpha$  — постійні для даної системи полімер—розчинник при даній температурі.

Із одержаних даних підраховуємо

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{c} \text{ і } \frac{2,3 \lg \eta_{\text{відн}}}{c}.$$

Із залежностей  $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$  від  $c$  і  $\frac{2,3 \lg \eta_{\text{відн}}}{c}$  від  $c$  методом екстраполяції знаходимо величини  $[\eta_1]$  і  $[\eta_2]$ . Визначуване приведенне число в'язкості дорівнює:

$$[\eta] = \frac{[\eta_1] + [\eta_2]}{2}. \quad (4)$$

Знаючи величину приведенного числа в'язкості, визначаємо молекулярну масу за формулою (3).

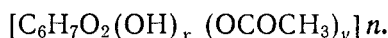
Дані молекулярної маси наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Гідроліз АЦ при  $t=60^\circ\text{C}$

Умови та час гідролізу, хв	% зв'язаної оцтової кислоти	Ступінь заміщення груп OH	Молекулярна маса	Коефіцієнт полімеризації
АЦ не гідролізована	53,77	2,5	99150	402
АЦ гідролізована, 120	52,40	2,32	96220	390
АЦ гідролізована, 240	52,40	2,32	960560	388
АЦ гідролізована, 360	52,40	2,32	94010	382
АЦ гідролізована, 600	51,50	2,23	92930	377
Після гідролізу залишена на добу при $18^\circ\text{C}$	50,50	2,17	90510	361

Проте зміна молекулярної маси ще не дає можливості судити про глибину деструкції. В зв'язку з цим необхідно перейти від молекулярної маси до коефіцієнта полімеризації  $p$  ацетилцелюлози, загальна формула якої



Тут  $x+y=3$ .

$p$  — коефіцієнт полімеризації визначається за формулою

$$p = \frac{M}{M'},$$

де  $M$  — молекулярна маса полімеру;

$M'$  — молекулярна маса мономерної комірки.

Для визначення молекулярної маси мономерної комірки вираховуємо процент зв'язаної оцтової кислоти, а звідси — коефіцієнт заміщення. Дані про зміну коефіцієнта полімеризації з часом гідролізу наведені в табл. 1 і на графіку (рис. 1).

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З табл. 1 видно, що при температурі 60°C проходить дуже повільна зміна ступеня заміщення. Так, у вихідній АЦ ступінь заміщення 2,5, процент зв'язаної оцтової кислоти 53,77; а через 10 год ступінь заміщення мав значення 2,23 і процент зв'язаної оцтової кислоти також незначно змінився, досягнувши 51,5. Видержування на протязі доби не дало помітних змін. Відповідно зменшується молекулярна маса та коефіцієнт полімеризації. Проте, як відомо, позитивні наслідки дає АЦ з 47—48% зв'язаної оцтової кислоти. Для досягнення такої глибини гідролізу потрібно було б збільшити час, але це привело б до зниження коефіцієнта полімеризації (рис. 1, крива I).

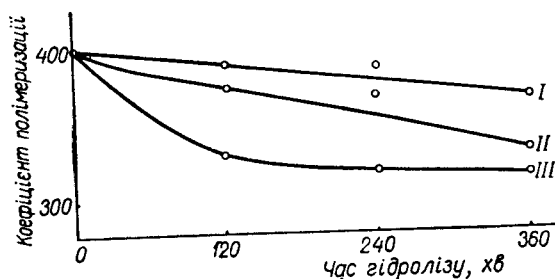


Рис. 1. Залежність коефіцієнта полімеризації від часу гідролізу.

Гідроліз АЦ: I — при  $t = 60^\circ\text{C}$ ; II — при  $t = 80^\circ\text{C}$ ; III — при  $t = 80^\circ\text{C}$  з подвійною кількістю каталізатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

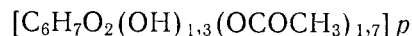
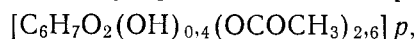
Таблиця 2

### Гідроліз АЦ при $t = 80^\circ\text{C}$

Час гідролізу, хв	% зв'язаної оцтової кислоти	Ступінь заміщення груп OH	Молекулярна маса	Коефіцієнт полімеризації
120	51,40	2,23	92650	376
240	50,50	2,17	89310	368
360	48,70	2,0	82320	332
Залишена на добу при 10°C	45,90	1,8	76290	298

В табл. 2 наведені дані гідролізу АЦ при температурі 80°C. Як видно з таблиці, потрібну АЦ (процент зв'язаної оцтової кислоти 48,70 ступінь заміщення 2,0) можна одержати в результаті гідролізу на протязі шести годин. Підвищення температури гідролізу приводить до помітного зменшення молекулярної маси та коефіцієнта полімеризації.

Зміна умов гідролізу шляхом введення в реакційну суміш подвійної кількості каталізатора (табл. 3) скорочує час реакції до мінімуму. Вже через 2 год від початку реакції процент зв'язаної оцтової кислоти досягає 48,7, а ступінь заміщення — 2,0. В порівнянні з даними, наведеними в табл. 1 (гідроліз АЦ при  $t = 60^\circ\text{C}$ ), значно зменшилась молекулярна маса і коефіцієнт полімеризації. Це зумовлюється двома причинами: зменшенням величини молекулярної маси мономерної комірки



Гідроліз АЦ при  $t=80^{\circ}\text{C}$  в присутності подвійної кількості катализатора

Час гідролізу, хв	% зв'язаної оцтової кислоти	Ступінь заміщення груп ОН	Молекулярна маса	Коефіцієнт полімеризації
120	48,70	2.0	82320	332
240	48,10	1.9	79210	320
360	47,80	1.9	78530	318
600	47,00	1.8	76310	310

та наявною деструкцією полімеру, яку потрібно враховувати, оскільки запобігти її виникненню не вдається навіть при більш м'яких умовах гідролізу.

На графіку (рис. 2) приведені криві, які характеризують зміну процента зв'язаної оцтової кислоти в залежності від умов гідролізу. Одержані графічні залежності I, II і III близькі по своєму характеру до кривих, які характеризують залежність коефіцієнта полімеризації від часу гідролізу, що свідчить про відповідність характеру зміни коефіцієнта полімеризації та ефірного числа від часу гідролізу.

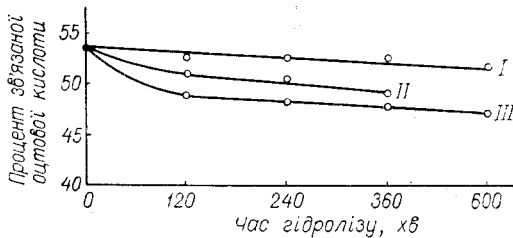


Рис. 2. Залежність зміни процента зв'язаної оцтової кислоти від часу гідролізу.

I — гідроліз АЦ при  $t=60^{\circ}\text{C}$ ; II — гідроліз АЦ при  $t=80^{\circ}\text{C}$ ; III — гідроліз АЦ при  $t=80^{\circ}\text{C}$  з подвійною кількістю катализатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. Проведення гідролізу в більш жорстких умовах (з подвійною кількістю катализатора та  $t=80^{\circ}\text{C}$ ) на протязі більше двох годин є нецільним.

## ВИСНОВКИ

1. В процесі гідролізу, як при  $t=60^{\circ}\text{C}$ , так і при  $t=80^{\circ}\text{C}$  проходить часткова деструкція полімеру, яку потрібно враховувати.

2. АФЦ, синтезований із АЦ, гідролізованої на протязі двох годин, найкраще відповідає вимогам як за здатністю розчинятися, так і за якістю одержуваної плівки.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Патент США № 2923 673, 1960.
2. В. Д. Снігур, Є. В. Свирида. Дослідження в галузі виготовлення фотополімерних друкарських форм на основі ефірів целюлози. «Поліграфія і видавнича справа», № 2, Львів, 1966.
3. Б. В. Коваленко, Є. Д. Ніколайчук, В. Д. Снігур, Є. В. Свирида та ін. Дослідження і розробки УПІ по створенню гнучких фотополімерних форм високого і типофсетного друку. Тези доповідей наукової конференції УПІ ім. Ів. Федорова, Львів, 1967.
4. З. А. Роговин. О некоторых новых направлениях развития современной химии целлюлозы. Сб. «Полимеры», МГУ, М., 1965.
5. М. З. Глузман, Р. Г. Заславская и др. Изучение кинетики фталирования ацетилцеллюлозы и вязкость растворов АЦ, ЖПХ, XL, № 1, 1967.
6. М. З. Глузман, Р. Г. Заславская, В. П. Рубцова. Фталирование АЦ различной степени ацетилирования. ЖПХ, № 6, 1966.
7. C. I. Malm, G. D. Hiatt. Cellulose and cellulose derivatives. V. 2, 763—824, NV London, 1954.

8. Н. И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы, стр. 296.

9. C. I. Malm. I. Am. Chem. Soc. 72, 2674, 1950.

10. C. I. Malm. K. T. Barney, M. Salo, D. C. Maj. Industr. Engung. Chem. (Industr.), 49, 79, 1957.

11. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон. Под редакцией А. Б. Пакшвер, А. А. Ковкина, Г. Н. Кунина, Гизлегпром, 1957.

*E. KOMOVA, E. SVRYDA, V. SNIHUR*

## **THE INVESTIGATION OF PHOTOPOLYMER PRINTING FORMS ON THE BASIS OF CELLULOSE ETHERS**

### **S u m m a r y**

A new method of partial hydrolysis of acetylcellulose in more strong conditions, allowing to shorten the hydrolysis duration from several days to 1—2 hours, is proposed.

---