

ДОСЛІДЖЕННЯ В ГАЛУЗІ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ НА ОСНОВІ ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ

Однією з характерних тенденцій сучасного етапу розвитку хімічної науки і промисловості є створення і безперервне збільшення виробництва синтетичних полімерних матеріалів.

У поліграфічній промисловості синтетичні полімери і пластичні маси є хорошими матеріалами для виготовлення друкарських форм, палітурного клею, книжкових палітурок тощо. Можна без перебільшення сказати, що дальший прогрес поліграфічної промисловості залежить від широкого застосування синтетичних матеріалів і в першу чергу синтетичних полімерів в усіх галузях поліграфічної техніки.

Ефіри целюлози не є синтетичними полімерами, проте їх властивості мають багато спільного з властивостями синтетичних полімерів. Ефіри целюлози застосовуються з тією ж метою, що й синтетичні смоли, наприклад для виготовлення штучних волокон, прозорих пластин і плівок, які є основами для нанесення фотографічних світлочутливих шарів.

Целюлоза є єдиним із широковідомих полімерних матеріалів, запаси якого не тільки не зменшуються, але й щорічно поновлюються в практично необмежених кількостях.

Економічні показники целюлози також досить сприятливі в порівнянні з синтетичними полімерними матеріалами. Тому необхідно далі розвивати дослідження в напрямку поліпшення якості целюлозних матеріалів, надання їм нових властивостей, спрощення і здешевлення методів їх переробки.

Тепер досягнуто нових результатів щодо різкого поліпшення властивостей целюлозних матеріалів. Метод полімераналогічного перетворення як природних, так і синтетичних полімерів — один з основних напрямів сучасної хімії полімерів. Шляхом використання різноманітних методів полімераналогічного перетворення целюлозних матеріалів можна створити матеріали з принципіально новими властивостями, яких немає у вихідних полімерів.

Дослідження, що ведуться на кафедрах хімії і технології поліграфічного виробництва Українського поліграфічного інституту ім. Івана Федорова, дозволяють твердити, що є практична можливість створення гнучких фотополімерних друкарських форм із похідних целюлози, незважаючи на обмеження, зв'язані з особливостями її хімічної природи.

В результаті робіт, проведених останнім часом у цій галузі, одержано препарати модифікованої целюлози, які можуть містити функціо-

нальні групи практично будь-якого типу. Такі, наприклад, синтезовані препарати модифікованої целюлози, що містять карбонільні, карбоксильні аміногрупи, галоїди, нітрильні групи, епоксигрупи та ряд інших функціональних груп.

Відповідно різко зростає можливість зміни властивостей модифікованих целюлозних матеріалів і синтезу нових похідних целюлози шляхом використання різноманітних реакцій, характерних для функціональних груп нових типів, що вводяться у макромолекулу целюлози.

Серед методів модифікації особливе місце належить методу прищеплення до полімера різних низькомолекулярних сполук. Цей метод знайшов практичне застосування в роботах з целюлозою. Прищеплення може бути здійснене або в масі, або на поверхні волокон целюлози, ацетилцелюлози, паперу, тканини. Цьому питанню велику увагу приділяють З. А. Роговін [1, 2], Х. У. Усманов і Г. Гафуров [3] та ряд вчених зарубіжних країн.

Для прищеплення використовують різноманітні мономери, наприклад похідні акрилової та метакрилової кислот, нітрили, аміді. Каталізаторами є звичайна окисно-відновна система, перекиси, персульфати, солі двовалентних металів (Fe, Pb) з освітленням УФ-промінням, солі церію тощо.

Використовуючи різні ефіри целюлози, фірма «Дюпон де Немур» (США) одержала фотополімерні композиції, розчинні у водних лужних розчинах аміаку, їдкого натрію, соди [4].

В деяких патентах [5] описується метод виготовлення фотополімерних композицій, в яких утворення змішаних ефірів целюлози і фотополімерних композицій відбувається одночасно. Шляхом додавання ініціатора полімеризації, активного під дією актинічного світла і неактивного в температурному інтервалі 85—180°C, можна проводити обробку фотополімерної композиції при підвищених температурах.

Можливість застосування первинного ацетату для виготовлення фотополімеризуючої композиції обмежується малим асортиментом розчинників і пластифікаторів, недостатньою стабільністю та підвищеною крихкістю одержуваних виробів.

При регулюванні процесу гідролізу триацетилцелюлози одержують так званий вторинний ацетат, який містить 52% оцтової кислоти. Вторинний ацетат порівняно з первинним має такі переваги: більш широкий асортимент розчинників і пластифікаторів; вища еластичність одержуваних виробів (особливо плівок) [2].

Крім вторинного ацетату целюлози, для виготовлення пластмас, плівок і волокон практичне застосування знайшли змішані складні ефіри целюлози, а саме: ацетобутират целюлози (АБЦ), ацетофталат целюлози (АФЦ), ацетомалеат целюлози (АМЦ), нітроцелюлоза та інші.

В нашій роботі [7] вивчались АБЦ, АФЦ та АМЦ, які синтезувались у лабораторних умовах.

Придатність складних ефірів целюлози для виготовлення гнучких фотополімерних друкарських форм характеризується такими технічними властивостями: а) механічною міцністю; б) термостійкістю; в) водостійкістю; г) хімічною стійкістю; д) розчинністю в доступних та дешевих розчинниках.

В усіх змішаних ефірах целюлози, які можуть бути використані для одержання фотополімерних композицій, важливо досягти абсолютного ступеня заміщення 2,5—3. Дослідженням підтверджено, що нижчий ступінь заміщення (менше 2) призводить до утворення полімерів,

здатних набухати в момент проявлення. Це викликає спотворення зображення рельєфних елементів форми [7].

Другим важливим фактором у змішаних ефірах целюлози є загальна кількість гідроксильних груп. Вона повинна бути в межах 0,5—1,75. Більша кількість гідроксильних груп гальмує розчинення у водних системах.

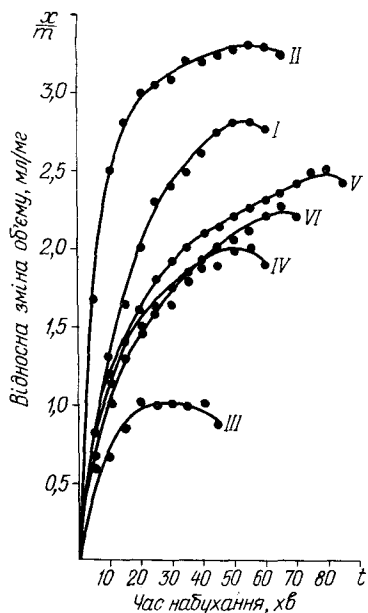
Дослідженнями підтверджено, що абсолютний ступінь заміщення та загальна кількість гідроксильних груп взаємозалежні і не повинні переходити вказаних меж. Експериментально перевірено різні напрями виготовлення гнучких фотополімерних друкарських форм на основі ефірів целюлози.

Фотополімерні шари одержувались як методом поливання на експериментальній поливній установці, так і методом пресування на пресі лабораторного типу з обігріванням та терморегулюванням. Пресування здійснюється при температурі 85—110°C.

До складу досліджуваних фотополімерних композицій, крім полімера і мономера, входять ініціатор фотополімеризації, інгібітор термopolімеризації та допоміжні компоненти, які прискорюють перехід системи в гомогенний стан [7].

З метою добору найбільш вдалої за технологічними і якісними ознаками фотополімерної композиції, при проявленні якої швидко розчиняються неекспоновані ділянки форми і відсутнє набухання, вивчалась кінетика набухання різних за складом неекспонованих композицій в різних розчинах. Усі композиції мали постійний склад, крім мономера, склад якого змінювався як кількісно, так і якісно. В даному випадку розчинником був ацетон.

Кінетика набухання різних за складом фотополімерних композицій із АФЦ в ацетоні.



Експериментальні зразки світлочутливих фотополімерних пластин виготовлялись з різних композицій на основі ефірів целюлози методом пресування на лабораторному пресі, який забезпечує певну товщину пластин. Досліджувались пластини товщиною $1 \pm 0,02$ мм. Товщина світлочутливих пластин визначалась за допомогою товщиноміра.

Кінетику набухання визначали в приладі ЛДУ. Величину набухання визначали із залежності

$$\frac{x}{m} = f(t),$$

де x — кількість поглинутої рідини в мл;

m — вага зразка в мг;

t — час в хвилинали.

Середні дані кінетики набухання наведені у вигляді графіка, де зображені криві, які характеризують процес набухання різних за складом композицій. Кожна крива після досягнення максимуму відносного поглинання йде на спад, що свідчить про необмежений характер набухання вибраного полімера.

Одержана залежність пояснюється сучасними положеннями про механізм пластифікації і розчинення полімерів [8, 9]. Згідно з теоретичними положеннями головним фактором, який обумовлює набухання і розчинення аморфних лінійних полімерів, є хімічна будова їх ланцюгів і молекул розчинника, а передусім їх полярність. Якщо кільця ланцюга молекули полімера і молекули розчинника близькі за полярністю, то енергія взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами приблизно однакова — відбувається набухання (обмежене або необмежене).

Якщо кільця ланцюга полімера і молекули розчинника сильно відрізняються за полярністю, то набухання і розчинення не відбувається.

Характер кривих свідчить про процес необмеженого набухання, яке переходить у розчинення.

Різну величину відносного поглинання (3,30 *мл/мг* для композиції II; 2,83 — для композиції I; 2,50 — для композиції V; 2,25 — для композиції VI; 2,00 — для композиції IV і 1,00 — для композиції III) для кожної фотополімерної композиції можна пояснити інтенсивністю дії міжмолекулярних сил, різною хімічною спорідненістю розчинника і розчиненої речовини або їх окремих молекулярних груп. Найменша величина відносного поглинання у композиції III — 1,0.

Вивчення кінетики набухання деяких композицій дає можливість вибрати найкращі композиції і розчинники для дальшого їх дослідження, а сама методика визначення кінетики набухання може бути кількісним методом для добору рецептури фотополімерних композицій.

Ми одержали експериментальні зразки рельєфних штрихових зображень, які свідчать про принципові і якісні можливості виготовлення фотополімерних друкарських форм на основі досліджуваних ефірів целюлози.

ЛІТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин. Новые методы модификации свойств целлюлозы. «Химические волокна», № 1, 1964.
2. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгин. Химия целлюлозы и ее спутников. Госхимиздат, М., 1953.
3. Х. У. Усманов, Г. Гафуров. Сшивание макромолекулы целлюлозы как метод модификации ее свойств. Узбекский химический журнал, № 6, 1962.
4. Ю. Б. Радудлянская. Гибкие формы высокой печати. ВНИИПП, М., 1964.
5. Пат. США № 2923 673, 2 927 022, 3 012 952, 3 026 276.
6. Б. В. Коваленко, Е. Д. Николайчук. Гибкие фотополімерные печатные формы УПИ. Сб. «Полиграфия и издательское дело», № 1, 1964.
7. В. Д. Снігур, Є. В. Свирида, В. Н. Цюпа. До питання про застосування різних мономерів у фотополімерній композиції на основі ефірів целюлози. Тези доповідей наукової конференції, присвяченої 95-м роковинам з дня народження В. І. Леніна. Львів, 1965.
8. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова. Современные представления о механизме пластификации полимеров. Сб. «Высокомолекулярные соединения», № 12, 44, 1952.
9. С. С. Воюцкий. Растворы высокомолекулярных соединений. Госхимиздат, М., 1958.

В. Д. СНІГУР, Е. В. СВИРИДА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Резюме

Проведены поисковые исследования возможности использования смешанных сложных эфиров целлюлозы для получения рельефных изображений. Приводятся результаты изучения кинетики набухания неосвещенных светочувствительных слоев, содержащих ацетилцеллюлозу.

V. D. SNYEGUR, E. V. SVYRYDA

**INVESTIGATION IN THE FIELD OF THE MANUFACTURE
OF PHOTOPOLYMER PRINTING FORM
ON THE BASIS OF CELLULOSE ETHERS**

S u m m a r y

The retrieval investigation of possibility to use mixed cellulose esters for obtaining relief images were conducted. The results of the study of swelling kinetics of non-illuminated photosensitive layers, containing cellulose acetate, are adduced.
