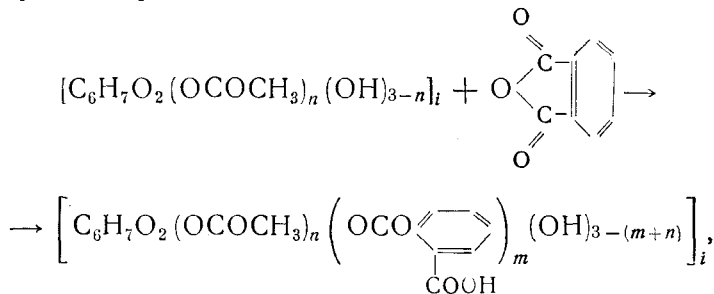


При застосуванні його як основного полімерного компонента в здатній до фотохімічних перетворень системі створюється можливість виготовлення гнучких повноформатних фотополімерних друкарських форм, одержуваних з використанням водних розчинів соди для розчинення незасвічених ділянок, тобто для утворення пробільних елементів таких друкарських форм [3, 4, 5].

Одержання АФЦ базується на етерифікації вільних гідроксильних груп ацетилцелюлози (АЦ) фталевим ангідридом в середовищі розчинника та в присутності каталізатора.



Перші патенти на способи одержання АФЦ появились у 30-х роках ХХ ст. [6, 7]. Згідно з цими патентами, АФЦ одержували при дії на ацетат целюлози фталевим ангідридом в середовищі піридину. Каталізатором естерифікації теж був піридин. Пізніше як розчинники стали використовувати діоксан, ацетон, метилетилкетон [8] та ін.

Відомий спосіб одержання АФЦ і без застосування розчинників, заснований на сплавленні фталевого ангідриду з АЦ при 150—175°C [9]. Однак цей спосіб має ряд недоліків. Малым із співробітниками дав опис способу одержання АФЦ в середовищі льодяної оцтової кислоти в присутності каталізатора — безводного ацетату натрію [10]. Описано способи одержання АФЦ безпосередньо з бавовняної целюлози [11].

Розробкою технології одержання АФЦ, придатного для виготовлення різних лікувальних препаратів, протягом ряду років займались також у Харківському науково-дослідному хіміко-фармацевтичному інституті [12]. Проте розроблений там спосіб має ряд серйозних недоліків, пов'язаних із застосуванням при синтезі токсичних речовин.

Відомі дані з розчинності АФЦ, який містить 35,2% фталильних і 17,8% ацетильних груп [13] в органічних розчинниках і водних буферних розчинах. Лахман і співробітники [14] детально досліджували вплив різних пластифікаторів на вологопроникність плівок із АФЦ.

На основі літературних і патентних даних вироблено спосіб одержання АФЦ. Придатним для промислового здійснення і найдешевшим за економічними розрахунками є спосіб одержання АФЦ в середовищі льодяної оцтової кислоти в присутності каталізатора — безводного ацетату натрію або калію, тому що ці продукти доступні, дешеві і широко використовуються при виробництві ефірів целюлози.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Для розробки одностадійного промислового способу одержання АФЦ використовували апарат, виготовлений із нержавіючої сталі та оснащений мішалкою і сорочкою. Вихідною сировиною була ацетилцелюлоза (АЦ) марки «Серікоза» (ТУ-4404-55), яка має вологість близько 1% і містить 39—46% зв'язаної оцтової кислоти. Ацетилцелюлозу розчиняли при температурі 60—70°C в льодяній оцтовій кислоті, після чого в апарат подавали безводний оцтовокислий натрій або калій і фталевий ангідрид.

Реакційну масу перемішували в закритому апараті при 40—90°C на протязі 1—10 год, потім шляхом подачі води в апарат висаджували утворений АФЦ, маточник зливали і в цьому ж апараті промивали його спочатку холодною, а потім гарячою дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Після промивки АФЦ висушували при 60—70° до остаточної вологості 2—5%.

Одержаний АФЦ аналізували на вміст ацетильних і фталильних груп та вільної кислотності [15]. Ступінь полімеризації АФЦ визначали після його омилення в м'яких умовах віскозиметричним методом в кадоксеновому розчині. Вплив часу і температури реакції на швидкість фталювання АЦ проілюстровано на рис. 1.

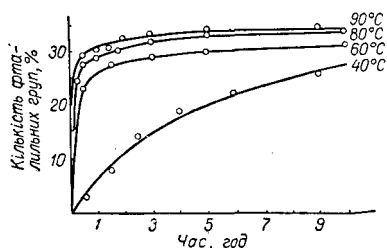


Рис. 1. Вплив тривалості і температури реакції на вміст фталильних груп в АФЦ при фталюванні АЦ, яка містить 39,3% зв'язаної CH_3COOH . Кількість фталевого ангідриду і CH_3COONa складає відповідно 2 і 0,6 ваг. ч./1 ваг. ч. АЦ.

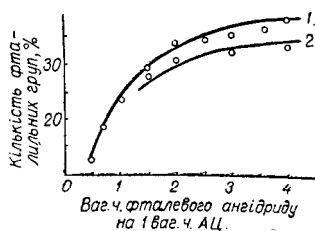


Рис. 2. Вплив кількості фталевого ангідриду на вміст фталильних груп при фталюванні АЦ, які містять 39,3 (крива 1) і 44,2% (крива 2) зв'язаної CH_3COOH . Температура 80°C, концентрація CH_3COONa 50% від ваги АЦ, тривалість реакції 3 год.

З кривих рис. 1 видно, що для процесу фталювання в розчині характерний швидкий хід реакції, особливо при температурах 60, 80 і 90°C. Реакція фталювання практично закінчується через 1—2 год, в той час як при 40°C швидкість етерифікації значно сповільнена і після 10 год реакції вміст фталильних груп в АФЦ не перевищував 26%. Вплив кількості фталевого ангідриду на вміст фталильних груп в АФЦ при фталюванні АЦ в присутності 50%-ного CH_3COONa в залежності від ваги АЦ показано на рис. 2.

З одержаних результатів видно, що кількість фталевого ангідриду не повинна перевищувати 2—2,5 вагових частин на 1 вагову частину АЦ. Дальше збільшення фталевого ангідриду не впливає на вміст фталильних груп в АФЦ.

Кінетичні криві фталювання АЦ, яка має різний вміст CH_3COOH , наведені на рис. 3.

Слід чекати, що збільшення вмісту вільних гідроксильних груп в АЦ дасть можливість підвищити вміст фталильних груп в АФЦ, а, значить, і покращити розчинність в слаболужних водних розчинах. Проте одержані результати показують, що омилення АЦ до вмісту зв'язаної CH_3COOH нижче 43% майже не впливає на вміст фталильних груп в АФЦ. Навіть використання великого надлишку фталевого ангідриду і глибокоомиленої АЦ, яка містить 39,3% зв'язаної CH_3COOH ($\gamma_{\text{АЦ}} = 140$, $\gamma_{\text{ОН}} = 160$)¹, не дозволяє одержати АФЦ із вмістом фталильних груп більше 38—40% ($\gamma_{\text{фт}} = 90$). Це дає можливість припустити, що фталювання АЦ проходить в основному у C_6 , тобто фталюються переважно первинні гідроксильні групи. Таке припущення підтверджується етерифікацією фталевим ангідридом первинних і вторинних спиртів, яка служить для їх якісної ідентифікації [16]. Таким чином, для одержання АФЦ доцільніше використовувати АЦ, яка містить 42—44% зв'язаної оцтової кислоти. Аналіз кінетичної кривої 3 (рис. 3) показує, що фталювання АЦ при вказаних умовах добре описується рівнянням реакції 2-го порядку.

Вміст зв'язаної оцтової кислоти в АЦ не змінюється при проведенні фталювання в присутності 50—60% ацетату натрію від ваги АЦ. Проте при 80—90°C і підвищенні вмісту ацетату натрію до 100% від ваги АЦ при фталюванні АЦ, яка містить 38—41% зв'язаної CH_3COOH , ми спостерігали збільшення вмісту зв'язаної оцтової кислоти на 2—5%. Це, очевидно, пояснюється обмінним процесом, який протікає при цих умо-

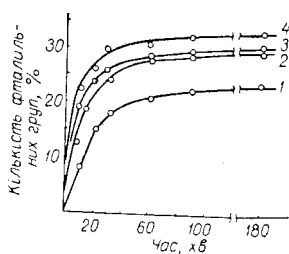


Рис. 3. Кінетичні криві фталювання АЦ, яка містить 49,0 (крива 1), 46,8 (крива 2), 44,2 (крива 3), 39,3% (крива 4) зв'язаної CH_3COOH . Температура 80°C, 2 ваг. ч., фталевого ангідриду, 1 ваг. ч. АЦ, 50% CH_3COONa від ваги АЦ.

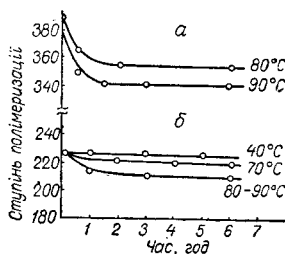


Рис. 4. Зміна ступеня полімеризації при фталюванні АЦ, яка містить 40,3 (а) і 44,2% (б) зв'язаної CH_3COOH . Кількість фталевого ангідриду і CH_3COONa складає відповідно 2 і 0,5 ваг. ч. на 1 ваг. ч. АЦ.

¹ Дальше омилення АЦ приводить до втрати нею розчинності в льодяній оцтовій кислоті.

вах між оцтовою кислотою і фталевим ангідридом, супроводжуваним утворенням оцтового або ацетофталевого ангідриду, який і ацетилює гідроксильні групи. Ступінь полімеризації АЦ при проведенні фталювання знижується незначно, незалежно від температури і концентрації каталізатора (рис. 4).

На основі проведених досліджень установлені такі оптимальні умови одержання АФЦ в середовищі льодяної оцтової кислоти: температура 80°C, тривалість фталювання 2—3 год, кількість фталевого ангідриду і ацетату натрію відповідно 2—2,5 і 0,5—0,6 вагових частин на 1 вагову частину АЦ. Кількість льодяної оцтової кислоти, яка використовується як реакційне середовище, справляє незначний вплив на вміст фталильних груп в АФЦ, проте для проведення процесу краще використовувати 5—6 вагових частин льодяної оцтової кислоти на 1 вагову частину АЦ.

Оскільки реакцію фталювання АЦ проводять в присутності безводних ацетатів натрію або калію, становило інтерес вивчити вплив вмісту води в оцтовій кислоті на ступінь заміщення фталильних груп в АФЦ. Для цього АЦ, висушену до постійної ваги, фталювали в середовищі 99—99,8%-ної оцтової кислоти. Одержані результати наведені в таблиці.

Вплив вмісту води в оцтовій кислоті на ступінь фталювання

Вміст води в оцтовій кислоті	Каталізатор	Склад АФЦ	
		вміст фталильних груп, %	вміст ацетильних груп, %
0,2%	CH ₃ COONa	32,0	23,0
	CH ₃ COOK	31,1	23,0
0,5%	CH ₃ COONa	29,2	22,3
	CH ₃ COOK	28,9	22,7
1,0%	CH ₃ COONa	29,0	21,2
	CH ₃ COOK	28,0	22,4

Примітка. Кількість оцтової кислоти, фталевого ангідриду і каталізатора становить відповідно 6,2 і 0,6 вагових частин (1 ваг. ч. АЦ містить 44,2% зв'язаної CH₃COOH). Тривалість фталювання 2 год, при 80°C.

Як і слід було сподіватися, вода значно впливає на вміст фталильних груп в АФЦ, тому для фталювання необхідно використовувати льодяну оцтову кислоту з концентрацією не менше 99,7%.

В результаті проведених досліджень були одержані дослідно-промислові зразки АФЦ, які містять 30—35% фталильних і 18—23% ацетильних груп. В УПІ ім. Ів. Федорова на основі таких зразків АФЦ були виготовлені зразки фотополімерних друкарських форм високої якості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Л. В. Розенталь та ін. ЖПХ, 82, 2080, 1959.
2. Патент США № 3239336, 1966.
3. В. Д. Снігур, Є. В. Свирида. «Поліграфія і видавнича справа», вип. 2, 10, Львів, 1966.
4. Є. В. Свирида, В. Д. Снігур. «Поліграфія і видавнича справа», вип. 3, 24, Львів, 1967.
5. G. Rogany та ін. Kém. Közl., 29, № 2, 125, 1968.
6. Патенти США № 1704306, 1929; № 1861200, 1932.
7. Патент США № 2024238, 1935.
8. Патенти США № 2126460, 1938; № 2175357, 1939; № 2183982, 1939.

9. Патент США № 2352261, 1944.
10. Патенты США № 2852508, 1958; № 2856400, 1958.
11. Патент США № 2768161, 1956.
12. М. Х. Глузман, Р. Г. Заславская, В. П. Рубцова. ЖПХ, 39, 1372, 1966.
13. C. I. Malm, I. Emerson. I Am. Pharm. Ass., 40, № 10, 520, 1966.
14. L. Lachmantain. I. Pharm. Sei. 53, № 6, 639, 1964.
15. C. I. Malm, L. Gening. Anal. Chem., 25, № 2, 245, 1953.
16. Губен-Вейль. Методы органической химии. «Химия», 1967, стор. 329.

V. M. KRYASHEV, E. V. SVYRYDA, V. D. SNEHUR

ON THE QUESTION OF THE SYNTESIS OF CELLULOSE ACETOPHTALATE AS A BASE OF THE PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITIONS

Summary

In the paper the results of the investigation of the cellulose acetophtalate synthesis conditions and findings of the study of acetylcellulose phtalation conditions with the purpose of its subsequent utilization as a base of photopolymerizable compositions are presented.
