

УДК 547.458 : 678.664 : 678.074

Модифікація целюлози поліуретансечовиною

В.П. Валовий¹, Р.І. Черьопкіна², В.П.Бойко¹, В.К.Грищенко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

ім. І.І. Сікорського

37, пр-т Перемоги, Київ, 03056, Україна

Виконано обробку паперу поліуретансечовиною, синтезованою in situ шляхом почергового занурювання паперу в розчини макродіізоціанату на основі гідроксильмісного олігодієну та поліамінів. Така модифікація є ефективним засобом підвищення міцнісних властивостей паперу, зокрема збільшення опору продавлюванню, і може мати практичний інтерес.

Ключові слова: целюлоза, поліуретансечовина, полімерна плівка, обробка зануренням, фізико-механічні показники паперу.

Вступ.

Целюлозу можна без перебільшення назвати матеріалом майбутнього завдяки необмеженій сировинній базі цієї відновлюваної сировини, її екологічній безпеці та широким можливостям її модифікації з одержанням матеріалів будь-якого призначення [1]. Важливо і те, що промислова база виробництва целюлози добре розвинута і дає велике різноманіття продуктів. Використання цього асортименту для переробки методами сучасної технології дуже перспективне, і нема сумніву, що ця галузь буде розвиватися дедалі швидшими темпами. Важливо, щоб модифікація целюлози виконувалась не лише традиційними методами, але включала нові прогресивні підходи. Поєднання властивостей целюлози і поліуретанів видається таким підходом, зважаючи на цінні властивості поліуретанових матеріалів і велику сировинну базу целюлози [2–5]. Другим прикладом може служити використання еластомерів для модифікації целюлози. Тут особливо перспективні рідкі функціоналізовані каучуки [6], які дають змогу проводити процес модифікації в зручних умовах. Третій напрям – економічно ефективна переробка величезних відходів деревообробної, паперової та легкої промисловості. Оскільки целюлоза є природним полімером, методи полімерної модифікації набувають у цій галузі першорядного значення.

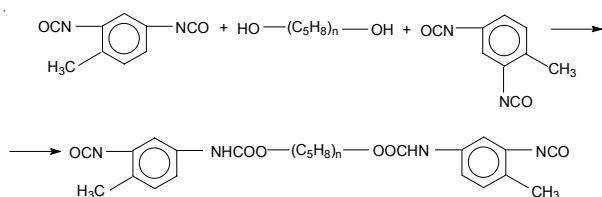
У цій роботі наводяться результати дослідження поверхневої обробки паперу поліуретансечовиною (ПУС) на основі рідких каучуків для покращення міцнісних властивостей паперу.

Спроби отримання поліуретанів реакцією ізоціанатів з гідроксильними групами целюлози здійснювалися

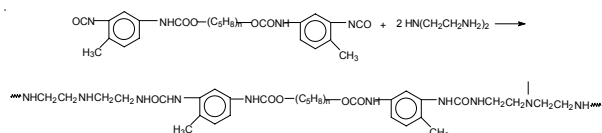
давно. В роботі [7] гідроксильні групи целюлози, дисперговані в піридині, обробляли фенілізоціанатом (ФІЦ) за $T = 80$ і 100 °С. Реакція йшла в гетерогенному середовищі до 30 %-вої конверсії, а потім кристалічна структура целюлози порушувалась і реагент вільно проникав між волокнами. За $T = 100$ °С повна конверсія гідроксильних груп здійснювалася за 15 год. Ця ж реакція була вивчена більш детально в роботах [8, 9]. Загалом були знайдені ті ж закономірності: швидкість реакції визначалася здатністю целюлози до набухання, тобто стійкістю кристалічної структури в даному розчиннику (крім піридину, брали диметилформамід і диметилсульфоксид). Каталізатор дибутилдилауринат олова сприяв прискоренню реакції. Толуїлендіізоціанат (ТДІ), димер ФІЦ та фенілкарбанілат виявилися не ефективними як ізоціанати. В наступній роботі ці ж автори вивчали властивості бавовняної тканини і знайшли, що міцність і подовження тканини зросли після обробки ФІЦ, зменшилось поглинання вологи, покращилась стійкість при пранні, особливо зросла стійкість до гниття. Також підвищилась стійкість до утворення зморшок на тканині.

В цій роботі вибрано інший підхід до взаємодії целюлози з полімерами. Ми використали утворення на поверхні паперу полімерної плівки через перебіг швидкої реакції утворення ПУС. Ця реакція полягає у взаємодії олігомеру з кінцевими ізоціанатними групами (форполімеру, макродіізоціанату (МДІ)) з отверджувачем, який містить аміногрупи. В результаті утворюються сечовинні групи. Внаслідок наявності у ланцюзі уретанових груп ці полімери називають

поліуретансечовинами. Попередньо синтезували форполімер реакцією олігоізопрену $\text{HO}-\text{C}_5\text{H}_8-\text{OH}$ з кінцевими гідроксильними групами (ОРД) з ТДІ:



При взаємодії кінцевих ізоціанатних груп МДІ з аміногрупами йде утворення сечовинних груп:



Дієнові ізоціанатні форполімери в реакціях з твердниками з аміногрупами або гідразидними групами мають високу реакційну здатність. Це привабливо з економічної точки зору, але ставить ряд питань технологічного характеру. При змішуванні таких сполук потрібні спеціальні технічні прийоми, бо висока швидкість реакції не дає змоги провести однорідне змішування.

Олігоізопрен з кінцевими гідразидними групами [10] отверджували діізоціанатами з розчину олігодієнідгідразиду в бензолі реакцією з ТДІ. Автори [10] відливали плівки з розчину олігомеру в метилетилкетоні. Морозов зі співр. [11] вдосконалили цю методику, пластинку, на якій формували плівку, по чергово занурювали в розчин олігомеру, а потім, після нетривалого сушіння, в розчин діізоціанату. Завдяки цьому вдалося значно покращити властивості плівок. Цю методику ми використали для твердження олігомерних амінів діізоціанатами з отриманням полісечовин [12].

Експериментальна частина.

Матеріали і реагенти. В роботі використана листована целюлоза: 1) фінська: хвойна, вибілена, сульфатне варіння, час розмелювання 50 хв. 3 листа целюлози вирізали 6 зразків для обробки зануренням і 3 зразки як контрольні; 2) російська: хвойна, вибілена, сульфатне варіння, час розмелювання 30 хв., всього 6 зразків для занурення і 3 зразки як контрольні. Целюлозу подрібнювали в центробіжно-розмелювальному апараті до досягнення 60°ШР . Виготовлення зразків паперу проводили за стандартною методикою згідно 75 г/м^2 на лабораторному листовідливому апараті (ЛА-2). Всі заготовки були попередньо зважені з використанням аналітичних ваг. Випробування паперу та отримання показників міцності проводили згідно зі стандартними методиками.

Поліетиленполіамін (ПЕПА) є отверджувачем епоксидно-діанових смол. Масова частка азоту, який титрується кислотою, перебуває в межах 19,5–22,0 %. Масова частка третинних аміногруп – у межах 5–9 % [13].

Діетилентриамін (ДЕТА) $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ містить первинні і вторинні аміногрупи, а також незначну кількість третинних, обумовлених технологією його виробництва [14]. Вторинні аміногрупи мають меншу основність і нуклеофільність, ніж первинні, проте обидві групи мають високу хімічну активність. Пряме змішування ізоціанатного і амінного компонентів неможливе внаслідок дуже швидкої реакції.

Форполімер олігоізопрену з кінцевими ізоціанатними групами (ОРД-І) готували з олігоізопрену ОРД з кінцевими гідроксильними групами, який одержували радикальною полімеризацією в розчині ізопропілового спирту під дією пероксиду водню (ПВ) [15].

Методика одержання форполімеру. 150 г попередньо висушеного олігомеру ОРД (вміст гідроксильних груп 1,00 % мас.) вакуумували в колбі роторного випарювача протягом 15 хв. для видалення бульбашок повітря, потім змішували з ТДІ в еквівалентному відношенні ізоціанатних груп до гідроксильних 2:1 на холоді. Після повного суміщення обох компонентів, коли суміш робилася однорідною, її нагрівали до $T = 60^\circ\text{C}$, потім вимикали нагрів і обертали, охолоджуючи до кімнатної температури. Весь цикл займає приблизно 3 год. За 10–12 год проводили аналіз на ізоціанатні групи методом титрування з дибутиламином [16]. Знайдено 2,16 % мас. ізоціанатних груп, теор. 2,26 % мас.

Методика обробки целюлози зануренням. Готували розчини макродіізоціанату і діетилентриаміну концентрації 0,06 М в сухому толуолі чи бензолі. Цю концентрацію обрано дослідним шляхом. Підвищення концентрації дає нерівномірне покриття на поверхні целюлозного листа; менша концентрація потребує більшої кількості занурень. Вміст ізоціанатних груп в ОРД-І склав 2,16 %, вміст аміногруп в ДЕТА, визначений титруванням соляною кислотою, 45,5 %. Еквівалентна маса ОРД-І дорівнювала 1506, ДЕТА – 34,4. Нарізали смужки зі стандартного аркуша офісного паперу щільністю 80 г/м^2 завширшки 20 мм і завдовжки 120 мм. Занурювали смужку в розчин ОРД-І, закривали на 2 хв. за умов ізоляції від повітря, виймали і сушили під вакуумом над хлористим кальцієм до втрати липкості. Потім занурювали смужку в розчин ДЕТА, герметично закривали на 2 хв., виймали і сушили таким же чином. Покриття отримували 5-разовими циклами, кожний із трьох паралельними пробами. Мікрометром вимірювали товщину смужок – вихідних і після 5 циклів нанесення в мм і обчислювали площу перерізу смужок у мм^2 . Кінці смужок затискали в вертикальній розривній машині (динамометрі) та вимірювали зусилля при розриві у ньютонсах; обчислювали міцність на розрив на одиницю площі $P_{\text{р}}$ Н/мм². Випробуванню піддавали кожну смужку окремо.

Методи визначення властивостей целюлози. Ефективність модифікації целюлози оцінювали за результатами до і після обробки за такими показниками: - міцність на розрив (розривна довжина);

Таблиця 1. Розрахунок розривної міцності целюлозного листа після обробки зануренням (5 циклів). Отверджувач – ДЕТА

Зразок	Товщина, мм	Ширина, мм	Площа перерізу, мм ²	Абсолютне зусилля, Н	Міцність при розриві, Н/мм ² (МПа)
До занурення					
1	0,07	20	1,4	37,0	26,4
2	0,08	20	1,6	41,9	26,2
3	0,09	20	1,8	50,5	28,1
Середнє					26,9
Після занурення					
1	0,10	20	2,0	61,9	30,95
2	0,10	20	2,0	58,1	29,05
3	0,09	20	1,8	58,3	32,4
Середнє					30,8

- міцність на злом під час багаторазових перегинів;
- опір продавлюванню;
- опір роздиранню.

Показники визначали згідно з державними стандартами. Методичні вказівки з їх виконання викладено в посібнику [17].

Результати дослідження та їх обговорення.

Приклад розрахунків для демонстрації статистики вимірювань наведено в табл. 1.

У цьому прикладі зростання міцності після занурення становить $30,8/26,9 = 1,145$, тобто 14,5 %.

Зміну міцності при послідовних зануреннях наведено в табл. 2, а відповідний графік залежності міцності від числа занурень – на рисунку.

Якщо міцність целюлозного виробу незначна (як у серветці), то послідовне занурення за такою методикою збільшує міцність у рази, причому спостерігається ефект насичення (рисунок). Але і в більш міцних виробках (як в паперовому листі) ефекти занурення з утворенням ПУМ досить значні.

Вимірювання проводили після останнього, четвертого циклу занурення. Кількість ізоціанатних груп у суміші контролювали в ході дослідів. Визначали чотири параметри: 1) розривну довжину вимірювали в метрах; для розрахунку розривної довжини мали розривне зусилля, масу і довжину випробуваної смужки паперу; 2) міцність на злам під час багаторазових перегинів, кількість подвійних перегинів (к.п.п.); сутність методу полягала у визначенні кількості подвійних перегинів, яку витримувала смужка паперу, що перебувала під натягом 10 Н, під час згинання позмінно в один

і другий бік на 180 градусів до її руйнування; 3) опір продавлюванню, кПа; він дорівнював максимальному тиску, що витримував безпосередньо перед руйнуванням кружок паперу діаметром 30,5 мм; 4) опір роздиранню; це середнє значення зусилля, яке необхідне для роздирання попередньо надрізаного зразка паперу; цю величину виражали у міліньютонках (мН). Результати вимірювань для фінської целюлози наведено в табл. 3, для російської – в табл. 4.

Аналіз табл. 3 показує, що після обробки целюлози її розривна довжина збільшилася в середньому на 169 %. Міцність на злам підвищилась на 137 %, опір

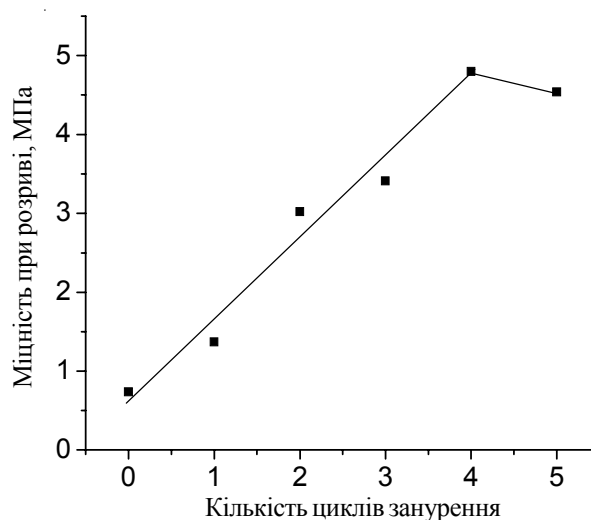


Рисунок. Залежність міцності при розриві целюлозної серветки від кількості циклів занурення

Таблиця 2. Залежність міцності целюлозної серветки при розриві від кількості циклів занурення. Отверджувач – ДЕТА

Кількість циклів занурення	Абсолютне зусилля, Н	Міцність при розриві, МПа	Відношення до необробленого зразка, %
0	1,91	0,735	100
1	5,31	1,37	186
2	14,3	3,02	411
3	18,3	3,41	464
4	23,8	4,80	653
5	22,6	4,54	618

Таблиця 3. Результати нанесення поліуретансечовинної плівки на целюлозний папір фінський. Отверджувач – ДЕТА

Зразки	Розривна довжина, м		Міцність на злам, к.п.п		Опір продавлюванню, кПа		Опір роздиранню, мН	
	величина	% до контр.	величина	% до контр.	величина	% до контр.	величина	% до контр.
1	14235	271	3280	140	440	164	1020	139
2	13060	249	6125	262	485	181	1060	145
3	14140	269	5165	221	405	151	1020	139
4	14590	278	5125	220	400	148	1140	155
5	13865	264	7695	330	440	164	1175	161
6	14765	281	5860	251	415	155	785	107
контроль	5250	100	2334	100	268	100	732	100

Таблиця 4. Результати нанесення поліуретансечовинної плівки на целюлозний папір російський. Отверджувач – ПЕПА

Зразки	Розривна довжина, м		Міцність на злам, к.п.п		Опір продавлюванню, кПа		Опір роздиранню, мН	
	величина	% до контр.	величина	% до контр.	величина	% до контр.	величина	% до контр.
1	13740	248	5085	244	385	135	785	115
2	14465	261	6125	295	375	132	1020	150
3	13580	245	5165	248	320	112	590	87
4	13695	247	5125	246	365	128	745	109
5	14200	256	7695	370	395	138	980	144
6	13020	235	5860	282	370	130	665	98
контроль	5543	100	2079	100	285	100	680	100

продавлюванню – на 60 %, опір роздиранню – на 41 % до значення необробленого паперу. Відповідні показники на російській целюлозі (табл. 4) становили: розривна довжина зросла на 147 %, міцність на злам – на 181 %, опір продавлюванню – на 30 %, опір роздиранню – на 17 %. Як бачимо, тенденції зберігаються для обох типів паперу: значне підвищення розривної довжини на 147–169 % міцності на злам – на 140–180 %, Підвищення опору продавлюванню становило 30–60 %,

а опору роздиранню – 17–41 %.

Висновки.

Обробка паперу поліуретансечовиною є достатньо ефективним способом підвищення міцності паперу на розрив і на злам, а також підвищення опору продавлюванню, що може мати практичну перспективу. Зважаючи на простоту технології, запропонований спосіб модифікації паперу заслуговує подальшого вивчення.

Література

1. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. Wood Chemistry and Synthetic Polymers, St. Petersburg "Lan" Publishing House, 2010: 624.
2. Tkachev N.I., Morozov S.V., Grigoryev N.A., Mognonov D.N., Kolchanov N.A. Modification of cellulose – a promising direction in the development of new materials, *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, 2013, **55**: 1086-1107.
3. Ryabov S.V. Achievements in the field of cellulose modification, *Polymer Journal*, 2000, **24**: 16-23.
4. Cellulose structure, modification and hydrolyses. Ed. Young R.A., Rowell R.M. - New York: Jon Willey and Sons. 1986: 286.
5. Rogovin Z.A., Gol'brayh L.C. Chemical transformation and modification of cellulose, M.: Chemistry, 1979: 206.
6. Grishchenko V.K., Boiko V.P. Liquid rubbers: relevance and prospects of production, *Khim. Prom. Ukraine*, 2004, № 4: 11-17.
7. Schneebeli P. Etude de l'addition de l'isocyanate de phenyl sur les fonctions alcool de la cellulose, *C. r. Acad. sci.*, 1952, **234**: 738-740.
8. Ellzey S.E., Jr., Wade P.C., Mack S.H., Reaction of Aryl Isocyanate with Cotton Cellulose. Part I. Variables in the Reaction Using Phenyl Isocyanate, *Text. Res. J.*, 1952, **234**: 1023-1029.
9. Ellzey S.E., Jr., Mack S.H. Part II. Textile Properties of Fabric Modified by Reaction with Phenyl Isocyanate, *Text. Res. J.*, 1952, **234**: 1029-1033.
10. Gritsenko F.R., Spirin Ju.L., Grishchenko V.K., Kochetova G.I. Synthesis of azo-bis-izobutirogidrazida and oligodienov with terminal hydrazide groups, *Dokl. AN USSR*, 1974, **214**: 569-571.
11. Knyazhansky S.L., Zakharov N.D., Morozov Yu.L., Fedyukin D.L. Preparation and some properties.
12. Morozov Y.L., Alter Y.M., Pribylov L.M. Synthesis and

- properties of polybutadieneureas, *Kauchuk and rezina*, 1972, № 9: 7-10.
13. Chemical additives to polymers (reference), M.: Chemistry, 1981: 186.
14. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., V. 7, N.Y., 1979: 580.
15. *Grishchenko V.K., Spirin Yu.L.* Oligomerization of isoprene in organic solvents, initiated by hydrogen peroxide and cumene hydroperoxide, *Vysokomol. Soedin.* Ser. A, 1969, **11**: 980-988.
16. *Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M.*, Laboratory workshop on chemistry and technology of high molecular compounds, L.: Chemistry, Lenigr. Dep, 1972: 311.
17. Environmental protection in the manufacture of paper and paperboard, Compilers *L.P. Antonechko, R.I. Cheryopkina, I.M. Deykun.* - Kyiv, NTU "KPI", 2008: 84.

Надійшла до редакції 10 листопада 2016 р.

Обработка целлюлозы полиуретанмочевинной

В.П. Валовой¹, Р.И. Черёпкина², В.П. Бойко¹, В.К. Грищенко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут" ім. І.І. Сікорського
37, пр-т Перемоги, Київ, 03056, Україна

Выполнена обработка бумаги полиуретанмочевинной, синтезированной in situ путем поочередного погружения бумаги в растворы макродиизоцианата на основе гидроксилсодержащего олигодиена и полиаминов. Обработка бумаги полиуретанмочевинной является эффективным средством повышения прочностных свойств бумаги, в частности увеличения сопротивления продавливанию, и может представлять практический интерес.

Ключевые слова: целлюлоза, полиуретанмочевина, полимерная плёнка, обработка окунанием, физико-механические показатели бумаги.

Processing of cellulose with polyurethaneurea

V.P. Valovyy¹, R.I. Cheryopkina², V.P. Boiko¹, V.K. Gryshchenko¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute" by I.Sikorsky
37, Peremoga avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

The combination of cellulose and polyurethane is a very promising area of modern polymer chemistry, as it allows obtaining new materials that combine the positive qualities of both components. Due to insolubility in common solvents, Treating a cellulose surface is a convenient method of its modification. Oligodienes with terminal hydroxyl groups easily converted into macrodiisocyanates with terminal isocyanate groups (MDI) with high reactivity. They give crosslinked polyurethaneurea (PUU) at the treating with polyamines. The PUU preparation on the paper surface by alternately dipping samples into sample diluted benzene or toluene MDI and polyamine (PEPA polyethylenepolyamine and DETA diethylenetriamine) at room temperature. A fast reaction between them leads to the formation of a film on the surface of a paper sample. A significant increase in the strength properties of the certain samples was observed: tensile strength (breaking length), fracture toughness and bursting resistance. A less increase in tear resistance was expressed. The trends remain for both types of paper: an increase in the bursting is of approximately by 2,5 times, break strength by 140–180 %, increase resistance to bursting by 30–60 %, and resistance to tearing by 17–41 % to the value of raw paper. At treating samples with low strengths, their strength increase after treating with PUU approaches 5 times and more.

Keywords: cellulose, polyurethaneurea, polymeric film, dipping process, physical and mechanical paper properties.