



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.044>
УДК 547.458.82; 547.1'127'431; 547.1'182'431

С.Н. КУЗЬМЕНКО,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина,
E-mail: ukrphs@ua.fm
ORCID: 0000-0001-8527-1608

В.Х. ШАПКА,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина,
ORCID: 0000-0001-8527-1608

К.М. СУХОЙ,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина,
Д.С. ШАПОВАЛ,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина,
ORCID: 0000-0003-1083-5944

О.В. БУБЛИК,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина,
ORCID: 0000-0002-0004-6792

ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИС(ТРИ((БУТОКСИ)ТИТАНОКСИ)-БОРАНА И ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СПИРТА В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ТРИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Проведены исследования по использованию в качестве пластификаторов растворной композиции на основе триацетата целлюлозы олигомеров, полученных переэтерификацией трис[три(бутоксид)титаноксид]борана полифторсодержащим спиртом формулы $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH$ при разном их мольном соотношении; изучены реологические характеристики растворов и механические параметры плёнок из таких композиций. Показано, что с увеличением доли олигомерных соединений (пластификатора) в растворе триацетата целлюлозы и количества полифторсодержащих спиртовых остатков в его молекуле вязкость растворов ТАЦ возрастает. Растёт также относительная твердость покрытия до 0,7 и прочность плёнок на разрыв в 2–3 раза, (при оптимальном количестве добавки 1–2 % мас. по отношению к массе ТАЦ), а затем эти показатели начинают снижаться. Полученные результаты дают возможность осуществить модификацию триацетатцеллюлозы с целью повышения качества и долговечности эксплуатации изделий на её основе; но особенно актуально повышение физико-механических показателей при утилизации его отходов.

Ключевые слова: триацетатцеллюлоза, пластификатор, свойства, композит, покрытие.

Цитування: С.Н. Кузьменко, В.Х. Шапка, К.М. Сухой, Д.С. Шаповал, О.В. Бублик. Производные трис[три((бутоксид)титаноксид)борана и полифторсодержащего спирта в качестве пластификаторов триацетатцеллюлозных композиций *Полимерний журнал*. 2020. **42**, № 1. С. 44–54. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.044>

Введение

Триацетатцеллюлоза (ТАЦ) широко используется в различных областях хозяйственной деятельности человека в качестве изделий:

- диэлектрического назначения, устойчивых в неполярных и ароматических растворителях, в разбавленных кислотах (уксусной, соляной) и щелочах;

- защитных покрытий по металлу, бетону;

- основы при изготовлении кино- и фотоплёнок;

- для производства триацетатной нити (искусственного шёлка) и тканей на их основе;

- в производстве упаковки для сыпучих пищевых продуктов и в ряде других направлений [1–3].

Безграничная сырьевая база, низкая стоимость и ценные физико-механические свойства, отлаженные и промышленно реализованные технологии и схемы производства привлекают к этому полимеру как производителей, с целью использования его для решения конкретных технических задач, так и исследователей, с целью улучшения его свойств.

Однако, ТАЦ присущи и ряд недостатков. В частности, в процессе его изготовления, после стадии ацетилирования, получаемые партии готового продукта, зачастую, существенно отличаются друг от друга по молекулярной массе и степени завершения реакции ацетилирования гидроксильных групп, что существенно связано как с исходным породным составом сырья, так и с местом и условиями его произрастания. Кроме того, будучи представителем высокополярного кристаллического полимера, ТАЦ характеризуется наличием крупных надмолекулярных образований в структуре и, естественно, высокими внутренними напряжениями, что снижает его эластичность и приводит к широкому разбросу прочностных показателей [2]. Причина такого поведения связана, в основном, со степенью ацетилирования гидроксильных групп звена целлюлозы и его склонностью к кристаллизации, обусловленной наличием в нём сильно поляризованных: сложно-эфирных, простых эфирных, гликозидных связей, а также неэтерифицированных гидроксильных групп, что обуславливает реализацию в полимерной матрице ТАЦ густой сети сильных когезионных межмолекулярных

взаимодействий и формирование крупных надмолекулярных образований [4, 5].

Такой жесткоцепной характер структур молекулярных образований в ТАЦ, большие размеры и малая подвижность надмолекулярных образований в нём, обуславливают высокую хрупкость, низкую эластичность и широкий разброс механических характеристик как самого полимера, так и изделий на его основе и требует необходимости проведения модификации для обеспечения дробления крупных надмолекулярных структур в мелкие; снижения внутренних напряжений. Для этой цели известно использование как химической модификации по свободным –ОН-группам в звене ТАЦ, так и физической (путем смешения полимера с пластификаторами любой природы – олигомерными или полимерными).

Этерификация –ОН-групп в целлюлозе, например уксусным ангидридом, приводит к снижению энергии когезии с 30,35 до 23,45 кДж/моль, а инактивация их, с формированием простой эфирной связи, снижает энергию когезии уже до 14,25 кДж/моль [6]. В свою очередь, снижение энергии молярной когезии обеспечивает ТАЦ лучшую растворимость в ряде растворителей и формирование более мелких надмолекулярных образований. Конформация макромолекул ТАЦ в растворе отличается от палочкоподобных структур в плёнках, что создаёт позитивные условия для модификации ТАЦ композиций и формирования в плёнках на их основе более высокодисперсной и, одновременно, с высокой степенью кристалличности, структуры, с меньшими внутренними напряжениями и лучшими механическими характеристиками. Реализовать химическую модификацию в полном объёме не всегда удаётся. Поэтому чаще используют физическую модификацию с применением микродобавок полистирола [6], фталатных пластификаторов [7], фенилтриалкоксисиланов и полифенилэтоксисилоксанов различной молекулярной массы [8, 9], кремнийорганических полимеров [3], ряда других продуктов и соединений олигомерной и полимерной природы.

В продолжение ранее выполненных работ по поиску эффективных модификаторов ТАЦ растворных композиций и плёночных материалов на их основе являлось целесообразным изучить использование в качестве

пластификаторов – продуктов переэтерификации трис[три(бутокси)титанокси]борана полифтор-содержащим спиртом формулы: $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ при их разном мольном соотношении и изучить влияние структуры исследуемого пластификатора и его количества как на реологические характеристики растворов ТАЦ, так и на механические свойства плёночных материалов на их основе.

Ожидалось, что, с одной стороны, пластификатор, располагаясь на границах надмолекулярных образований, позволит частично понизить физические взаимодействия между ними и даст возможность управлять вязкостью растворов ТАЦ, на стадии отлива плёнок, в более широком диапазоне и в требуемом направлении; одновременно, позволит снизить внутреннее напряжение в полимере; раздробить крупные надмолекулярные образования до более мелких и, за счёт этого, повысить прочностные характеристики плёнок. Кроме того, реализация в полимерной матрице координационных связей между атомами комплексообразователями пластификатора (В и Тi) и атомами кислорода звена ТАЦ позволит усилить когезионные взаимодействия и физико-механические показатели плёнок; повысить гидрофобность плёночных материалов за счёт присутствия в матрице полимера гидрофобных фторалкоксирадикалов в структуре пластификатора и, естественно, устойчивость в различных средах.

С другой стороны, введение в структуру матрицы ТАЦ полимера пластификатора с длинными алифатическими, объёмными фторсодержащими алкоксирадикалами будет способствовать разрыву части когезионных взаимодействий как между надмолекулярными образованиями, так и между отдельными макромолекулами в таких образованиях и, как следствие, способствовать разрыхлению структуры полимера, снижению его физико-механических характеристик. Причём, чем большее количество пластификатора вводится в систему и чем больше количество в его молекуле таких фторсодержащих алкоксигрупп у атома Тi пластификатора, тем в большей степени будет возрастать негативное влияние последнего фактора.

Суммарное взаимовлияние перечисленных факторов и определит, какой эффект (отри-

цательный или положительный) от использования таких пластификаторов в производстве ТАЦ материалов будет превалировать.

Экспериментальная часть

Для выполнения исследований в качестве растворной ТАЦ композиции использовали следующую, в массовых частях:

ТАЦ	15,0
Дибутилфталат	0,75
Трифенилфосфат	1,65
Трёхкомпонентный растворитель:	
– метиленхлорид	75,6
– метиловый спирт	5,0
– бутиловый спирт	2,0

которую применяют в промышленных условиях. В качестве исходного образца ТАЦ в композиции брали равномассовую смесь пяти партий ТАЦ со следующими усреднёнными характеристиками:

- содержание ацетатных групп ...62,3 % мас.
- степень замещения гидроксильных групп на ацетатные.....2,81
- приведенная вязкость стандартной растворной ТАЦ композиции.....11,36 Па·с.

В качестве пластификаторов использовали соединения (таблица) общей формулы $\text{V}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3-n}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]_n]_3$ (ФАТТБОТОБ), методика синтеза и характеристики которых приведены в работе [10]. Для сравнения в качестве пластификатора использовали исходные соединения, на основе которых осуществлялся синтез – ФАТТБОТОБ, а именно: $\text{V}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_3$ - трис[три(бутокси)титанокси]боран и полифторированный спирт формулы $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ – по ТУ 6-02-884-79, $T_{\text{пл}} = 48,1$ °С (теломер марки $n = 4$). Все пластификаторы использовали в виде 50 %-ных по массе растворов в *n*-бутаноле. Их вводили в ТАЦ растворную композицию сверх рецептуры в количествах: 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 % мас. (на 100 % вещества) от массы исходной ТАЦ.

Гомогенизация в растворной ТАЦ композиции протекала легко с образованием однородного, бесцветного прозрачного раствора. При отливке такого раствора на подложку и последующей сушке, сначала 2 часа в вытяжном шкафу при $T = 20$ °С для удаления основной массы растворителя с отливочной композиции

на подложке, а затем при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в термошкафу для полного удаления растворителя получали качественные, прозрачные бесцветные, эластичные плёнки.

Реологические характеристики опытных образцов ТАЦ растворов (базового и пластифицированных) определяли на ротационном вискозиметре Реотест-2 в интервале температур $20\text{--}38\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скоростей сдвига $0,16\text{--}142,88\text{ c}^{-1}$. Динамическую вязкость рассчитывали по формуле:

$$\eta = (z - \alpha) / (D_{\gamma} - (v/50)),$$

где: η – динамическая вязкость, Па·с; z – «постоянная» измерительного цилиндра; α – показания прибора; D_{γ} – скорость сдвига, c^{-1} ; v – реальная частота тока в электросети в процессе эксперимента, Гц.

Расчёты зависимости динамической вязкости от скорости сдвига, природы и количества пластификатора выполнены на компьютере с использованием программы «Origin 6». Анализировали зависимости $\ln(\eta) = f(\ln(D_{\gamma}))$.

Физико-механические характеристики полученных плёнок оценивали:

– по «относительной твердости» покрытия (наносили 2 слоя), которую определяли на маятниковом приборе 2124 ТМЛ при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, согласно ГОСТ 5 233-67 при толщине плёнок $40\text{--}50\text{ мкм}$;

– по «прочности свободных плёнок при растяжении» и «относительное удлинение при разрыве» на плёнках толщиной 100 мкм по ГОСТ 18299-72 с использованием разрывной машины FP-10 при скорости движения захватов 20 мм/мин .

Для каждой точки полученных графических зависимостей проводили не менее пяти параллельных измерений и рассчитывали среднеарифметическое значение. Отклонение не превышало $\pm 3\%$.

Изучали изменение величины логарифма вязкости базового раствора ТАЦ композиции от количества и структуры используемого пластификатора при постоянной величине сдвига $2,784\text{ c}^{-1}$ и температуре $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ (соответствующих условиям отлива плёнок на производстве) и свойства получаемых при этом плёночных материалов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Вначале были выполнены эксперименты по изучению влияния на вязкостные характеристики растворов ТАЦ композиций разных скоростей сдвига и температуры (рис. 1а); затем, при одновременном введении в растворную композицию разного количества компо-

Таблица. Исходные соединения, использованные в качестве модификаторов ТАЦ растворной композиции

№ п/п	Структурная формула	Условное обозначение по тексту
1	$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ПФС -4
2	$\text{V}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_3$	ТТБТОБ
3	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \\ \text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}) \end{cases}$	моно - ФАТТБОТОБ
4	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3] \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_2 \end{cases}$	ди - ФАТТБОТОБ
5	$\text{V}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_3$	три - ФАТТБОТОБ
6	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_2 \\ \text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_2 \end{cases}$	тетра - ФАТТБОТОБ
7	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_2 \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})] \end{cases}$	пента - ФАТТБОТОБ
8	$\text{V}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_3$	гекса - ФАТТБОТОБ
9	$\text{V}[\text{OTi}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_3$	нано - ФАТТБОТОБ

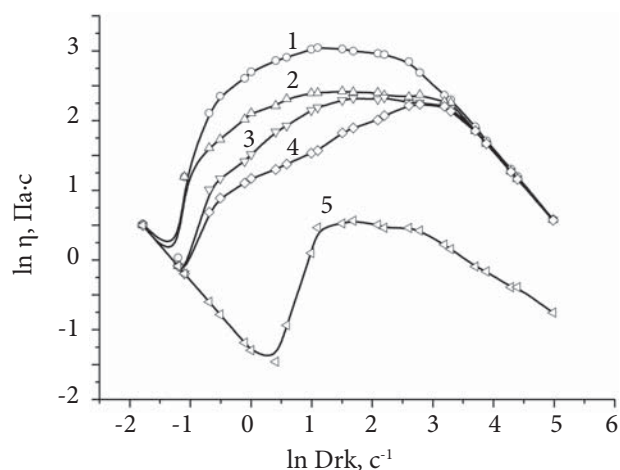


Рис. 1а. Зависимость логарифма вязкости исходного раствора ТАЦ композиции от логарифма скорости сдвига при температуре: 22 (1); 26 (2); 30 (3); 34 (4) и 38 °С (5)

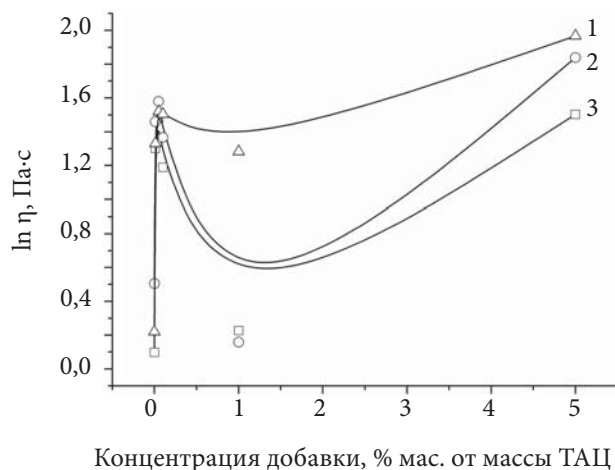


Рис. 1б. Зависимость вязкости ТАЦ раствора от концентрации в нём полифторированного спирта при $T = 38$ °С и скорости сдвига: 0,99 (1); 2,09 (2) и 3,19 c^{-1} (3)

нентов, из которых были синтезированы целевые добавки, а именно: полифторсодержащего спирта (рис. 1б, кривые 1–3) или трис[три(бутокси)титанокси]борана (рис. 1в, кривые 1–3).

На рис. 1а показаны зависимости изменения логарифма вязкости базового раствора ТАЦ композиции от логарифма скорости сдвига в диапазоне температур от 22 (кривая 1) до 38 °С (кривая 5), из которых видно, что с повышением температуры раствора ТАЦ композиции величина логарифма вязкости снижается с 2,92 Па·с при $T = 22$ °С до 0,5 Па·с при $T = 38$ °С. Такое поведение растворной композиции ло-

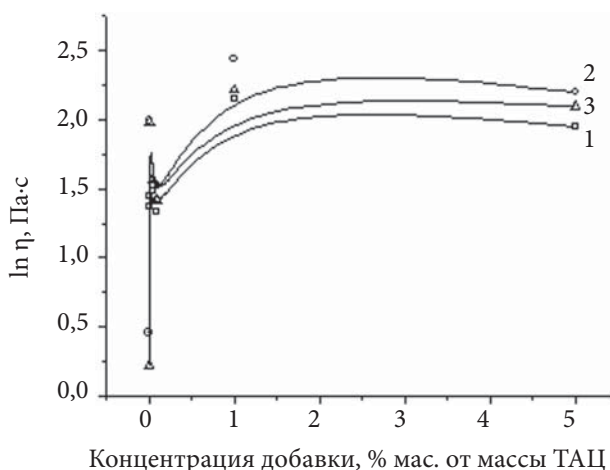


Рис. 1в. Зависимость вязкости ТАЦ раствора от концентрации трис[три(бутокси)титанокси]борана при $T = 38$ °С и скорости сдвига: 0,99 (1); 2,09 (2) и 3,19 c^{-1} (3)

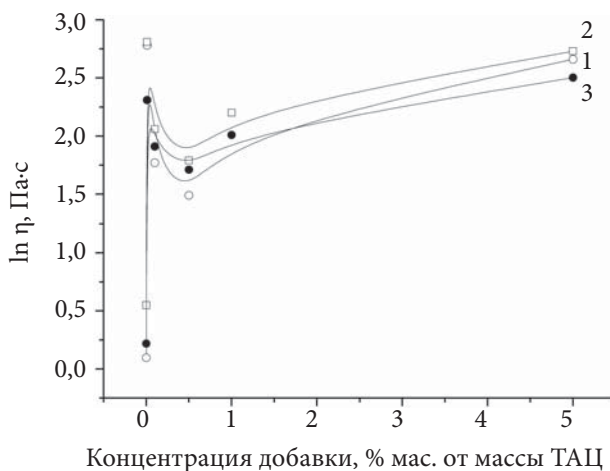


Рис. 1г. Зависимость вязкости ТАЦ раствора от концентрации моно-ФАТТБОТОБ при $T = 38$ °С и скорости сдвига: 0,99 (1); 2,09 (2) и 3,19 c^{-1} (3)

гично и обусловлено частичным разрушением, под тепловым воздействием, наиболее слабых водородных связей как между молекулами ТАЦ в растворе, так и их ассоциатов с компонентами смесового растворителя.

Введение в базовую растворную композицию малых количеств полифторсодержащего спирта ПФС-4 (до 0,1% мас. от массы ТАЦ) при скорости сдвига 0,99 c^{-1} (рис. 1б) вызывает резкое возрастание логарифма вязкости до 1,58 Па·с, что, по-видимому, связано с реализацией нового типа водородных связей между электроотрицательными атомами фтора и

положительно заряженными атомами углерода в структуре звена ТАЦ (в сложноэфирных, простых эфирных, гликозидных связях и в метиленовых группах при свободных гидроксильных). Это сопровождается ростом объёма образующихся ассоциатов, снижением их подвижности; то есть, ростом вязкости исследуемого образца ТАЦ композиции. Причём, такие взаимодействия, в первую очередь, протекают на поверхности мелких надмолекулярных образований ТАЦ, образовавшихся при начальном дроблении крупных надмолекулярных группирований в процессе растворения (т.е. базовом растворе). В этом случае, в смесевом растворителе, наблюдается процесс обратный растворению ТАЦ – увеличение объёмных размеров макромолекул.

Дальнейшее введение в растворную ТАЦ композицию фторсодержащего спирта (сверх 0,1 % мас. от массы ТАЦ) приводит одновременно к диффузии части его в сами надмолекулярные образования: к разрыхлению их и, частично, собственно пластификации уже и на молекулярном уровне. А поскольку такой процесс носит диффузионный характер, то во времени он протекает весьма медленно и характеризуется на участке от 0,1 до 1,0 % мас. от массы ТАЦ добавки даже небольшим снижением величины логарифма вязкости до 1,35 Па·с.

Дальнейшее повышение в растворной композиции доли полифторсодержащего спирта ПФС-4, за счёт реализации более сильных водородных связей между атомами фтора и электроположительными атомами углерода в звене ТАЦ, наряду с пластификацией и, несмотря на введение, одновременно с фторированным спиртом, дополнительного количества бутанола, приводит как к постепенному повышению внутренней межмолекулярной организации макромолекул, так и к росту их размеров (ассоциатов) в самой ТАЦ композиции и, как следствие, повышению величины логарифма вязкости. Причём, эта закономерность сохраняется и при увеличении скорости сдвига. При этом, перегиб на кривых (рис. 1в) смещается до величины 0,6 Па·с при скорости сдвига 2,09 с⁻¹ (кривая 2) и до величины 0,5 Па·с при скорости сдвига 3,19 с⁻¹ (кривая 3).

При использовании в качестве пластификатора в растворной композиции трис[три-(бутоксид)титаноксид]борана (соединение №2,

таблица), в количестве до 0,1 % мас. от массы ТАЦ (рис. 1з), картина идентична выше рассмотренному примеру, в этом же диапазоне концентраций, полифторсодержащего спирта.

Однако, величина логарифма вязкости возросла до более высокого значения (1,78 Па·с), что возможно только за счёт реализации в растворе более сильных, чем в предыдущем эксперименте, физических координационных взаимодействий [11, 12].

Дальнейшее увеличение в растворной ТАЦ композиции, сверх 0,1 % мас., соединения №2 (таблица) может привести к двум, одновременно протекающим, явлениям в изучаемой системе:

- с одной стороны: увеличение доли соединения №2 (таблица), за счёт гораздо большего его молекулярного объёма, которые встраиваясь между макромолекулами ТАЦ, должны оказать пластифицирующий эффект, разрывая частично водородные связи между молекулами ТАЦ и раздвигая их и должно проявиться в снижении когезионного взаимодействия в системе; понижении значения логарифма вязкости;

- с другой стороны: с ростом в ТАЦ композиции доли соединения №2 (таблица) будет наблюдаться, наоборот, укрупнение надмолекулярных образований за счёт реализации атомами комплексообразователями (бор и титан) более сильного физического координационного связывания между ними и отрицательно заряженными атомами кислорода в звеньях ТАЦ. А это, в свою очередь, проявится повышением вязкости растворной композиции.

Взаимовлияние обоих, одновременно действующих, факторов и покажет суммарный эффект превалирования одного из них. Результаты экспериментов на рис. 1в. свидетельствуют, что второй фактор доминирует (1,8 Па·с). На его величину, в малой степени, влияет даже увеличение скорости сдвига. Достижимый максимум логарифма вязкости, при скорости сдвига 0,99 с⁻¹, составляет 1,8 Па·с; при скорости сдвига 2,09 с⁻¹ – 2,13 Па·с; при скорости сдвига 3,19 с⁻¹ – 2,00 Па·с. Причём, избыток вводимого в ТАЦ композицию соединения №2 (сверх 0,1 % мас.), не меняя механизм действия, понемногу начинает разрыхлять надмолекулярные образования и снижать адгезионные взаимодействия в растворной системе,

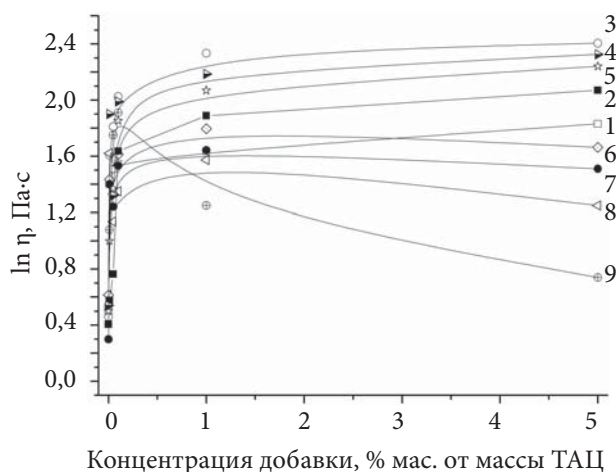


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости ТАЦ растворов при $T = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ от концентрации добавки при скорости сдвига $2,09 \text{ с}^{-1}$: 1 – ПФС-4; 2 – ТТБТОБ; 3 – (моно-ФАТБТОБ); 4 – (ди-ФАТБТОБ); 5 – (три-ФАТБТОБ); 6 – (тетра-ФАТБТОБ); 7 – (пента-ФАТБТОБ); 8 – (гекса-ФАТБТОБ) и 9 – (нано-ФАТБТОБ)

что сказывается на постепенном небольшом снижении её вязкости (кривые 2 и 3 на участке концентраций 0,10 – 0,25 % мас. добавки). В дальнейшем суммарный эффект повышения логарифма вязкости медленно возрастает и при введении более 2,5 % мас. соединения №2 достигает максимального значения, а затем далее постепенно снижается, подтверждая, что избыток вводимой добавки всё в большей степени играет роль пластификатора.

При выполнении эксперимента в условиях меняющейся скорости сдвига обнаружено, что максимальное значение логарифма вязкости достигается при скорости сдвига $2,09 \text{ с}^{-1}$, а затем, с ее повышением, логарифм вязкости снижается.

На рис. 1г. представлены результаты экспериментов по влиянию на вязкость растворов ТАЦ композиций количества введенной целевой добавки №3 (таблица, моно-ФАТБТОБ) при разных скоростях сдвига. По форме кривых полученные, в данном случае, графические закономерности, на участке введения данной добавки в количестве до 0,5 % мас. от массы ТАЦ – ближе к представленным на рис. 1в и образованию в растворе ТАЦ композиции новых, более крупных ассоциатов протекает, по всей очевидности, по двум вышерассмо-

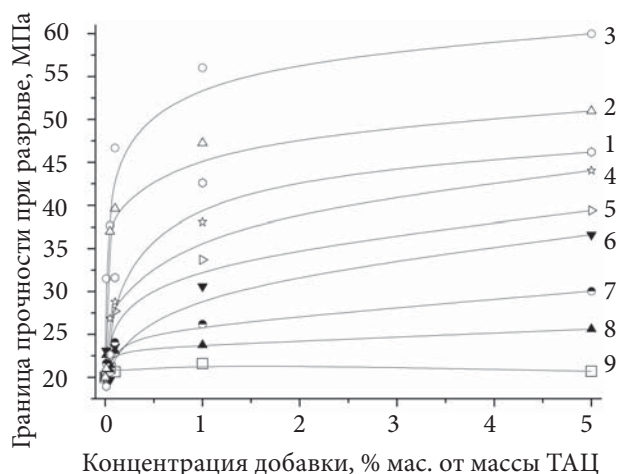


Рис. 3. Зависимость величины прочности плёнок на основе исследуемых ТАЦ растворов при разрыве от концентрации добавки (пластификатора). Номер кривой соответствует номеру используемого пластификатора в таблице

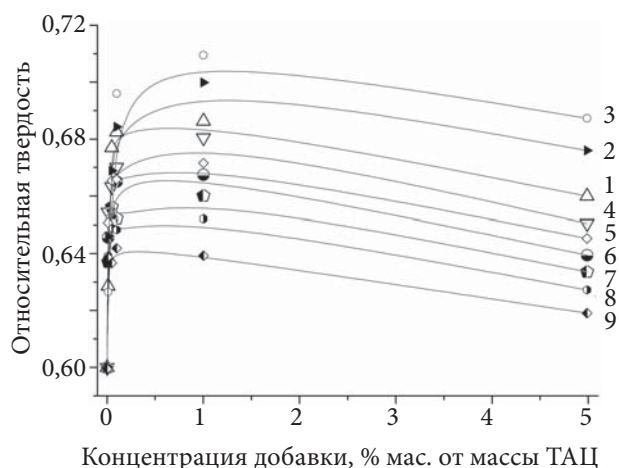


Рис. 4. Зависимость относительной твердости покрытий, по прибору 2124 ТМЛ, при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ на основе исследуемых ТАЦ композиций от природы и количества добавки (пластификатора). Номер кривой на рисунке соответствует номеру использованного пластификатора в таблице

тренным направлениям. Причём, величина логарифма вязкости при этом возрастает до 2,4 Па·с, что намного выше, чем выросла вязкость на этом участке при введении в композицию отдельно до 0,1 % мас. фторированного спирта (до 1,6 Па·с) или до 0,1 % мас. трис[три(бутокси)титанокси]борана (соединение №2, таблица) (до 1,75 Па·с). Последнее может свидетельствовать о проявлении небольшого синергетического эффекта дополнительного усиления физи-

ческих взаимодействий в системе (за счёт реализации координационных физических связей между атомами бора и титана добавки и электроотрицательными атомами фтора в алкоксирадикале. В то же время, на участке кривых, характеризующих введение в ТАЦ композицию более 0,5 % мас. добавки, закономерности изменения кривых по форме и направлению ближе к приведенным на рис. 1б, когда, в суммарном эффекте, преобладающее влияние на вязкость композиции оказывают физические связи, реализуемые атомами фтора в алкоксирадикале соединения №3 (таблица). В любом случае, оба ранее рассмотренные направления влияния структурных составляющих добавок способствуют усилению когезионных взаимодействий в растворной композиции между макромолекулами ТАЦ и добавкой, что проявляется в росте величины логарифма вязкости исследуемых образцов раствора.

Вместе с тем, при концентрации целевых добавок выше 1,0 % мас. (рис. 2) наблюдается постепенное снижение логарифма вязкости растворной композиции с увеличением в составе структуры целевых добавок №3–№9 (таблица) количества бутокси групп у атома титана, замещенных на фторсодержащий алкоксирадикал. При этом, объём молекулы добавки увеличивается и все большее количество новых физических связей в системе не могут быть реализованы из-за пространственных трудностей. Такой вывод хорошо согласуется с данными рис. 3, 4 по изменению «предела прочности при разрыве» и «относительной твёрдости» ТАЦ плёнок, отлитых из растворов триацетата целлюлозы, содержащих добавки, представленные в таблице.

Наибольшие относительную твердость (0,7) и прочность на разрыв показали пленки, содержащие в качестве добавки соединения №3 (таблица, монозамещенный ФАТТБОТОБ) при введении в состав ТАЦ растворной композиции в количестве 1–2 % мас.

Введение в качестве добавок в базовую ТАЦ композицию соединений №4–№9, отличающихся ростом в структуре исходного ТТБТОБ количества бутокси групп, замещенных на остаток полифторсодержащего спирта, из-за роста объёмных размеров таких соединений и, соответственно, проявления пространствен-

ных трудностей при формировании плёнок, приводит к постепенному снижению как прочностных характеристик, так и относительной твердости плёнок.

Следует отметить, что с использованием в качестве добавок в базовую растворную ТАЦ композицию соединений №6–№9, особенно в количестве более 2,5 % мас. от массы ТАЦ, приводит к появлению лёгкой белесоватости на получаемых плёнках при использовании соединения №6, которая несколько усиливается с переходом к использованию в качестве добавок соединений №7–№9. Прозрачность плёнок становится несколько хуже. Этот факт свидетельствует о начале микрофазового разделения в плёнке, обусловленного ухудшением совместимости таких соединений с ТАЦ основой.

Выводы

Проведенные исследования показали, что:

- используемый ряд бор-, титан-, полифторалкоксисодержащих соединений являются эффективными модификаторами растворных ТАЦ композиций и позволяют регулировать вязкость растворов на стадии отлива плёнок (в сторону её повышения), а также обеспечивают в 2–3 раза рост прочности при разрыве самих плёнок;

- наиболее целесообразно использовать такой ряд соединений, при введении их в базовую растворную ТАЦ композицию в малом количестве, до 1% мас. от массы ТАЦ. В этом случае, сильнее, проявляется реализация новых типов физических связей между атомами фтора и карбоном, а также координационных между В и Тi и кислородом в звеньях ТАЦ; снижаются или практически исчезают внутренние напряжения в полимерной матрице, что проявляется в росте величины показателей «прочности при разрыве» и «относительной твёрдости» плёнок.

Полученные результаты могут быть использованы как для повышения качества и долговечности эксплуатации изделий из растворных ТАЦ композиций, так и, особенно, при вторичной переработке отходов ТАЦ.

REFERENCES

1. *Shapka V.Kh., Burmistr M.V., Sverdlikovskaya O.S., Zetczov V.V.* Triacetatczellyuloznye plenki (obzor). *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, g. Dnepr, GVUZ UGKhTU. 2006, no. 6: 128–133.
2. *Rogovin Z.A.* *Khimiya czellyulozy i eyo sputnikov*, M.: GOSTIZDAT, 1953: 678.
3. *Sternina L.F., Strukova V.V., Kopylov V.M. i dr.* Aczetatczellyuloznye membrany, modifizirovannye kremnijorganicheskimi polimerami *Vysokomol. soed. Seriya B.* 2002, **44**, no. 4: 723–728.
4. *Rogovin Z.A., Gol'brajkh L.S.* *Khimicheskie prevrashheniya i modifikacziya czellyulozy*. M.: Khimiya, 1980: 205.
5. *Bajkiz N., Egal L.* *Czellyuloza i eyo proizvodnye*, M.: Mir, 1974: 495.
6. *Timofeeva G.N., Shipovskaya A.B., Sudarushkin Yu.K., Dobrovol'skij I.N.* Vliyanie mikrodoavok polistirola na mekhanicheskie svojstva plynok na osnove triacetata. *Plasticheskie massy*, 2000, no. 5: 31–33.
7. *Nejmark N.I., Kosobuczskaya A.A., Zaczepin A.G., Fridman O.A.* Sovmestimost' acetatov czellyulozy s ftalatnymi plastifikatorami. *Vysokomol. soed. Seriya B.* 1982, **24**, no. 10: 789–792.
8. *Kuz'menko A.N., Shapka V.Kh., Kuz'menko N.Ya., Burmistr M.V.* Modifikacziya triacetatczellyuloznykh kompoziczij feniltrialkoxisilanami. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, g. Dnepr, GVUZ UGKhTU. 2009, no. 2: 77–82.
9. *Kuz'menko O.M., Shapka V.Kh., Kuz'menko M.Ya., Burmistr M.V.* Modifikacziya triacetatczellyuloznykh kompoziczij polifeniletoksisiloksanami riznoyi molekulyarnoyi masi. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, m. Dnipropetrovsk, DVNZ UDKhTU. 2009, no. 3: 89–94.
10. *Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrinnik O.V., Bugrym O.V.* Sintez i svojstva produktov vzaimodejstviya tris-tri(butoksi)titanoksiborana s alifaticeskimi ftorirovannymi spirtami. *Izv. VUZ RF. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2016, **59**, vyp. 1: 75–80. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165901.5244>
11. *Kruglyak Yu.A.* *Koordinaczionnaya svyaz. Kratkaya khimicheskaya encziklopediya*, M.: Sovetskaya encziklopediya, 1963, **2**: 708–710.
12. *Koordinaczionnaya svyaz'. Encziklopediya polimerov*, M.: Sovetskaya encziklopediya, 1972, **1**: 1100–1118.

Recieved 17.01.2020

С.М. Кузьменко,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,
E-mail: ukrphs@ua.fm

В.Х. Шапка,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,

К.М. Сухий,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,

Д.С. Шаповал,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,

О.В. Бублик,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна

ПОХІДНІ ТРИС[ТРИ](БУТОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНУ І ПОЛІФТОРВМІСНОГО СПИРТУ ЯК ПЛАСТИФІКАТОРИ ТРИАЦЕТАТЦЕЛЮЛОЗНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Проведені дослідження з використання як пластифікаторів розчинної композиції на основі триацетату целюлози олігомерів, отриманих переетерифікацією трис[три(бутокси)титанокси]борану поліфторвмісним спиртом формули $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ за різного їх мольного співвідношення; вивчені реологічні характеристики розчинів і механічні параметри плівок з цих композицій. Показано, що зі збільшенням частки олігомерних сполук (пластифікатора) у розчині триацетату целюлози та кількості поліфторвмісних спиртових залишків в його молекулі в'язкість розчинів ТАЦ зростає. Зростають також відносна твердість покриття до 0,7 і міцність плівок на розрив в 2–3 рази за оптимальної кількості добавки 1–2 % мас. щодо маси ТАЦ, а потім ці показники починають знижуватися. Отримані результати дають можливість здійснювати модифікацію триацетату целюлози з метою підвищення якості та довговічності експлуатації виробів на її основі; але особливо актуальне підвищення фізико-механічних показників при утилізації відходів.

Ключові слова: триацетат целюлози, пластифікатор, властивості, композит, покриття.

S.N. Kuzmenko,
State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, ave. Gagarin, Dnipro,
49005, Ukraine,
E-mail: ukrphs@ua.fm
V.Kh. Chapka,
State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, ave. Gagarin, Dnipro,
49005, Ukraine,
K.M. Sukhoy,
State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, ave. Gagarin, Dnipro,
49005, Ukraine,
D.S. Shapoval,
State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, ave. Gagarin, Dnipro,
49005, Ukraine,
O.V. Bublik,
State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, ave. Gagarin, Dnipro,
49005, Ukraine

DERIVATIVES OF TRIS[TRI(BUTOXY)TITANOXY]BORANE AND POLYFLUORINECONTAINING ALCOHOL AS PLASTICIZERS OF THE CELLULOSE THREEACETATE COMPOSITIONS

Cellulose triacetate (TAC) is widely used in various fields of human economic activity as products: dielectric, stable in non-polar and aromatic solvents, in dilute acids (acetic, hydrochloric) and alkalis; protective coatings for metal, concrete; the basics in the manufacture of film and film; for the production of triacetate filaments (rayon) and fabrics based on them; in the manufacture of packaging for bulk food.

Widely used in various fields of economic activity, polymeric materials and parts based on cellulose acetate, despite the unlimited raw material base, low cost and industrial implementation of the technology, need to be modified with other compounds and polymers, which greatly simplify the processing technology and increase the service life of them in extreme operating conditions.

This, in turn, will lead to a significant reduction in the volume of logging of coniferous forests on the planet; to more comprehensive use of both raw wood raw materials and more complete disposal of waste products.

Studies are undertaken on using as plasticizers of solution composition on the basis of triacetate of cellulose of the oligomers got transesterification of tris[tri(butoxy)titanoxy]borane polyfluorinecontaining alcohol of formula of $H(CF_2CF_2)_4CH_2OH$ at anything their molar correlation; rheological is studied characteristics solutions and mechanical parameters of tapes from such compositions.

Homogenization in the solution TAC of the composition proceeded easily, with the formation of a uniform, colorless transparent solution. When casting such a solution onto a substrate and subsequent drying, first 2 hours in a fume hood at 20°C to remove the bulk of the solvent from the casting composition on the substrate, and then at 50°C in a heating cabinet, to completely remove the solvent, we obtained high quality, transparent, colorless, elastic films.

It is shown, that with the increase of stake of oligomeric connections (plasticizer) in solution of triacetate of cellulose and amount of polyfluorinecontaining of spirit bits and pieces in his molecule, viscosity of solutions of TAC increases. Relative hardness of coverage grows also to 0,7 and durability of tapes on a break in 2 - 3 times at the optimal amount of addition of the 1 - 2 % masses. in relation to mass of TAC. In this case, the realization of new types of physical bonds between fluorine atoms and carbon, as well as coordination between B and Ti and oxygen in the TAC units, is manifested more strongly; internal stresses in the polymer matrix decrease or practically disappear, which manifests itself in an increase in the values of the “tensile strength” and the “relative hardness” of the films, and then these indexes begin to go down. The plasticizer, located on the boundaries of supramolecular formations, made it possible to partially reduce the physical interactions between them and made it possible to control the viscosity of TAC solutions at the stage of film casting in a wider range and in the required direction; at the same time, this led to a decrease in the internal stress in the polymer; the decay of large supramolecular formations to smaller ones and, due to this, an increase in the strength characteristics of films.

The got results give an opportunity to carry out modification of triacetate of cellulose with the purpose of upgrading and longevity of exploitation of wares on her basis; but the increase of the physico-mechanical properties indexes is especially actual during utilization of wastes.

Keywords: triacetate of cellulose, plasticizer, properties, composite, coating.