



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.026>
УДК 547.458.82; 547.1'127'431; 547.1'182'431

С.М. КУЗЬМЕНКО,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,
ORCID: 0000-0001-8527-1608

В.Х. ШАПКА,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,
ORCID: 0000-0003-3307-8974

М.Я. КУЗЬМЕНКО,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,
ORCID: 0000-0002-7857-283X

Д.С. ШАПОВАЛ,

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

ВЛАСТИВОСТІ ТРИАЦЕТАТЦЕЛЮЛОЗНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ДОБАВКАМИ ТРИС(ТРИ(БУТОКСИ)(ПОЛІФТОРАЛКОКСИ)ТИТАНОКСИ)- БОРАНІВ

Досліджено модифікацію триацетатцелюлозних розчинних композицій трис[три(бутокси)(поліфторалкокси)титанокси]боранами, у структурі яких змінювалась довжина поліфторалкоксильного радикала.

Показано, що досліджувані бор-, титан-, (бутокси(поліфторалкокси)вмісні продукти, – ефективні модифікатори триацетатцелюлозних (ТАЦ) розчинних композиційних матеріалів, що дають змогу на стадії відливу, наприклад, плівкових матеріалів або ниток штучного шовку, регулювати в широкому діапазоні, у бік підвищення, в'язкість розчину і одночасно в 1,5–3,0 раза посилювати міцність на розрив готових виробів. Досягнення отриманого позитивного ефекту зумовлене реалізацією в полімерній матриці нового типу фізичних взаємодій між електронегативними атомами фтору в добавці і електропозитивними атомами карбону ТАЦ молекули, а також координаційними зв'язками між бором і титаном добавки та киснем ланок ТАЦ полімеру. При цьому знижуються або практично зникають внутрішні напруження в полімерній матриці. Отримані результати можуть бути використані для істотного поліпшення якості виробів з ТАЦ або при вторинній переробці виробів і відходів на її основі.

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

Вступ

Триацетатцелюлоза (ТАЦ), базуючись на доступній і швидко відновлюваній рослинній сировині, завдяки розвиненій інфраструктурі підприємств з її виробництва, використовується у великих об'ємах при виготовленні:

- основи для кінофотоматеріалів;

- упаковки для харчових сипких продуктів; штучного шовку і виробів з нього;

- деталей електротехнічного призначення і у ряді інших галузей [1÷3].

Проте, істотна різниця кожної партії вихідної целюлози за молекулярною масою, залежно від району та умов зростання сировини, а також відмінність ступеня етерифікації

Цитування: Кузьменко С.М., Шапка В.Х., Кузьменко М.Я., Шаповал Д.С. Властивості триацетатцелюлозних композиційних матеріалів з добавками трис[три(бутокси)(поліфторалкокси)титанокси]-боранів. *Полімерний журнал*. 2021. № 1. С. 26—34. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.026>

гідроксильних груп кожної ланки макромолекули оцтовим ангідридом, негативно впливають на в'язкість розчинів стандартної концентрації при відливці плівок, або отриманні ниток і в інших галузях застосування. Це пов'язано з жорстколанцюговим характером структури молекули ТАЦ-полімеру, високою схильністю до формування дуже великих за розмірами надмолекулярних утворень і, як наслідок, до прояву високої внутрішньої напруги.

З метою зниження таких негативних явищ розчини ТАЦ модифікують різними полімерами або олігомерними смолами, що дає змогу, у ряді випадків, зруйнувати великі надмолекулярні утворення до дрібніших, зберігаючи при цьому кристалічний характер структури полімеру і, в той же час, практично, до нуля звести внутрішню напругу [4, 5], що, у свою чергу, дає змогу істотно впливати як на технологічні параметри композицій розчинів ТАЦ при переробці їх у виробі (зокрема - в'язкість розчину), так і, одночасно, на покращення механічних характеристик самих виробів (міцність при розриві, відносна твердість, адгезія і інші показники).

У розвиток раніше опублікованих в цьому напрямі досліджень [6–8], у цій роботі наведені результати з використання як добавки розчинів ТАЦ-композиції продуктів переетерифікації трис[три(бутоксититанокси)борану (ТТБТОБ) поліфторвмісними аліфатичними спиртами загальної формули: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ при заміні однієї бутоксигрупи у вихідному ТТБТОБ на відповідний поліфторвмісний спирт. Структурні формули сполук, що використовували як добавки, наведені в таблиці.

Як видно з таблиці, у модифікаторах 3÷8 змінним чинником була довжина поліфторвмісного спирту. Ступінь переетерифікації (заміщення бутоксирадикалу в ТТБТОБ на аліфатичний поліфторалкоксирадикал) у всіх випадках становив 1, тобто в реакції переетерифікації співвідношення ТТБТОБ і поліфторованого спирту в усіх випадках становило 1:1, в молях.

Очікувалось, що:

- з одного боку, такі сполуки, концентруючись на межах надмолекулярних утворень ТАЦ-полімеру, дадуть змогу: частково зменшити фізичні взаємодії між ними і управляти

Таблиця. Структурні формули добавок, які використовувались

№ п/п	Шифр добавки	Структурна формула
1	ФСС-3(R_{fn}) [*]	$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$
2	ТТБТОБ	$\text{V}[\text{OTi}(\text{OOC}_4\text{H}_9)_3]_3$
3	ТТБТОБ- R_{f-1}	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}) \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \end{cases}$
4	ТТБТОБ- R_{f-2}	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}) \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \end{cases}$
5	ТТБТОБ- R_{f-3}	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}) \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \end{cases}$
6	ТТБТОБ- R_{f-4}	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}) \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \end{cases}$
7	ТТБТОБ- R_{f-5}	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}) \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \end{cases}$
8	ТТБТОБ- R_{f-6}	$\text{V} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}) \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \end{cases}$

Примітка: * R_{fn} – залишок відповідного поліфторованого спирту формули: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$

в'язкістю ТАЦ - розчинів; одночасно знизити внутрішні напруження в полімерній матриці майбутнього виробу та підвищити міцнісні характеристики, зокрема плівок, за рахунок формування в їх структурі, поряд з традиційними водневими фізичними взаємодіями різної природи, взаємодії нового типу – координаційних взаємодій між атомами бору і титану добавки та електронегативними атомами кисню, в ланці ТАЦ, а також за рахунок формування фізичних водневих зв'язків між електроакцепторними атомами фтору і електродонорними (позитивно зарядженими) атомами вуглецю (у α -положенні до атома кисню в простому, складноэфірному, глікозидному зв'язках і метиленових групах біля гідроксильних);

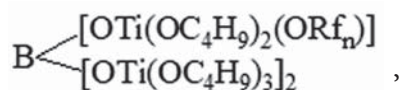
- з іншого боку, наявність у структурі добавки, біля атома титану, об'ємного, довгого фторвмісного алкоксирадикала і зростання його величини, а також збільшення частки такої добавки в рецептурі розчинної ТАЦ-композиції розпушуватимуть надмолекулярні утворення ТАЦ-полімеру або, потрапляючи в самі надмолекулярні утворення, відділятимуть окремі молекули одну від іншої, сприяючи зниженню когезійних взаємодій в полімерній матриці ТАЦ.

Одночасний взаємовплив таких вищеперелічених передбачуваних чинників і визначатиме сумарний позитивний або негативний вплив на технологічні параметри в процесі виготовлення ТАЦ матеріалів та їхні фізико-механічні характеристики. Встановити це, і було метою в запланованій експериментальній роботі.

Експериментальна частина

Як базову розчинну використовували ТАЦ-композицію такого складу, що застосовується в промисловості: ТАЦ – 15,0; дибутілфталат – 0,75 і трифенілфосфат – 1,65 мас. ч. Трикомпонентний розчинник: метиленхлорид – 75,6; метиловий спирт – 5,0 і бутиловий спирт – 2,0 мас. ч.

Як модифікатор застосовували сполуки загальної формули:



де: Rf_n – залишок фторвмісного спирту з кількістю ланок $(-CF_2CF_2-)$ у структурі: $n=1\div 6$.

Паралельно, як приклад досліджували 1,1,7-додецилфторгептанол-1 $[HOCH_2(CF_2CF_2)_3]$ і трис[три(бутокси)титанокси]боран $(B[Ti(OC_4H_9)_3]_3)$ – вихідні продукти, з яких синтезували добавку ТТБТОБ- R_{f_3} (сполука №5, таблиця). Синтез цільових добавок здійснювали за методикою, опублікованою в [9]. Для зручності застосування і швидкої гомогенізації дослідних ТАЦ-композицій розчинів, усі добавки використовували у вигляді 50 %-вих по масі розчинів у *n*-бутанолі. Гомогенізація відбувалася легко з утворенням однорідного, безбарвного розчину, при наливанні якого на фотоскло, після висушування впродовж 2 год. за кімнатної температури і потім ще 4 год за $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ в термошафі, отримували якісні, безбарвні, еластичні плівки завтовшки 45–50 мкм (2 поливи), для визначення показника відносна твердість покриття за $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ на маятниковому приладі 2124-ТМЛ, згідно з ГОСТ 5233-67, і завтовшки 100÷110 мкм (4 послідовні поливи і висушування) для визначення показника міцність плівок на розрив за $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, згідно з ГОСТ 18299-72, з використанням розривної машини FP - 10 зі швидкістю переміщення захватів 20 мм/хв.

Для приготування базової розчинної ТАЦ-композиції використовували сумішевий зразок із рівномасової суміші п'яти партій ТАЦ з такими характеристиками: вміст ацетатних груп – 62,3 % мас.; ступінь заміщення гідроксильних груп на ацетатні – 2,81; приведена в'язкість стандартної розчинної композиції ТАЦ на такому зразку за $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ – 11,36 Па·с.

Реологічні характеристики досліджуваних зразків розчинів ТАЦ (початкового і з добавками) вимірювали за допомогою ротаційного віскозиметра «Reotest-2» в діапазоні температур 18–38 $^\circ\text{C}$ і швидкостей зсуву 0,16÷142,88 c^{-1} . За отриманими даними, згідно з інструкцією до приладу, розраховували динамічну в'язкість за формулою:

$$\eta = (z-a)/(D_\gamma - v/50),$$

де: η – динамічна в'язкість, Па·с; z – «постійна» вимірювального циліндра; a – показання приладу; D_γ – швидкість зсуву, c^{-1} ; v – реальна частота струму в електромережі, Гц.

Отримані результати експериментів обробляли за допомогою комп'ютерної програми

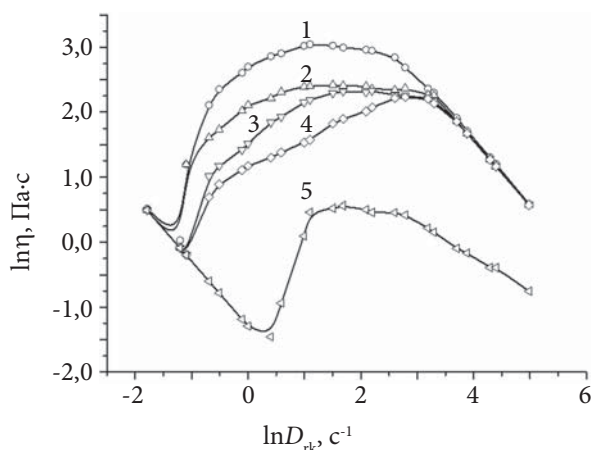


Рис. 1а. Залежність логарифма в'язкості ($\ln \eta$) базового розчину ТАЦ-композиції від логарифма швидкості зсуву ($\ln D_{тк}$) за температури: 22 (1); 26 (2); 30 (3); 34 (4) і 38 °C (5)

«Origin 6»; аналізували залежність логарифма в'язкості від логарифма швидкості зсуву і концентрації добавки за різних температур. У обговоренні результатів дослідження обмежилися тільки дослідженнями, виконаними за $T = 38$ °C (температури відливу плівок у виробництві) і швидкості зсуву $2,784 \text{ c}^{-1}$. Для кожної точки отриманих графічних закономірностей проводили не менше п'яти паралельних вимірів і розраховували середню арифметичну величину. Відхилення не перевищували ± 3 %. Модифікатори вводили в досліджувані розчини ТАЦ-композиції понад рецептуру, на 100 % речовини від маси ТАЦ, у кількостях: 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 % мас.

Аналізували взаємозв'язок між логарифмом в'язкості досліджуваних зразків ТАЦ-розчинів (базового і дослідних) та швидкістю зсуву, а також кількістю і структурою добавки; між відносною твердістю плівок, їх розривною міцністю і кількістю та структурою введеної в розчин добавки.

Результати експериментів та їх обговорення

На початковому етапі проведені експерименти з вивчення впливу на в'язкісні характеристики початкових розчинів ТАЦ-композицій різного діапазону температур, величин швидкостей зсуву як для початкового базового складу (рис. 1а), так і з введенням у композицію

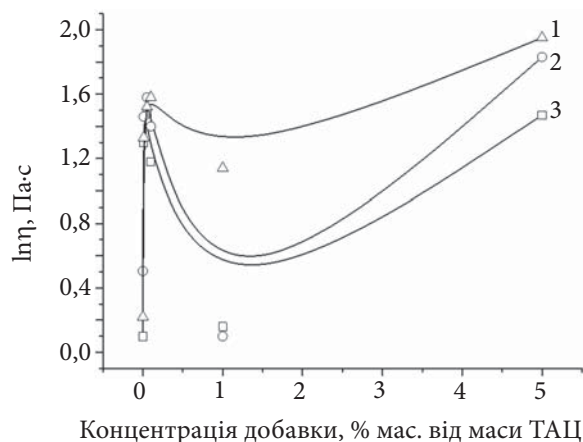


Рис. 1б. Залежність логарифма в'язкості ($\ln \eta$) базового розчину ТАЦ-композиції за $T = 38$ °C від кількості поліфторвмісного спирту (ФСС-3, таблиця) за оптимальної постійної величини логарифма швидкості зсуву ($\ln D_{тк}$): 0,99 (1); 2,09 (2) і 3,19 c^{-1} (3)

розчину різної кількості початкових компонентів, на основі яких синтезовані цільові добавки, а саме, поліфторвмісного спирту (рис. 1б, криві 1–3) або трис[три(бутокс)ититаноксид]борану (рис. 1в, криві 1–3).

Як видно з рис. 1а, зміна логарифма в'язкості базового розчину ТАЦ-композиції від логарифма швидкості зсуву в діапазоні температур від 22 (крива 1) до 38 °C (крива 5) має в усіх випадках аналогічний характер і характеризується зниженням в'язкості за абсолютною

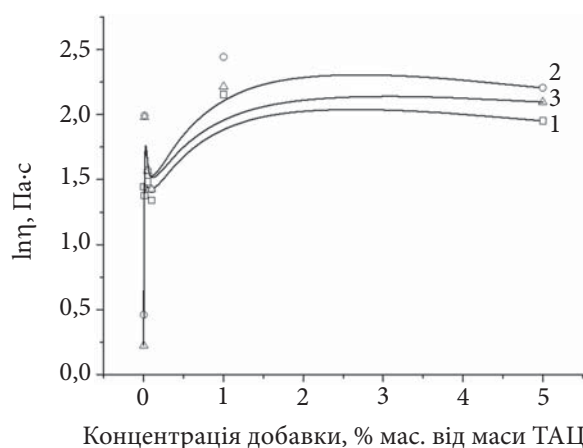


Рис. 1в. Залежність логарифма в'язкості ($\ln \eta$) базового розчину ТАЦ-композиції за $T = 38$ °C від кількості трис[три(бутокс)ититаноксид]борану (сполука №2, таблиця) за оптимальної постійної величини логарифма швидкості зсуву ($\ln D_{тк}$): 0,99 (1); 2,09 (2) і 3,19 c^{-1} (3)

величиною з 2,95 Па·з за $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 0,50 Па·з за $T = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Така поведінка композиції розчину природна, логічна і зумовлена частковим руйнуванням, під впливом тепла, найбільш слабких водневих зв'язків як між молекулами ТАЦ у розчині, так і їх асоціатів з компонентами сумішевого розчинника.

При введенні в базову розчинну композицію малих кількостей поліфторвмісного спирту ФСС-3 (до 0,1 % мас. від маси ТАЦ) і швидкості зсуву $0,99\text{ c}^{-1}$ спостерігається різке зростання в'язкості до 1,56 Па·с, що пов'язано, мабуть, з реалізацією нового типу водневих зв'язків між електронегативними атомами фтору і позитивнозарядженими атомами вуглецю у структурі розчинників і ланки ТАЦ (в естерних, етерних, глікозидних зв'язках і метиленових групах при вільних гідроксилах).

Реалізація таких зв'язків супроводжується зростанням об'єму асоціатів, які утворюються, тобто позначається на підвищенні в'язкості розчину зразка ТАЦ-композиції. Така взаємодія, з утворенням асоціатів, відбувається, в першу чергу, на поверхні дрібних надмолекулярних утворень ТАЦ, отриманих при попередньому початковому дробленні великих надмолекулярних угруповань у розчині. У цьому випадку, у базовому розчині ТАЦ-композиції спостерігається процес, зворотній розчиненню ТАЦ, а саме, укрупнення розмірів надмолекулярних утворень.

Подальше введення в розчинну ТАЦ-композицію фторвмісного спирту ФСС-3 (таблиця) понад 0,1 % мас. від маси ТАЦ призводить одночасно і до дифузії його частини в самі надмолекулярні утворення; до їх розпушення – власне пластифікації вже на молекулярному рівні. А оскільки такий процес має дифузний характер, то в часі він відбувається досить повільно і на ділянці від 0,1 до 1,0 % мас. добавки від маси ТАЦ, навіть характеризується зниженням величини $\ln\eta$ до 1,31 Па·с.

Подальше зростання в розчинній ТАЦ-композиції кількості фторвмісного спирту ФСС-3, за рахунок реалізації більш сильних, нового типу водневих зв'язків між електронегативними атомами фтору і електропозитивними атомами карбону розчинника і в ланках ТАЦ, поряд з пластифікацією (одночасно з введенням у розчинну композицію з поліфторованим спиртом додаткової кількості бута-

нолу), призводить поступово до підвищення внутрішньої організації макромолекул ТАЦ, зростання розмірів таких асоціатів і, як наслідок, до підвищення величини $\ln\eta$. Причому, ця закономірність зберігається і при збільшенні швидкості зсуву з 0,99 (крива 1) до 2,09 (крива 2) і $3,19\text{ c}^{-1}$ (крива 3, рис. 1б).

З рис. 1б також чітко видно дві ділянки кривих зміни величини $\ln\eta$ від кількості ФСС-3: перша, найбільш дієва, при добавці в розчинну композицію ФСС-3 в кількості до 0,1 % мас. від маси ТАЦ – коли ФСС-3 є пластифікатором на міжпачечному рівні і одночасно формує асоціати з надмолекулярними утвореннями, що різко змінює їх рухливість, тобто в'язкість розчину.

Друга ділянка, при кількості введеної добавки ФСС-3 в розчинну композицію понад 0,1 % мас., коли ФСС-3 є пластифікатором не тільки на міжпачечному рівні, а і всередині надмолекулярних утворень. У цьому випадку зміна в'язкості розчину характеризується як сумарний процес одночасного перебігу двох механізмів дії і супроводжується малим зростанням величини $\ln\eta$ розчину від кількості добавки.

Ці ж закономірності зберігаються і зі зміною швидкості зсуву. Причому, зі збільшенням швидкості зсуву величина $\ln\eta$ знижується (криві 1–3, рис. 1б).

Подальше введення в розчинну ТАЦ-композицію великої кількості ФСС-3, понад 0,1 % мас. від маси ТАЦ, супроводжується одночасною дифузією частини його в самі надмолекулярні утворення; призводить до розпушення їх і, частково, власне пластифікації вже і в надмолекулярному рівні. А оскільки цей процес має дифузний характер, то в часі він перебігає досить повільно і на ділянці від 0,1 до 1,0 % мас. від маси ТАЦ добавки характеризується невеликим зниженням $\ln\eta$ до 0,65 Па·с.

Подальше збільшення в розчинній ТАЦ-композиції частки ФСС-3 (таблиця), за рахунок збільшення частки реалізації сильніших водневих зв'язків між електронегативними атомами фтору та електропозитивними атомами карбону в ланках ТАЦ-полімеру, поряд з пластифікацією і, незважаючи на введення в композицію одночасно з ФСС-3 додатково такої ж кількості бутанолу, призводить до поступового підвищення внутрішньомолекулярної організації макромолекул, зростання розмірів

таких молекул (асоціатів), що проявляється підвищенням значень $\ln\eta$. Причому, ця закономірність зберігається і при збільшенні швидкості зсуву. Перегин на кривих рис. 1б зміщується до 0,65 Па·с за логарифма швидкості зсуву $2,09 \text{ c}^{-1}$ (крива 2) і до величини 0,61 Па·с за логарифма швидкості зсуву $3,19 \text{ c}^{-1}$ (крива 3).

При використанні як добавки в розчинну ТАЦ-композицію трис[три-(бутокси)титанокси]борану (сполука 2, таблиця) в кількості до 0,1 % мас. від маси ТАЦ (рис. 1в) картина практично ідентична вищерозглянутому прикладу з використання в цьому ж діапазоні концентрацій ФСС-3. Однак, величина $\ln\eta$ зростає до значення 1,75 Па·с, що можливо тільки за рахунок реалізації в розчині сильніших, ніж у попередньому випадку, фізичних координаційних взаємодій [10].

Подальше збільшення в розчинній ТАЦ-композиції, понад 0,1 % мас. сполуки 2 (таблиця), може супроводжуватися двома, одночасного перебігу, явищами у досліджуваній системі:

- з одного боку, підвищення частки сполуки 2 (таблиця), за рахунок набагато більшого її молекулярного об'єму, яка, вбудовуючись між макромолекулами ТАЦ, має надавати пластифікуючий ефект, руйнуючи частково водневі зв'язки між макромолекулами ТАЦ і розсуваючи їх, що має проявитися в зниженні когезійної взаємодії в системі і буде супроводжуватися зменшенням значення логарифма в'язкості;

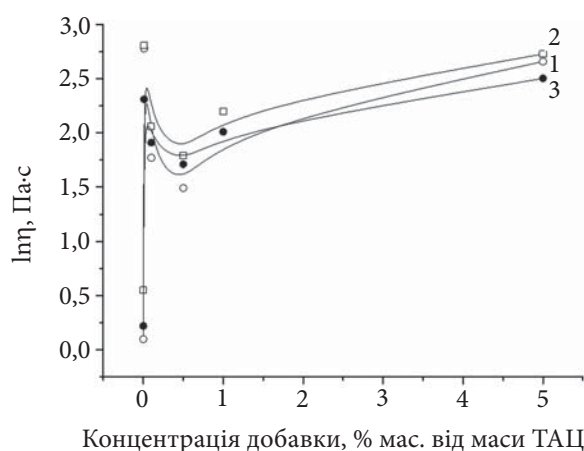


Рис. 1г. Залежність логарифма в'язкості ($\ln\eta$) базового розчину ТАЦ-композиції від кількості добавки сполуки № 5 (таблиця) за $T = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ за постійної величини швидкості зсуву ($\ln D_{\text{жк}}$): 0,99 (1); 2,09 (2) і $3,19 \text{ c}^{-1}$ (3)

- з іншого боку, з ростом у ТАЦ-композиції частки сполуки 2 (таблиця) буде спостерігатися, навпаки, укрупнення надмолекулярних утворень за рахунок реалізації атомами комплексуютьвачами (бор, титан) сильнішого фізичного координаційного зв'язування між ними і негативнозарядженими атомами оксигену в ланці ТАЦ. А це, у свою чергу, проявиться підвищенням в'язкості розчинної композиції.

Взаємовплив обох одночасно діючих факторів і покаже сумарний ефект превалювання одного з них. Дані кривих на рис. 1в свідчать, що другий фактор домінує (логарифм в'язкості при міжпачечній пластифікації становить 1,8 Па·с).

На його величину набагато менше впливає навіть збільшення логарифма швидкості зсуву. Максимум логарифма в'язкості за швидкості зсуву $0,99 \text{ c}^{-1}$ становить 1,8 Па·с; за швидкості зсуву $2,09 \text{ c}^{-1}$ – 2,13 Па·с; за швидкості зсуву $3,19 \text{ c}^{-1}$ – 2,0 Па·с. Причому надлишок введеної в ТАЦ-композицію сполуки 2 понад 0,1 % мас., не змінюючи механізм дії, все ж розпушує надмолекулярні утворення та знижує адгезійні взаємодії в розчинній системі, що позначається на поступовому невеликому зниженні її в'язкості (криві 2 і 3 на ділянці концентрації добавки 0,10–0,25 % мас.). При подальшому підвищенні в системі розчинної ТАЦ-композиції частки сполуки 2 понад 2,5 % мас. сумарний ефект зростання величини в'язкості досягає максимального значення, а потім поступово знижується.

Такий характер кривої підтверджує, що надлишок введеної добавки більшою мірою стає пластифікатором у надмолекулярних утвореннях.

При виконанні експерименту за умов перемінної швидкості зсуву виявлено, що максимальне значення логарифма в'язкості розчину досягається за швидкості зсуву $2,09 \text{ c}^{-1}$, а потім з її підвищенням логарифм в'язкості знижується.

На рис. 1г наведені результати експериментів із впливу на в'язкість розчинних ТАЦ-композицій кількості введеної цільової добавки сполуки 5 (таблиця) за різних швидкостей зсуву. За формою кривих отримані графічні закономірності на ділянці введення цієї добавки в кількості до 0,5 % мас. від маси ТАЦ ближчі

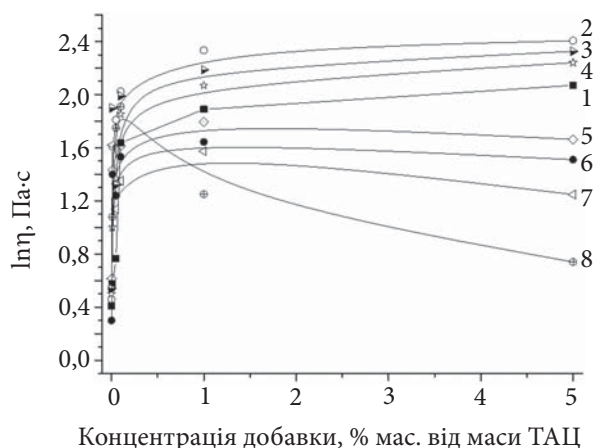


Рис. 2. Залежність логарифма в'язкості ($\ln \eta$) базового розчину ТАЦ-композиції за $T = 38^\circ\text{C}$ і оптимальної постійної величини логарифма швидкості зсуву ($\ln D_{\text{шк}}$) від кількості добавки сполуки 1–8, таблиця. Номери кривих на рис. 2–4 – номери добавки в таблиці

до поданих на рис. 1в і утворення в розчині ТАЦ-композиції нових крупніших асоціатів відбувається, певно, за двома вищерозглянутими напрямками.

Причому величина $\ln \eta$ у цьому випадку зростає до 2,35 Па·с, що набагато вище, ніж при введенні в композиційний розчин окремо до 0,1 % мас. ФСС-3 (до 1,55 Па·с) або при 0,1 % мас. сполуки 2 (таблиця) – до 1,75 Па·с, що може вказувати на прояв синергетичного ефекту додаткової фізичної взаємодії в системі (за рахунок реалізації координаційних фізичних зв'язків між атомами бору і титану добавки та електронегативними атомами фтору у фторалкоксильному радикалі).

У той же час, на ділянці кривих, що характеризують введення в ТАЦ-композицію понад 0,5 % мас. добавки, закономірності зміни кривих за формою і напрямом ближчі до наведених на рис. 1б, коли в сумарному ефекті превалюючий вплив на в'язкість композиційного розчину мають фізичні взаємодії, за рахунок електронегативних атомів фтору в алкоксирадикалі сполука 5 (таблиця).

Отже, обидва раніше розглянуті напрями впливу структурних складових добавок сприяють посиленню когезійних взаємодій у розчинній композиції між макромолекулами ТАЦ і добавкою. Це проявляється підвищенням величини $\ln \eta$ досліджуваних зразків розчину.

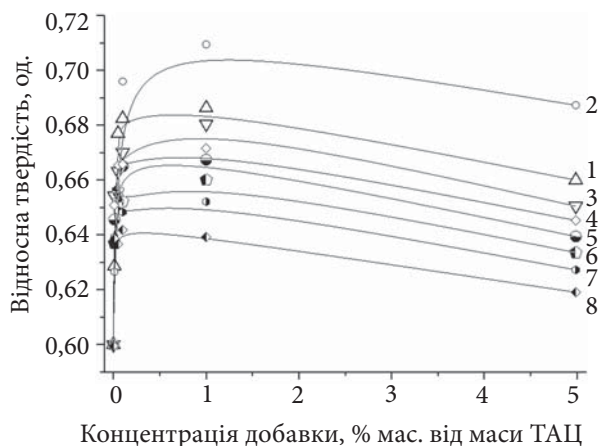


Рис. 3. Залежність відносної твердості плівкового покриття на основі досліджених композицій від кількості добавки сполуки 1–8 (таблиця), введених у розчин

Разом з тим, за більш високої концентрації добавок (рис. 2, понад 1,0 % мас.), спостерігається поступове зниження $\ln \eta$ розчинної композиції зі збільшенням у складі структури цільових добавок 3–9 (таблиця), довжини поліфторвмісного алкоксирадикала. При цьому, об'єм молекули добавки зростає, і все більша кількість нових фізичних зв'язків у системі не може бути реалізована через просторові труднощі.

Такий висновок добре узгоджується і з даними рис. 3 та 4 зі зміни межі міцності на розрив і відносної твердості ТАЦ плівок, відлитої з досліджуваних розчинних композицій ТАЦ,

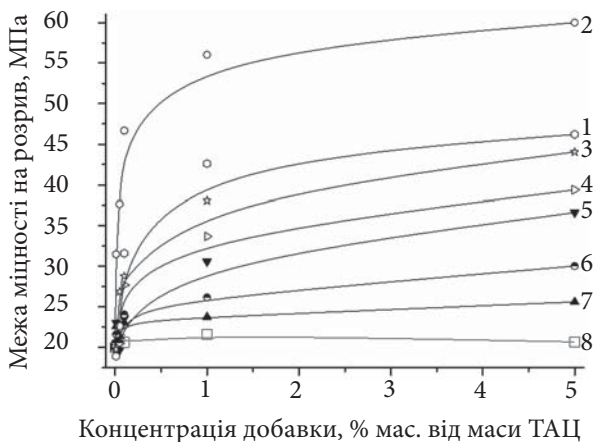


Рис. 4. Залежність межі міцності на розрив дослідних зразків плівок на основі досліджуваних ТАЦ-композицій від кількості добавки сполуки 1–8 (таблиця), введених у розчин

що містять добавки різної кількості. Найбільші відносну твердість покриття (0,71) і міцність на розриві (~ 60 МПа) показали плівки, що містять як добавку трис[три(бутокси)титанокси]боран (сполука 2, таблиця), при введенні його в ТАЦ-композицію в кількості до 5 % мас. від маси ТАЦ.

Введення як добавки у базову ТАЦ-композицію сполук 3–8, що відрізняються від трис[три(бутокси)титанокси]борану довжиною залишку поліфторвмісного спирту в поліфторвмісному алкоксирадикалі, через зростання об'єму молекули таких сполук і, відповідно, прояв просторових труднощів при формуванні плівкових матеріалів, супроводжується поступовим зниженням величини як відносної твердості, так і міцності при розриві. І чим більша величина поліфторалкоксирадикала в структурі досліджуваного ряду сполук, тим нижчі значення показників плівок.

Причому при використанні як добавки сполук 7, 8 (таблиця), особливо в кількості понад 2,0 % мас. від маси ТАЦ, спостерігається легка білястість отриманих плівок, яка зі збільшенням кількості добавки посилюється. Плівки з прозорих, безбарвних переходять у непрозорі, каламутні. Це свідчить про початок і посилення в плівках на основі цих композицій мікрофазового розподілу, зумовленого зниженням сумісності добавки із ТАЦ-основою.

Висновки

Проведені дослідження показали, що поліфторвмісні спирти, трис- [три(бутокси)титанокси]боран і продукти його переетерифікації поліфторвмісними спиртами різної молекулярної маси – ефективні модифікатори розчинних ТАЦ-композицій (як регулятори в'язкості розчинів на стадії відливання плівок), а також добавки, що підвищують у 2–3 рази міцність плівок на розрив; їх відносну твердість).

Найбільш доцільно використовувати такий ряд сполук у кількості до 1,0 % мас. від маси ТАЦ.

Досягнення позитивного ефекту зумовлено реалізацією в полімерній матриці нового типу фізичних взаємодій між електронегативними атомами фтору в добавці і електропозитивними атомами карбону ТАЦ-молекули, а також координаційними між атомами бору і титану добавки та киснем ланкою ТАЦ-полімеру. При цьому знижуються або практично зникають внутрішні напруження в полімерній матриці.

Отримані результати можуть бути використані як для регулювання в'язкості в технології відливання ТАЦ плівок або ниток, так і для покращення механічних характеристик виробів з ТАЦ, їх довговічності і надійності в роботі, а також при переробці відходів з ТАЦ-полімеру.

REFERENCES

1. *Manushin V. I.* Cellyuloza, slozhnye efiry cellyulozy i plasticheskie massy na ih osnove. M.: Himiya, 2002: 107.
2. *Dyakonov A.N., Zavlin P.M.* Polimery v kinofotomaterialah. L.: Himiya, 1991: 240.
3. *Sternina L.F., Strukova V.V., Kopylov V.M. i dr.* Aczetatczellyuloznye membrany, modificirovannye kremnijorganicheskimi polimerami. Vysokomol. soed. Seriya B. 2002, **44**, no. 4: 723–728.
4. *Timofeeva G.N., Shipovskaya A.B., Sudarushkin Yu.K., Dobrovol'skij I.N.* Vliyanie mikroobavok polistirola na mekhanicheskie svoystva plyonok na osnove triacetata. Plasticheskie massy, 2000, no. 5: 31–33.
5. *Kuz'menko A.N., Shapka V.Kh., Kuz'menko N.Ya., Burmistr M.V.* Modifikaciya triacetatczellyuloznykh kompozicij feniltrialkoxisilanami. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii, g. Dnepr, GVUZ UGKhTU. 2009, no. 2: 77–82.
6. *Kuz'menko A.N., Shapka V.Kh., Kuz'menko M.Ya., Burmistr M.V.* Modifikaciya triacetatczellyuloznykh kompozicij polifeniletoksisiloksanami riznoyi molekulyarnoyi masi. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii, m. Dnipropetrovs'k, DVNZ UDKhTU. 2009, no. 3: 89–94.
7. Pat. Ukr. №79401. MPK S08 5/06, S08L 1/00, C09D 5/00, 7/04. Zayavka № 200602973 vid 20.03.2006. Zayavnik UDHTU. Zastosuvannya korbofunkcional'nih kremnijorganichnih spirtiv yak dobavok v kompozicii na osnovi triacetatu celyulozi. M.Ya. Kuz'menko, V.H. SHapka, M.V. Burmistr, O.M. Kuz'menko, O.S. Sverdlikov'ska. Oprilyudneno: 15.03.2007. Byul. no. 3.
8. Pat. Ukr. №112207. MPK: C07F 5/02; 7/28; C08G 79/08; 79/14: C07B 41/04/. Zayavka № 2014.06366 vid 10.08.2016. Sposib oderzhannya oligomernih (alkoksi)titanoksi boraniv z vishchimi alifatichnimi i/abo ftorvmisnimi alifatichnimi alkoksiradikalami, spoluchenim z atomami titanu. M.YA. Kuz'menko, S.M. Kuz'menko, O.V. Skrinnik, V.V. Bugrim, O.M. Kuz'menko, O.O. Hristenko. Oprilyudneno 10.08.2016. Byul. no. 16.
9. Sintez i svoystva bortitanoorganicheskikh soedinenij s ftoralkoksiradikalami v strukture. S.N. Kuz'menko, N.YA. Kuz'menko, O.V. Skrinnik, V.V. Bugrym. Izvestiya VUZov RF, seriya himiya i himicheskaya tekhnologiya, 2016, **59**, vyp. 1: 75–80.

10. Koordinaczionnaya svyaz`. Encziklopediya polimerov, M.: Sovetskaya encziklopediya, 1972, 1: 1100–1118.

Recieved 26.01.2021

S.N. Kuzmenko,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, ave. Gagarin, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

V.Kh. Chapka,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, ave. Gagarin, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

N.Ya. Kuzmenko,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, ave. Gagarin, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

D.S. Shapoval,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, ave. Gagarin, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

PROPERTIES OF TRIACETATECELLULOSE COMPOSITE MATERIALS WITH ADDITIVES TRIS[THREE (BUTOXY)(POLYFLUOROALKOXY)TITANIUMOXY] BORANES

Studies have been performed on the modification of triacetatecellulose soluble compositions tris[three(butoxy)(polyfluoroalkoxy)titaniumoxy]boranes by the laboratories in which the length of the polyfluoroalkoxyl radical changed. At the initial stage, experiments were conducted to study the effect on the viscous characteristics of the initial solutions of TAC compositions of different temperature ranges, the values of the velocities of the concussion as for the initial base composition and with the introduction into the composition of the solution of different number of initial components, on the basis of which the target additives are synthesized, namely, polyfluoropic alcohol or tris[three(butoxy)titanoxy] borane. When introduced into the basic soluble composition of small amounts of polyfluorine alcohol FFA-3 (up to 0,1 % of the mass. from the mass of TAC) and a shear rate of $0,99\text{c}^{-1}$ there is a sharp increase in viscosity to 1,56 P-s, that is connected, apparently, with the implementation of a new type of hydrogen bonds between electronegative fluorine atoms and positively charged carbon atoms in the structure of solvents and TAC links (in complexes, simple ethers, glycosidic bonds and methylene groups at free hydroxylates). The implementation of such connections is accompanied by an increase in the volume of assocites, which are formed, ie indicates an increase in the viscosity of the solution of the sample TAC - composition. This interaction, with the formation of associations, takes place, first of all, on the surface of small supramolecular formations of TAC, obtained in the previous initial crushing of large supramolecular groups in solution. In this case, in the basic solution of the TAC-composition, there is a process of reversal of the TAC, namely, consolidation of the sizes of supramolecular formations. It is shown that the studied series of bor-, titanium-, (butoxy)(polyfluoroalkoxy)-containing products, are effective modifiers of triacetate-cellulose soluble composite materials, allowing at the outflow stage, such as film materials or artificial silk threads, to adjust in a wide range, in the direction of increase, viscosity of the solution and at the same time increase the strength of finished products to break. The achievement of the obtained positive effect is due to the implementation in the polymer matrix of a new type of physical interactions between the electronegative fluorine atoms in the additive and the electropositive carbon atoms of the TAC molecule, as well as the coordination bonds between B and Ti additives and oxygen links TAC polymer. At the same time, internal stresses in the polymer matrix are reduced or virtually disappeared. Thus, studies have shown that polyfluoropic alcohols, tris- [three (butoxy)titanoxy]borane and products of its transesterification by polyfluoropic alcohols of different molecular weight are effective modifiers of soluble TAC compositions (as regulators of viscosity of solutions at the stage of outflow of films), and additives that increase the relative strength of their films by 2–3 times the strength of the films to break; their relative hardness), it is most advisable to use such a number of compounds in quantities of up to 1,0 % of the mass. from the mass of TAC. The obtained results can be used to significantly improve the quality of products from triacetatecellulose or in the recycling of products and waste on its basis.

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