

УДК 547.458.82;661.8...372

М.Я. Кузьменко, В.Х. Шапка, О.М. Кузьменко, Б.О. Хотинець, Т.Г. Філінська

ВИКОРИСТАННЯ ОЛІГОДИУРЕТАНДИЗОЦІАНАТІВ У ТРИАЦЕТАТЦЕЛЮЛОЗНИХ КОМПОЗИЦІЯХ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Виконані дослідження з використання олігодиуретандізоціанатів як добавки до розчину триацетатцелюлозного полімеру. Показано, що такі сполуки є ефективною добавкою і можуть бути використані як структурний пластифікатор надмолекулярних утворень триацетатцелюлози (при малих кількостях 0,01–0,075 мас.% відносно маси триацетатцелюлози), що дозволяє регулювати в'язкість розчину в широкому діапазоні на стадії відливання плівок. Також досліджені сполуки є ефективним модифікатором властивостей одержуваних плівкових матеріалів (приблизно в 2 рази підвищує міцність плівок при розриві, їх відносне подовження, відносну твердість). Покращення фізико-механічних показників досліджених зразків плівок обумовлено наявністю в структурі добавки полярних уретанових груп, що характеризуються більш високими значеннями повної об'ємної енергії когезійної взаємодії у порівнянні з відомими як пластифікатори фталатними і адипінатними олігомерами.

Ключові слова: триацетатцелюлоза, модифікація, олігодиуретандізоціанат, розчин, плівки.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-144-5-54-62

Вступ

Триацетатцелюлозу (ТАЦ) широко використовують у вигляді плівки для пакування харчових сипучих продуктів, для виготовлення полярних плівок, у виробництві волокон штучного шовку й тканин на їх основі, як електроізоляційні матеріали тощо [1–7]. Втім, їй властива низка недоліків, що ускладнюють технологію виготовлення плівок і погіршують їх показники. Партії вихідної целюлози, одержані з різних хвойних порід деревини, суттєво відрізняються між собою за молекулярною масою. Те ж спостерігається навіть і для однієї породи деревини, що зростає в різних кліматичних умовах і на різних ґрунтах. На стадії ацетилювання, з'являється ще один фактор – ступінь повноти завершення реакції ацетилювання.

Вищеперелічені фактори впливають на в'язкість одержуваного розчину ТАЦ при відливі плівок і вимагають або переналадження роботи відливального устаткування для кожної партії

ТАЦ, або використання спеціальних добавок, що дозволяють у широкому діапазоні регулювати в'язкість ТАЦ-композиції.

Ці ж фактори впливають і на фізико-механічні властивості самих плівок. Частково усунути такі недоліки вдається шляхом введення у ТАЦ-композицію добавок різними способами (хімічною або фізичною пластифікацією), що приводить до подрібнення великих надмолекулярних утворень на більш дрібні. Це сприяє зниженню внутрішніх напружень. Простіше за все здійснювати фізичну пластифікацію в розчинах, коли подрібнення надмолекулярних утворень здійснюється розчинником і полегшує проникнення молекул добавок між роздробленими надмолекулярними утвореннями або, навіть, безпосередньо між молекулами ТАЦ у самих утвореннях. Раніше було описано використання для таких цілей як ефективних добавок ТАЦ-композиції, фталатних пластифікаторів, карбофункціональних кремнієорганічних олігоспиртів [8,9], тощо.

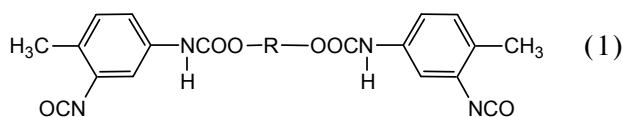
© М.Я. Кузьменко, В.Х. Шапка, О.М. Кузьменко, Б.О. Хотинець, Т.Г. Філінська, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

М.Я. Кузьменко, В.Х. Шапка, О.М. Кузьменко, Б.О. Хотинець, Т.Г. Філінська

Продовжуючи роботи з модифікації ТАЦ-розчинних композицій (пошуку нових ефективних добавок, розширенню їх сировинної бази) і вивченню властивостей плівкових матеріалів з їх використанням, було цікавим дослідити як добавки низку олігодиуретандіізоціанатів (ОДУДІ) загальної формули:



де R – залишок аліфатичного індивідуального або олігомерного (на основі окису пропілену) діолів з молекулярною масою від 90 до 1000 од.

Синтез цих речовин здійснювали за відомою реакцією приєднання до одного молю діолу двох молів суміші ізомерів толуїлендіізоціанату.

Властивості ОДУДІ наведені в таблиці. Вивчали вплив молекулярної маси діольної складової (або концентрації уретанових груп у таких сполуках) на реологічні характеристики ТАЦ-розчинів і фізико-механічні властивості одержуваних плівкових матеріалів на їх основі. Очікувалося, що такі ОДУДІ, концентруючись на межах надмолекулярних утворень, дозволять частково знизити внутрішні напруження між ними, а також, деякою мірою, регулювати в'язкість розчинів ТАЦ у необхідному напрямку. Це могло б розв'язати технологічні проблеми на стадії відливу плівок і, одночасно, підвищити фізико-механічні характеристики плівок за рахунок формування в них, поряд з традиційними водневими фізичними зв'язками, нових, більш сильних, водневих взаємодій з уретановими групами, внесеної добавки, оскільки відомо, що уретанові групи мають повну об'ємну енергію когезії на рівні 36,6 кДж/моль, що в три рази вище повної об'ємної енергії когезії, реалізованих естерною групою (на рівні 12,2 кДж/моль) фталатних або адипінатних пластифікаторів.

Одночасна наявність у таких сполуках вільних –NCO груп не виключає їх хімічної взаємодії з вільними, частково незаміщеними на ацетатні –ОН групами, в ланцюзі ТАЦ і, тим самим, призведе до розпушення (пластифікації) надмолекулярних структур. Реалізація такого шляху буде сприяти:

– з одного боку, подрібненню великих надмолекулярних утворень, зниженню внутрішніх напружень у полімерній матриці й, як наслідок, при малих кількостях добавки, підвищенню міцнісних показників плівок.

– з іншого боку, просторовій зшивці в ТАЦ матеріалах і підвищенню їх механічних характеристик.

У кожному разі, сумарний ефект, від такої модифікації, очікується позитивним.

Експериментальна частина

Як базову ТАЦ-композицію використовували промислову з наступним складом (мас.ч.: ТАЦ 15,0; дибутилфталат 0,75; трифенілфосфат (вогнестійка добавка) 1,65; трикомпонентний розчинник: метиленхлорид 75,6; метиловий спирт 5,0; бутиловий спирт 2,0.

Як добавки застосовували низку сполук загальної формули (1), методика синтезу яких наведена нижче, а структурні формули й властивості – у таблиці.

Як вихідні сполуки для синтезу використовували:

– індивідуальні гліколі: 1, 4-бутиленгліколь (ТУ 6-09.082-78); диетиленгліколь (ДСТУ 10136-07); три етиленгліколь (ТУ 6-01.864-78); тетраетиленгліколь (ТУ 6-09.3527-79);

– олігоетердіоли: поліоксипропіленгліколь формули $\text{OH}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_{3,96}-\text{H}$ з молекулярною масою 260 (ТУ 6-05.221.826-80); поліоксипропіленгліколь формули $\text{OH}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_{6,61}-\text{H}$ з молекулярною масою 410 (ТУ 6-05.1986-85); поліоксипропіленгліколь формули $\text{OH}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_{16,65}-\text{H}$ з молекулярною масою 1000 (ТУ 6-05.2121-71).

Усі перелічені діоли перед використанням у реакції сушили від адсорбованої вологи шляхом азеотропної відгонки з толуолом.

Як діізоціанатну компоненту використовували суміш (2,4–2,6) ізомерів толуїлендіізоціанату (ТУ 113 03.1217-80, виробництво Новомосковського ВО «Азот» РФ). Як розчинник застосовували циклогесанон (ТУ 6-09.05 227-75, виробництва Рівненського ПРАТ «Азот», Україна). Методика синтезу таких олігодиуретандіізоціанатів наведена нижче.

Для зручності синтезу самих добавок і швидкості гомогенізації композиції при використанні, усі добавки в базовий розчин додавали понад рецептури, у вигляді 50% за масою розчину в циклогексані: тобто тієї концентрації, при якій їх синтезували. Після 5 хв гомогенізації ТАЦ-композиції з добавкою, з одержаного, однорідного, прозорого розчину методом поливу на скло з наступним сушінням одержували прозорі і практично безбарвні плівки.

Для виготовлення базової ТАЦ-композиції використовували зразок рівномасової суміші п'яти різних партій ТАЦ з усередненими харак-

теристиками: вміст ацетатних груп 62,1 мас.%; ступінь заміщення гідроксильних груп на ацетатні 2,83; наведена в'язкість стандартної розчинної композиції ТАЦ при температурі 20°C становила 2,94 Па·с.

Реологічні характеристики базового і дослідних зразків розчинів ТАЦ (вихідного та із введеною добавкою) визначали на ротаційному віскозиметрі «Реотест-2» в інтервалі температур 18–38°C і швидкостей зсуву 0,16–142,88 с⁻¹. За отриманим даними розраховували динамічну в'язкість.

Результати експерименту обробляли на комп'ютері з використанням програми «Origin 6»; аналізували отримані залежності логарифма в'язкості від логарифма швидкості зсуву або від концентрації добавок при різних температурах. В обговоренні результатів експерименту обмежилися тільки дослідженнями, виконаними при температурі 38°C (температурі, при якій відливають плівки на виробництві) і швидкості зсуву 2,784 с⁻¹.

Фізико-механічні властивості зразків одержаних плівок (базового і з добавками) оцінювали за «відносною твердістю» плівкового покриття, яку визначали на маятниковому приладі ТМЛ 2124 при температурі 20°C відповідно до ДСТУ 5233-67. Даний показник є досить чутливим до різних внутрішніх структурних змін у матриці полімеру й до температури експерименту. Міцність вільних плівок при розтягуванні визначали відповідно до ДСТУ 18299-72 з використанням розривної машини FP-10 при швидкості руху затискувачів 20 мм/хв. Аналізу піддавали взаємозв'язок між фізико-механічними показниками плівок і природою та кількістю введеної в розчин добавки.

Вільні плівки для визначення показника міцності при розтягуванні (товщиною 100 мкм) виготовляли шляхом багаторазового поливу зразка розчину ТАЦ-композиції на скляну пластинку з витриманням кожного шару при температурі 20°C у горизонтальному положенні не менш 2 год для видалення основної маси розчинника з наступним додатковим сушінням у термошафі при 50°C протягом 4 год. ІЧ-спектри реєстрували з використанням приладу Spesord-80.

Для визначення показника відносної твердості плівок, розчин ТАЦ-композиції наносили на скляну пластинку (фотоскло) у два шари і після сушіння кожного шару при 20°C – 2 год, а потім при 50°C – 4 год одержували покриття товщиною 40–50 мкм. Для кожної точки отриманих графічних залежностей виконували не

менш п'яти паралельних вимірювань і розраховували середньоарифметичну величину, попередньо відкинувши показники, що сильно відрізняються від масиву. Відхилення не перевищували ±3%. Добавку вводили в розчин ТАЦ у кількостях: 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 1,0; 2,0; 3,0 і 5,0 мас.% від маси ТАЦ у перерахуванні на 100% речовину.

Приклад

Синтез ОДУДІ взаємодією одного моля триетиленгліколя з двома молями суміші ізомерів толуїлендіізоціанату (сполука № 3 у таблиці).

У чотирьохгорлий скляний реактор з мішалкою, зворотним холодильником і з хлоркальцієвою трубкою та крапельною лійкою підводили інертний газ, після чого завантажували 174,09 г (1 моль) суміші ізомерів толуїлендіізоціанату та 174,09 г циклогексанону. Суміш при перемішуванні, в атмосфері азоту, нагрівали до 68°C і по краплях додавали 75,03 г (0,5 моля) триетиленгліколя в 75,03 г циклогексаноні. Температуру підтримували на цьому рівні, регулюючи швидкістю прикапування. Після повного додавання триетиленгліколю реакційну суміш витримували при цій температурі ще 3–4 год, кожні 1,5 год перевіряючи на наявність вільних ізоціанатних груп. При досягненні їх вмісту на рівні розрахункової кількості (8,45 мас.% на 50% по масі розчин) реакцію припиняли. Для ідентифікації одержаного ОДУДІ відбирали пробу, вакуумували при 100°C і тиску 1–3 мм рт. ст. до припинення зміни маси в колбі та аналізували.

У реакторі одержували 494,75 г (99,3 мас.% від теоретичного) в'язкої, прозорої, однорідної рідини (при 50°C), що відповідає за показниками сполуці 3 у таблиці. Інші ОДУДІ синтезували за аналогічною методикою.

Результати та обговорення

На рис. 1 наведені графічні залежності зміни величини логарифма в'язкості базового розчину ТАЦ-композиції від зміни величини логарифма швидкості зсуву в діапазоні температур від 22°C. (крива 1) до 38°C (крива 5), з яких видно, що з підвищенням температури експерименту величина логарифма в'язкості для базового зразка розчину ТАЦ знижується з 2,9 Па·с при 22°C до 0,5 Па·с при 38°C. Така поведінка розчину обумовлена руйнуванням у даному діапазоні температур найбільш слабких водневих зв'язків, що мають місце як між молекулами ТАЦ у розчині, так і їх з розчинником.

Трохи інша картина зміни величини логарифма в'язкості базового розчину ТАЦ-композиції спостерігається залежно від концентрації

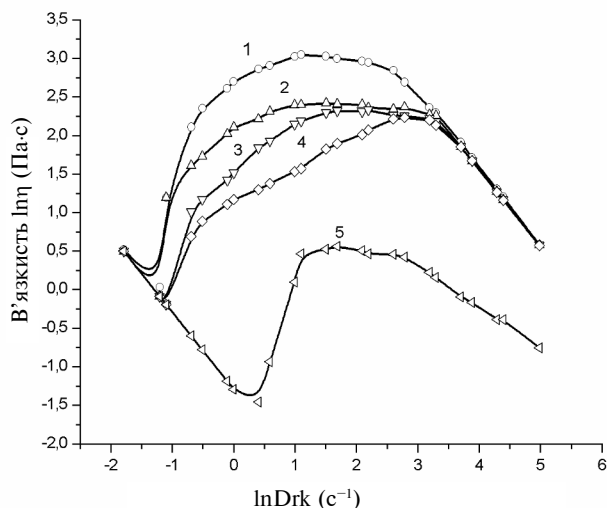


Рис. 1. Залежність логарифма в'язкості ($\ln\eta$) базового розчину ТАЦ від логарифма швидкості зсуву ($\ln Drk$) при температурі ($^{\circ}C$): 1 – 22; 2 – 26; 3 – 30; 4 – 34; 5 – 38

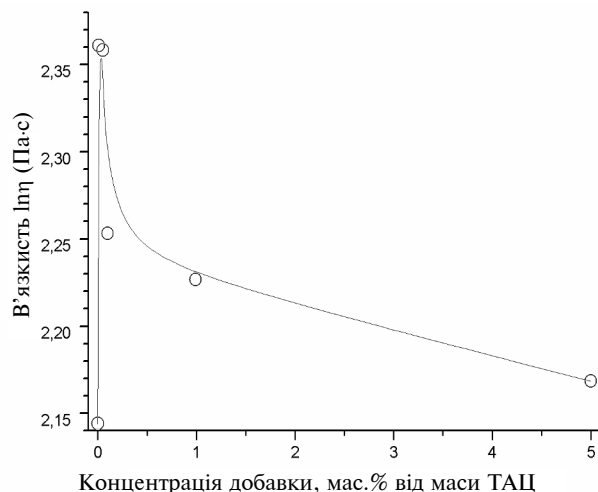


Рис. 2. Залежність логарифма в'язкості ($\ln\eta$) дослідного зразка розчину ТАЦ-композиції при $38^{\circ}C$ від концентрації ОДУДІ № 1 (таблиця) при постійній швидкості зсуву $2,784\text{ с}^{-1}$

введеної в неї добавки № 1 (таблиця) (рис. 2). Після введення в базовий розчин ТАЦ-композиції 0,010; 0,025; 0,050 мас.% від маси ТАЦ добавки № 1 (таблиця) спостерігається стрімке зростання величини $\ln\eta$ з 0,5 Па·с до 2,38 Па·с, що може бути пов'язано з реалізацією фізичних зв'язків уретановими групами ОДУДІ з вже частково роздробленими надмолекулярними угрупованнями ТАЦ в розчині.

При введенні добавки № 1 (таблиця) на рівні 0,075 мас.% процес зростання закінчується. При подальшому введенні цієї добавки ($>0,075$ мас.%) відбувається різке зниження величини $\ln\eta$ практично до 2,14 Па·с (перегин на кривій залежності $\ln\eta$ від концентрації добавки). Таке явище пов'язане з початком проникнення молекул ОДУДІ № 1 (таблиця) в розчині ТАЦ-композиції в самі надмолекулярні утворення (тобто спостерігається їх пластифікація, яка супроводжується відриванням окремих молекул від цих угруповань і переведенням їх в розчин). При збільшенні кількості добавки, що додається, ці процеси посилюються. Але, поряд з цим спостерігаються і процеси утворення нового типу асоціатів молекул ТАЦ з ОДУДІ за рахунок формування більш сильних водневих зв'язків між уретановими групами добавки та молекулами ТАЦ. При цьому молекулярна маса асоціатів, що утворились, зростає і це проявляється в зростанні величини $\ln\eta$ дослідного зразка ТАЦ-композиції.

На рис. 3 наведені залежності $\ln\eta$ дослідних зразків ТАЦ-композицій при $38^{\circ}C$ від

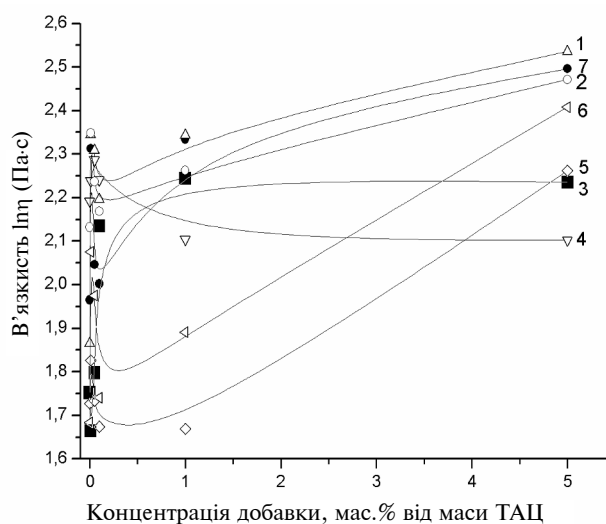


Рис. 3. Залежність логарифма в'язкості ($\ln\eta$) дослідних розчинів ТАЦ-композиції при $38^{\circ}C$ від кількості ОДУДІ № 1–7 (таблиця) при постійній швидкості зсуву $2,784\text{ с}^{-1}$. Номер кривої відповідає номеру ОДУДІ в таблиці

кількості доданих в базовий розчин ТАЦ-композиції ОДУДІ ряду № 1–7 (таблиця) при постійній швидкості зсуву $2,784\text{ с}^{-1}$. На всіх кривих при малій кількості введеної в базовий розчин добавки (0,010; 0,025; 0,050; 0,075 мас.%) спостерігається різке зростання значення $\ln\eta$ (для добавки 1 – до 2,37 Па·с; для добавки 2 – до 2,50 Па·с, тощо). Далі в діапазоні концентрацій 0,075–1,0 мас.% відбувається зменшення величини $\ln\eta$, наприклад, для добавки 1 – до 2,18 Па·с, для добавки 2 – до 2,1 Па·с, для до-

Фізико-хімічні константи синтезованих олігодуретандізоціанатів (на 100% по масі продукту)

№ п/п	Формула	Вихід, мас. %	n _D ²⁰ *	-NCO, мас. % (на 100% продукт)		Молекулярна маса (на 100% продукт)		г.-екв. по (-NCO) (на 100% продукт)		Концентрація уретанових груп, мас. % (на 100% продукт, обчислено)
				Обраховано	Визначено	Обраховано	Визначено	Обраховано	Визначено	
1		98,10	1,5049	19,17	19,32	438,22	443,00	219,11	217,50	26,93
2		99,20	1,5258	18,50	18,54	454,22	457,00	227,11	225,60	25,98
3		99,00	1,4935	16,83	16,76	495,24	502,00	249,62	249,60	23,64
4		99,40	1,4925	15,44	15,38	544,26	548,00	272,13	269,40	21,68
5		99,30	1,5110	13,81	13,75	608,18	615,00	304,09	302,12	19,40
6		99,50	1,4853	11,08	11,00	758,18	764,00	379,09	382,00	15,57
7		99,65	1,4810	6,23	6,16	1348,18	1360,00	674,09	686,28	8,75

Примітка: * – Наведені показники рефракції для синтезованих олігодуретандізоціанатів на 50% по масі розчину в циклогексані.

бавки 3 – до 1,75 Па·с, тощо). Нарешті після введення 1,0–1,5 мас.% добавок знову спостерігається поступове зростання (для різних добавок до різної величини) в'язкості дослідних розчинів ТАЦ-композицій.

Повна аналогія в поведінці в'язкісних залежностей дослідних зразків ТАЦ-композицій в залежності від кількості введених в неї добавок свідчить про ідентичність процесів, що протікають в них. Разом с тим спостерігаються і відмінності. Найбільше зростання величини $\ln\eta$ при 5% по масі кількості добавки в базовий розчин (на рівні 2,55 Па·с) спостерігається при використанні як добавки сполуки № 1 (таблиця), в структурі якої частка полярних уретанових груп складає найбільшу кількість – 26,93 мас.%. В ряду сполук 2, 3 і 4, в структурі яких кількість полярних уретанових груп зменшується до 25,98; 23,64 та 21,68 мас.%, відповідно, досягається максимальна величина $\ln\eta$ (до 2,47 Па·с; 2,23 Па·с і 2,1 Па·с, відповідно).

При використанні як добавок сполук № 5–7 (таблиця) спостерігається зворотна закономірність.

Максимальне досягнуте значення $\ln\eta$ на рівні 2,5 Па·с фіксується при введенні в базову розчинну ТАЦ-композицію добавки № 7 (таблиця) з найменшою кількістю в структурі полярних уретанових груп (8,75 мас.%), і далі ця величина зменшується до 2,38 Па·с для композиції з добавкою № 6 (таблиця) і 2,25 Па·с для композиції з добавкою № 5 (таблиця). Тобто, зі зменшенням в цьому ряду полярних уретанових груп в структурі використаної добавки значно зростає кінцева в'язкість розчину.

На перший погляд має місце протиріччя у поведінці дослідних розчинів ТАЦ-композицій у порівнянні з дослідями, в яких використовували сполуки № 1–4 (таблиця). Однак це можливо пояснити наступним: при зміні природи діольної складової в структурі використаного олігодиуретандізоціанату, при зміні індивідуального діолу (1,4-бутандіолу, діетиленгліколю, триетиленгліколю, тетраетиленгліколю) на поліоксипропіленовий залишок спостерігається два види впливів таких добавок на в'язкість дослідних зразків ТАЦ-композицій.

Спочатку в низці використаних добавок № 1–4 (таблиця) зі зменшенням в структурі частки полярних уретанових груп зменшується і їх вплив на зростання когезійних взаємодій в модифікованому цими добавками розчині ТАЦ-композиції, що приводить до зменшення величини логарифма в'язкості. Ця закономірність

зберігається і при використанні добавок № 5–7 (таблиця). Однак в цих сполуках етерний зв'язок в оксипропіленовій ланці добавки за рахунок донорного впливу побічної метильної групи приводить до більшої поляризації етерного зв'язку ланки (у порівнянні з полярністю етерного зв'язку в сполуках № 2–4), що починає проявлятися в зростанні когезійних взаємодій в розчині при збільшенні в ланцюзі добавки таких оксипропіленових ланок.

Якщо зі зростанням оксиетиленового ланцюга в сполуках № 2–4 (таблиця) спостерігається зменшення уретанових груп і їх вплив на зростання когезійних взаємодій в розчинній композиції (синхронно це відстежується за зменшенням величини $\ln\eta$ розчину) в композиціях ТАЦ-розчинів зі сполуками № 5–7 як добавками, одночасне зростання в залишках діольної складової оксипропіленових поляризованих етерних зв'язків компенсує частково втрату впливу на в'язкість зменшеної кількості уретанових груп і, навіть, може повністю замінити їх (рис. 3).

Сумарний вплив цих одночасно діючих процесів реєструється як позитивний на стадії регулювання в'язкості розчину ТАЦ-композиції. Крім того, на підвищення показника $\ln\eta$ частково впливає зростання молекулярної маси ланцюга самої добавки та її гідродинаміка.

Було цікаво також дослідити вплив природи використаних добавок і їх кількості на зміну таких величин показників плівок на основі дослідних розчинів як відносна твердість покриття (рис. 4), межа міцності вільних плівок при розтягуванні (рис. 5) і відносне подовження при розтягуванні (рис. 6).

Аналізуючи результати експерименту, які наведені на рис. 4, можна зробити висновок, що найбільші величини відносної твердості покриття дослідних зразків плівок, у порівнянні з базовим, досягаються при введенні в розчин ТАЦ-композиції добавок № 1–4 (таблиця) в кількості до 0,075 мас.% від маси ТАЦ; тобто в тому діапазоні, коли спостерігається руйнування великих надмолекулярних угруповань ТАЦ до менших. При цьому, величина відносної твердості покриття збільшується від 0,55 (базовий зразок) до максимальної (наприклад, для сполуки № 1 до 0,76; для сполуки № 2 до 0,72 і для сполуки № 3 до 0,67).

В низці добавок № 5–7 спостерігається аналогічна закономірність. В цьому випадку найменша величина показника відносної твердості характерна для ТАЦ-композиції при введенні в неї сполуки № 7. При подальшому введенні в

розчинну базову ТАЦ-композицію більшої кількості добавок № 1–7 (до 5 мас.% від маси ТАЦ) спостерігається повільне поступове зменшення відносної твердості покриття до величин від 0,68 для композиції зі сполукою № 1 до 0,57 для композиції зі сполукою № 4.

Отримані результати свідчать про те, що сумарний ефект від додавання в базовий розчин ТАЦ-композиції ОДУДІ № 1–7 (таблиця) сприяє зростанню міжмолекулярної взаємодії в матриці полімеру і проявляється в підвищенні відносної твердості покриття плівок у порівнянні з базовим зразком, особливо при малій кількості добавки (до 0,075 мас.%). Чим більша кількість добавки вводиться в базовий розчин, тим більше добавка виконує функцію пластифікатора не тільки для надмолекулярних угруповань, а й на молекулярному рівні.

Міцність плівок на розтяг, при малій кількості добавок (до 0,075 мас.% від маси ТАЦ, а саме при таких кількостях добавки працюють як пластифікатори надмолекулярних угруповань), значно збільшується саме в цьому діапазоні введення добавок в ТАЦ композицію (рис. 5). При подальшому збільшенні кількості добавки, коли її частина бере участь не лише в процесах пластифікації між надмолекулярними угрупованнями, а й на молекулярному рівні, міцність плівок при розтягуванні поступово зменшується. Чим більша концентрація уретанових груп в добавці, тим досягається більша міцність при розтягуванні. При використанні сполуки № 1 (таблиця) найбільший досягнутий показник міцності плівок дорівнює 70 МПа в

порівнянні з плівками на основі базової композиції (25 МПа). У низці добавок № 1–4 така залежність спостерігається чітко.

В низці сполук № 5–7 хоча загальна тенденція і зберігається, але міцнісні показники плівок залежать не лише від концентрації полярних уретанових груп в структурі сполуки, а і від кількості полярних оксипропіленових ланок. Тому спостерігається наступне. Найбільшу міцність показують плівки на основі ТАЦ-композицій, в складі яких як пластифікатор використовують сполуку № 7. Дещо меншу міцність

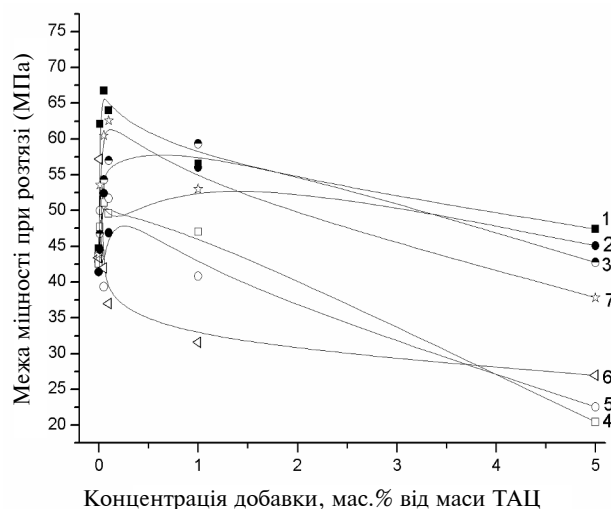


Рис. 5. Залежність міцності плівок при розтягуванні для базового та дослідних складів ТАЦ-композицій від кількості використаного ОДУДІ в її складі. Номери кривих відповідають номеру ОДУДІ в таблиці

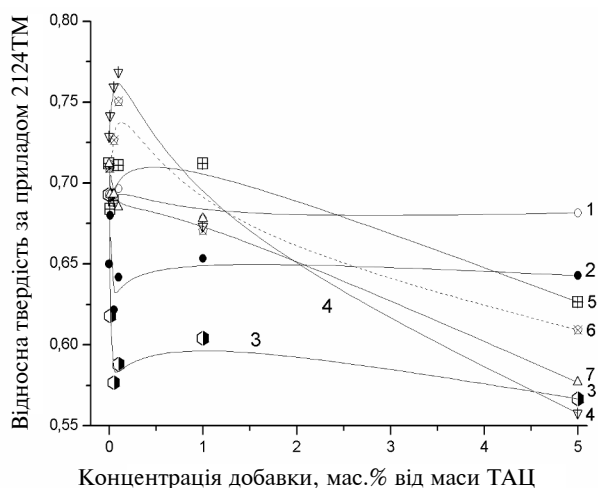


Рис. 4. Залежність відносної твердості покриття при 20°C для дослідних складів ТАЦ-композицій від кількості ОДУДІ в її складі. Номери кривих відповідають номеру ОДУДІ в таблиці

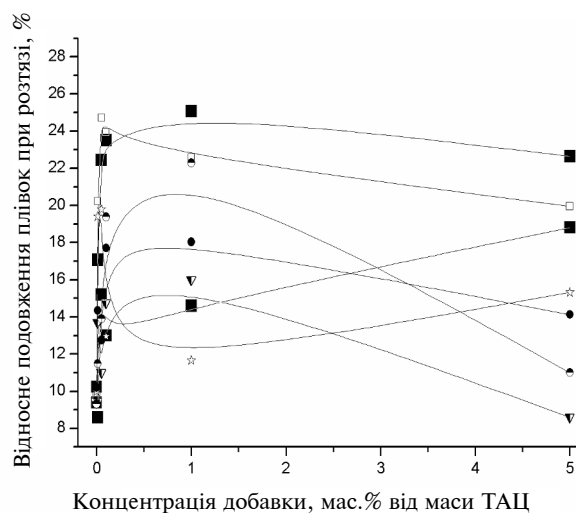
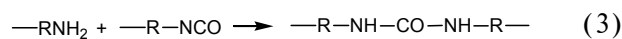


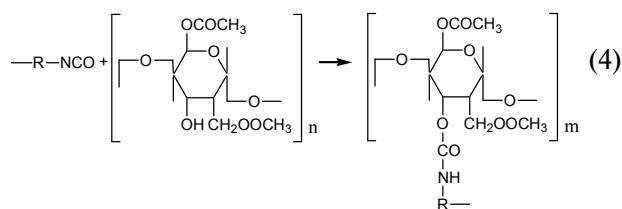
Рис. 6. Залежність відносного подовження плівок при розтягуванні для зразків на основі базового та дослідних складів ТАЦ-композицій від кількості і природи ОДУДІ в її складі. Номери кривих відповідають номеру ОДУДІ в таблиці

демонструють плівки з використанням в складі композиції сполуки № 6. Ще менша міцність при пластифікації базової композиції сполукою № 5. І, навпаки, чим вище міцність плівок при розтягуванні, тим нижче показник відносного подовження (рис. 6). Плівки більш жорсткі і тверді.

Стосовно поведінки вільних $-NCO$ груп в складі використаних ОДУДІ, то при малій кількості добавки в розчині ТАЦ-композиції при відливці плівок на їх основі в ІЧ-спектрах плівок смуги поглинання на ділянці 2270 см^{-1} не виявляються. Це може бути пов'язано з тим, що при швидкому випаровуванні розчинника на поверхні сформованої плівки конденсується волога, яка призводить до протікання реакції за схемами (2) та (3) з перетворенням вільних $-NCO$ груп в карбамідні групи. При цьому роздільна чутливість ІЧ-спектрофотометра не дозволяє фіксувати ту малу кількість $-NCO$ груп, що залишилися.



При використанні добавок в більшій кількості (наприклад, 5 мас.% від маси ТАЦ добавки № 3 (таблиця)), в ІЧ-спектрах плівок вже фіксується слабка смуга поглинання на ділянці 2270 см^{-1} , що свідчить про наявність в складі плівки невикористаних вільних, якби заморожених $-NCO$ груп. При тривалому зберіганні такої плівки (4–5 місяців) можливе протікання реакцій за схемами (2) та (3) або ж за схемою (4); в тому числі, й одночасно.



Такі реакції незначні у порівнянні з сумарним процесом, що відбувається в системі, і їх вплив на кінцевий результат теж малозначний.

Висновки

Таким чином, в результаті здійсненого дослідження:

– вивчено вплив структури, молекулярної маси і кількості добавок гомологічного дослідженого ряду ОДУДІ на зміну в'язкісних харак-

теристик базового складу розчинної ТАЦ-композиції;

– показано, що у всіх випадках при додаванні добавок ОДУДІ в дуже малих кількостях від 0,01 до 0,075 мас.% від маси ТАЦ спостерігається різке підвищення логарифма в'язкості дослідних зразків від 0,5 до 2,5 Па·с за рахунок реалізації більш сильних когезійних взаємодій між уретановими групами добавки і поляризованими зв'язками в ланках ТАЦ та одночасне подальше подрібнення надмолекулярних утворень самих ТАЦ (це явище є позитивним в технології переробки ТАЦ-композицій);

– збільшення кількості таких добавок в розчинній ТАЦ-композиції (майже до 5 мас.% від маси ТАЦ) приводить до того, що добавки все більшою мірою проникають в самі надмолекулярні угруповання і починають виконувати функцію пластифікаторів;

– додавання до складу розчину базової ТАЦ-композиції досліджуваного ряду ОДУДІ, особливо в малій кількості (до 0,075 мас.% від маси ТАЦ), сприяє підвищенню міцності захисних плівок на базі дослідних складів до 70 МПа (проти 25 МПа для базового складу), відносної твердості покриттів – до 0,72 (проти 0,55 для базового складу) і відносного подовження – до 22% (проти 8,0% для базового зразка).

Отримані позитивні результати досліджень дозволяють розширити сировинну базу доступних сполук, можливих для використання як модифікаторів ТАЦ-композицій, особливо при утилізації відходів, переробленні бракованих виробів, тощо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе / Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С., Колесов С.В. – Владимир: Полимерсинтез, 2002. – 107 с.
2. Модификация ацетатов целлюлозы / Полищук Б.О., Шевелёва Н.П., Зоннова Н.В., Мезина Т.В. – Тюмень: Тюм-ГНГУ, 2014. – 184 с.
3. Ершова О.В., Чупрова Л.В. Способы химической модификации целлюлозы с целью создания новых композиционных материалов // Межд. журн. прикл. фундам. иссл. – 2016. – № 10-3. – С.359-362.
4. Li G. Cellulose triacetate forward osmosis membranes: preparation and characterization // Desalination Water Treat. – 2013. – Vol.51. – P.2656-2665.
5. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application / Liu Y., Ahmed S., Sameen D.E., Wang Y., Lu R., Dai J., et al. // Trends Food Sci.

Technol. – 2021. – Vol.112. – P.532-546.

6. Facile synthesis of unique cellulose triacetate based flexible and high performance gel polymer electrolyte for lithium ion batteries / Nirmale T.C., Karbhal I., Kalubarme R.S., Shelke M.V., Varma A.J., Kale B.B. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol.9. – No. 40. – P.34773-34782.

7. Производные трис[три(бутоксид)титанокси]борана и полифторсодержащего спирта в качестве пластификаторов триацетатцеллюлозных композиций / Кузьменко С.М., Шапка В.Х., Сухой К.М., Шаповал Д.С., Бублик О.В. // *Полим. журн.* – 2020. – Vol.42. – No. 1. – P.44-51.

8. Ацетатцеллюлозные мембраны, модифицированные кремнийорганическими полимерами / Стернина Л.Ф., Струкова В.В., Копылов В.М. и др. // *Высокомолекулярное соединение*. – 2002. – № 4. – С.723-728.

9. Модификация триацетатцеллюлозных плёнок продуктами переэтерификации трис[три(бутоксид)титанокси]борана стеариновой кислотой / Кузьменко С.Н., Шапка В.Х., Ласковенко Н.Н. та ін. // *Полим. журн. НАН України*. – 2019. – № 1. – С.50-57.

Надійшла до редакції 21.01.2022

THE USE OF OLIGODIURETHANE DIISOCYANATES IN CELLULOSE TRIACETATE COMPOSITIONS

M.Ya. Kuzmenko, V.Kh. Shapka, O.M. Kuzmenko, B.O. Khotinec, T.G. Filinska

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: filinskaya@ukr.net

We performed the studies on the use of oligodiurethane diisocyanates as an additive to a solution of triacetate cellulose polymer. It was shown that these compounds are effective additives and can be used as structural plasticizers of supramolecular formations of triacetate cellulose (in small quantities of 0.01–0.075 wt.% with respect to the weight of triacetate cellulose), which allows adjusting the viscosity of the solution at the stage of casting films in a wide range. In addition, the investigated compounds are effective modifiers of the properties of the obtained film materials (they approximately double the tensile strength of films, their relative elongation and relative hardness). The improvement in physical-mechanical properties of the test film samples is due to the presence of polar urethane groups in the structure of the additive, which are characterized by higher values of total volumetric energy of cohesive interaction than those of phthalate or adipate oligomers known as plasticizers.

Keywords: cellulose triacetate; modification; oligodiurethane diisocyanate; solution; film.

REFERENCES

1. Manushin VI, Nikol'skiy KS, Minsker KS, Kolesov SV. *Slozhnye efiry tsellyulozy i plasticheskie massy na ikh osnove* [Cellulose esters and plastics based on them]. Vladimir: Polimersintez; 2002. 107 p. (in Russian).

2. Polishchuk BO, Sheveleva NP, Zonova NV, Mezina TV. *Modifikatsiya atsetatov tsellyulozy* [Modification of cellulose acetates]. Tyumen: TyumGNGU; 2014. 184 p. (in Russian).

3. Ershova OV, Chuprova LV. Sposoby khimicheskoi modifikatsii tsellyulozy s tsel'yu sozdaniya novykh kompozitsionnykh materialov [Methods of chemical modification of cellulose to create new composite materials]. *Int J Appl Fundam Res*. 2016; (10): 359-362. (in Russian).

4. Li G, Li XM, He T, Jiang B, Gao C. Cellulose triacetate forward osmosis membranes: preparation and characterization. *Desalination Water Treat*. 2013; 51: 2656-2665. doi: 10.1080/19443994.2012.749246.

5. Liu Y, Ahmed S, Sameen DE, Wang Y, Lu R, Dai J, et al. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends Food Sci Technol*. 2021; 112: 532-546. doi: 10.1016/j.tifs.2021.04.016.

6. Nirmale TC, Karbhal I, Kalubarme RS, Shelke MV, Varma AJ, Kale BB. Facile synthesis of unique cellulose triacetate based flexible and high performance gel polymer electrolyte for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017; 9(40): 34773-34782. doi: 10.1021/acsami.7b07020.

7. Kuzmenko SN, Shapka VKh, Sukhoy KM, Shapoval DS, Bublik OV. Proizvodnye tris[tri(butoxy)titanoxy]borana i poliflorosoderzhashego spirta v kachestve plastifikatorov triatsetattsellyuloznykh kompozitsiy [Derivatives of tris[tri(butoxy)titanoxi]borane and polyfluorinecontaining alcohol as plasticizers of the cellulose threeacetate compositions]. *Polym J*. 2020; 42: 44-51. (in Russian).

8. Stermina LF, Strukova VV, Kopylov VM, Kovyazin VA, Fedotov AF, Kireev VV. Atsetattsellyuloznye membrany, modifitsirovannye kremniorganicheskimi polimerami [Cellulose acetate membranes modified with organic silicone compound polymers]. *Polym Sci*. 2002; (4): 723-728. (in Russian).

9. Kuzmenko SN, Shapka VKh, Kuzmenko NYa, Barishpol AU. Modifikatsiya triatsetattsellyuloznykh plyonok produktami pereeterifikatsii tris[tri(butoksi)titanoksi]borana stearinovoy kislotoy [Modification of cellulose triacetate films by transesterification products of tris[tri(butoxy)titanoxi]borane with stearic acid]. *Polym J*. 2019; 41: 50-57. (in Russian).