

УДК : 547.458.82;547.1'1824'26;547.1'127'295.94;547.1'182'295.94  
10.15407/polymerj.41.01.050

## Модификация триацетатцеллюлозных плёнок продуктами переэтерификации трис[три(бутоксид)титаноксид]борана стеариновой кислотой

С.Н. Кузьменко, В.Х. Шапка, Н.Я. Кузьменко, А.Ю. Баришполь

Государственное высшее учебное заведение „Украинский государственный химико-технологический университет”

8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина

*Проведена модификация триацетатцеллюлозных композиций продуктами переэтерификации трис[три(бутоксид)титаноксид]борана монокарбоновой насыщенной стеариновой кислотой. Показано, что используемый ряд бор-, титан- и стеаратациклоксилсодержащих продуктов переэтерификации трис[три(бутоксид)титаноксид]- борана стеариновой кислотой является эффективным модификатором растворов ТАЦ. Такая модификация позволяет регулировать вязкость раствора в широком диапазоне и улучшает физико-механические характеристики плёнок из этих растворов (обеспечивает в 2,0–2,5 раза рост прочности на разрыв самих плёнок). Наиболее эффективное использование такого ряда соединений обеспечивается при их введении в количестве до 0,1 % мас. от массы ТАЦ. В этом случае наблюдается, в основном, процесс дробления крупных надмолекулярных образований на более мелкие. Практически исчезают внутренние напряжения в полимере, растёт относительная твердость плёнок и их прочность на разрыв. Полученные результаты могут быть использованы при вторичной переработке отходов ТАЦ.*

**Ключевые слова:** триацетат целлюлозы, модификация, продукт переэтерификации трис[три(бутоксид)титаноксид]борана монокарбоновой насыщенной стеариновой кислотой, раствор, вязкость, плёнки, твёрдость, прочность.

### Введение.

Триацетатцеллюлоза (ТАЦ) широко используется в различных областях деятельности человека: как основа для производства светочувствительных материалов, при изготовлении упаковки для пищевых продуктов, в качестве атмосферостойких защитных покрытий, поляроидных плёнок, в выработке волокна и тканей на их основе и в ряде других направлений химических производств [1–4].

Однако, в процессе производства ТАЦ, после стадии ацетилирования, партии готового продукта, зачастую, существенно отличаются друг от друга по молекулярной массе и степени завершенности ацетилирования гидроксильных групп. Кроме того, ТАЦ, являясь представителем высокополярного кристаллического полимера, характеризуется формированием крупных надмолекулярных образований и, как следствие, высокими внутренними напряжениями. А это, в свою очередь, снижает эластичность изделий на её основе и приводит к широкому разбросу прочностных показателей [1]. Причина такого поведения изделий из ТАЦ связана, в основном, со степенью ацетилирования гидроксильных групп в элементарном звене полимера и

его сильной склонностью к кристаллизации. Циклическая структура элементарного звена ТАЦ, наличие в нём сильно поляризованных сложно-эфирных, простых эфирных, гликозидных связей и неэтерифицированных гидроксильных групп, приходящихся на одно звено, и обуславливают реализацию в полимерной матрице густой сетки сильных физических взаимодействий между макромолекулами; способствует формированию крупных надмолекулярных структур, что дало основание авторам работ [4–6] отнести данный полимер к жесткоцепным, с крупными (10–50 нм) надмолекулярными образованиями пачечной структуры, устойчивыми даже при температуре 150 °С и обнаруживаемыми в виде пучков фибрилл диаметром до 19 нм [6].

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. Устранить эти недостатки можно модификацией, которая связана с дроблением крупных надмолекулярных структур на более мелкие, что сопровождается

снижением внутренних напряжений. Для этой цели часто используют химическую модификацию за счет реакций по свободным –ОН-группам в каждом звене ТАЦ, что позволяет снизить энергию когезии (например при взаимодействии –ОН-групп целлюлозы с уксусной кислотой энергия когезии снижается с 30,35 до 23,45 кДж/моль; а инактивация –ОН-групп и формирование вместо них простой эфирной связи снижает энергию когезии даже до 14,25 кДж/моль) [7].

В свою очередь, снижение энергии полярной когезии обеспечивает лучшую растворимость ТАЦ в ряде растворителей и формирование более мелкодисперсных надмолекулярных образований. Степень ассоциации макромолекул ТАЦ, например в метилхлориде, намного меньше, чем в самом полимере. Конформация макромолекул ТАЦ в таком растворе отличается от палочкоподобных структур в пленках, что создаёт позитивные условия для модификации ТАЦ композиций и формирования на их основе, в плёночных материалах, более высокодисперсной и, одновременно, с высокой степенью кристалличности, структуры, характеризующейся меньшими внутренними напряжениями и, как следствие, лучшими физико-механическими характеристиками.

Вместе с тем, реализовать химическую модификацию в полном объёме не всегда удаётся. Поэтому, наряду с химической модификацией, часто используют физическую с применением микродобавок: полистирола [7], фталатных пластификаторов [8], фенилтриалкоксиланов и полифенилэтоксисилоксанов различной молекулярной массы [9,10], карбофункциональных кремнийорганических олигоспиртов [11,12] и ряда других продуктов и соединений олигомерной и полимерной природы.

На основании ранее опубликованных исследований по поиску эффективных модификаторов ТАЦ растворных композиций и свойств плёночных материалов

на их основе, представляло интерес использование олигомерных продуктов переэтерификации в качестве модификатора ТАЦ трис[три(бутокси)титанокси]борана стеариновой кислотой при их разном мольном соотношении; изучить влияние структуры использованного модификатора и его количества как на реологические характеристики растворов, так и на физико-механические свойства плёночных материалов на их основе.

Ожидалось, что, концентрируясь на границах надмолекулярных образований, стеаратацилокси производные трис[три(бутокси)титанокси]борана (САТБТОБ) позволят частично снизить физические взаимодействия между ними и дадут возможность управлять вязкостью растворов ТАЦ в требуемом направлении; позволят снизить внутренние напряжения в матрице полимера, повысить прочностные характеристики плёнок за счет формирования в них, наряду с традиционными водородными физическими связями разной природы, взаимодействий нового типа – координационных связей между атомами бора и титана модификатора и электроотрицательными атомами кислорода в звеньях ТАЦ.

Наличие в молекулах модификатора у атомов титана объёмных, длинных, неполярных жирных радикалов (остатков стеариновой кислоты) и роста их количества в структуре используемого модификатора будут разрыхлять надмолекулярные образования ТАЦ или отдельные группы снижая когезионные взаимодействия в матрице ТАЦ.

Взаимовлияние выше перечисленных факторов будет определять суммарный позитивный или негативный эффект от использования таких модификаторов для ТАЦ материалов

#### Экспериментальная часть.

В качестве базовой растворной ТАЦ-композиции использовали промышленную композицию состава:

Таблица. Структурные формулы модификаторов, использованных в экспериментах

№ п/п	Структурная формула	Молек. масса теоретическая	Шифр добавки
1	$B[OTi(OC_4H_9)_3]_3$	859,88	ТТБТОБ
2	$B \begin{cases} [OTi(OC_4H_9)_3]_2 \\ OTi(OC_4H_9)_2(OOCC_{17}H_{35}) \end{cases}$	1070,89	САТБТОБ-1
3	$B \begin{cases} [OTi(OC_4H_9)_3] \\ [OTi(OC_4H_9)_2(OOCC_{17}H_{35})]_2 \end{cases}$	1281,2	САТБТОБ-2
4	$B-[OTi(OC_4H_9)_2(OOCC_{17}H_{35})]_3$	1491,56	САТБТОБ-3
5	$B \begin{cases} [OTi(OC_4H_9)(OOCC_{17}H_{35})_2] \\ [OTi(OC_4H_9)_2(OOCC_{17}H_{35})]_2 \end{cases}$	1701,92	САТБТОБ-4
6	$B \begin{cases} [OTi(OC_4H_9)(OOCC_{17}H_{35})_2]_2 \\ OTi(OC_4H_9)_2(OOCC_{17}H_{35}) \end{cases}$	1912,28	САТБТОБ-5
7	$B-[OTi(OC_4H_9)(OOCC_{17}H_{35})_2]_3$	2122,64	САТБТОБ-6
8	$B \begin{cases} [OTi(OOCC_{17}H_{35})_3] \\ [OTi(OOCC_{17}H_{35})_2(OC_4H_9)]_2 \end{cases}$	2333,00	САТБТОБ-7
9	$B-[OTi(OOCC_{17}H_{35})_3]_3$	2753,72	САТБТОБ-9

ТАЦ – 15,0; дибутилфталат – 0,75; трифенилфосфат (огнестойкая добавка) – 1,65; трёхкомпонентный растворитель: метилхлорид – 75,6; метиловый спирт – 5,0; бутиловый спирт – 2,0 мас. ч.

В качестве модификаторов использовали соединения общей формулы:  $V[OTi(OC_4H_9)_{3-n}*(OOC C_{17}H_{35})_n]_3$  (САГТЬБОБ);  $V[OTi(OC_4H_9)_3]_3$ , методы синтеза и характеристики которых описаны в источниках [13, 14], а также стеариновую кислоту формулы  $C_{17}H_{35}COOH$  (ГОСТ 9419-78,  $T_{пл.} = 70,1$  °С). Их структурные формулы и некоторые характеристики приведены в таблице. Для удобства и быстроты гомогенизации композиции все модификаторы использовали в виде 50 %-ных по массе растворов в *n*-бутаноле. Гомогенизация модификаторов в растворной ТАЦ-композиции протекала с образованием однородного прозрачного раствора, из которого методом полива на стекло получали качественные прозрачные, практически бесцветные эластичные пленки.

Для приготовления исходной ТАЦ-композиции использовали образец из равномассовой смеси пяти разных партий ТАЦ с усредненными характеристиками: содержание ацетатных групп – 62,3 % мас.; степень замещения гидроксильных групп на ацетатные – 2,81; приведенная вязкость стандартной растворной композиции ТАЦ при  $T = 20$  °С равняется 11,36 Па·с.

Реологические характеристики базового образца и опытных растворов ТАЦ (исходного и модифицированных) определяли на ротационном вискозиметре «Реотест - 2» в интервале температур 18–38 °С и скоростей сдвига 0,16–142,88  $c^{-1}$ . По полученным данным, согласно инструкции к прибору, рассчитывали динамическую вязкость по формуле:

$$\eta = (z - \alpha) / (D_n - (v/50)),$$

где:  $\eta$  – динамическая вязкость, Па·с;  $z$  – «постоянная» измерительного цилиндра;  $\alpha$  – показания прибора;  $D_n$  – скорость сдвига,  $c^{-1}$ ;  $v$  – реальная частота тока в электросети, Гц.

Полученные результаты обрабатывали на компьютере с использованием программы «Origin 6», анализировали зависимости логарифма вязкости от логарифма скорости сдвига, концентрации добавок для разных температур. В обсуждении результатов эксперимента ограничились только исследованиями, выполненными при  $T = 38$  °С и скорости сдвига 2,784  $c^{-1}$ .

Физико-механические свойства образцов полученных плёнок (базовых и модифицированных) оценивали по: «относительной твёрдости» плёночного покрытия, которая определялась на маятниковом приборе типа 2124ТМЛ при  $T = 20$  °С, согласно ГОСТ 5233-67, (это весьма чувствительный показатель к различным внутренним структурным изменениям); прочности свободных плёнок при растяжении, согласно ГОСТ 18299 – 72, с использованием разрывной машины FP-10 при скорости движения захватов 20 мм/мин.

Анализировали также взаимосвязь между физико-

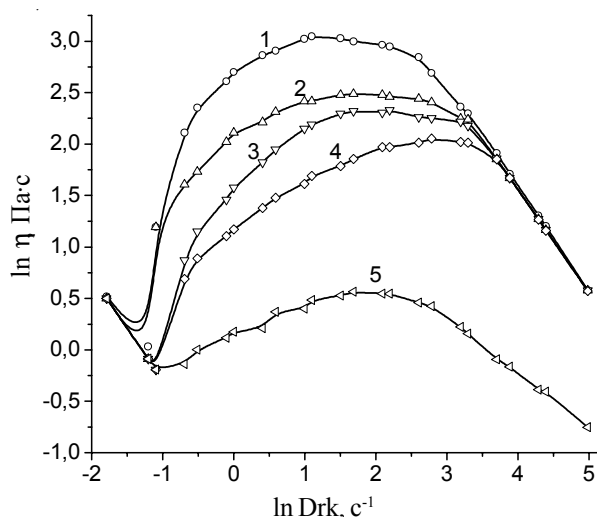


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости чистого ТАЦ раствора от логарифма скорости сдвига для температур 22 (1); 26 (2); 30 (3); 34 (4) и 38 °С (5)

механическими показателями пленок, природой и количеством используемого модификатора в них.

Свободные пленки для определения показателя «прочности на разрыв» (толщиной 100 мкм) готовили путём многократного полива раствора ТАЦ-композиции на стеклянные пластинки с выдержкой каждого слоя при  $T = 20$  °С в горизонтальном положении не менее 2 ч для удаления основной массы растворителя с последующей дополнительной сушкой в термошкафу при  $T = 50$  °С в течение 4 ч.

Для определения показателя «относительная твёрдость» плёнок раствор ТАЦ-композиции наносили на стеклянную пластинку в два слоя и после сушки получали покрытие толщиной 40–50 мкм. Для каждой точки полученных графических зависимостей проводили не менее пяти параллельных измерений и рассчитывали среднюю арифметическую величину. Отклонения не превышали  $\pm 3\%$ . Модификатор вводили в раствор ТАЦ в количестве: 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 3,0 и 5,0 % мас. от массы ТАЦ.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение.

На рис. 1 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 эксперимента логарифм вязкости базового образца раствора ТАЦ снижается с 2,9 Па·с при  $T = 22$  °С до 1,2 Па·с при  $T = 38$  °С. Такое поведение раствора обусловлено разрушением части наиболее слабых водородных связей как между молекулами ТАЦ в растворе, так и их с растворителем и характерно практически как для растворов, так и для самих растворителей.

Несколько иная картина изменения логарифма вязкости базового раствора ТАЦ-композиции наблюдается в зависимости от концентрации введенного

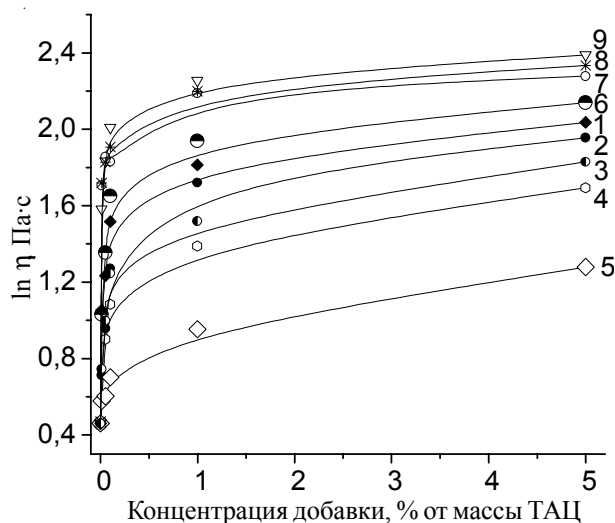
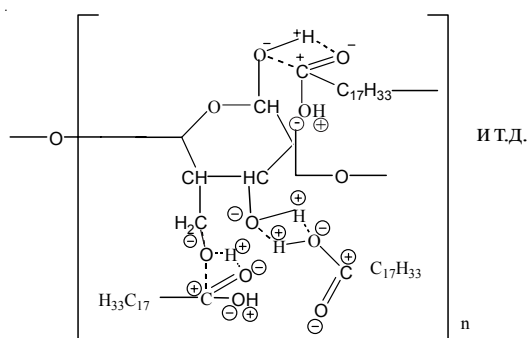


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости раствора ТАЦ от концентрации добавки при температуре 38 °С при скорости сдвига 2,784 с<sup>-1</sup> для добавок: стеариновая кислота (1); ТТБТОБ (2); САТТБТОБ-1 (3); САТТБТОБ-2 (4); САТТБТОБ-3 (5); САТТБТОБ-4 (6); САТТБТОБ-5 (7); САТТБТОБ-6 (8) и САТТБТОБ-9 (9)

модификатора. В качестве примера изучали изменение логарифма вязкости базового раствора ТАЦ-композиции от количества введенного модификатора и его природы, при постоянной величине сдвига 2,784 с<sup>-1</sup> и температуре 38 °С, т.е. в условиях отлива плёнок в промышленном производстве. Вначале исследовали влияние количества вводимой в базовый раствор ТАЦ-композиции стеариновой кислоты на изменение  $\ln \eta$  (рис. 2). Как видим из рисунка (кривая 1), с введением в базовый раствор стеариновой кислоты в количестве до 5 % мас. от массы ТАЦ величина логарифма вязкости возрастает от 1,2 до 2,0 Па·с. Причём, основной скачок прироста  $\ln \eta$  наблюдается при введении в композицию малых (0,01–0,10 % мас. от массы ТАЦ) количеств стеариновой кислоты, что, по-видимому, обусловлено протеканием процессов: с одной стороны, дробления надмолекулярных образований под действием хлористого метилена и формирования в растворе ассоциатов ТАЦ с хлористым метиленом; с другой стороны, образования ассоциатов между стеариновой кислотой и ТАЦ по схеме:



Это способствует резкому увеличению молекулярной массы и объёма таких ассоциатов и приводит к повышению вязкости растворной композиции (увеличение количества стеариновой кислоты в растворной композиции ТАЦ). Такие ассоциативные связи могут реализоваться не только на поверхности раздробленных в растворе более мелких надмолекулярных образований, но и при проникновении внутрь них, одновременно выполняя функцию пластификатора.

С использованием в качестве модификатора базовой ТАЦ-композиции трис[три(бутокси)титанокси]борана или продуктов его переэтерификации при разном мольном соотношении со стеариновой кислотой, изменение  $\ln \eta$  от концентрации добавки происходит соответственно использованию стеариновой кислоты, что подтверждает идентичность протекающих, во всех случаях, процессов.

Вместе с тем, при использовании ТТБТОБ и продуктов переэтерификации его стеариновой кислотой, при разном мольном соотношении, в качестве модификатора растворной ТАЦ-композиции, наблюдается снижение величины  $\ln \eta$ , максимум которой составляет 1,92 Па·с (при использовании ТТБТОБ); 1,80 Па·с (для САТТБТОБ-1); 1,68 Па·с (для САТТБТОБ-2); 1,38 Па·с (для САТТБТОБ-3). А затем с увеличением количества буюкси-групп у атома титана в ТТБТОБ, замещённых на стеарат-ацилоксильные радикалы (от 4 до 9) и количества взятого модификатора наблюдается скачок повышения  $\ln \eta$  раствора ТАЦ-композиции до 2,15; 2,25; 2,30; 2,36 Па·с соответственно. Такое явление можно объяснить следующим образом:

- при введении стеариновой кислоты, как отмечалось выше, с одной стороны наблюдается эффект пластификации, т.е. дробление крупных надмолекулярных образований макромолекул ТАЦ до более мелких, что должно было снизить как вязкость растворной ТАЦ-композиции за счёт уменьшения объёма самих образований, так и внутренние напряжения в плёнке на её основе. А это, в свою очередь, способствует повышению прочностных характеристик плёнок на основе такой растворной ТАЦ-композиции;

- с другой стороны, формирование на поверхности раздробленных, более мелких надмолекулярных образований ассоциатов между кислородом простых эфирных связей, гидроксильных групп и стеариновой кислотой должно приводить к повышению молекулярной массы ассоциатов и к росту  $\ln \eta$  растворной ТАЦ-композиции. Полученные экспериментальные данные (рис. 2) свидетельствуют о превалировании второго процесса над первым. Дальнейшее повышение (сверх 0,1 % мас.) в композиции количества стеариновой кислоты приводит к проникновению её в сами надмолекулярные образования, отрыву отдельных молекул ТАЦ и переходу их в раствор. Собственно наблюдается пластификация на молекулярном уровне. Этот процесс диффузионный и сопровождается медленным ростом



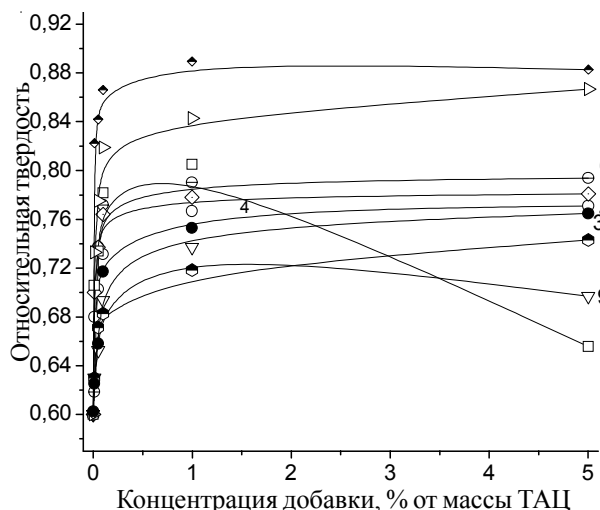


Рис. 3. Зависимость относительной твердости ТАЦ-плёнок от концентрации добавки, отлитых при температуре раствора  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  при скорости сдвига  $2,784\text{ c}^{-1}$  для добавок: стеариновая кислота (1); ТТБТОБ (2); САТТБТОБ-1 (3); САТТБТОБ-2 (4); САТТБТОБ-3 (5); САТТБТОБ-4 (6); САТТБТОБ-5 (7); САТТБТОБ-6 (8); САТТБТОБ-9 (9)

вязкости модифицированного образца раствора ТАЦ-композиции с  $\ln \eta = 1,6\text{ Па}\cdot\text{с}$  до  $\ln \eta = 2,0\text{ Па}\cdot\text{с}$  при введении  $5,0\text{ }\%$  мас. стеариновой кислоты (рис. 2, кривая 1). Одновременно и синхронно снижаются относительная твердость покрытия (рис. 3, кривая 1) и прочность плёнок на разрыв с  $46,0\text{ МПа}$  до  $33,0\text{ МПа}$  (рис. 4, кривая 1).

При использовании в качестве модификатора трис[три (бутокси) титанокси]борана (рис. 2, кривая 2) на начальной стадии (при количестве модификатора в растворе до  $0,1\text{ }\%$  мас. от массы ТАЦ) реализуются те же процессы дробления крупных надмолекулярных образований до более мелких и сопровождается это резким ростом  $\ln \eta$  растворной ТАЦ-композиции (рис. 2, кривая 2); снижением внутренних напряжений в пленке на основе такого раствора, что приводит к скачкообразному росту величины относительной твердости плёнок с  $0,60$  до  $0,68$  (рис. 3, кривая 2) и прочности плёнок на разрыв с  $20$  (базовый образец) до  $44,5\text{ МПа}$  для опытного образца (рис. 4, кривая 2). При дальнейшем увеличении количества ТТБТОБ в растворной композиции (от  $0,1$  до  $5,0\text{ }\%$  мас. от массы ТАЦ)  $\ln \eta$  растворной композиции медленно возрастает до  $1,8\text{ Па}\cdot\text{с}$ , что свидетельствует о его участии в пластификации уже предварительно подвергнутых дроблению более мелких надмолекулярных образований и переходу молекул ТАЦ в раствор. Этот процесс сопровождается ростом  $\ln \eta$  с  $1,6$  до  $2,0\text{ Па}\cdot\text{с}$  и одновременно синхронным незначительным повышением величины относительной твердости покрытия с  $0,69$  до  $0,74$  (рис. 3, кривая 2) и постепенным снижением прочности плёнок на разрыв с  $43,0$  до  $37,0\text{ МПа}$  (рис. 4, кривая 2).

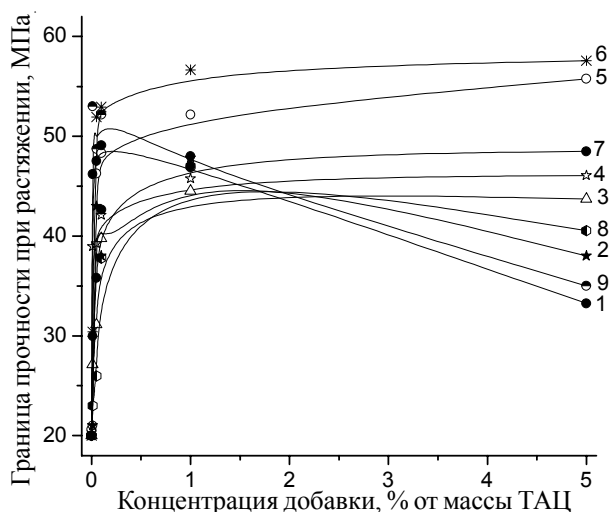


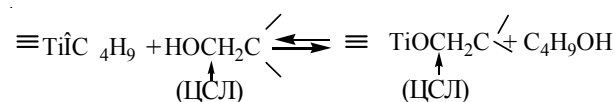
Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении ТАЦ-плёнок от концентрации модификатора при температуре  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  для добавок: стеариновая кислота (1); ТТБТОБ (2); САТТБТОБ-1 (3); САТТБТОБ-2 (4); САТТБТОБ-3 (5); САТТБТОБ-4 (6); САТТБТОБ-5 (7); САТТБТОБ-6 (8); САТТБТОБ-9 (9)

Введение модификатора такой структуры, за счет наличия в нём атомов комплексообразователей бора и титана, способных с атомами акцепторами электронов реализовать более сильные, чем водородные, координационные связи (в нашем случае, с кислородом звеньев ТАЦ), должно привести к росту  $\ln \eta$  растворной композиции, что и наблюдается на первом этапе (при введении до  $0,1\text{ }\%$  мас. от массы ТАЦ).

Однако, большой объём самой молекулы ТТБТОБ раздвигает (пластифицирует) такие надобразования и не позволяет в полной мере реализовать когезионные взаимодействия в матрице полимера.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в итоге превалирует влияние второго процесса и на втором этапе (при концентрации добавки от  $0,1$  до  $5,0\text{ }\%$  мас. от массы ТАЦ) наблюдается небольшое повышение  $\ln \eta$  растворной композиции до  $1,92\text{ Па}\cdot\text{с}$  (рис. 2, кривая 2).

Кроме того, следует отметить, что в условиях эксперимента при температуре  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ , реакция перэтерификации между бутокси-группами у атома титана в ТТБТОБ с гидроксильными группами в звене ТАЦ по схеме:



полностью отсутствует, иначе, уже при малых количествах добавок ТТБТОБ, наблюдалась бы межмолекулярная шивка и структурирование растворной композиции.

После введения в базовую растворную ТАЦ-композицию в качестве модификаторов соединений 2–4

(таблица), в которых часть бутокси-групп у атома титана ТТБТОБ заменена на один- (САТТБТОБ-1), два- (САТТБТОБ-2), три- (САТТБТОБ-3) стеаратацилоксильные радикалы, механизм модифицирующего действия практически не меняется. Однако, наблюдаются некоторые отличия.

Уменьшение в молекуле таких модификаторов содержания атомов комплексообразователей бора и титана понижает эффект их влияния на внутренние процессы, в частности, на повышение величины  $\ln \eta$ . Вместе с тем, резко возрастающая молекулярная масса самого модификатора приводит к повышению величины  $\ln \eta$  опытных образцов. В то же время, возрастающий объём молекулы такого модификатора, при пластификации растворной ТАЦ-композиции соединениями с увеличивающимся количеством стеаратацилоксильных радикалов в структуре и их количества, в итоге приводит к понижению абсолютного значения  $\ln \eta$  до 1,77; 1,65 и 1,27 Па·с соответственно.

Введение в базовую растворную ТАЦ-композицию в качестве модификатора (в тех же количествах) САТТБТОБ-4÷САТТБТОБ-9 с количеством стеаратацилоксильных радикалов в структуре больше 4 приводит к началу проявления и дальнейшего усиления неоднородностей в отливаемых образцах плёнок или микрофазового разделения, обусловленного ограничением совместимости таких соединений с ТАЦ-основой. Появляется белесоватость, которая усиливается с увеличением как доли самого модификатора, так и количества стеаратацилоксильных радикалов в нём. Несмотря на это, в ряду модификаторов САТТБТОБ-1÷САТТБТОБ-7, при их использовании в ТАЦ-композиции, отливаемые образцы плёнок характеризуются

максимальными значениями относительной твердости от 0,60 для плёнок на основе базового образца раствора ТАЦ-композиции до 0,757; 0,770; 0,780; 0,790; 0,860 и 0,900 соответственно (рис. 3, кривые 2–8). А рост и достижение максимального значения прочности на разрыв отливаемых пленок наблюдается в ряду модификаторов САТТБТОБ-1÷САТТБТОБ-4 (на уровне 58 МПа) (рис. 4, кривая 6), а при использовании остальных модификаторов прочность плёнок на разрыв падает до 36,2 МПа (рис. 4, кривые 7–9). Этот факт, а также внешний вид отливаемых плёнок (усиление белесоватости и снижение прозрачности) подтверждают наличие микрофазового разделения.

### Выводы.

Выполненные исследования показали, что: – используемый ряд бор-, титан-, стеаратацилоксилсодержащие продукты переэтерификации трис[три(бутокси)титанокси]-борана стеариновой кислотой при разном их мольном соотношении является эффективным модификатором растворных ТАЦ-композиций и позволяет регулировать вязкость растворов на стадии отлива плёнок (в сторону их повышения), а также обеспечивает в 2,0–2,5 раза рост прочности на разрыв самих пленок;

– наиболее эффективно использовать такой ряд соединений при введении их в количестве до 0,1 % мас. от массы ТАЦ. В этом случае наблюдается, в основном, процесс дробления крупных надмолекулярных образований на более мелкие. Практически исчезают внутренние напряжения в полимере, растёт относительная твердость плёнок и их прочность на разрыв.

Полученные результаты могут быть использованы при вторичной переработке отходов ТАЦ.

## Литература

1. *Manushin V.I.* Tsellyuloza, slozhnyie efiryi tsellyulozyi i plasticheskie massyi na ih osnove. М.: Himiya, 2002: 107.
2. *Dyakonov A.N., Zavlin P.M.* Polimeryi v kinofotomaterialah. L.: Himiya, 1991: 240.
3. Atsetatsellyuloznye membranyi, modifitsirovannyye kremniyorganicheskimi polimerami. *Sternina L.F., Strukova V.V., Kopylov V.M. i dr.* Vyisokomolekulyar. soedineniya. Ser. B. 2002, 44, no. 4: 723–728.
4. *Rogovin Z.A., Golbrayh L.S.* Himicheskie prevrascheniya i modifikatsiya tsellyulozyi. М.: Himiya, 1980: 205 s.
5. *Baykiz N., Egyal L.* Tsellyuloza i eYo proizvodnyie. М.: Mir, 1974: 495.
6. Issledovanie mezhmolekulyarnogo vzaimodeystviya v atsetatah tsellyulozyi i eYo proizvodnyih. *Kozlov P.V., Zhbankov R.G., Zueva R.V. i dr.* М.: izd. AN SSSR, 1963: 131–135.
7. Vliyanie mikrodoavok polistirola na mehanicheskie svoystva pYonok na osnove triatsetata. *Timofeeva G.M., Shipovskaya A.B., Sudarushkin Yu.K., Dobrovolskiy I.I.* Plasticheskie massyi. 2000, no. 5: 31–33.
8. *Naymark N.I., Kosobutskaya A.A., Zatsepin A.G., Fridman O.A.* Sovmestimost atsetatov tsellyulozyi s ftalatnyimi plastifikatorami. Vyisokomolekulyar. Soedineniya Ser. B. 1982, 24, no. 10: 789–792.
9. Modifikatsiya triatsetatsellyuloznyih kompozitsiy feniltrialkoxsilanami. *Kuzmenko A.N., Shapka V.H., Kuzmenko N.Ya., Burmistr M.V.* N.t.zh. “Voprosyi himii i him. tehnologii”, g. Dnepropetrovsk, GVUZ “UDHTU”, 2009, no. 2: 77–82.
10. Modifikatsiya triatsetatsellyuloznyih kompozitsiy polifeniloksisiloksanami rIznoYi molekulyarnoYi masi. *Kuzmenko O.M., Shapka V.H., Kuzmenko M.Ya., Burmistr M.V.* “Voprosyi himii i him. tehnologii”, m.DnIpropetrovsk, DVNZ “UDHTU”, 2009, no. 3: 89–94.
11. Pat. Ukr. no. 79401. MPK S08 5/06, S08L 1/00, S09D 5/00, 7/04. Zayavka no. 200602973 vId 20.03.2006. Zayavnik UDHTU. Zastosuvannya karbofunktsionalnih kremniyorganichnih spirtIv yak doavki v kompozitsIYi

na osnovi triatsetatu tselyulozi. Kuzmenko M.Ya., Shapka V.H., BurmIstr M.V., Kuzmenko O.M., SverdIikovska O.S. Oprilyudneno: 15.03.2007. Byul. no. 3.

12. Pat. Ukr. no. 82553 MPK (2006) S08L 1/00. Zayavka a.2006. 03.057 vId 21.03.2006. Zayavnik UDHTU. Zastosuvannya skladnih karbofunktsIonalnih kremnIyorganIchnih spirtIv abo Yih sumIshy yak dobavki v kompozitsIYi na osnovi triatsetatu tselyulozi. Kuzmenko M.Ya., Shapka V.H., BurmIstr M.V., Kuzmenko O.M., SverdIikovska O.S. Oprilyudneno: 25.04.2008. Byul. no. 8.

13. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrinnik O.V. Sintez

i svoystva [(butoksi)titanoksi]boranov. N.t.zh. "Voprosy himii i himicheskoy tehnologii", g.Dnepropetrovsk, DVNZ "UDHTU", 2014, no. 1: 53–56.

14. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrinnik O.V., Marchenko D.M., Kolomiets O.O. Sintez i fiziko-himichekie svoystva [(butoksi)stearat-atsiloksi)titanoksi]boranov. Izv. Vuzov RF, seriya : "himiya i himicheskaya tehnologiya", 2015, 58, no. 9: 10–14.

15. Kilinskiy I.M., Levi S.M. Tehnologiya proizvodstva kinofotomaterialov, M.: Himiya, 1973: 248.

Поступила в редакцию 9 января 2019 г.

## Модифікація триацетатцелюлозних плівок продуктами переетерифікації трис[три(бутоксидитаноксид)борану]стеариновою кислотою

*С.М. Кузьменко, В.Х. Шапка, М.Я. Кузьменко, А.Ю. Барішполь*

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»

8, пр.Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна

*Проведена модифікація триацетатцелюлозних композицій продуктами переетерифікації трис [три (бутоксидитаноксид) борану] монокарбоною насиченою стеариновою кислотою. Показано, що використаний ряд бор-, титан- і стеаратациклоксилмісних продуктів переетерифікації трис [три (бутоксидитаноксид) борану] стеариновою кислотою є ефективним модифікатором розчинних ТАЦ. Така модифікація дає змогу регулювати в'язкість розчину в широкому діапазоні і покращує фізико-механічні характеристики плівок із цих розчинів (забезпечує в 2,0–2,5 рази зростання міцності на розрив самих плівок). Найбільш ефективно використання такого ряду сполук забезпечується при введенні їх у кількості до 0,1 % мас. від маси ТАЦ. У цьому випадку спостерігається, в основному, процес дроблення великих надмолекулярних утворень на дрібніші. Практично зникають внутрішні напруження в полімері, зростають відносна твердість плівок і їх міцність на розрив. Отримані результати можуть бути використані при вторинній переробці відходів ТАЦ.*

**Ключові слова:** триацетат целюлози, модифікація, продукт переетерифікації трис[три(бутоксидитаноксид)борану] монокарбоною насиченою стеариновою кислотою, розчин, в'язкість, плівки, твердість, міцність.

## The modification of the cellulose triacetate films with the products of transesterification of the tris[three(butoxy)titanoxo]borane by stearic acid

*S.M. Kuzmenko, V.Kh. Shapka, M.Ya. Kuzmenko, A.U. Barishpol*

DVNZ “Ukrainian State Chemical Technology University”  
8, av. Gagarina, Dnipro, 49005, Ukraine.

*Modification of the cellulose triacetate compositions by the transesterification products of tris [tri (butoxy) titanoxo] borane of monocarboxylic stearic acid was carried out. It was shown that the used series of boron, titanium, stearatocyloxy-containing products of transesterification of tris [tri (butoxy) titanoxo] - borane by stearic acid is an effective modifier of soluble TAC. This modification allows you to adjust the viscosity of the solution in a wide range and improves the physico-mechanical characteristics of the films obtained from these solutions (the tensile strength of the films increases by 2,0–2,5 times). The most effective use of such compounds is provided when they are introduced in the amount of up to 0.1 wt.% from the mass of the TAC. In this case, there is a process of crushing large supramolecular formations into smaller ones. Internal stresses in the polymer practically disappear, the relative hardness of the films and their tensile strength grow. The obtained results may be especially valuable in the recycling of waste of TAC.*

**Key words:** cellulose triacetate, modification, product of transesterification of Tris [tri (butoxy) titanoxo] borane monocarboxylic saturated stearic acid, solution, viscosity, films, hardness, strength.