

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИЗ АЦЕТОБУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Т. В. Мезина, Б. О. Полищук

(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

Ключевые слова: физико-химическое модифицирование, ацетобутират целлюлозы, прочностные и термомеханические свойства пленок

Key word: physical and chemical modification, cellulose acetobutyrate, strength and thermo-mechanical properties of films

Ацетобутираты целлюлозы (АБЦ) – это сложные смешанные эфиры целлюлозы, уксусной и масляной кислот, имеющие формулу $[-C_6H_7O_2(OH)_{3-x-y}(OCOSCH_3)_x(OCOC_3H_7)_y-]_n$. Их применяют в производстве пластмасс, пленок и лаков.

АБЦ пленки широко используются в оптической промышленности в качестве основы полимерных пленочных светофильтров, превосходя стеклянные аналоги по многим технологическим параметрам. Бесцветные тонкие АБЦ пленки повышенной светостойкости являются полимерной матрицей защитных пленок в микроэлектронной технике [1].

Получены и изучены полупроницаемые мембраны из ацетобутирата целлюлозы, обладающие высоким задержанием солей (>99,9%) [2].

Из-за низкого содержания гидроксильных групп в элементарном звене химическая модификация, в частности, проведение реакций в цепях полимера применительно к АБЦ очень затруднена. Поэтому, по нашему мнению, одним из возможных научных подходов, обеспечивающих придание АБЦ пленкам комплекса улучшенных эксплуатационных свойств и расширение сферы их применения, является реализация физико-химического метода, который предусматривает введение в полимерную матрицу небольших количеств биологически активных соединений (БС) [3-5].

Получение пленок и методики оценки их свойств.

Модифицированные АБЦ (МАБЦ) пленки формовали из одной партии полимера, который был синтезирован из древесной целлюлозы в опытно-промышленных условиях на Владимирском химическом заводе. Это позволило достичь хорошей воспроизводимости для всех серий выполненных экспериментов. Качество исходного АБЦ характеризовалось следующими физико-химическими показателями:

содержание, % (от массы АБЦ):	
связанной уксусной кислоты CH_3COOH	35,46
связанной масляной кислоты C_3H_7COOH	29,9
свободных гидроксильных OH групп	0,08
свободная кислотность в пересчете на масляную кислоту, %	0,004
степень полимеризации	309
термостойкость, $^{\circ}C$	200
влажность, %	0,4
удельная вязкость в ацетоне (0,25 г АБЦ в 100 мл ацетона)	0,634
вязкость 18%-ного раствора в смеси дихлорметан-метиловый спирт (9:1), с	20
модуль фильтруемости раствора	150*
прозрачность (высота столба раствора), см	30
цветность	1,0

* Анализ выполнен по СТЧ-14/07-64.

Основные физико-химические свойства использованных БС приведены в табл. 1

Таблица 1

Свойства биологически активных соединений, введенных в АБЦ пленки [6 - 8]

Наименование БС	Брутто-формула	Мол. масса, г/моль	Т. пл., $^{\circ}C$	Внешний вид	Растворители	Острая токсичность LD_{50} , г/кг*
Дифениламин	$C_{12}H_{11}N$	169,23	54,55	Бесцветные кристаллы, темнеющие на свету	Метанол, этанол, диэтиловый эфир, бензол, ацетон	2,9
8-Гидрокси-хинолин	C_9H_7ON	145,15	75-76	Бесцветные игольчатые кристаллы с характерным запахом	Хлороформ, бензол, изоамилацетат, диэтиловый эфир, изоамиловый спирт	-
β -(5-Нитро-2-фурил) акролеин	$C_7H_5O_4N$	167,12	117-118 (с разл.)	Желтые или коричневатые-желтые кристаллы	Этанол, ацетон, диметилформ-амид, дихлорметан	8,6

* Острая токсичность препаратов (LD_{50}) при внутрибрюшинном способе введения белым мышам вычислена по Литчфилду-Уилкинсону. Она определяет количество препарата (в г/кг живого веса), вызывающее гибель 50% животных.

Чтобы обеспечить стабильное формирование пленок, предварительно изучили кинетическую устойчивость и вязкость концентрированных растворов АБЦ с небольшими добавками БС в различных соотношениях. Для этого расчетные количества каждого вещества и АБЦ по отдельности растворяли при 20 $^{\circ}C$ в смеси дихлорметана с этанолом (9:1 по объему). Полученные растворы соединяли друг с другом и тщательно перемешивали в течение 30-40 мин до полной визуальной гомогенизации, что позволило в последующем добиться более равномерного распределения введенных ингредиентов в полимерной матрице.

Результаты проведенных исследований показали, что в 10-14%-ных растворах АБЦ, содержащих до 5% (от массы полимера) БС после, по меньшей мере, 4 суток хранения при 20 °С не выявлены признаки расслоения; следовательно, можно полагать, что они обладают относительно высокой кинетической устойчивостью. Вязкость концентрированных растворов АБЦ в присутствии БС остается почти неизменной.

Для получения пленок навески АБЦ, высушенного до постоянной массы, вводили в соответствующие смеси дихлорметана с этанолом (в объемном соотношении 9:1), в которых содержались расчетные массы растворенных БС. После интенсивного перемешивания и полного растворения образовавшиеся полимерные композиции отфильтровывали от нерастворившихся частиц на полиэтиленовом фильтре с диаметром пор 20 мкм и обезвоздушивали при комнатной температуре.

Пленки (модифицированные и обычные) толщиной 40-50 мкм отливали в одинаковых условиях при комнатной температуре на лабораторной установке. Подготовленные вышеописанным способом составы, содержащие 14% мас. высокомолекулярной компоненты, наносили через плоскостелевую фильеру на нивелированную стеклянную поверхность, предварительно обработанную дихлордиэтилсиланом, где происходило медленное испарение растворителей.

Скорость перемещения фильеры при формовании всех серий пленок поддерживалась постоянной. Удаление оставшихся растворителей и снятие избыточных внутренних напряжений достигалось дополнительным прогревом пленок при 85 °С в течение 24 ч.

Для обеспечения постоянной массы пленки перед проведением испытаний выдерживали в вакуумном шкафу при 50°С в течение 10 ч [3]. Механические свойства пленок определяли в соответствии со стандартными методиками испытаний, используя при этом следующее метрологическое обеспечение:

Деформационные и термомеханические свойства пленок
 прочностные свойства (разрывное напряжение σ_p , кгс/мм²,
 относительное удлинение при разрыве E_p ,%)
 усталостная прочность
 (число двойных изгибов $N_{изг}$ при разрыве)
 температура размягчения T_p , °С
 температура хрупкости $T_{хр}$, °С

Приборы для проведения измерений

разрывная машина ZM - 20

прибор МИТ-3 конструкции завода «Текстильприбор»
 автоматическая установка [9]

разрывная машина ZM – 20 со специальной термокамерой ВНИИСС [9]

Проверку воспроизводимости полученных экспериментальных данных проводили с помощью дисперсии S^2 , однородности которой судили по критерию Кочрена.

Обработка экспериментальных результатов и обсуждение полученных зависимостей.

Из сопоставительного анализа опытных данных выявили влияние испытанных БС на механические свойства МАБЦ пленок. В частности, установлено, что они улучшают отдельные их эксплуатационные характеристики. Так, по E_p , $N_{изг}$ и долговечности τ_p (табл. 2) пленки с включенными в структуру дифениламином, 8-гидроксихинолином (каждый по 5%) и НФА (1-3%) значительно превосходят обычные; одновременно они становятся менее жесткими.

Таблица 2

Деформационно-прочностные свойства МАБЦ пленок

Биологически активное соединение		σ_p/E_p^* , $\frac{кгс/мм^2}{\%}$	E_p/σ_p^* , $\frac{\%}{кгс/мм^2}$	Усталостная прочность пленки $N_{изг}$, число двойных изгибов до разрыва	τ_p пленки при растяжении*, с
Наименование БС	Содержание в пленке, % (от массы АБЦ)/ ммоль·%				
Дифениламин	-	1,11	0,90	185	19,9
	1/5,91	1,02	0,98	-	22,9
	3/17,73	0,93	1,07	300	27,0
	5/29,55	0,77	1,29	-	24,8
8-Гидроксихинолин	1/6,89	0,94	1,07	-	23,3
	3/20,67	0,57	1,76	290	41,6
	5/34,45	0,61	1,65	-	31,5
β -(5-Нитро-2-фурил) акролеин	1/5,98	0,77	1,30	240	35,6
	3/17,95	0,70	1,43	245	34,9
	5/29,92	1,43	0,70	-	13,1

* σ_p/E_p - секущий модуль пленки, характеризующий ее жесткость;

E_p/σ_p – податливость пленки;

τ_p – долговечность пленки при растяжении – время от момента нагружения до ее разрыва.

Возрастание же их σ_p происходит лишь до 3%-ной концентрации введенных веществ; дальнейшее увеличение содержания БС приводит к его понижению. С другой стороны, присутствие в пленках 1-3% БС способствует заметному повышению их морозостойкости, которую характеризовали температурой хрупкости $T_{хр}$, и T_p - $T_{хр}$ – температурного интервала работоспособности.

Зависимости σ_p , E_p , τ_p МАБЦ пленок от содержания введенных дифениламина, 8-гидроксихинолина и НФА имеют отчетливо выраженный экстремум. Более высокими деформационно-прочностными показателями отличаются пленки, имеющие в своем составе 3% БС, что может быть связано с облегчением ориентации макромолекул АБЦ при растяжении.

Хорошая корреляция эластических свойств с термомеханическими характеристиками (табл. 3), а также непрерывное понижение температур размягчения T_p (то есть снижение теплостойкости) и хрупкости $T_{хр}$ (то есть повышение морозостойкости) МАБЦ пленок с увеличением количества БС до 29,55-34,45 ммоль·% (табл. 4 и 5), вероятно, может указывать на то, что они определенным образом влияют на надмолекулярную структуру полимерного материала, в частности, вызывают его пластификацию.

Таблица 3

Корреляционные зависимости между деформационными и термомеханическими свойствами МАБЦ пленок

Содержание НФА в пленке, ммоль·%	Корреляционные связи в МАБЦ пленках вида $E_p, N_{изг}=f(T_p); E_p, N_{изг}=f(T_{xp})$	R*	ε, %	Теснота прямой связи
0-29,92	$E_p = -0,1087 \cdot T_p + 23,765$	0,7584	12,79	Сильная
0-17,95	$N_{изг} = -2,3383 \cdot T_p + 558,68$	0,9237	4,67	Сильная
0-17,95	$E_p = -0,0534 \cdot T_{xp} + 5,7435$	0,9969	1,35	Сильная
0-17,95	$N_{изг} = -0,9194 \cdot T_{xp} + 174,68$	0,9717	2,56	Сильная

* R – коэффициент линейной корреляции.

Таблица 4

Сравнение эффективности пластифицирующего действия, оказываемого БС на АБЦ пленки

Содержание БС в пленке, ммоль·%	Дифениламин		8-Гидроксихинолин	
	$T_p = -1,2649C + 168,07$; $R^2 = 0,9463$, $\varepsilon = 2,09\%$		$T_p = -0,9865C + 168,54$; $R^2 = 0,9922$, $\varepsilon = 0,60\%$	
	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p, ^\circ\text{C}$
0	168,07	0	168,54	0
5,91	160,59	7,52	162,7	5,84
17,73	145,64	22,43	151,0	17,54
29,55	130,69	37,38	139,4	29,14

Таблица 5

Моделирование действия введенных БС на температурные границы и интервалы работоспособности МАБЦ пленок

Биологически активное соединение		Аппроксимирующие зависимости температурных границ и интервалов работоспособности пленок вида $T_p = f(C)$, $T_{xp} = f(C)$, $T_p - T_{xp} = f(C)$	R ²	ε, %
Наименование	Содержание в пленке, ммоль·%			
Дифениламин	0-29,55	$T_p = -1,2649C + 168,07$	0,9464	2,09
	0-17,73	$T_{xp} = -11,88 \ln(0,04C + 0,17) - 1$	0,9999	3,51
	0-17,73	$T_p - T_{xp} = 0,057C^2 - 1,015C + 150$	0,9995	1,47
	0-34,45	$T_p = -0,9865C + 168,54$	0,9922	0,60
8-Гидрокси-хинолин	0-20,67	$T_{xp} = -9,12 \ln(3,88C + 0,11)$	0,9999	1,11
	0-20,67	$T_p - T_{xp} = -0,29C^2 + 7,79C + 150$	0,9996	0,17
	0-17,95	$T_{xp} = -9,12 \ln(4,47C + 0,11)$	0,9999	1,12
β-(5-Нитро-2-фурил)акролеин	0-17,95	$T_p - T_{xp} = -0,14C^2 + 5,21C + 150$	0,9997	0,27

Эффективность пластифицирующего действия дифениламина и 8-гидроксихинолина на структуру АБЦ сравнивали при одинаковом их содержании (в ммоль·%) и оценивали количественно по ΔT_p – разности между T_p обычных и модифицированных пленок. Чем больше эта величина, тем эффективнее пластификатор [10].

Поскольку молекулы дифениламина и 8-гидроксихинолина не очень сильно различаются размерами и имеют разные полярные группы (>NH и -ОН), из которых каждая может сольватировать одну полярную группу цепи полимера, то, очевидно, число групп, исключенных из взаимодействия, будет одним и тем же [10]. В этом случае следовало ожидать, что ΔT_p будет линейно зависеть от мольного процента введенного пластификатора, то есть:

$$\Delta T_p = kn,$$

где k – коэффициент пропорциональности, n – число мольных процентов пластификатора.

Математическая обработка экспериментального материала свидетельствует о том, что указанное уравнение хорошо соблюдается, то есть выведенные соотношения коррелируют с известным правилом Журкова, или правилом мольных процентов (рисунок).

Все выведенные эмпирические зависимости, являясь интерполяционными, могут оказаться полезными для более точной оценки (в изученном диапазоне концентраций биосоединений) предельных эксплуатационных температур работоспособности модифицированных АБЦ пленок.

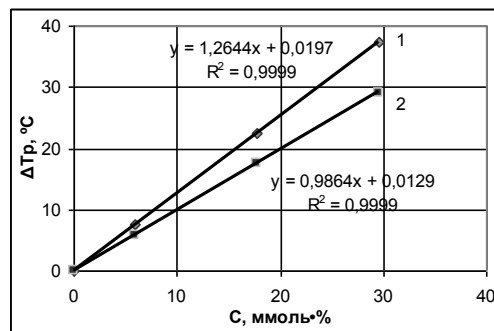


Рисунок.
Концентрационная
зависимость
эффективности
пластифицирующего
действия (ΔTr) БС,
введенных в АБЦ пленки:
1 – дифениламин;
2 – 8-гидроксихинолин

Выводы

- Способом сухого формования из концентрированных растворов ацетобутирата целлюлозы получены пленки, содержащие до 34,45 ммоль-% низкотоксичных синтетических биосоединений.
- Установлено, что модифицированные пленки отличаются более высокими деформационно-прочностными показателями, долговечностью при растяжении и температурными интервалами работоспособности по сравнению с обычными.

Список литературы

1. Темченко Т. Л., Шульгина Э. С., Николаев А. Ф. Об ускоренном световом старении ацетобутиратцеллюлозных пленок//Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 8. – С. 1780-1784.
2. Pusch W., Walch A. Synthetic membranes: state of the art// Ibid. – 1980. – 35, N 1/3. – P. 5-20.
3. Патент на изобретение 2129574 РФ, МПК⁶ C 08 L 1/14. Раствор для получения ацетобутиратцеллюлозных пленок/Б. О. Полищук (РФ). Заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет».- № 97105817/04; заявл.10.04.1997; опубл. 27.04.1999, бюл. № 12.
4. Авторское свидетельство 318830 СССР, МПК C 08B 27/68. Способ модификации сложных эфиров целлюлозы/Л. А. Вольф, Б. О. Полищук, В. В. Котецкий, С. В. Виноградов, В. К. Беляков, Л. Н. Малинин (СССР). Заявитель Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова. - № 1348351/23-5; заявл. 14.VII.1969; опубл. 07.IX.1971, бюл. № 27.
5. Полищук Б. О., Шевелева Н. П., Мезина Т. В. Моделирование деформационных свойств модифицированных полимерных пленок// Нефтегазовый терминал. Юбилейный выпуск. Материалы 1-й Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы трубопроводного транспорта Западной Сибири». - Тюмень, 2007. – С. 63.
6. Артамонова Н. Н. Дифениламин// Химическая энциклопедия. – М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1990. – Том 2. – С. 95.
7. Елинсон С. В. 8-Оксихинолин// Химическая энциклопедия. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1992. – Том 3. – С. 361.
8. Эгерт В. Е., Страдынь Я. П., Шиманская М. В. Методы аналитического определения соединений 5-нитрофуранового ряда. Под ред. акад. С. А. Гиллера. – Рига: Издательство «Зинатне», 1968. – 175 с.
9. Фоменко Б. А., Наймарк Н. И. Автоматический прибор для снятия термомеханических кривых в режимах растяжения и пенетрации//Заводская лаборатория, 1968. – Т. 34. - № 3. – С. 359-360.
10. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 3-е изд.; переработанное. – М.: Химия, 1978. – 547 с.

Сведения об авторах

Полищук Б. О., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Текстильное производство», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452)68-27-20

Мезина Т. В., аспирант, кафедра «Текстильное производство», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.:(3452) 68-27-20

Polyschuk B.O., Doctor of Technical Sciences, professor, Head of Department «Textile Manufacture», Tyumen Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20

Mezina T. V., graduate student at Department «Textile Manufacture» of the Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20