

УДК 541.64:532.135:547(458.81+995)

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗА–ХИТОЗАН–ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА В РАЗЛИЧНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2014 г. Д. Д. Гриншпан, А. Н. Гончар, Т. А. Савицкая,
Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич

*Учреждение Белорусского государственного университета
“Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”*

220030 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 16.04.2013 г.

Принята в печать 21.10.2013 г.

Изучены реологические свойства 7.0–9.1%-ных целлюлозно-хитозановых суспензий, растворов и студней в водной ортофосфорной кислоте в различных режимах сдвигового течения в области 0.15–100 с⁻¹ при 268–323 К. При установившемся режиме течения в интервале скоростей сдвига от 20 до 40 с⁻¹ обнаружено появление квазиньютоновского участка, обусловленное ориентационным упорядочением макромолекул в потоке. В условиях неустановившегося течения при постоянной скорости сдвига зафиксирована реопексия как для растворов целлюлозы, так и для ее совместных растворов с хитозаном. Охарактеризовано тиксотропное поведение целлюлозно-хитозановых суспензий, прядильных растворов и студней при резком перепаде скоростей сдвига от 0.15 до 10 с⁻¹, т.е. в условиях, моделирующих процессы транспортировки и экструзии прядильных растворов.

DOI: 10.7868/S2308112014020059

ВВЕДЕНИЕ

Совмещение наиболее распространенных в природе биополимеров целлюлозы и хитозана представляет несомненный интерес с точки зрения получения композиционных нитей, волокон, пленок, мембран и других полимерных материалов с уникальным комплексом свойств. В частности, сочетание сорбционной активности и гидрофильности обоих полимеров с высокой механической прочностью целлюлозы и антибактериальными свойствами хитозана позволяет существенно расширить области их применения. Близость химической структуры макромолекул создает предпосылки для кинетической совместимости этих полимеров в общем растворителе, что позволит избежать отрицательного влияния фазового разделения на физико-механические свойства композиционных материалов.

В последние годы развитие исследований в области совмещения целлюлозы с хитозаном происходило довольно интенсивно. Однако эффективный метод смешения полимеров для получения материалов с заданной фазовой морфологией до сих пор не найден. В связи с этим важно исследовать реологическое поведение совместных растворов целлюлозы и хитозана в ортофосфорной

кислоте, которая предложена в качестве экологически безопасного растворителя для производства гидратцеллюлозных волокон [1].

Фосфорные кислоты с недавнего времени вновь привлекают внимание исследователей. Возвращение интереса к этому прямому растворителю целлюлозы объясняется тем, что были найдены условия приготовления растворов, исключающие интенсивную деструкцию полимера [2]. Появились работы по получению высококонцентрированных прядильных анизотропных растворов целлюлозы и ее смесей с другими полимерами в безводных суперфосфорных кислотах (смесь ортофосфорной и полифосфорных кислот) и формированию из них высокоориентированных волокон и нитей [3, 4]. Процесс получения гидратцеллюлозных волокон с использованием суперфосфорных кислот имеет очевидные экологические преимущества по сравнению с традиционным вискозным процессом, однако сообщения об его промышленном использовании в настоящее время отсутствуют. Это связано, по-видимому, с необходимостью использования ацетона в качестве основного компонента коагуляционной ванны, высокая горючесть которого является серьезным препятствием для реализации процесса в производственных масштабах. К факторам, сдерживающим широкое распространение данного способа, следует отнести также высокую

E-mail: grinshpan@bsu.by (Гриншпан Дмитрий Давидович).

коррозионную активность суперфосфорных кислот и их небезопасный синтез [5].

Нами впервые были получены высококонцентрированные (5–12 мас. %) растворы целлюлозы в водной ортофосфорной кислоте [2]. Они оказались пригодными для использования в качестве прядильных растворов, это позволило в условиях лабораторной, пилотной и опытно-промышленных установок сформовать волокна со следующими физико-механическими характеристиками: прочность 22–30 сН/текс при удлинении 8–15%, модуль упругости 700–1200 сН/текс, степень полимеризации целлюлозы в волокне 400–500.

Преимущества использования ортофосфорной кислоты в качестве растворителя целлюлозы обусловлены в первую очередь ее нетоксичностью и низкой коррозионной активностью. В сочетании с возможностью регенерации компонентов осадительной ванны это открывает реальную перспективу создания в производственных условиях замкнутого экологически чистого процесса получения гидратцеллюлозных волокон и нитей. Кроме того, водные растворы ортофосфорной кислоты способны растворять не только целлюлозу, но и такие полимеры, как хитозан, ПАН, ПВХ и крахмал, что представляет несомненный интерес для получения модифицированных гидратцеллюлозных волокон с улучшенными свойствами.

Из перечисленных выше полимерных пар наибольший интерес вызывает комбинация целлюлозы с хитозаном. Однако, несмотря на многочисленные варианты, предложенные различными исследователями [6, 7], до сих пор в промышленном масштабе не реализована технология, позволяющая совмещать эти полимеры на молекулярном уровне. Так, достаточно активно изучается поверхностная модификация хитозаном целлюлозных волокон и пленок. Например, получены биологически активные целлюлозно-хитозановые волокна путем обработки окисленных волокон “Лиоцелл” уксуснокислым раствором хитозана [6]. Сделаны попытки введения в вязкозный раствор микрокристаллического хитозана [7].

Известны работы по совмещению хитозана и целлюлозы в таких растворяющих системах, как NaOH–тиомочевина и трифторуксусная кислота. Смеси целлюлозы и о-карбоксиметилированного производного хитозана были получены также в растворяющей системе LiCl–N,N-ДМАА [8]. Однако во всех случаях не было достигнуто равномерное распределение полимеров в растворах и соответственно в продуктах их переработки.

Из данных работы [9] следует, что совмещение целлюлозы и хитозана в N-метилморфолин-N-оксиде позволяет получать достаточно однородные растворы лишь при содержании хитозана менее 5 мас. %. Увеличение количества добавки ве-

дет к резкому ухудшению физико-механических свойств и росту неоднородности поверхности образцов пленок, сформованных из этих растворов.

Проблемам получения гомогенных растворов целлюлозы и хитозана в ионных жидкостях при различных соотношениях целлюлоза:хитозан посвящены работы [10–13]. Так, установлено [10], что совместные растворы целлюлозы и хитозана в 1-этил-3-метилимидазолий ацетате являются псевдопластическими жидкостями, а их вязкость уменьшается с увеличением содержания хитозана. Высоковязкие хитозановые растворы с концентрацией до 10% получены в 1-бутил-3-метилимидазолий хлориде [11]. При этом в работе [12] показана возможность снижения вязкости целлюлозно-хитозановых растворов при добавлении к ионной жидкости соразтворителя. Использование смеси двух ионных жидкостей: гидрохлорида глицина и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида позволило получить как по мокрому, так и по сухо-мокрому способу формования композитные волокна с улучшенными по сравнению с чисто целлюлозным волокном показателями [13].

Цель настоящей работы – исследование реологических свойств совместных растворов целлюлозы и хитозана в водной ортофосфорной кислоте, которые пригодны для использования в качестве прядильных для получения композитных волокон. С практической точки зрения нам представлялось также целесообразным оценить реологические свойства целлюлозно-хитозановых суспензий в ортофосфорной кислоте, поскольку образование суспензий является первой стадией получения прядильных растворов. Кроме того, в качестве объекта исследования были использованы гели, так как при $T < 273$ К растворы целлюлозы с хитозаном переходят в гелеобразное состояние, и именно при этих температурах их следует хранить во избежание деструкции полимеров с течением времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные полимеры

Для приготовления суспензий и прядильных растворов использовали промышленные воздушно-сухие образцы древесной сульфатной целлюлозы производства Открытого акционерного общества “Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат” (г. Байкальск, Россия) со степенью полимеризации 900 и содержанием α -целлюлозы 92%, а также хитозана марки “пищевой” производства Закрытого акционерного общества “Био-прогресс” (г. Щелково, Россия) со степенью деацетилирования 70% и ММ 2×10^5 .

Исходным реагентом для приготовления растворов полимеров служила концентрированная (86 мас. %) ортофосфорная кислота квалифика-

Таблица 1. Состав исследованных суспензий целлюлоза : хитозан в ортофосфорной кислоте

Образец, №	Массовое соотношение целлюлоза : хитозан	Концентрация целлюлозы в суспензии, %	Общая концентрация полимеров в суспензии, %
1	100 : 0	7.0	7.0
2	90 : 10	7.0	7.7
3	80 : 20	7.0	8.6
4	75 : 25	7.0	9.1

ции ч. с плотностью 1.69 г/см³. Содержание кислоты в использованных для растворения целлюлозы и хитозана растворах ортофосфорной кислоты было не более 83 мас. %.

Приготовление совместных растворов целлюлозы с хитозаном

Перед растворением листы целлюлозы измельчали на квадраты 1 × 1 см, а хитозан с помощью ультрацентрифужной мельницы ZM 200 (Германия) превращали в однородный порошок с размером частиц не более 1 мм. Затем измельченные полимеры вводили в водный раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией кислоты не более 83 мас. % и диспергировали до получения однородной суспензии. В табл. 1 приведены соотношения и суммарная концентрация полимеров, которые были использованы для получения целлюлозно-хитозановых суспензий и прядильных растворов. Выбор для исследования эквипонцентрированных по целлюлозе растворов был обусловлен требованиями к прочности свежесформованного волокна, которая должна быть достаточной для обеспечения стабильного формования в условиях лабораторной, пилотной и опытно-промышленной установок. Поскольку именно целлюлоза определяет прочность волокна при его формировании из данной растворяющей системы, постоянной поддерживали концентрацию именно целлюлозы, а не общую концентрацию полимеров. При этом растворы хитозана (0–2%) в ортофосфорной кислоте можно рассматривать как растворитель.

Полученные суспензии при охлаждении до температуры не менее 273 К превращались в гели, и в таких условиях происходило полное растворение полимеров. Определение полноты растворения контролировали по наличию нерастворившихся частиц, которые фиксировали в тонком слое раствора в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа “Amplival” (Германия) при различной кратности увеличения. Готовые целлюлозно-хитозановые прядильные растворы

в водной ортофосфорной кислоте представляли собой высоковязкие прозрачные студни без механических включений, при нагревании выше 293 К они приобретали текучесть и были пригодны для формования волокон. Приготовленные растворы при хранении при $T < 273$ К, а также при их разогревании не проявляли видимых признаков фазового разделения.

Из исследованных растворов помимо волокон готовили пленки, которые просматривали в поляризованном свете также с помощью оптического микроскопа “Amplival” (Германия).

Реологические исследования

Реологические исследования суспензий, прядильных растворов и гелей проводили на реометре “R/S Brookfield” в режиме постоянной скорости сдвига (в диапазоне 0.15–100 с⁻¹) с помощью измерительной системы коаксиальных цилиндров СС8. Кроме того, с помощью системы коаксиальных цилиндров СС25 проводили оценку тиксотропных свойств суспензии. Переход к другой измерительной системе в последнем случае был обусловлен более низкими значениями вязкости суспензий по сравнению с целлюлозно-хитозановыми растворами аналогичного состава. Температура измерений составляла для суспензий прядильных растворов и гелей соответственно 323, 303 и 268 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Режим установившегося сдвигового течения

В режиме установившегося сдвигового течения при низких значениях скорости сдвига все растворы целлюлозы и ее смесей с хитозаном состава 80:20 и 75:25 демонстрируют псевдопластическое поведение. Это следует из данных рис. 1, на котором в полулогарифмических координатах изображена зависимость вязкости от скорости сдвига в диапазоне. При повышении содержания хитозана характер этой зависимости не изменяется, но вязкость закономерно увеличивается, что обусловлено ростом общей концентрации полимеров в растворе.

При увеличении скорости сдвига (до 100 с⁻¹) реологическое поведение исследованных систем становится более сложным. Это иллюстрируют представленные на рис. 2 зависимости вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига, построенные в логарифмических координатах, которые принято рассматривать как реологические “отпечатки пальцев” исследуемых образцов [14, 15]. Из данных рис. 2а следует, что, как для целлюлозного, так и для целлюлозно-хитозановых растворов участки минимальной и максимальной ньютоновской вязкости в условиях эксперимента до-

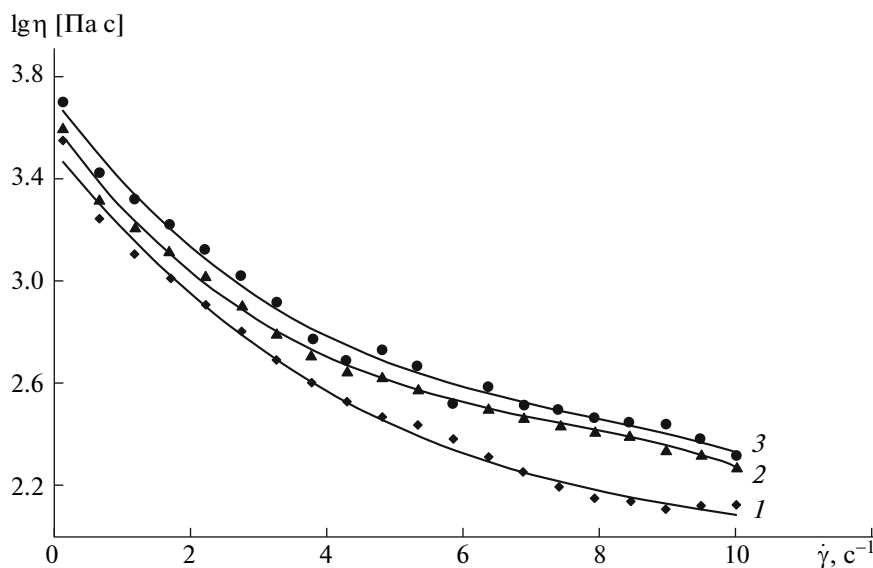


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для целлюлозного и целлюлозно-хитозановых растворов в ортофосфорной кислоте при 303 К: 1 — целлюлозный раствор, 2 — целлюлоза:хитозан = 90:10, 3 — целлюлоза:хитозан = 75:25.

стигнуты не были. Скорее всего, это обусловлено тем, что в области малых скоростей сдвига времена релаксации дисклинаций структурной сетки вязких растворов существенно превышают время деформации, а для полного разрушения структуры оказалось недостаточно даже максимального усилия, которое в соответствии с возможностями прибора реализуется при скорости сдвига 100 с^{-1} . В области напряжений сдвига $15\text{--}40 \text{ с}^{-1}$ на рассматриваемых кривых появляется промежуточный практически прямолинейный участок, протяженность которого увеличивается при переходе от чисто целлюлозного раствора (рис. 2а, кривая 1) к раствору, содержащему 10 мас. % хитозана (рис. 2а, кривая 2). Эта особенность течения исследованных растворов отличает их от классических псевдопластических жидкостей и указывает на возможное формирование в режиме сдвигового деформирования упорядоченных (анизотропных) структур.

Полученные результаты согласуются с исследованным ранее реологическим поведением целлюлозных растворов в ортофосфорной кислоте в режиме постоянного напряжения сдвига [16], когда впервые было зафиксировано появление на кривой зависимости вязкости от напряжения сдвига промежуточного квазиньютоновского участка, наличие которого можно связать с ориентацией макромолекул в потоке.

Предположение о формировании в динамических условиях ориентационно-упорядоченной структуры подтверждается и другими экспериментальными данными. Так, все исследуемые растворы обнаруживали индуцированное сдвигом ДЛП, которое отчетливо видно по игре цве-

тов, наблюдаемых в поле зрения поляризационного микроскопа. На рис. 3 представлены микрофотографии капли раствора, помещенного между двумя параллельными стеклянными пластинками, до и после сдвига верхней пластинки относительно нижней. Зафиксированное с помощью цифровой видеокамеры двулучепреломление исчезало через $0.1\text{--}0.5 \text{ с}$ после прекращения сдвига.

Чтобы зафиксировать возникающую в условиях сдвига упорядоченность структуры [17], на лабораторной установке через щелевую фильеру были сформованы пленки с использованием водного раствора солей фосфорной кислоты в качестве осадителя. Такая же осадительная ванна применяется и при формировании волокна. Текстура проявляется в пленках всех исследованных составов целлюлоза:хитозан. На рис. 4а приведен черно-белый снимок целлюлозной пленки, двулучепреломляющая текстура которого хорошо различима на цветном изображении. Целлюлозно-хитозановые пленки, сформованные из тех же растворов в водной ортофосфорной кислоте, но без сдвигового деформирования (в частности, при нанесении слоя раствора с помощью специального скребка на стеклянную подложку с последующим погружением в осадительную ванну) также не обладали двулучепреломляющей структурой. Микрофотография такой пленки приведена на рис. 4б.

Для сравнения на рис. 4в представлена микрофотография одноосно ориентированной промышленно выпускаемой целлофановой пленки, т.е. также полученной в режиме сдвигового деформирования, однако без видимых признаков

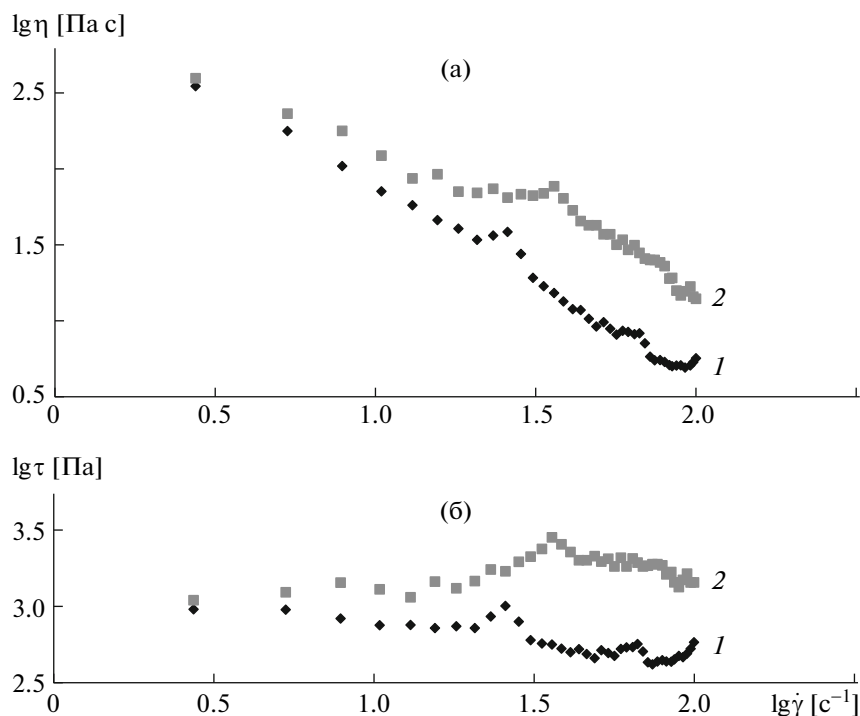


Рис. 2. Зависимость вязкости (а) и напряжения сдвига (б) от скорости сдвига для прядильных растворов в ортофосфорной кислоте при 303 К: 1 – целлюлозный раствор, 2 – целлюлоза:хитозан = 90:10.

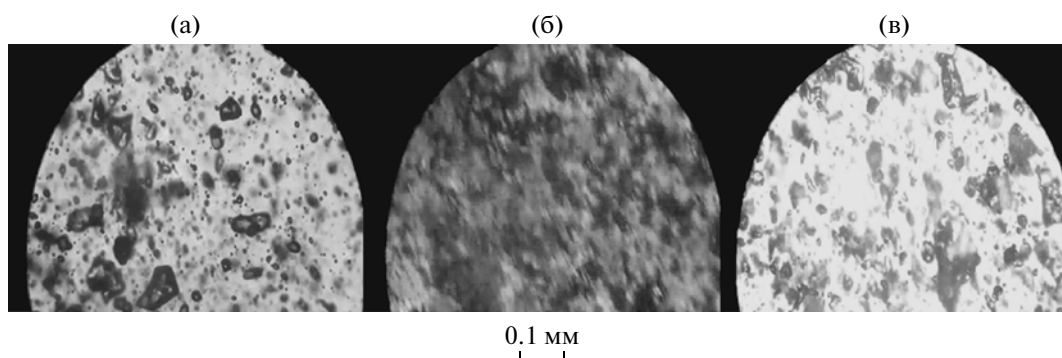


Рис. 3. Микрофотографии (в скрещенных поляроидах) капли 7%-ного целлюлозного раствора в ортофосфорной кислоте до приложения усилия сдвига (а), во время течения (б) и через 1 с после прекращения течения (в).

формирования ЖК-упорядочения. Это можно объяснить тем, что, если ориентационное упорядочение макромолекул отсутствует в исходном растворе, то оно не создается и в процессе формирования.

Таким образом, для концентрированных растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном в водной ортофосфорной кислоте характерно появление признаков ЖК-упорядочения только в режиме сдвигового деформирования. Для сравнения: растворы целлюлозы в безводных суперфосфорных кислотах, переходят в ориентационно-упорядоченное состояние при увеличении концентрации полимера [3], что характерно для лио-

тропных растворов целлюлозы и ее производных в других растворителях [18, 19].

Режим неустановившегося сдвигового течения

Тестирование растворов целлюлозы с хитозаном в режиме неустановившегося сдвигового течения показало, что переход к установившемуся сдвиговому течению происходит во времени. Такое поведение характерно для структурированных систем с пространственной сеткой зацеплений и отличает их от ньютоновских жидкостей, которые незамедлительно начинают течь при любой скорости сдвига.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости логарифма вязкости от времени при постоянных скоростях сдвига (0.15 и 0.5 с^{-1}) для целлюлозного и целлюлозно-хитозановых растворов. Как видно, при постоянной скорости сдвига вязкость растет во времени в течение первых $10\text{--}20 \text{ с}$ воздействия. При этом большая скорость сдвига вызывает менее интенсивное нарастание вязкости во времени (рис. 5, кривые 1–4).

Зафиксированное на рис. 5 поведение прядильных растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном в ортофосфорной кислоте следует характеризовать как реопексию — возрастание вязкости во времени при постоянной скорости деформации, обусловленное структурообразованием в системе. Его основной причиной может быть то, что при приложении сдвигового усилия макромолекулы как целлюлозы, так и хитозана принимают более выпрямленные конформации и число связей между функциональными группами, принадлежащими разным цепям, возрастает. Это и приводит к увеличению вязкости. Скорость процесса растет с повышением температуры (см. кривые 2, 4, 5 и 6 на рис. 5).

Реопексия прядильных растворов представляет большой интерес, поскольку реологические условия течения растворов через фильеру определяют стабильность процесса формирования волокон и их физико-механические свойства.

Кроме того, при прогнозировании поведения прядильных растворов в процессе формирования волокна следует учитывать, что в технологической схеме при транспортировке по трубопроводам и продавливании через фильеру они подвергаются действию значительных перепадов скоростей сдвига. Такие условия сдвига нельзя смоделировать с помощью обычных реологических измерительных методов, например путем получения реологических кривых в режиме плавного увеличения и уменьшения деформирующего усилия. В то же время знание особенностей тиксотропного поведения суспензий и растворов в условиях резких перепадов скорости сдвига необходимо для полной характеристики их поведения в технологическом процессе.

Тиксотропию помимо растворов исследовали также для суспензий целлюлозы и хитозана, которые образуются на стадии активации, предшествующей растворению, перед транспортированной в реактор-растворитель. Тиксотропное поведение суспензий изучали при температуре 323 К , моделирующей стадию активации. Измерение реологических параметров проводили в соответствии со схемой: состояние покоя → высокое усилие сдвига → состояние покоя. Состояние покоя моделировали очень малым, но постоянным сдвигом со скоростью 0.15 с^{-1} . Условия моделирования были выбраны таким образом, чтобы зна-

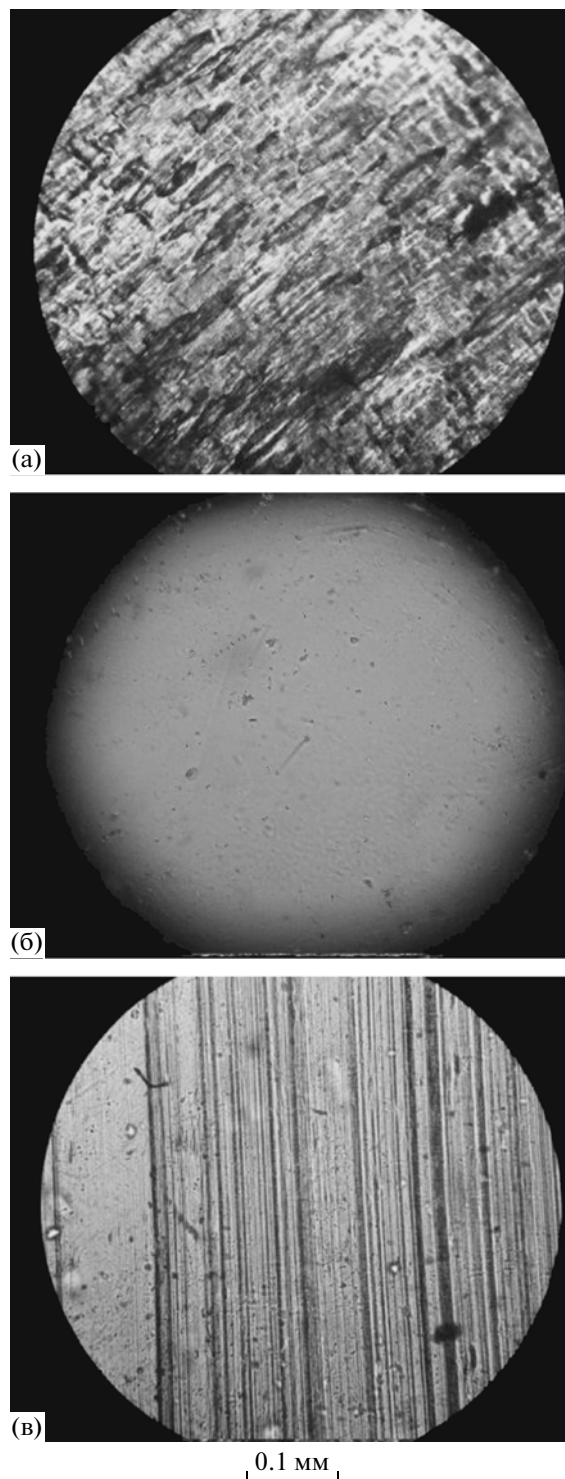


Рис. 4. Микрофотографии (в скрещенных поляроидах) пленки, полученной из 7%-ного целлюлозного раствора в ортофосфорной кислоте в условиях сдвига (а), без сдвига (б), а также целлофановой пленки (в).

чения вязкости не изменялись во всем интервале времени измерения. Затем определяли вязкость при постоянной высокой скорости сдвига 10 с^{-1} .

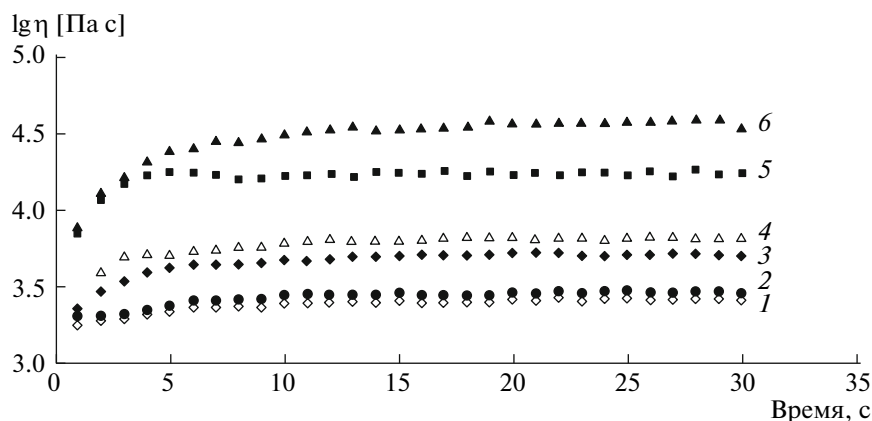


Рис. 5. Изменение вязкости во времени для прядильных растворов в ортофосфорной кислоте при разных температуре и скорости сдвига: 1, 3 – целлюлозный раствор, 2, 4, 6 – целлюлозно-хитозановый раствор (80:20); $T = 303$ (1–4) и 268 К (5, 6); $\gamma = 0.5$ (1, 2, 5) и 0.15 с^{-1} (3, 4, 6).

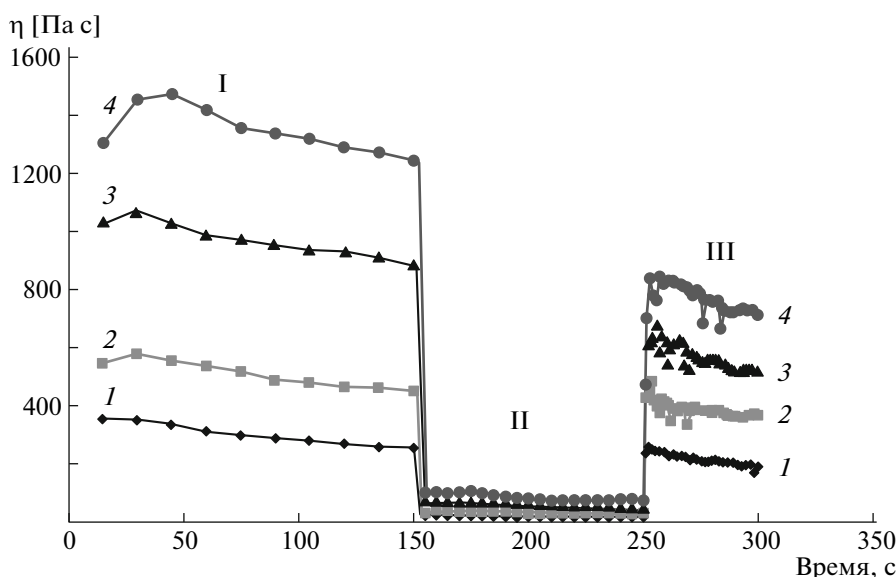


Рис. 6. Зависимость вязкости от времени деформации при скорости сдвига $\gamma = 0.15$ (зона I), (зона II) и 0.15 с^{-1} (зона III) соответственно суспензий целлюлозы с хитозаном в ортофосфорной кислоте при 323 К: 1 – целлюлозная суспензия, 2–4 – целлюлоза:хитозан = 90:10, 80:20 (3), 75:25 (4).

На третьем этапе вновь измеряли вязкость системы в условиях, которые были точно такими же, как и на первом этапе. Степень разрушения структуры суспензий и растворов оценивали как отношение вязкостей суспензии или раствора, измеряемых при скоростях сдвига 0.15 с^{-1} до и после сдвигового деформирования в течение 50 с.

Для проведения этапов теста на тиксотропию были установлены следующие режимы.

1 этап: скорость сдвига $\gamma = 0.15 \text{ с}^{-1}$, длительность измерения каждой точки 15 с, 10 точек измерения.

2 этап: скорость сдвига $\gamma = 10 \text{ с}^{-1}$, длительность измерения каждой точки 5 с, 20 точек измерения.

3 этап: скорость сдвига $\gamma = 0.15 \text{ с}^{-1}$, длительность измерения каждой точки 1 с, 50 точек измерения.

На рис. 6 представлены результаты испытаний целлюлозной суспензии и совместных целлюлозно-хитозановых суспензий в ортофосфорной кислоте при 323 К. Видно, что, в области малой скорости сдвига ($\gamma = 0.15 \text{ с}^{-1}$) вязкость суспензий практически постоянна, причем для образцов с большим содержанием хитозана характерна и более высокая начальная вязкость, т.е. вязкость в состоянии, близком к состоянию покоя. Как оказалось, прочность структуры чисто целлюлозной суспензии после воздействия усилия с высокой

скоростью сдвига восстанавливается практически полностью (рис. 6, кривая 1). Это можно объяснить тем, что целлюлозная масса имеет структуру, восстановление которой в условиях эксперимента происходит очень быстро.

Целлюлозно-хитозановые суспензии, напротив, не восстанавливали свою структуру полностью даже за относительно большой период времени проведения испытания. При этом степень восстановления первоначальной вязкости закономерно уменьшалась с ростом содержания хитозана. Из данных рис. 6 следует, что наиболее тиксолабильной системой является целлюлозно-хитозановая суспензия состава 75:25. Степень восстановления структуры суспензий в зависимости от содержания хитозана в образцах представлена в табл. 2. Полученные данные следует учитывать при аппаратурном оформлении стадии активации.

Тиксотропное поведение прядильных растворов исследовали при 303 К, моделируя тем самым условия подачи раствора на фильеру. Результаты испытаний прядильных растворов на тиксотропность приведены на рис. 7. Как видно, наблюдаемые закономерности для растворов отличны от таковых для суспензий. Процесс разрушения и восстановления структуры целлюлозного раствора в отличие от растворов ее смесей с хитозаном идет очень медленно и не в полной мере, несмотря на то, что чисто целлюлозный прядильный раствор имеет меньшую вязкость. Такое поведение, по всей видимости, можно объяснить более высокой структурированностью целлюлозного раствора по сравнению с суспензией. Немонотонное изменение степени восстановления структуры целлюлозно-хитозановых растворов с ростом содержания хитозана может быть обусловлено, с одной стороны, увеличением вязкости растворов вследствие повышения общей концентрации полимеров с другой стороны и умень-

Таблица 2. Степень восстановления структуры суспензий и прядильных растворов как функция содержания в них хитозана

Образец, №	Массовое соотношение целлюлоза : хитозан	Степень восстановления, %
Суспензии		
1	100 : 0	85
2	90 : 10	80
3	80 : 20	65
4	75 : 25	60
Прядильные растворы		
5	100 : 0	45
6	90 : 10	65
7	80 : 20	70
8	75 : 25	65

шением структурированности растворов в связи с увеличением содержания второго полимера. Кроме того, на степень восстановления может оказать влияние и надмолекулярная структура полимеров в растворе. В случае совместного присутствия в растворе двух полимеров она может быть представлена в виде чередующихся слоев, образование которых возможно в растворах двух полимеров в общем растворителе [20]. Зависимость степени восстановления структуры прядильных растворов от содержания хитозана в образцах иллюстрируют данные табл. 2.

Поскольку в процессе приготовления раствора, его хранения и подачи на фильеру система целлюлоза—хитозан—водная ортофосфорная кислота проходит ряд фазовых состояний: сус-

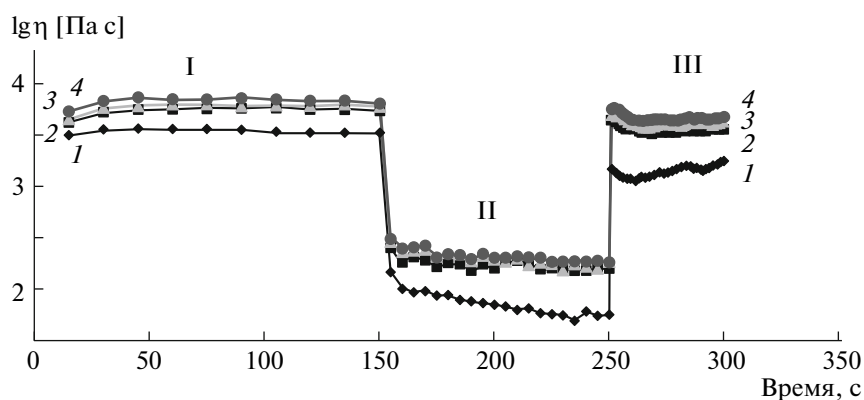


Рис. 7. Зависимость вязкости от времени деформации при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.15$ (зона I), 10 (зона II) и 0.15 с^{-1} (зона III) соответственно растворов целлюлозы с хитозаном в ортофосфорной кислоте при 303 К: 1 – целлюлозный раствор, 2–4 – целлюлоза:хитозан = 90:10 (2), 80:20 (3) и 75:25 (4).

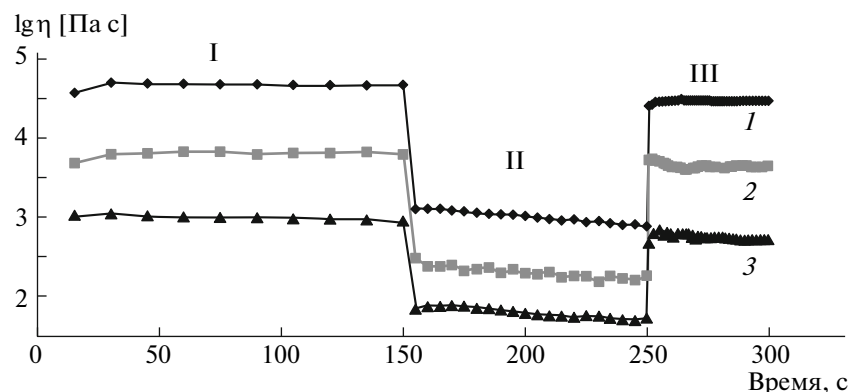


Рис. 8. Зависимость вязкости от времени деформации при скорости сдвига $\gamma = 0.15$ (зона I), 10 (зона II) и 0.15 с^{-1} (зона III) соответственно системы целлюлоза:хитозан состава 80:20 в ортофосфорной кислоте при 268 (гель) (1), 303 (раствор) (2) и 323 К (суспензия) (3).

пензия—гель—раствор, нам представилось особенно интересным сопоставление их тиксотропных свойств. Результаты таких испытаний для системы с соотношением компонентов целлюлоза:хитозан = 80:20 представлены на рис. 8. Из этих данных следует важный в практическом отношении вывод: при переходе геля в состояние текучего раствора вязкость системы уменьшается практически на порядок. Это необходимо учитывать при аппаратном оформлении стадии подачи геля на формовочный узел и последующей подачи раствора на фильеру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что 7%-ные целлюлозные растворы и 7.7–9.1%-ные целлюлозно-хитозановые прядильные растворы в водной ортофосфорной кислоте в условиях установившегося сдвигового течения в интервале скоростей сдвига $0.15\text{--}100 \text{ с}^{-1}$ ведут себя как псевдопластичные среды. На кривых зависимости вязкости от скорости сдвига обнаружено появление квазиньютоновского участка в интервале $20\text{--}40 \text{ с}^{-1}$, что можно объяснить ЖК-упорядочением макромолекул в системе при сдвиговом течении. Для всех исследованных растворов обнаружено индуцированное сдвигом ДЛП, которое сохраняется в пленках, сформованных из растворов в водно-солевую осадительную ванну.

При неустановившемся сдвиговом течении в режиме постоянной скорости сдвига для прядильных растворов целлюлозы и хитозана в ортофосфорной кислоте характерна реопексия, обусловленная тем, что в области малых скоростей сдвига ориентация макромолекул в направлении деформирования требует определенного времени.

Тиксотропные свойства целлюлозно-хитозановых суспензий и прядильных растворов, кото-

рые оценивали по степени восстановления структуры суспензий и прядильных растворов после ее разрушения, оказались различными. Степень восстановления структуры уменьшается при переходе от суспензий к растворам. При этом с ростом содержания хитозана степень восстановления структуры в случае суспензий закономерно уменьшается, а в случае прядильных растворов изменяется немонотонно, но во всех случаях оказывается большей, чем у чисто целлюлозного раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Макаревич С.Е., Цыганкова Н.Г., Шеймо Е.В. // Вестн. Белнефтехима. Нефтехимический комплекс. 2011. № 1 (6). С. 6.
2. Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Капуцкий Ф.Н. А.с. 1348396 СССР. 1987.
3. Boerstoel H., Maatman H., Westerink J.B., Koenders B.M. // Polymer. 2001. V. 42. № 17. P. 7371.
4. Northolt M.G., Boerstoel H., Maatman H., Huisman R., Veurink J., Elzerman H. // Polymer. 2001. V. 42. № 19. P. 8249.
5. Picken S.J., Sikkema D.J., Boerstoel H., Dingemans T.J., Zwaag V. // Liq. Cryst. 2011. V. 38. № 11–12. P. 1591.
6. Janjic S., Kostic M., Vucinic V., Dimitrijevic S., Popovic K., Ristic M., Skundric P. // Carbohydr. Polymers. 2009. V. 78. № 2. P. 240.
7. Rogovina S.Z., Vikhoreva G.A. // Glycoconjugate J. 2006. V. 23. № 7–8. P. 611.
8. Li Z., Zhuang X.P., Liu X.F., Guan Y.L., Yao K.D. // Polymer. 2002. V. 43. № 4. P. 1541.
9. Shih C.M., Shieh Y.T., Twu Y.K. // Carbohydr. Polymers. 2009. V. 78. № 1. P. 169.
10. Duan X., Xu J., He B., Li J., Sun Y. // BioResources. 2011. V. 6. № 4. P. 4640.

11. *Xie H., Zhang S., Li S.* // Green Chem. 2006. V. 8. № 7. P. 630.
12. *Kuzmina O., Heinze T., Wawro D.* // ISRN Polymer Science. 2012. V. 2012, Article ID 251950, 9 pages.
13. *Ma B., Zhang M., He C., Sun J.* // Carbohydr. Polymers. 2012. V. 88. № 1. P. 347.
14. *Biswal D.R., Singh R.P.* // Inc. J Appl Polym. 2004. V. 94. № 4. P. 1480.
15. *Edali M., Esmail M.N., Vatistas G.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 78. P. 1787.
16. *Grinshpan D.D., Gonchar A.N., Tsygankova N.G., Makarevich S.M., Savitskaya T.A., Shejmo E.V.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2011. V. 84. № 3. P. 594.
17. *Ritcey A.M. and Gray D.G.* // Biopolymers. 1988. V. 27. P. 1363.
18. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
19. *Laszkiewicz A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sci. Technol., Sect. A. 2000. V. 353. № 1. P. 127.
20. *Schulz L., Burchard W., Dönges R.* // Cellulose Derivatives. 1998. P. 218.