

УДК 661.728.7:532.78

Д. Д. ГРИНШПАН, А. Н. ГОНЧАР, Т. А. САВИЦКАЯ, Н. Г. ЦЫГАНКОВА, С. Е. МАКАРЕВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННО-УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХИТОЗАНОМ

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета

(Поступила в редакцию 01.10.2013)

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. При этом близость химической структуры макромолекул создает предпосылки для кинетической совместимости этих полимеров в общем растворителе.

Фосфорные кислоты с недавнего времени все чаще привлекают внимание исследователей. Возвращение интереса к этому прямому растворителю целлюлозы объясняется тем, что найдены условия приготовления растворов, исключающие интенсивную деструкцию полимера [1, 2]. Появились работы по получению высококонцентрированных прядильных анизотропных растворов целлюлозы и ее смесей с другими полимерами в безводных суперфосфорных кислотах и формованию из них высокоориентированных волокон и нитей [3, 4]. К факторам, сдерживающим широкое распространение этого способа, следует отнести высокую коррозионную активность суперфосфорных кислот и необходимость использования ацетона в качестве основного компонента коагуляционной ванны, высокая горючесть которого является серьезным препятствием для реализации процесса в производственных масштабах [5].

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

Большой интерес вызывает комбинация целлюлозы с хитозаном, однако, несмотря на многочисленные варианты, предложенные различными исследователями [6–13], до сих пор в промышленном масштабе не реализована технология, позволяющая совмещать эти полимеры на молекулярном уровне.

Цель настоящей работы – исследование реологических свойств концентрированных растворов целлюлозы и хитозана в водной ортофосфорной кислоте, которые пригодны для переработки в волокна и пленки.

Экспериментальная часть. Для приготовления суспензий и прядильных растворов использовали промышленные воздушно-сухие образцы сульфатной целлюлозы из хвойных пород древесины производства ОАО «Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат» (г. Байкальск, Россия)

со степенью полимеризации 900 и содержанием α -целлюлозы 92 % и хитозана марки «пищевой» производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково, Россия) со степенью деацетилирования 70 % и молекулярной массой $2 \cdot 10^5$. Исходным реагентом для приготовления растворов полимеров служила концентрированная 86 мас.% ортофосфорная кислота марки «ч.» с плотностью $1,69 \text{ г/см}^3$.

Перед растворением листы целлюлозы измельчали на квадраты $1 \times 1 \text{ см}$, а хитозан с помощью ультразвуковой мельницы ZM 200 (Германия) превращали в однородный порошок с размером частиц не более 1 мм. Затем измельченные полимеры вводили в водные растворы ортофосфорной кислоты и диспергировали до получения однородной суспензии. В таблице приведены соотношения и суммарная концентрация полимеров, которые были использованы для получения целлюлозно-хитозановых суспензий и прядильных растворов. Выбор для исследования эквиполноценных по целлюлозе растворов был обусловлен требованиями к прочности свежесформованного волокна, которая должна быть достаточной для обеспечения стабильного формирования. Поскольку именно целлюлоза определяет прочность волокна при его формировании из данной растворяющей системы, постоянно поддерживали концентрацию целлюлозы.

Составы исследованных суспензий целлюлоза:хитозан в ортофосфорной кислоте

Номер образца	Соотношение целлюлоза:хитозан (мас. ч.)	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

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, которые при нагревании выше 293К приобретали текучесть и были пригодны для формирования волокон. Приготовленные растворы при хранении при температурах ниже 273К, а также при их разогревании не проявляли видимых признаков фазового разделения.

Из исследованных растворов, помимо волокон, были приготовлены пленки, которые просматривали в поляризованном свете также с помощью оптического микроскопа Amplival (Германия). Реологические исследования прядильных растворов проводили на реометре R/S Brookfield в режиме постоянной скорости сдвига (в диапазоне от $0,15$ до 100 с^{-1}) с помощью измерительной системы коаксиальных цилиндров СС8.

Результаты и их обсуждение. В режиме установившегося сдвигового течения при низких значениях скоростей сдвига от $0,15$ до 10 с^{-1} все растворы целлюлозы и ее смесей с хитозаном демонстрируют псевдопластическое поведение. При увеличении скорости сдвига (до 100 с^{-1}) реологическое поведение исследованных систем становится более сложным. Достаточно полно его иллюстрируют представленные на рис. 1, а и б зависимости вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига, построенные в двойных логарифмических координатах, которые принято рассматривать как реологические «отпечатки пальцев» исследуемых образцов [14, 15]. Как следует из данных рис. 1, а, как для целлюлозного, так и для целлюлозно-хитозановых растворов участки минимальной и максимальной ньютоновской вязкости в условиях эксперимента достигнуты не были. Скорее всего, это обусловлено тем, что в области малых скоростей сдвига времена релаксации дисклинаций структурной сетки этих 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 от 15 до 40 с^{-1} на рассматриваемых кривых появляется промежуточный практически прямолинейный участок, протяженность которого увеличивается при переходе от чисто целлюлозного раствора (рис. 2 а, кривая 1) к раствору, содержащему 10 мас.% хито-

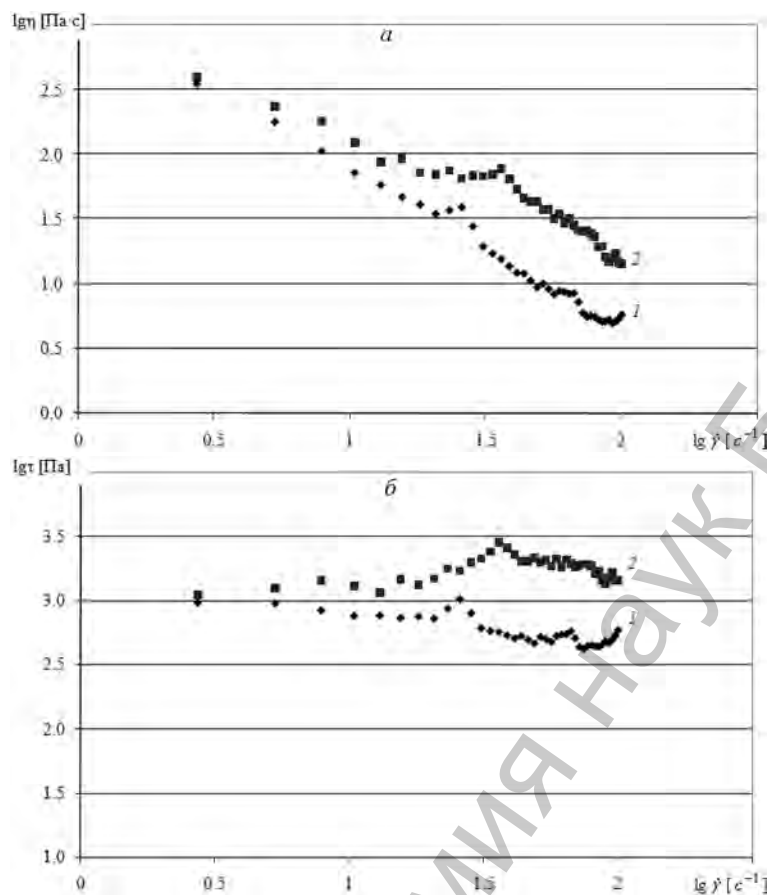


Рис 1. Логарифмическая зависимость вязкости (*a*) и напряжения сдвига (*б*) от скорости сдвига для прядильных растворов в ортофосфорной кислоте при температуре 303К: 1 – целлюлозный раствор, 2 – целлюлоза:хитозан = 90:10

зана (рис. 2, *a*, 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 ранее исследованным 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 двулучепреломление, которое отчетливо видно по

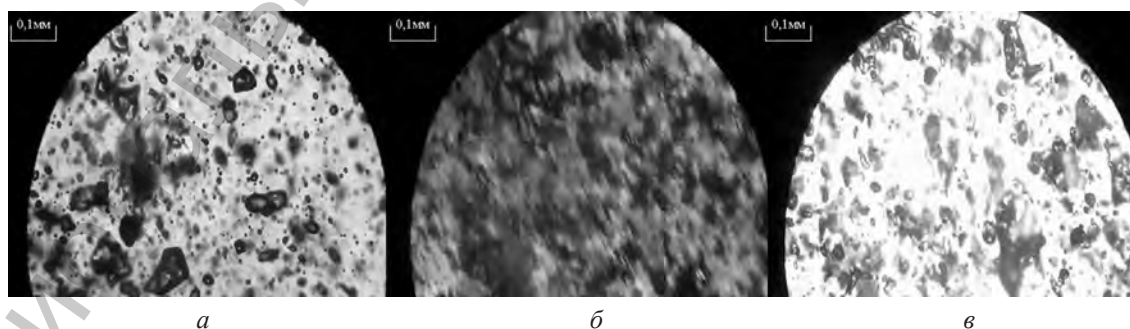


Рис 2. Микрофотографические снимки (в скрещенных поляроидах) капли 7 %-ного целлюлозного раствора в ортофосфорной кислоте: *a* – до приложения усилия сдвига, *б* – во время течения, *в* – через 1 с после прекращения течения

игре цветов, наблюдаемых в поле зрения поляризационного микроскопа. На рис. 2 представлены микрофотографии капли раствора, помещенного между двумя параллельными стеклянными пластинками, до и после сдвига верхней пластинки относительно нижней. Зафиксированное с помощью цифровой видеокамеры двулучепреломление исчезло через 0,1–0,5 с после прекращения сдвига.

Для того 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 используется и при формировании волокна. Двулучепреломляющая текстура проявляется в пленках всех исследованных составов целлюлоза:хитозан. На рис. 3, *a* приведен снимок целлюлозной пленки, двулучепреломляющая текстура которого хорошо различима. 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. Микрофотографический снимок такой пленки представлен на рис. 3, *б*.

Для сравнения на рис. 3, *в* представлен микрофотографический снимок одноосно-ориентированной промышленно выпускаемой целлофановой пленки, полученной в режиме сдвигового деформирования, на котором нет видимых признаков формирования жидкокристаллического упорядочения, что можно объяснить отсутствием ЖК-упорядочения макромолекул при течении вязкого раствора.

Таким образом, для концентрированных растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном в водной ортофосфорной кислоте характерно появление признаков жидкокристаллического упорядочения только в режиме сдвигового деформирования. Это является основным отличием данных растворов от растворов целлюлозы в безводных суперфосфорных кислотах, которые самопроизвольно переходят в ориентационно-упорядоченное состояние при увеличении концентрации полимера [3].

Заключение. Для 7 %-ного целлюлозного и 7,7–9,1 %-ных целлюлозно-хитозановых прядильных растворов в водной ортофосфорной кислоте в условиях установившегося сдвигового течения в интервале скоростей сдвига $0,15\text{--}100\text{ с}^{-1}$ установлен псевдопластический характер течения. На кривых зависимости вязкости от скорости сдвига обнаружено появление квазиньютоновского участка в интервале от $20\text{ до }40\text{ с}^{-1}$, обусловленное ориентационным упорядочением макромолекул в потоке. Для всех исследованных растворов обнаружено индуцированное сдвигом двулучепреломление, которое сохраняется в пленках, сформованных из растворов в водно-солевою осадительную ванну.

Литература

1. Гончар А. Н., Гриншпан Д. Д., Макаревич С. Е., Цыганкова Н. Г., Шеймо Е. В. // Вестник Белнефтехима. Нефтехимический комплекс. 2011. № 1 (6). С. 6.
2. А. с. 1348396 СССР. 1987. Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Капуцкий Ф. Н.

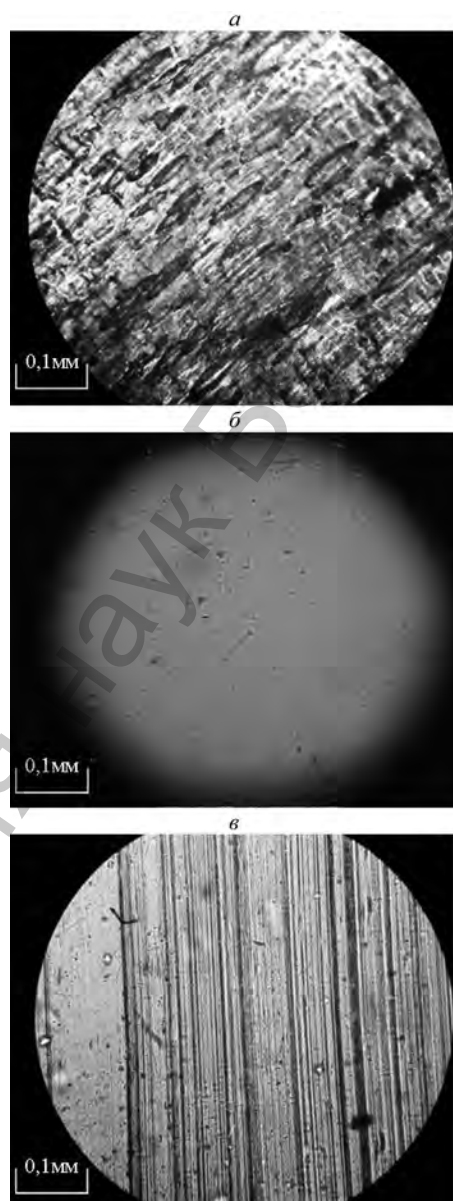


Рис 3. Микрофотографические снимки (в скрещенных поляроидах) *a* – пленки, полученной из 7 %-ного целлюлозного раствора в ортофосфорной кислоте в условиях сдвига, *б* – без сдвига и *в* – целлофановой пленки

3. Boerstoel H., Maatman H., Westerink J. B., and Koenders B. M. // Polymer. 2001. Vol. 42. N 17. P. 7371.
4. Northolt M. G., Boerstoel H., Maatman H., Huisman R., Veurink J., Elzerman H. // Polymer. 2001. Vol. 42. N 19. P. 8249.
5. Picken S. J., Sikkema D. J, Boerstoel H., Dingemans T. J, and S. Zwaag V. // Liquid Crystals. 2011. Vol. 38. N 11–12. P. 1591.
6. Janjic S., Kostic M., Vucinic V., Dimitrijevic S., Popovic K., Ristic M., Skundric P. // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 78. N 2. P. 240.
7. Rogovina S. Z., Vikhoreva G. A. // Glycoconjugate Journal. 2006. Vol. 23. N 7–8. P. 611.
8. Li Z, Zhuang X. P, Liu X. F, Guan Y. L, Yao K. D // Polymer. 2002. Vol. 43. N 4. P. 1541.
9. Shih C. M., Shieh Y. T., Twu Y. K. // Carbohydrate polymers. 2009. Vol. 78. N 1. P. 169.
10. Duan X., Xu J., He B., Li J., Sun Y. // BioResources. 2011. Vol. 6. N 4. P. 4640.
11. Xie H., Zhang S., Li S. // Green Chem. 2006. Vol. 8. N 7. P. 630.
12. Kuzmina O., Heinze T., Wawro D. // ISRN Polymer Science. 2012. Vol. 2012. Article ID 251950, 9 pages.
13. Ma B., Zhang M., He C., Sun J. // Carbohydrate polymers. 2012. Vol. 88. N 1. P. 347.
14. Biswal D. R., Singh R. P. // Inc. J Appl Polym. 2004. Vol. 94. N 4. P. 1480.
15. Edali M, Esmail M. N., Vatistas G. H. // J. of Applied Polymer Science. 2001. Vol. 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. Vol. 84. N 3. P. 594.
17. Ritcey A. M. and Gray D. G. // Biopolymers. 1988. Vol. 27. P. 1363.

D. D. GRINSPAN, A. N. GONCHAR, T. A. SAVITSKAYA, N. G. TSYGANKOVA, S. E. MAKAREVICH

**FORMATION OF ORIENTATION-ORDERED STRUCTURES IN SOLUTIONS AND FILMS
OF CELLULOSE MIXTURES WITH CHITOSAN**

Summary

Pseudoplastic flow behavior for solutions of cellulose (7%) and its mixture with chitosan (7,7–9,1 %) in aqueous orthophosphoric acid has been established under equilibrium steady shear flow conditions. The appearance of the quasi-Newtonian area from 20 to 40 s⁻¹ has been observed in the curves of viscosity versus shear rate caused by orientational ordering of the macromolecules in the flow. For all the solutions shear induced birefringence has been observed. The films cast from these solutions in salt precipitation bath exhibit the birefringent texture.