

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **029929**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.05.31</p> <p>(21) Номер заявки
201700046</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2016.12.21</p> | <p>(51) Int. Cl. C08J 5/18 (2006.01)
D01F 1/02 (2006.01)
D01F 2/02 (2006.01)
D06M 15/03 (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)</p> |
|---|--|

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СМЕСЕЙ С ХИТОЗАНОМ

- | | |
|--|--|
| <p>(43) 2018.04.30</p> <p>(96) 2016/EA/0107 (BY) 2016.12.21</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ); ОТКРЫТОЕ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"СВЕТЛОГОРСКИХИМВОЛОКНО"(ОАО
"СВЕТЛОГОРСКИХИМВОЛОКНО")
(BY)</p> | <p>(72) Изобретатель:
Гриншпан Дмитрий Давидович,
Савицкая Татьяна Александровна,
Цыганкова Надежда Георгиевна,
Макаревич Светлана Евгеньевна,
Серебряков Геннадий Федорович,
Вовк Василий Иосифович,
Костюкевич Василий Васильевич
(BY)</p> <p>(56) EA-A1-201500071
EA-A1-201500072
RU-C2-2318084
US-A-5932158
US-A-5622666</p> |
|--|--|

- (57) Изобретение относится к области химической технологии переработки высокомолекулярных соединений, а именно целлюлозы и других полимеров, растворимых в фосфорной кислоте и пригодных для формования волокон, нитей, пленок, оболочек, мембран, покрытий и изделий из них. Задачей предлагаемого изобретения является создание способа получения формуемых изделий из целлюлозы и ее смесей с хитозаном, обладающих улучшенными физико-механическими характеристиками и уменьшенными величинами коэффициентов вариации. Поставленная задача достигается тем, что предлагаемый способ получения формованных изделий включает суспендирование целлюлозы и ее смесей с хитозаном в концентрированной ортофосфорной кислоте при температуре 40-60°C в течение 0,05-1 ч, последующее охлаждение полученной суспензии до температуры от -1 до -10°C, образование гомогенного раствора, его разогрев до 30-40°C, формование изделий в охлажденную до температуры 5-18°C осадительную ванну, представляющую собой водный раствор моно- и дифосфатов калия с рН 7,0-10,0 и последующую поэтапную отмывку осуществляют водными растворами смесей моно- и дифосфатов калия, имеющими плотность 1,180-1,001 г/см³. Отмывка осуществляется в три или четыре этапа водными растворами смесей моно- и дифосфата калия: на первом этапе с плотностью 1,180-1,150 г/см³, на втором - 1,080-1,060 г/см³, на третьем и четвертом этапах - с плотностью 1,010-1,001 г/см³. На третьей и четвертой стадиях обработки водные растворы моно- и дифосфата калия могут дополнительно содержать аппретирующие вещества.

B1**029929****029929****B1**

Изобретение относится к области химической технологии переработки высокомолекулярных соединений, а именно целлюлозы и других полимеров, растворимых в фосфорной кислоте и пригодных для формования волокон, нитей, пленок, оболочек, мембран, покрытий и изделий из них.

Известны способы растворения целлюлозы в безводных полифосфорных кислотах при температуре 0-10°C и последующего формования из них волокон в различные осадительные ванны: метанол, этанол, изопропанол, этиленгликоль, глицерин, ацетон, водные растворы гидроксида натрия, гидрокарбоната натрия, хлорида аммония [1, 2]. К недостаткам этих способов надо отнести сложность регенерации осадительных ванн, взрыво- и пожароопасность процессов при использовании органических растворителей и низкие механические характеристики формируемых волокон.

Известен способ получения растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте, который частично лишен указанных выше недостатков [3]. Процесс растворения целлюлозы по данному способу ведут в водном растворе ортофосфорной кислоты с концентрацией 82-85% при температуре 5-8°C. Основным недостатком данного способа является невозможность использования высокомолекулярной целлюлозы из-за ее нерастворимости, что не позволяет формировать волокна и пленки с удовлетворительными физико-механическими характеристиками.

Известен способ получения растворов целлюлозы в водной ортофосфорной кислоте, пригодных для формования волокон и пленок с удовлетворительными физико-механическими характеристиками. Это достигается путем суспендирования практически любого вида целлюлозы с различной молекулярной массой в концентрированной (80-84%) ортофосфорной кислоте при 40-60°C в течение 0,05-1 ч с последующим охлаждением полученной суспензии до 0-5°C и выдерживанием при этой температуре до образования однородного раствора. Этот способ получения растворов позволяет сформовать в водно-спиртовой ванне монолитную прочную пленку со степенью полимеризации до 680 [4].

Известен способ получения формованных изделий (волокон, нитей, пленок), включающий суспендирование целлюлозы в концентрированной фосфорной кислоте при температуре 40-60°C в течение 0,05-1 ч с последующим охлаждением до 0-5°C, выдерживанием при этой температуре суспензии до образования однородного раствора, последующим разогревом раствора до 30-40°C и формованием в водном растворе изопропилового спирта при температуре 18-20°C целлюлозных волокон и нитей с прочностью 15-20 сН/текс при удлинении 6,7-8,4% и целлюлозных пленок с прочностью до 56,5 МПа [5]. Недостатками данного способа, как и предыдущего, являются сохранение в технологическом процессе пожароопасного растворителя и недостаточно высокие физико-химические характеристики формируемых изделий.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является способ получения формованных целлюлозных материалов, включающий суспендирование целлюлозы в концентрированной фосфорной кислоте при температуре 40-60°C в течение 0,05-1 ч, последующее охлаждение суспензии до температуры -(1-10°C), образование однородного целлюлозного раствора, разогрев раствора до 30-40°C, формование раствора целлюлозы в осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 7,0-10,0 при температуре 5-18°C с последующей отмывкой сформованных изделий водой и сушкой [6]. Получаемые при этом волокна и пленки имеют более высокие физико-механические характеристики, чем полученные по способу [5], но и данный способ имеет существенный недостаток. Он не позволяет получать изделия с одинаковыми характеристиками при длительном формовании. Использование воды для удаления из сформованного изделия остатков растворителя и осадительной ванны приводит к появлению неровноты у свежеформованных волокон, нитей и пленок. Критерием неровноты формируемых изделий и критерием неравномерности их свойств являются величины коэффициентов вариации (КВ) физико-механических свойств, в частности прочности и удлинения.

Задачей предлагаемого изобретения является создание способа получения формованных изделий из целлюлозы и ее смесей с хитозаном, обладающих улучшенными физико-механическими характеристиками и уменьшенными величинами коэффициентов вариации этих характеристик.

Поставленная задача достигается тем, что предлагаемый способ получения формованных изделий, включающий суспендирование целлюлозы и ее смесей с хитозаном в концентрированной ортофосфорной кислоте при температуре 40-60°C в течение 0,05-1 ч, последующее охлаждение полученной суспензии до температуры минус 1 - минус 10°C, образование гомогенного раствора, разогрев раствора до 30-40°C, формование изделий в охлажденную до температуры 5-18°C осадительную ванну, состоящую из смеси моно- и дифосфатов калия с рН 7,0-10,0, предусматривает использование на стадии отмывки не воду, а водные растворы смесей моно- и дифосфатов калия с плотностью от 1,180 до 1,001 г/см³. Сам процесс отмывки осуществляется поэтапно путем последовательного скачкообразного уменьшения плотности применяемых растворов. На первой стадии отмывки необходимо использовать водные растворы смесей моно- и дифосфатов калия с плотностью 1,180-1,150 г/см³, на второй - 1,080-1,060 г/см³, на третьей - 1,010-1,001 г/см³ и при необходимости авиважной обработки для растворения авиважных препаратов также использовать водные растворы смесей моно- и дифосфатов калия с плотностью 1,010-1,001 г/см³ на третьей или четвертой стадии обработки свежеформованных изделий.

Таких растворов должно быть не менее трех, но и не более четырех. Если стадий отмывки будет меньше трех, то нельзя будет достичь заявляемых в предлагаемом способе преимуществ - уменьшения

неровноты и уменьшения величин коэффициентов вариации в формуемых изделиях и улучшения основных физико-механических свойств. Если стадий отмывки будет больше четырех, то процесс изготовления формованных изделий станет экономически невыгодным из-за образования большого количества разбавленных труднорегенируемых промывных вод.

Ниже приведены примеры осуществления предложенного способа получения формованных изделий и их характеристики в сравнении с прототипами.

Пример 1.

15,0 г воздушно-сухой хлопковой целлюлозы со степенью полимеризации по кадоксену 1000 суспендируют при интенсивном перемешивании в 112 мл 83%-ной ортофосфорной кислоты при температуре 40°C в течение 3 мин. Полученную суспензию охлаждают и процесс растворения целлюлозы проводят при температуре минус 10°C с последующим формованием разогретого до температуры 35°C целлюлозного раствора через фильеру в охлажденную до температуры 5°C осадительную ванну, представляющую собой раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 10,0. Процесс отмывки сформованных волокон осуществляют в три этапа тремя водными растворами смесей моно- и дифосфата калия с последовательно уменьшающейся плотностью: на первом этапе плотность раствора равняется 1,180 г/см³, на втором - 1,060 г/см³, на третьем - 1,005 г/см³. Высушенные волокна имеют прочность 33 сН/текс при КВ по удельной разрывной нагрузке 4,7% и удлинение 12% при КВ по удлинению 1,4%. Волокна, полученные из того же раствора и отмытые обессоленной водой, имеют прочность 30 сН/текс при КВ 10,7% и удлинение 10% при КВ 25,8%.

Пример 2.

10,0 г воздушно-сухой хлопковой целлюлозы со степенью полимеризации по кадоксену 1100 суспендируют при интенсивном перемешивании в 112 мл 83%-ной ортофосфорной кислоты при температуре 40°C в течение 60 мин. Полученную суспензию охлаждают и процесс растворения целлюлозы проводят при температуре минус 10°C. Приготовленный раствор, разогретый до температуры 40°C, выливают на обезжиренную поверхность и размазывают с помощью специального скребка. Толщину пленки регулируют расстоянием от нижнего края скребка до поверхности отливки. Для регенерации используют охлажденную до температуры 10°C осадительную ванну, представляющую собой буферный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 7,0. Отмывка пленки протекает в три этапа при следующих плотностях промывочных растворов: первая промывочная ванна имеет плотность 1,150 г/см³, вторая - 1,080 г/см³, третья - 1,001 г/см³. В третью промывочную ванну дополнительно вводится в качестве аппрета глицерин. Полученная пленка имеет прочность 30 МПа при КВ 3,7% и удлинение 15% при КВ 8,1%. Пленка, сформованная из того же раствора и отмытая фильтрованной водой, имеет прочность 29 МПа при КВ 13,9% и удлинение 13% при КВ 20,5%.

Пример 3.

9,6 г мелконарезанной древесной сульфатной целлюлозы со степенью полимеризации по кадоксену 860 суспендируют при эффективном перемешивании в 112 мл 81%-ной ортофосфорной кислоты при температуре 50°C в течение 15 мин. Полученную суспензию охлаждают и процесс растворения целлюлозы проводят при температуре минус 5°C. Приготовленный раствор, разогретый до температуры 40°C, выливают на подложку из длиноволокнистой фиброузной бумаги и размазывают при помощи специального скребка. Толщину пленки регулируют расстоянием от нижнего края скребка до поверхности отливки. Для регенерации используют охлажденную до температуры 12°C осадительную ванну, представляющую собой буферный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 9,5. Отмывку пленки проводят в четырех промывочных ваннах, имеющих плотности в диапазоне от 1,165 до 1,001 г/см³. Плотность первой ванны составляет 1,165 г/см³, второй - 1,070 г/см³, третьей - 1,010 г/см³, четвертой - 1,001 г/см³. В последней четвертой ванне в качестве аппретирующего вещества (пластификатора) используется трибутилфосфат. Полученная пленка имеет следующие характеристики: прочность 70 МПа при КВ 3,2% и удлинение 4,2% при КВ 4,3%. Пленка, полученная из того же раствора и той же толщины, отмытая обессоленной водой, имеет прочность 60 МПа при КВ 6,1% и удлинение 3,1% при КВ 7,4%.

Пример 4.

Смесь измельченной хлопковой целлюлозной папки со степенью полимеризации 1200 и содержанием α -целлюлозы 98% и хитозанового порошка, имеющего степень деацетилирования 80% и молекулярную массу $2 \cdot 10^5$, диспергируют в 83%-ной ортофосфорной кислоте при температуре 50°C в течение 10 мин, полученную суспензию охлаждают до температуры минус 5°C и выдерживают при этой температуре до образования совместного раствора двух полимеров, затем при 30°C полимерный раствор обезвоздушивают и формуют из него волокно в охлажденную до 10°C осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси моно- и дифосфата калия с рН 10,0. Содержание хитозана в исходной загрузке полимеров и соответственно в готовом волокне составляет 22 мас.%. Сформованное волокно отмывают в трех промывочных ваннах и аппретируют в четвертой. Эти ванны имеют следующие плотности: первая - 1,170 г/см³, вторая - 1,055 г/см³, третья - 1,005 г/см³, четвертая - 1,001 г/см³. В качестве аппретирующего вещества в последней ванне используют аппрет К-1. Полученное волокно является самозатухающим. Имеет следующие характеристики: кислородный индекс (КИ) 34,2%, прочность 31,6

сН/текс при КВ по удельной разрывной нагрузке 5,9%, удлинение 6,7% при КВ по удлинению 8,4%. Волокно, полученное из того же раствора и отмытое обессоленной водой, имеет КИ 32,8%, прочность 30,2 при КВ по удельной разрывной нагрузке 15,4%, удлинение 6,1 при КВ по удлинению 16,3%.

Условия отмытки и физико-механические характеристики самозатухающих изделий, сформованных из растворов смесей целлюлозы и хитозана в ортофосфорной кислоте

Пример, №	Вид изделия, содержание хитозана, %	Отмывочный раствор и его плотность, г/см ³				КИ, %	Прочность		Удлинение	
		1	2	3	4		Удельн. разрывная нагрузка	КВ, %	%	КВ, %
5	нить, 20	вода, 1,000	вода, 1,000	вода, 1,000	вода + ОП-1, 1,000	28,9	16,0 сН/текс	12,9	8,2	19,2
6	нить, 20	водный р-р солей, 1,180	водный р-р солей, 1,060	водный р-р солей, спирт, 1,001	—	33,0	17,9 сН/текс	6,1	8,3	10,4
7	волокно, 25	вода, 1,000	вода, 1,000	вода, 1,000	вода + ОП-1, 1,000	35,5	30,5 сН/текс	16,6	6,6	14,0
8	волокно, 25	водный р-р солей, 1,170	водный р-р солей, 1,080	водный р-р солей, 1,010	водный р-р солей + К-1, 1,001	37,5	33,5 сН/текс	5,8	6,8	8,6
9	пленка, 30	вода, 1,000	вода, 1,000	вода, 1,000	вода + глицерин, 1,000	59,0	40 МПа	10,5	9,2	13,5
10	пленка, 30	водный р-р солей, 1,150	водный р-р солей, 1,055	водный р-р солей, 1,005	водный р-р солей + глицерин, 1,001	60,5	42 МПа	6,0	11,4	8,2

Примеры 5-10.

Образцы самозатухающих изделий (нитей, волокон и пленок) получают аналогично примеру 4 при различных условиях отмытки (см. таблицу).

Для приготовления исходных суспензий и прядильных растворов используют хлопковые и древесные целлюлозы со степенью полимеризации 800-1200 и с содержанием α -целлюлозы 92-98%, а также образцы хитозана со степенью деацетилирования 70-85 мас.% и молекулярной массой $5 \cdot 10^4$ - $8 \cdot 10^5$.

Как следует из примеров 1-4 и данных таблицы (примеры 5-10), полученные по предлагаемому способу изделия как из растворов целлюлозы, так и ее смесей с хитозаном имеют улучшенные физико-химические характеристики по КИ, по прочности и удлинению, и, что особенно важно, имеют меньшие величины коэффициентов вариации по удельной разрывной нагрузке и удлинению.

Источники информации.

1. Xiong Rui et al. Preparation and properties of fibers produced from a cellulose/complex PA solvent system precipitating in diversecoagulants. - *Fibers and Polymers* 14.6 (2013); 926-934.

2. Патент US 5932158, D01F, 03.08.1999.

3. А.с. СССР № 1397456, C08B 5/00, 23.05.1988.

4. А.с. СССР № 1348396, C08B 1/00, 30.10.1987.

5. Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е. Новые бессероуглеродные процессы получения гидратцеллюлозных волокон и пленок. В сб.: "Материалы третьей Белорусской научно-практической конференции "Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси" (г. Могилев, 13-15 декабря 2006 г.).

6. Заявка ЕА № 201500071/28, D01F2. Получено решение о выдаче патента от 24.10.2016.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения формованных изделий из растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном, включающий суспендирование целлюлозы или ее смесей с хитозаном в концентрированной ортофосфорной кислоте при температуре 40-60°C в течение 0,05-1 ч, последующее охлаждение суспензии до минус 1 - минус 10°C, образование гомогенного раствора, разогрев раствора до 30-40°C, формование изделий в охлажденную до температуры 5-18°C осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 7,0-10,0, и последующую отмывку и сушку сформованных изделий, отличающийся тем, что отмывку проводят водными растворами смесей моно- и дифосфатов калия с плотностью от 1,180 до 1,001 г/см³ поэтапно (3-4 этапа) путем последовательного скачкообразного уменьшения плотности применяемых растворов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что на первом этапе отмывки используют водные растворы смесей моно- и дифосфатов калия с плотностью 1,180-1,150 г/см³.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что на втором этапе отмывки используют растворы моно- и дифосфата калия с плотностью 1,080-1,060 г/см³.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что на третьем и четвертом этапах отмывки используют растворы моно- и дифосфата калия с плотностью 1,010-1,001 г/см³.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что на третьем или четвертом этапах отмывки водные растворы моно- и дифосфата калия дополнительно содержат аппретирующие вещества.

