

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **028893**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2018.01.31**

(21) Номер заявки  
**201500072**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.12.10**

(51) Int. Cl. **C09K 21/10** (2006.01)  
**C09K 21/14** (2006.01)  
**D06M 14/22** (2006.01)

---

**(54) САМОЗАТУХАЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**


---

(43) **2016.06.30**

(96) **2014/EA/0104 (BY) 2014.12.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ  
ФХП БГУ); ОТКРЫТОЕ  
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
"СВЕТЛОГОРСКИХИМВОЛОКНО" (BY)**

(56) **ИОЩЕНКО Ю.П.** Получение и исследование полимолекулярных комплексов хитозана с белками и гидроксил-содержащими полимерами. Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук, Волгоград; -2006, с. 1-21, с. 19, раздел "Выводы", п.1

**RU-C1-2258103  
SU-A1-661047  
TW-A-201024490**

(72) Изобретатель:  
**Гриншпан Дмитрий Давидович,  
Савицкая Татьяна Александровна,  
Гончар Александр Николаевич,  
Цыганкова Надежда Георгиевна,  
Макаревич Светлана Евгеньевна,  
Вовк Василий Иосифович (BY)**

(57) Изобретение относится к области создания самозатухающих целлюлозных материалов, не способных самостоятельно гореть без постоянного источника воспламенения, и может быть использовано для получения самозатухающих материалов, устойчивых к многократным стиркам, для спецодежды, обмундирования и снаряжения, форменной и рабочей одежды; трикотажного белья, для спортивных и технических изделий и т.п. Задачей предлагаемого изобретения является создание самозатухающего материала на основе целлюлозы и способ его получения, обеспечивающего повышенную устойчивость к многократным водным обработкам и стиркам. Поставленная задача решается тем, что предложен самозатухающий материал на основе целлюлозы, содержащий хитозан, при следующем соотношении компонентов, мас. %: целлюлоза 50-80, хитозан 20-50. Предлагаемый способ получения самозатухающего материала на основе целлюлозы заключается в том, что смесь целлюлозы и хитозана диспергируют в водном растворе ортофосфорной кислоты с концентрацией 80-84% при температуре 40-60°C в течение 1-60 мин, полученную суспензию охлаждают до температуры -1 - -10°C и выдерживают при этой температуре до образования полимерного раствора, затем при 30-50°C полимерный раствор обезвоздушивают и формируют из него волокно, нить или пленку в охлажденную до 5-18°C осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 7.0-10.0, полученный материал промывают водой и сушат.

**B1****028893****028893****B1**

Изобретение относится к области создания самозатухающих целлюлозных материалов, неспособных самостоятельно гореть без постоянного источника воспламенения и может быть использовано для получения материалов самозатухающих материалов, устойчивых к многократным стрикам, для спецодежды, обмундирования и снаряжения, форменной и рабочей одежды; трикотажного белья, для спортивных и технических изделий и т.п.

Для получения представления о горючести материалов используют понятие кислородного индекса. Кислородный индекс (КИ) является показателем, выражающим минимальное потребление кислорода тем или иным видом материала, которое необходимо для горения или продолжения горения. Чем ниже показатель кислородного индекса, тем меньше кислорода требуется материалу и тем лучше он горит. Чем выше этот показатель, тем больше кислорода требуется для процесса горения материала.

Материалы считаются трудногорючими, т.е. самозатухающими при выносе их из огня, если их КИ > 27%. Материалы, имеющие КИ < 27%, относятся к легкогорючим. У материалов с КИ = 20-27% горение в воздухе протекает медленно, а у материалов с КИ < 20% горение в воздухе происходит быстро.

Известно, что все целлюлозные материалы, неподверженные химической или физической обработке, легко воспламеняются и интенсивно горят даже после удаления открытого источника пламени. Для их горения необходимо малое количество кислорода, и поэтому они имеют низкий кислородный индекс 15-18% [1].

Известны три основных способа придания целлюлозным материалам огнезащитных свойств [2]:

- 1) введение антипиренов в прядильные растворы;
- 2) химическое присоединение к целлюлозе антипиренов методами этерификации, алкилирования или привитой полимеризации;
- 3) пропитка готовых изделий растворами антипиренов.

По первому способу для придания огнезащитных свойств целлюлозным волокнам в прядильные растворы целлюлозы (вискозные, медноаммиачные и морфолиноксидные) вводят дисперсии различных фосфор-, хлор-, бром- и других галогенсодержащих соединений. Основным недостатком этого способа модификации целлюлозы является трудность однородного распределения не растворимого в вязком прядильном растворе антипирена, что приводит к ухудшению условий формования и снижению физико-механических характеристик волокон и нитей. Кроме того, из-за плохого совмещения растворенной целлюлозы с нерастворенным антипиреном в процессе формования и при отделке свежесформованного волокна часть антипирена удаляется из волокна и загрязняет осадительную и промывочные ванны. Поэтому для получения огнестойкого эффекта в прядильные растворы необходимо вводить дополнительно избыток антипирена, что из-за экономических и экологических причин не позволяет реализовать данный способ в промышленных масштабах.

Ряд указанных недостатков исключается при получении огнезащитных целлюлозных материалов путем химической модификации различными методами. Например, таким путем можно получать фосфаты целлюлозы при повышенных температурах (105-175°C) в присутствии различных модификаторов (мочевины, хлорокиси фосфора, цианамиды, хитозана [3] и др.). Аналогичного результата по огнезащитным свойствам можно достичь и путем привитой полимеризации. Этот метод позволяет химически присоединить к целлюлозе полимеры, обладающие свойствами антипиренов, или полимеры, способные придавать материалу огнезащитные свойства при дальнейших химических превращениях. Привитые сополимеры позволяют получать устойчивый к различным обработкам огнестойкий эффект.

К недостаткам химического способа модификации целлюлозных материалов необходимо отнести многостадийность процесса, его дороговизну, ухудшение эластичности материалов, необходимость использования повышенных температур и специальных катализаторов, а также ухудшение условий труда из-за использования вредных и легколетучих веществ, в частности мономеров.

Третий способ придания целлюлозным материалам огнезащитных свойств предполагает значительно более простую технологию обработки и возможность осуществления ее на обычном красильно-отделочном оборудовании. Такая обработка может осуществляться путем пропитки тканей растворами, эмульсиями или дисперсиями препаратов на основе соединений, содержащих фосфор, хлор, бром, азот, сурьму, неорганические соли и другие.

Основными недостатками физической поверхностной обработки являются трудность закрепления антипирена на целлюлозном материале, сложность его удержания при мокрых обработках (стирке), в результате чего теряются огнезащитные свойства и загрязняется окружающая среда.

Наиболее близким к заявляемому самозатухающему материалу является самозатухающий материал, представляющий собой эквимольную полимерную композицию хитозана с метилцеллюлозой [3].

Этот способ получения самозатухающего материала заключается в получении пленок из смесей хитозана с водорастворимыми полимерами (метилцеллюлоза, поливиниловый спирт, белок молочной сыворотки, желатин) путем смешивания в эквимольных соотношениях их водных растворов с раствором хитозана в уксусной кислоте с последующим удалением растворителя в вакууме [3]. Полученные таким способом композиции хитозана имеют повышенный кислородный индекс, а именно с метилцеллюлозой (26%), с поливиниловым спиртом (28%), белком молочной сыворотки (29%) и с желатином (31%).

Указанный способ получения самозатухающих материалов применим только к водорастворимым полимерам и не подходит для получения устойчивых к многократным стиркам материалов.

Задачей предлагаемого изобретения является создание самозатухающего материала на основе целлюлозы и способ его получения, обеспечивающего повышенную устойчивость к многократным водным обработкам и стиркам.

Поставленная задача решается тем, что предложен самозатухающий материал на основе целлюлозы, содержащий хитозан, при следующем соотношении компонентов, мас. %: целлюлоза 50-80, хитозан 20-50.

Предлагаемый способ получения самозатухающего материала на основе целлюлозы заключается в том, что смесь целлюлозы и хитозана диспергируют в водном растворе ортофосфорной кислоты с концентрацией 80-84% при температуре 40-60°C в течение 1-60 мин, полученную суспензию охлаждают до температуры -1 - -10°C и выдерживают при этой температуре до образования полимерного раствора, затем при 30-50°C полимерный раствор обезвоздушивают и формируют из него волокно, нить или пленку в охлажденную до 5-18°C осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 7.0-10.0, полученный материал промывают водой и сушат.

Целлюлозные материалы, содержащие 20 и более процентов хитозана, при удалении источника открытого пламени прекращают горение и самозатухают. При содержании хитозана более 50% происходит ухудшение физико-механических характеристик композиционных волокон, нитей и пленок. Поэтому содержание хитозана в композиционных целлюлозных материалах в пределах от 20 до 50% является оптимальным как с точки зрения появления и сохранения самозатухающих свойств, так и с точки зрения получения материалов с удовлетворительными прочностными характеристиками.

Получение аналогичных смесевых составов целлюлозы с хитозаном путем механического смешения порошков полимеров или переплетения целлюлозных и хитозановых волокон и нитей не позволяют придавать полученным материалам самозатухающие свойства. Так, смесевые составы целлюлоза:хитозан (50 мас. %:50 мас. %), полученные путем переплетения целлюлозного и хитозанового волокна (нитей), являются легкогорючими.

Сущность изобретения поясняется фигурами, где

фиг. 1 - фотография поверхности целлюлозно-хитозанового монофиламент, содержащего 20 мас. % хитозана, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа;

фиг. 2 - фотография поверхности целлюлозно-хитозановых волокон, содержащих 30 мас. % хитозана, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа;

фиг. 3 - фотография поверхности целлюлозно-хитозановой пленки, содержащей 20 мас. % хитозана, полученная с помощью оптического микроскопа.

Заявляемый способ проиллюстрируем на примере способа получения самозатухающего материала.

Пример 1.

Смесь воздушно-сухих образцов измельченной хлопковой целлюлозной папки со степенью полимеризации 1200 и содержанием  $\alpha$ -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 формируют из него волокно в охлажденную до 10°C осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 10.0. Полученный материал промывают водой и сушат. Полученные волокна имеют кислородный индекс 28,9%. Кислородный индекс материала после 5 стирок по ГОСТ 9733.4-83 составляет 23,6%.

Примеры 2-5.

Образцы самозатухающих материалов (волокон, нитей и пленок) получают аналогично примеру 1 при различных параметрах процесса. Условия осуществления процесса получения самозатухающих материалов на основе целлюлозы и результаты их анализа для всех примеров приведены в таблице.

Полученные материалы охарактеризованы по форме материала, типу используемой целлюлозы, содержанию хитозана, начальному кислородному индексу (КИ (исх.)), кислородному индексу материала после 5 стирок по ГОСТ 9733.4-83 (КИ (после 5 стирок)).

Для приготовления суспензий и прядильных растворов использовались промышленные воздушно-сухие образцы древесной сульфатной целлюлозы производства ОАО "Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат" (г. Байкальск, Россия) со степенью полимеризации 900 и содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 92% и хитозана марки "пищевой" производства ЗАО "Биопрогресс" (г. Щелково, Россия) со степенью деацетилирования 80% 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 г/см<sup>3</sup>.

Таблица. Условия получения самозатухающих материалов на основе целлюлозы и результаты их анализа

№ п/п примера	Форма материала	Тип целлюлозы	Массовая доля хитозана, %	Условия приготовления полимерного раствора			Условия формирования полимерного раствора		КИ (исх.), %	КИ (после 5 стирок), %
				Концентрация $H_3PO_4$ , мас. %	Температура и время диспергирования	Температура растворения, °С	Температура и pH осадительной ванны			
1	волокно	хлопковая	20	83	50 °С / 10 мин	минус 5	10 °С / pH 10.0	28.9	23.6	
2	нить	древесная сульфатная	20	81	60 °С / 1 мин	минус 5	18 °С / pH 10.0	30,4	23.7	
3	волокно	древесная сульфатная	25	80	50 °С / 5 мин	минус 10	5 °С / pH 10.0	35.5	27.0	
4	волокно	древесная сульфатная	30	82	50 °С / 5 мин	минус 5	10 °С / pH 7.0	57.0	29.0	
5	пленка	хлопковая	50	84	40 °С / 60 мин	минус 1	10 °С / pH 9.0	59.0	29.8	

Определение полноты растворения полимеров контролируют по наличию нерастворившихся частиц, которые фиксируют в тонком слое раствора в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа при различной кратности увеличения.

О содержании хитозана в самозатухающем материале судят по количественному определению азота в образце по методу Кьельдаля. Он основан на сочетании минерализации органического вещества с последующим применением кислотно-основного титрования. Метод включает несколько последовательно выполняемых стадий. Вначале осуществляют минерализацию образца нагреванием с концентрированной серной кислотой. Затем действуют на гидросульфат аммония гидроксидом натрия и отгоняют выделяющийся аммиак в приемник, содержащий раствор борной кислоты. Так как борная кислота реагирует с аммиаком с образованием солей метаборной и тетраборной кислот, то в приемнике образуются метаборат и тетраборат аммония. Далее собранный отгон, содержащий весь образовавшийся аммиак в виде мета- и тетрабората аммония, титруют 0,1 М раствором соляной кислоты. Для повышения точности анализа параллельно выполняют контрольный опыт. Разность между количеством миллилитров титрованного раствора соляной кислоты в основном и контрольном опытах, умноженная на 0,0014, соответствует количеству азота (г), который содержится в испытуемом веществе.

Для оценки горючести волокон, нитей и пленок использован метод определения кислородного индекса модифицированных волокон на основе использования метода по ГОСТ 21793-76 [5].

Как следует из таблицы, предлагаемый самозатухающий материал на основе целлюлозы и способ его получения обеспечивают создание самозатухающего материала с повышенной устойчивостью к многократным водным обработкам и стиркам. Так, после 5 стирок по ГОСТ 9733.4-83 горение в воздухе материала на основе целлюлозы, имеющего состав (примеры 1 и 2), протекает медленно (КИ=23,6-23,7%), а материалы на основе целлюлозы, имеющие состав (примеры 3-5), являются трудногорючими и самозатухают при выносе их из огня (КИ > 27%).

Таким образом, заявляемый самозатухающий материал на основе целлюлозы и способ его получения позволяет по сравнению с прототипом повысить устойчивость к многократным водным обработкам и стиркам, в то время как известный материал растворим в воде.

Источники информации:

- 1) Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. А.А. Конкина; -М.: Химия, 1978, -с. 342-416.
- 2) Роговин З.А., Гальбрайт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. - М.: Химия, 1979, - с. 14-42.
- 3) El-Tahlawy, Khaled. Chitosan phosphate: A new way for production of eco-friendly flame-retardant cotton textiles//Journal of the Textile Institute; 99, № 3(2008): 185-191 pp.
- 4) Иощенко Ю.П., Кондруцкий Д.А., Каблов В.Ф. Получение и свойства полимолекулярных комплексов хитозана с биоразлагаемыми полимерами//Вестник МИТХТ. 5 (2006): с. 49-53.
- 5) ГОСТ 21793-76 "Пластмассы. Метод определения кислородного индекса".

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

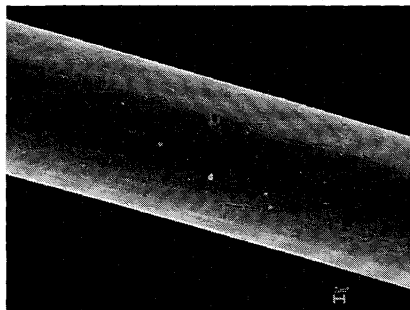
1. Самозатухающий материал на основе целлюлозы, содержащий хитозан, при следующем соотношении компонентов, мас. %: целлюлоза 50-80, хитозан 20-50.

2. Самозатухающий материал на основе целлюлозы, содержащий хитозан по п.1, отличающийся тем, что в качестве целлюлозы используют хлопковую целлюлозу и(или) древесно-сульфатную целлюлозу со степенью полимеризации 900-1200 и содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 92-98%.

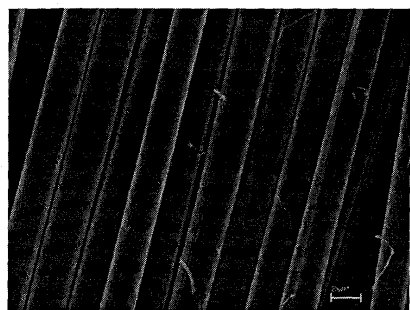
3. Самозатухающий материал на основе целлюлозы, содержащий хитозан по п.1, отличающийся тем, что в качестве хитозана используют хитозан со степенью деацетилирования не менее 80% и молекулярной массой не менее  $2 \cdot 10^5$ .

4. Способ получения самозатухающего материала на основе целлюлозы по пп.1, 2 и 3, при котором смесь полимеров целлюлозы и хитозана диспергируют в водном растворе ортофосфорной кислоты с концентрацией 80-84% при температуре 40-60°С в течение 1-60 мин, полученную суспензию охлаждают

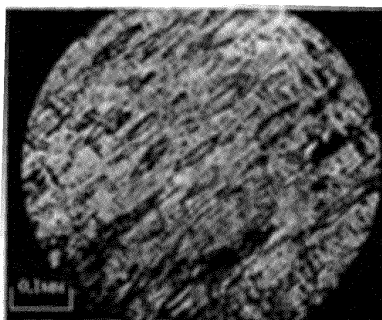
до температуры  $-1 - -10^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при этой температуре до образования полимерного раствора, затем при  $30-50^{\circ}\text{C}$  полимерный раствор обезвоздушивают и формуют из него волокно, нить или пленку в охлажденную до  $5-18^{\circ}\text{C}$  осадительную ванну, представляющую собой водный раствор смеси монофосфата и дифосфата калия с рН 7,0-10,0, полученный материал промывают водой и сушат.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

