

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

POLYMER CHEMISTRY

УДК 677.46:66.02+661.728
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-473-481>

Поступила в редакцию 19.05.2020
Received 19.05.2020

Т. А. Савицкая¹, Н. Г. Цыганкова², С. Е. Макаревич², Д. Д. Гриншпан², О. А. Ивашкевич²

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН СОСТАВА ЦЕЛЛЮЛОЗА–ХИТОЗАН

Аннотация. Получены композиционные волокна состава целлюлоза–хитозан по способу мокрого формования из совместных растворов в ортофосфорной кислоте. Методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведена оценка их термических свойств в интервале 20–600 °С в атмосфере воздуха. Установлено, что температура максимальной скорости разложения композиционных волокон лежит между температурами, характерными для индивидуальных компонентов. Показано, что добавление к целлюлозе хитозана приводит к росту массы карбонизованного остатка и придает целлюлозным волокнам свойство самозатухаемости. Дано объяснение наблюдаемому эффекту, обусловленному достижением равномерного распределения друг в друге макромолекул целлюлозы и хитозана и их агрегатов, разделенных межфазными слоями, в которых реализована сетка зацеплений взаимопроникающих сегментов макромолекул обоих полимеров, что обеспечивает появление у композиционных волокон негорючести при содержании хитозана более 20 % и сохранение целостности волокон после их обработки растворителем хитозана – уксусной кислотой.

Ключевые слова: целлюлоза, хитозан, ортофосфорная кислота, композиционные волокна, термостабильность, способность к самозатуханию

Для цитирования. Термические свойства композиционных волокон состава целлюлоза–хитозан / Т. А. Савицкая [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 473–481. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-473-481>

T. A. Savitskaya¹, N. G. Tsygankova², S. E. Makarevich², D. D. Grinshpan², O. A. Ivashkevich²

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Research Institute for Physical Chemical Problems, Minsk, Belarus

THERMAL PROPERTIES OF CELLULOSE–CHITOSAN COMPOSITE FIBERS

Abstract. Cellulose–chitosan composite fibers were obtained by the method of wet spinning from joint solutions in phosphoric acid. Thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods have been used to evaluate their thermal properties in the range of 20–600 °C in air atmosphere. It was found that the temperature of the maximum decomposition rate of composite fibers lies between the temperatures characteristic of individual components. It is shown that the addition of chitosan to cellulose leads to an increase in the mass of the carbon residue and gives the cellulosic fibers a self-extinguishing property. The observed effect is explained by the uniform distribution of cellulose and chitosan macromolecules and their aggregates separated by interphase layers in each other, in which a net of interpenetrating segments of both polymer macromolecules is represented. This provides the incombustibility for composite fibers with a chitosan content of more than 20 % and maintaining the integrity of the fibers after processing them with a solvent of chitosan–acetic acid.

Keywords: cellulose, chitosan, phosphoric acid, composite fibers, thermal stability, self-extinguishing ability

For citation. Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Makarevich S. E., Grinshpan D. D., Ivashkevich O. A. Thermal properties of cellulose–chitosan composite fibers. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 473–481 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-473-481>

Введение. Несмотря на широкую распространенность в природе, целлюлоза и хитин одновременно в одном природном объекте практически не присутствуют. Исключение составляют только оомицеты – большой класс эукариотических организмов, в клеточных стенках которых наряду с целлюлозой содержится до 10 % хитинообразных полимеров. Поэтому желание исследователей искусственно осуществить получение композитов на основе целлюлозы, хитина или

его производного – хитозана полностью соответствует современным идеям биомиметики [1]. Уникальное строение макромолекул целлюлозы и хитозана, обуславливающее наличие у них волокно- и пленкообразующих свойств, биоразлагаемости, а в случае хитозана еще и биологической активности, создает предпосылки для получения из них композиционных материалов с улучшенными характеристиками в различной физической форме: волокон, нановолокон, нитей, пленок, мембран, гелей, спонжей и др. К сожалению, большинство предложенных к настоящему времени способов получения таких материалов не вышло за рамки лабораторных исследований. Это обусловлено сложностью осуществления процессов совмещения данных полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Широко рекламируемым методом получения композитов стала поверхностная обработка натуральных целлюлозных и искусственных гидратцеллюлозных волокон растворами хитозана [2]. Такой способ модификации позволяет улучшить окрашиваемость, придать целлюлозным волокнам приятный гриф, повысить эластичность, водоудерживающую способность и др. Но эти эффекты являются кратковременными и после стирки исчезают [3]. Другие предложения по смешению полимерных компонентов, например путем совмещения полимеров в растворе, до настоящего времени сдерживались ограниченным числом растворителей, общих для целлюлозы и хитозана. Многие из растворителей, предложенных для перевода целлюлозы в растворенное состояние, не могут быть использованы для получения смесей целлюлозы с хитозаном. Например, метилморфолин-N-оксид моногидрат, который сегодня применяется при производстве гидратцеллюлозного волокна Лиоцелл, не пригоден для получения композиционных волокон, поскольку хитозан в нем не растворяется [4, 5]. Другие растворяющие целлюлозу и хитозан системы, из которых в лабораторных условиях были сформированы гидратцеллюлозные волокна: смеси NaOH и мочевины (тиомочевины) с добавками ZnO, бинарная смесь ДМАА–LiCl, водные растворы неорганических солей – ZnCl₂, LiBr, диалкилимидазолиевые ионные жидкости, безводные суперфосфорные кислоты – из-за коррозионной активности, высокой стоимости, сложности регенерации растворителей, токсичности и пожароопасности используемых при формировании реагентов также не могут быть рекомендованы для промышленного применения [6, 7].

К настоящему времени в малотоннажном масштабе реализованы только процессы получения модифицированных хитозаном вискозных волокон путем добавления в раствор ксантогената целлюлозы микрочастиц хитозана (волокно Chytopoly) [8] или раствора ксантогената хитина (волокно Crabyon) [9]. Но и они пригодны только для получения гидратцеллюлозных волокон, содержащих не более 2–7 % хитозана. Столь малые добавки хитозана несколько улучшают окрашиваемость и гигроскопичность гидратцеллюлозных волокон, но не приводят к появлению у них нового комплекса свойств. При этом себестоимость конечного продукта увеличивается в несколько раз.

Сегодня единственным реальным вариантом промышленного производства волокон состава целлюлоза–хитозан, по-нашему мнению, может быть новая технология, основанная на получении совместных растворов целлюлозы и хитозана в ортофосфорной кислоте в условиях, исключающих интенсивную деструкцию полимеров. Она уже апробирована в опытно-промышленном масштабе Учреждением Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» на ОАО «СветлогорскХимволокно» [10–12].

Цель настоящей работы – изучение термических свойств композиционных волокон состава целлюлоза–хитозан, полученных методом мокрого формования из их совместных растворов в ортофосфорной кислоте в водно-солевую осадительную ванну, содержащую гидро- и дигидрофосфат калия.

Материалы и методы. В качестве исходных полимеров использовали древесную сульфатную целлюлозу производства ОАО «Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат» (Россия) со степенью полимеризации 800–900 и содержанием α -целлюлозы не менее 92 % и хитозан марки «пищевой» производства ООО «Биопрогресс» (Россия) со степенью ацетилирования 30 % и молекулярной массой $2 \cdot 10^5$. Листы целлюлозы перед растворением нарезали на квадраты 1×1 см, а хитозан измельчали с помощью ультрацентрибежной мельницы Retsch ZM 200 (Германия) в порошок с размером частиц не более 1 мм.

При получении совместных растворов целлюлозы с хитозаном в ортофосфорной кислоте были опробованы три способа совмещения полимеров: совместное растворение, смешение раз-

дельно приготовленных растворов и растворение второго полимера в предварительно приготовленном растворе первого. Наиболее приемлемым оказался первый способ.

Исходным реагентом для приготовления растворителя служила концентрированная (86 %) ортофосфорная кислота квалификации «ч.» с плотностью $1,69 \cdot 10^3$ кг/м³ (ГОСТ 6552-80). На ее основе готовили фосфорную кислоту растворяющего состава, в которую вводили навески измельченных воздушно-сухих полимеров и перемешивали при 40–60 °С со скоростью от 200 до 1000 об/мин в течение 0,05–1 ч до образования однородной суспензии. Затем суспензию охлаждали до температуры от –1 до –10 °С и получали гомогенные высоковязкие растворы с суммарной концентрацией полимеров от 7 до 9 мас.% при отношении целлюлоза : хитозан = 100 : 0; 90 : 10; 80 : 20; 75 : 25 и 70 : 30 (мас. ч.). Формование волокон осуществляли в осадительную ванну, представляющую собой водный раствор гидро- и дигидрофосфата калия при pH 7,0–10,0 и температуре 5–18 °С. Свежесформованные волокна отмывали последовательно водными растворами этих солей с уменьшающейся от 1,18 до 1,001 г/см³ плотностью. Окончательную отмывку осуществляли обессоленной водой. Сушили волокна при 105–120 °С. В тех же условиях были сформованы пленки состава целлюлоза : хитозан = 100:0; 70:30; 50:50 и 0:100. Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию образцов осуществляли на приборе STA 449 URITER (NETZSCH, Германия). Масса образцов составляла 2,5–5,0 мг, температурный интервал 20–600 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин. Термообработку проводили в атмосфере воздуха. Для съемки рентгенограмм на рентгеновском дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (CuK α -излучение) образцы волокон предварительно измельчали на ультрацентрибежной мельнице ZM 200 – Retsch с ситом 1,0 мм, а затем полученные порошки прессовали в таблетки толщиной 3–5 мм. Фурье-ИК спектры в режиме МНПВО (на кристалле селенида цинка с фиксированным углом падения 45°) регистрировали на спектрометре Nicolet IS10 FT-IR (ThermoScientific, США) при 40-кратном сканировании и разрешении 2 см⁻¹ при температуре окружающей среды.

Определение кислородного индекса (КИ) волокон было выполнено в ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина» по ГОСТ 21793-76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса». Удаление хитозана из композиционных волокон проводили 0,16 М уксусной кислотой при двух температурах: 25 и 100 °С с последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Результаты и их обсуждение. Близость химического строения целлюлозы и хитозана позволила совместить эти полимеры в их общем растворителе на молекулярном и надмолекулярном уровнях, а затем зафиксировать это состояние в твердой фазе. В результате были получены волокна и пленки с улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с индивидуальными компонентами и высоким кислородным индексом.

Как видно из рис. 1 и таблицы, максимальной скорости разложения композиционных волокон состава целлюлоза : хитозан = 80:20 и 75:25 в атмосфере воздуха соответствуют близкие температуры 282 и 285 °С. Они расположены между температурами, характерными для индивидуальных компонентов: 327 °С для целлюлозы и 257 °С для хитозана. На кривых термического разложения как индивидуальных компонентов, так и композиционных волокон проявляются две основные стадии потери массы. Первая обусловлена испарением физически адсорбированной воды, которое происходит в интервале температур 60–70 °С. При повышении температуры процесс термической деструкции идет по двум направлениям: деполимеризации и дегидратации. Термическая деполимеризация приводит к образованию левоглюкозана, который дегидратируется и разлагается с образованием низкомолекулярных летучих соединений и только частично полимеризуется с образованием угля [13]. На кривых ДСК вышеперечисленные процессы характеризуются одним эндо- и двумя экзоэффектами. С ростом содержания хитозана в композиционных волокнах основной экзотермический пик смещается в область более низких температур: от 493 °С, характерной для чисто целлюлозного волокна, до 472 °С для целлюлозного волокна, содержащего 25 % хитозана.

Обращает на себя внимание тот факт, что масса твердого продукта термодеструкции – карбонизованного остатка, образующегося при достижении 600 °С в атмосфере воздуха в случае композиционных волокон, превышает массу остатка, образующегося при термическом разложении немодифицированного целлюлозного волокна (таблица). Так, при 25 %-ном содержании

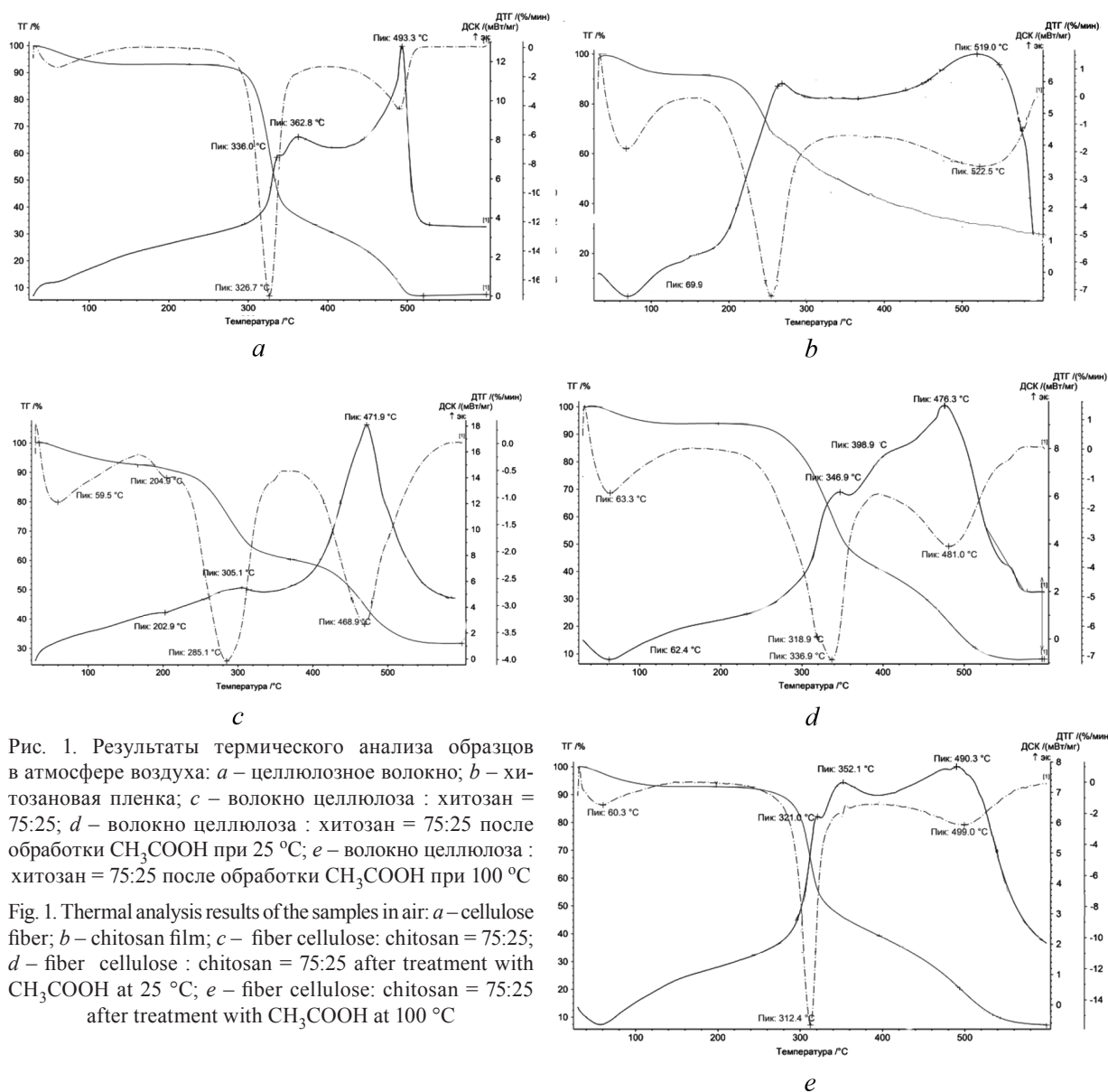


Рис. 1. Результаты термического анализа образцов в атмосфере воздуха: *a* – целлюлозное волокно; *b* – хитозановая пленка; *c* – волокно целлюлоза : хитозан = 75:25; *d* – волокно целлюлоза : хитозан = 75:25 после обработки CH_3COOH при 25 °С; *e* – волокно целлюлоза : хитозан = 75:25 после обработки CH_3COOH при 100 °С

Fig. 1. Thermal analysis results of the samples in air: *a* – cellulose fiber; *b* – chitosan film; *c* – fiber cellulose: chitosan = 75:25; *d* – fiber cellulose: chitosan = 75:25 after treatment with CH_3COOH at 25 °С; *e* – fiber cellulose: chitosan = 75:25 after treatment with CH_3COOH at 100 °С

хитозана в композиционном волокне масса карбонизованного остатка по сравнению с целлюлозным выше в 2,5 раза. Это характеризует композиционные волокна как более термостойкие по сравнению с целлюлозным.

Нами было показано [14], что введение хитозана в состав композиционных волокон приводит к понижению их горючести, которую характеризуют величиной КИ. При удалении источника открытого пламени они самозатухают. Факт повышения КИ при введении хитозана в целлюлозные волокна ранее в научной и патентной литературе не был описан.

Характеристики процесса термодеструкции волокон в атмосфере воздуха

Characteristics of the fibers thermal degradation process in air

Состав образца	Карбонизованный остаток, %	Температура удаления воды, °С	Количество удаляемой воды, %	Температура максимальной скорости разложения, °С
Целлюлозное волокно	7,53	59	6,96	327
Волокно целлюлоза : хитозан = 80:20	29,64	58	8,32	282
Волокно целлюлоза : хитозан = 75:25	31,71	60	7,35	285
То же после обработки CH_3COOH при 25 °С	8,11	63	6,07	336
То же после обработки кипящей CH_3COOH	7,60	60	7,14	312
Хитозан (пленка)	35,85	70	6,61	257

Как показали результаты определения кислородного индекса, негорючесть модифицированных гидратцеллюлозных волокон закономерно возрастает с увеличением содержания хитозана. Уже при 20 %-ном содержании хитозана волокна обладают пониженной горючестью. Их КИ составляет 28,9 % по сравнению с 18–20 % КИ для целлюлозных волокон. При содержании 25 % хитозана композиционные волокна имеют КИ, равный 35,5 %. При 30 %-ном содержании хитозана волокна перестают гореть и не распространяют пламя. Для них КИ составляет 57 %. Такие волокна относят к классу специальных негорючих волокон. Целлюлозно-хитозановые волокна частично теряют свой КИ только после 5 стирок по ГОСТ 9733.4. Однако и после этого они сохраняют необходимые огнезащитные свойства: КИ равен 29,0 %. Для сравнения: вискозные волокна пониженной горючести фирмы «Ленцинг», модифицированные синтетическими аппретами, имеют КИ 28,5 %. После 5 стирок их КИ падает до уровня обычных вискозных волокон (КИ 20,8 %).

Для достижения такого значительного эффекта снижения горючести при содержании в гидратцеллюлозном волокне 20–30 % хитозана необходима высокая равномерность распределения компонентов друг в друге. Можно предположить, что при формировании композиционных волокон из растворов целлюлозы и хитозана в общем растворителе – ортофосфорной кислоте происходит совмещение этих полимеров на уровне макромолекул и их агрегатов. При этом совмещение на уровне макромолекул реализуется и в межфазных слоях, которые располагаются по границам надмолекулярных образований целлюлозы и хитозана, образуя сетку зацеплений за счет взаимопроникновения сегментов макромолекул обоих полимеров.

Это предположение подтверждают экспериментальные данные. Оказалось, что при обработке композиционного волокна уксусной кислотой, которая не растворяет целлюлозу, но растворяет хитозан, удалить его полностью не удастся. Из таблицы следует, что в результате обработки уксусной кислотой волокна состава целлюлоза : хитозан = 75:25 при температуре 25 °С масса карбонизованного остатка, образующегося при терморазложении, уменьшается с 31,71 до 8,11 %. Только после кипячения композиционного волокна в уксусной кислоте при 100 °С масса его остатка становится практически равна массе остатка чисто целлюлозного волокна. Однако несмотря на близость масс карбонизованных остатков, термические профили кривых ДТГ и ДСК для исходного целлюлозного волокна и целлюлозы, образовавшейся после удаления из композиционного волокна хитозана, не совпадают (рис. 1 *a, d и e*).

Интересно, что в результате удаления хитозана из композиционного волокна уксусной кислотой при 25 °С положение основного пика максимальной скорости разложения на кривой ДТГ смещается от 285 до 336 °С, что выше, чем у исходного целлюлозного волокна (327 °С). Этот факт можно объяснить тем, что в композиционном волокне часть хитозана, которая удаляется при обработке уксусной кислотой, присутствует в виде агрегатов его макромолекул, а другая его часть, которая не удаляется растворителем, включена в состав межфазных слоев, образующихся на границах этих надмолекулярных образований за счет взаимопроникновения макромолекул полимеров. Такая кинетическая совместимость на уровне макромолекул и их агрегатов приводит к формированию физической сетки зацеплений их сегментов. О различных типах структурной организации межфазных слоев свидетельствует наличие небольшого плеча при 319 °С и основного пика, соответствующего 336 °С. В то же время и второй пик на кривых ДТГ также смещается в область более высоких температур: от 469 до 481 °С. Соответствующий этой температурной области экзотермический пик на кривых ДСК смещается при этом в область более низких температур и его положения на кривых ДСК целлюлозного волокна и композиционного волокна после удаления из него хитозана при 25 °С соответствуют 493 и 476 °С.

Даже кипячение в уксусной кислоте при 100 °С не позволяет добиться полного совпадения кривых ДТГ и ДСК исходного целлюлозного волокна и целлюлозы, оставшейся в композиционном волокне после растворения хитозана. Температура максимальной скорости разложения целлюлозного остатка смещена в область более низких температур от 327 до 312 °С. Пик, соответствующий термоокислению летучих низкомолекулярных продуктов разложения полимеров, для композиционного волокна после удаления из него хитозана регистрируется при 499 °С. Для сравнения: у исходного целлюлозного волокна положение этого пика соответствует 490 °С.

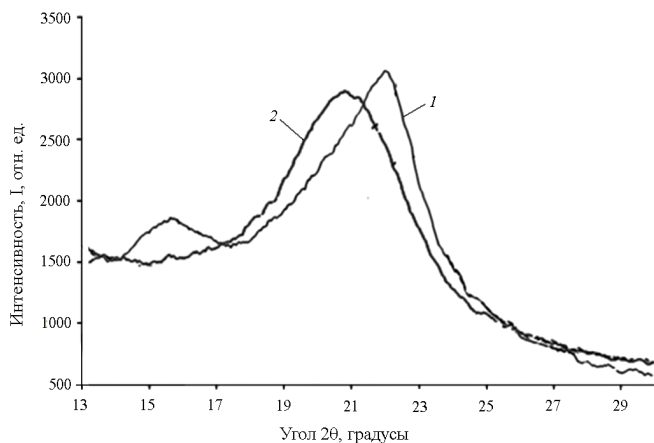


Рис. 2. Рентгенограммы целлюлозного (1) и композиционного волокна состава целлюлоза : хитозан = 75:25 (2)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of cellulose fiber (1) and composite fiber of cellulose: chitosan = 75:25 (2)

Подтверждением факта образования гомогенной композиционной смеси целлюлозы с хитозаном является также резкое уменьшение степени упорядоченности макромолекул целлюлозы, т. е. происходит ее аморфизация (рис. 2). На рентгенограмме композиционного волокна состава целлюлоза : хитозан = 75:25 исчезает дифракционный максимум при $2\Theta = 15,6^\circ$, а максимум, положение которого в целлюлозном волокне соответствовало $2\Theta = 22,0^\circ$, смещается до $2\Theta = 20,6^\circ$ и расширяется. Это указывает на гомогенное распределение макромолекул хитозана между макромолекулами целлюлозы, что не позволяет реализоваться процессу упорядочения последних при осаждении из совместного раствора.

На существование в структуре целлюлозно-хитозановых композиций областей совмещения целлюлозы с хитозаном на молекулярном уровне указывает, в частности, и сохранение в Фурье-ИК спектрах композиционных пленок состава целлюлоза : хитозан = 70:30 и 50:50 полосы, принадлежащей деформационным колебаниям связи N-H (полоса «Амид II» $\sim 1550\text{см}^{-1}$) в хитозане, после его частичного удаления из пленки с помощью уксусной кислоты.

В результате такой обработки полоса не исчезает полностью, но уменьшается ее интенсивность. На рис. 3 это показано для композиционных пленок состава целлюлоза : хитозан = 70:30 и 50:50.

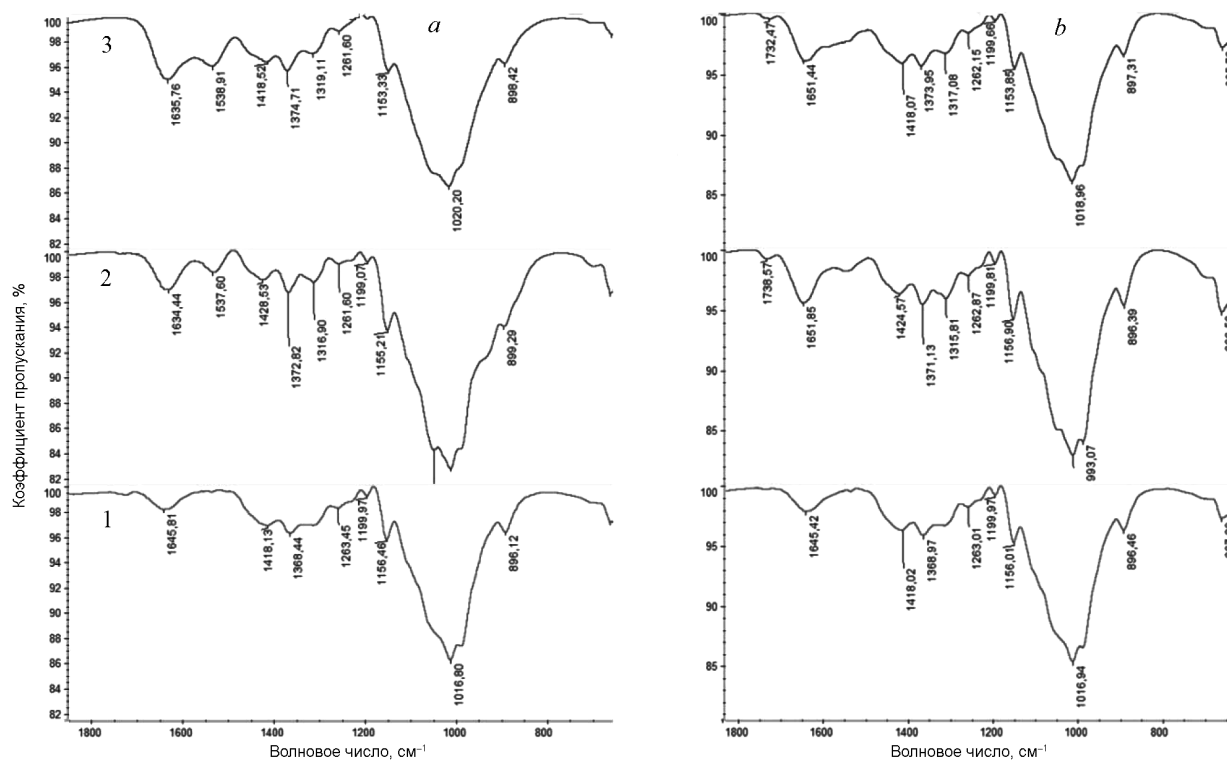


Рис. 3. Фрагменты ИК-Фурье спектров пленок до (a) и после (b) обработки CH_3COOH : 1 – целлюлоза; 2 – целлюлоза: хитозан = 70:30, 3 – целлюлоза: хитозан = 50:50

Fig. 3. Fragments of the IR Fourier spectra of the films before (a) and after (b) treatment with CH_3COOH : 1 – cellulose; 2 – cellulose: chitosan = 70:30; 3 – cellulose: chitosan = 50:50

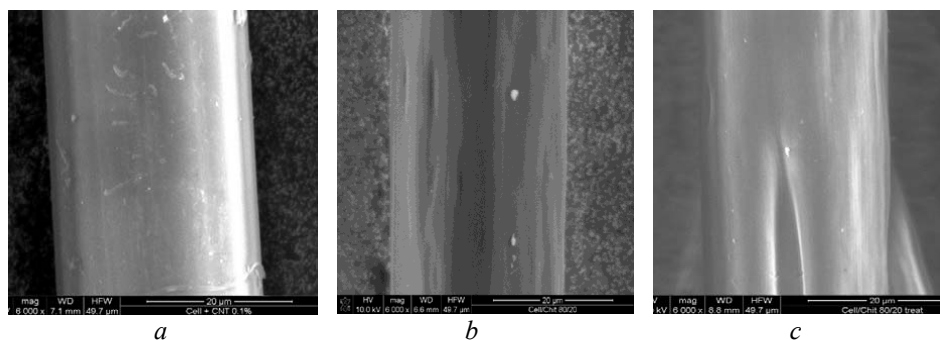


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности волокон: *a* – целлюлозное; *b* – состава целлюлоза : хитозан = 75:25 до и *c* – после кипячения в CH_3COOH . $\times 6000$
 Fig. 4. Scanning electron micrographs of the fibers surface: *a* – cellulose; *b* – cellulose: chitosan = 75:25 before and *c* – after boiling in CH_3COOH . $\times 6000$

На равномерное взаимное распределение компонентов указывает также и тот факт, что после удаления хитозана из композиционного волокна в результате обработки кипящей уксусной кислотой волокно сохраняет целостность (рис. 4).

Результаты химического анализа волокон, полученных нами из совместных растворов целлюлозы и хитозана в ортофосфорной кислоте путем их осаждения в осадительную ванну, состоящую из гидро- и дигидрофосфатов калия, свидетельствуют о том, что композиционное волокно содержит хитозан в виде соли дигидрофосфата хитозония. Это позволяет предположить, что самозатухающие свойства таких волокон обусловлены гомогенным распределением компонентов друг в друге как низкой горючестью самого хитозана (КИ = 30,0 %), обусловленной выделением при его горении азота, так и образованием его не горючей и не вымываемой водой фосфорнокислой соли.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о том, что совмещение целлюлозы с хитозаном в ортофосфорной кислоте позволяет получать композиционные волокна состава целлюлоза–хитозан с повышенной термостойкостью и КИ. Это придает волокнам, содержащим свыше 20 % хитозана, новое свойство самозатухания, а при 30 %-ном содержании хитозана – негорючести. Получение аналогичных смесевых составов целлюлозы с хитозаном путем механического смешения порошков полимеров или текстильного переплетения целлюлозных и хитозановых волокон и нитей в соотношении целлюлоза : хитозан = 80:20; 72:25 ; 70:30 и даже 50:50 не приводит к появлению у таких материалов самозатухающих свойств. Они остаются легкогорючими.

Самозатухаемость целлюлозно-хитозановых волокон открывает широкие возможности их применения в производстве огнезащитных материалов. Существующие сегодня самозатухающие синтетические ткани используются для получения верхней огнезащитной одежды. Такие ткани не пропускают влагу и воздух, и поэтому их не рекомендуют использовать для изготовления бельёвого трикотажа. В отличие от них новые целлюлозно-хитозановые волокна могут быть использованы для производства как нижнего, так и постельного белья. Они представляют большой интерес также при изготовлении тканей, трикотажных и нетканых полотен для одежды повышенной безопасности второго слоя, особенно для детей и подростков (например, школьной формы), обивки для мебели, штор и т. п.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X20КИ-010).

Acknowledgements. This work has been done with the financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X20КИ-010).

Список использованных источников

1. Large-scale additive manufacturing with bioinspired cellulosic materials / N. D. Sanandiya [et al.] // Sci. Rep. – 2018. – Vol. 8, N 1. p. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26985-2>
2. Strnad, S. Cellulose fibres functionalized by chitosan: characterization and application / S. Strnad, O. Šauperl, L. Fras-Zemljič // Biopolymers / ed. by M. Elnashar – London, UK: InTechOpen, 2010. – P. 181–200. <https://doi.org/10.5772/10262>

3. Biologically active fibers based on chitosan-coated lyocell fibers / S. Janjic [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2009 – Vol. 78, N 2. – P. 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.03.033>
4. Dutta, P. K. Chitin and chitosan for versatile applications / P. K. Dutta, M. N. Ravikumar, J. Dutta // *J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Review*. – 2002. – Vol. 42. – P. 307–354. <https://doi.org/10.1081/mc-120006451>
5. Shih, C. M. Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films // C. M. Shih, Y. T. Shieh, Y. K. Twu // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – Vol. 78. – P. 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.031>
6. Polysaccharide Blend Fibres Formed from NaOH, N-Methylmorpholine-N-oxide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate / F. Wendler [et al.] // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. – 2010. – Vol. 18, N 2. – P. 21–30.
7. Novel materials based on chitosan and cellulose / S. C. Fernandes [et al.] // *Polym. Intern.* – 2011. – Vol. 60, N 6. – P. 875–882. <https://doi.org/10.1002/pi.3024>
8. Biodegradable and sustainable fibres / ed. by R. S. Blackburn. – Boca Raton: CRS Press. 2005. – 414 p. <https://doi.org/10.1533/9781845690991>
9. Parmar, M. S. Comparative Study on Dyeing Behavior of Crabyon and Viscose Rayon Fibres / M. S. Parmar, N. Sisodea, N. Sonee // *Int. J. Eng. Res, Techn.* – 2013 – Vol. 2, N 12. – P. 2338–2331.
10. Получение гидратцеллюлозных волокон из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте / Д. Д. Гриншпан [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук. Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 2. – С. 115–118.
11. Способ получения формованного целлюлозного материала: патент ЕА № 026035 / Д. Д. Гриншпан, Т. А. Савицкая, А. Н. Гончар, Н. Г. Цыганкова, С. В. Макаревич, В. И. Вовк. – Опубл. 28.02.2017.
12. Способ получения формованных изделий из растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном; авторы: патент ЕА № 029929 / Д. Д. Гриншпан, Т. А. Савицкая, Н. Г. Цыганкова, С. В. Макаревич, Г. Ф. Серебряков, В. В. Костюкевич. – Опубл. 28.02.2017.
13. Schwenker, R. Study of the pyrolytic decomposition of cellulose by gas chromatography / R. Schwenker, L. R. Beck Jr. // *J. Polymer Sci. Part C*. – 1963. – Vol. 1, N 2. – P. 331–340. <https://doi.org/10.1002/polc.5070020133>
14. Самозатухающий материал на основе целлюлозы и способ его получения; авторы: патент ЕА № 028893 / Д. Д. Гриншпан, Т. А. Савицкая, А. Н. Гончар, Н. Г. Цыганкова, С. В. Макаревич, В. И. Вовк. – Опубл. 31.01.2018.

References

1. Sanandiya N. D. Large-scale additive manufacturing with bioinspired cellulosic materials. *Scientific Reports*. 2018, vol. 8, no. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26985-2>
2. Strnad S., Šaupel O., Fras-Zemljč L. Cellulose fibres functionalized. *Biopolymers*. London, UK: InTechOpen, 2010, pp. 181–200. <https://doi.org/10.5772/10262>
3. Janjic S., Kostic M., Vucinic V., Dimitrijtovic S., Popovic K., Ristic M., Srundric P. Biologically active fibers based on chitosan-coated lyocell fibers. *Carbohydrate Polymers*. 2009, vol. 78, no. 2. pp. 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.03.033>
4. Dutta P. K., Ravikumar M. N. V., Dutta J. Chitin and chitosan for versatile applications. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2002, vol. 42, pp. 307–354. <https://doi.org/10.1081/mc-120006451>
5. Shih C. M., Shieh Y. T., Twu Y. K. Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 78, pp. 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.031>
6. Wendler F., Meister F., Wawro D., Wesolowska E., Ciechanska D., Saake B., Puls J., Le Moigne N., Navard P. Polysaccharide Blend Fibres Formed from NaOH, N-Methylmorpholine-N-oxide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2010, vol. 18, no. 2, pp. 21–30.
7. Fernandes S. C., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Neto C. P., Gandini A. Novel materials based on chitosan and cellulose. *Polymer International*, 2011, vol. 60, no. 6, pp. 875–882. <https://doi.org/10.1002/pi.3024>
8. Blackburn R. S. *Biodegradable and sustainable fibres*. Boca Raton: CRS Press, 2005. 414 p. <https://doi.org/10.1533/9781845690991>
9. Parmar M. S., Sisodea N., Sonee N. Comparative Study on Dyeing Behavior of Crabyon and Viscose Rayon Fibres. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2013, vol. 2, no. 12, pp. 2338–2331.
10. Hrynshpan D. D., Gonchar A. N., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Makarevich S. E. Regenerated cellulose fiber production from cellulose solutions in orthophosphoric acid. *Vesti Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 2, pp. 115–118 (in Russian).
11. Grinshpan D. D., Savitskaya T. A., Gonchar A. N., Tsygankova N. G., Makarevich S. V., Vovk V. I. *A method of obtaining a molded cellulosic material*. Patent EA no. 026035. Publ. date 28 February 2017 (in Russian).
12. Grinshpan D. D., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Makarevich S. V., Serebryakov G. F., Kostyukevich V. V. *A method of obtaining molded products from solutions of cellulose and its mixtures with chitosan*. Patent EA no. 029929. Publ. date 28 February 2017 (in Russian).
13. Schwenker R., L. R. Beck Jr. Study of the pyrolytic decomposition of cellulose by gas chromatography. *Journal Polymer Science. Part C*, 1963, vol. 1, no. 2. pp. 331–340. <https://doi.org/10.1002/polc.5070020133>
14. Grinshpan D. D., Savitskaya T. A., Gonchar A. N., Tsygankova N. G., Makarevich S. V., Vovk V. I. *Cellulose-based self-extinguishing material and method for producing it*. Patent EA no. 028893. Publ. Date 31 January 2018 (in Russian).

Информация об авторах

Савицкая Татьяна Александровна – канд. хим. наук, доцент, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: savitskayaTA@bsu.by

Цыганкова Надежда Георгиевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ng-tsyg@mail.ru

Макаревич Светлана Евгеньевна – ст. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grinshpan@bsu.by

Гриншпан Дмитрий Давидович – д-р хим. наук, профессор, зав. лаб. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grinshpan@bsu.by

Ивашкевич Олег Анатольевич – академик, д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashkevichO@bsu.by

Information about the authors

Tatsiana A. Savitskaya – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: savitskayaTA@bsu.by

Nadzeia G. Tsyhankova – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ng-tsyg@mail.ru

Svetlana E. Makarevich – Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grinshpan@bsu.by

Dzmitry D. Hrynshpan – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grinshpan@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashkevichO@bsu.by