

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КРАХМАЛА

Хикоят Иноятовна Амонова

Доцент кафедры «Медицинской химии» Бухарского государственного медицинского института, кандидат технических наук

Садикова Сусана Шавкиевна

Старший преподаватель кафедры «Медицинской химии» Бухарского государственного медицинского института

ARTICLE INFO.

Ключевые слова:

Модификация полимеров, карбаминные группы, сульфаты и винильные полимеры, шликтование оксиэтилированным крахмалом.

Annotation

Цель. Разработка технологии получения полимерной композиции на основе крахмала и серицина, исследование влияния их на свойства шликтующих составов и основные показатели шликтования хлопчатобумажной пряжи.

Материал и методы. ИК- спектроскопия, бактериоскопия, сорбция, колористические и другие физико – химические методы анализа и исследований по методикам, изложенным в соответствующих ГОСТах.

Результаты. Применение полимерной композиции позволяет одновременно снизить содержание крахмала в шликтующих составах и улучшить важнейшие физико-механические характеристики ошликтованных основ.

Выводы. Установлено, что присутствие в составе шликтующей композиции на основе рисового крахмала, ПАА и серицина положительно влияет на процесс клейстеризации крахмала метасиликат натрия и способствует повышению вязкости системы.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl/> © 2022 LWAB.

Модификация полимеров, как правило, осуществляется для улучшения их свойств в желаемом направлении, что практически позволяет получать полимеры с заданными свойствами. Применение модифицированных полимеров в технологии шликтования позволяет улучшить качество шликты и, как следствие снизить обрывность основ в ткачестве, повысить скорость переработки пряжи, снизить запыленность. В отечественной и зарубежной литературе имеется большое число работ, рассматривающих вопросы получения шликтующих препаратов на основе модифицированных природных и синтетических полимеров.

Определенный интерес представляют препараты, получаемые из природного полимера – крахмала – путем его модификации азотсодержащими соединениями, в частности, низко- и высокомолекулярными амидами, аминами, винилцианидами, солями акриловых кислот и их производными. При этом модифицированные препараты содержат карбаминные – O-CO-NH₂, мочевиные - HNCO NH-, амидные – CONH-, нитрильные – CN, аммонийные и другие группы.

Наличие в препаратах вышеуказанных химических групп и изменение их структуры повышает адгезионную способность и улучшает технологические свойства ошлихтованной пряжи.

Наибольшее применение нашли препараты, получаемые путем модификации различных крахмалов карбамидом [1]. Модификацию осуществляют в процессе приготовления шлихты. Модифицированные крахмалы содержат карбаминные группы, которые по химическому строению близки к уретановым, в результате чего значительно повышаются эластические свойства их макромолекул, что отражается на свойствах пленки, образующейся на ошлихтованной пряже. Модификацию крахмала осуществляют следующим образом: готовят суспензию крахмала, а затем вводят предварительно растворенный в 5-10л воды карбамид и клейстеризуют по режимам, регламентированным в ткацких производствах. Полученная шлихта обладает слабощелочными свойствами, вязкость ее несколько ниже вязкости крахмальной шлихты. При использовании такой модифицированной шлихты прирост прочности пряжи повышается на 4-5%, а обрывность основ уменьшается на 8-10%.

Практическую ценность и теоретический интерес представляют в технологии шлихтования катионные композиции крахмала, содержащие 0,18-0,20% азота. Эти препараты получают при взаимодействии крахмала с полиэтиленаминами [2], полиэтиленполиаминами, низкомолекулярными амидами [3], аммониевыми солями акриловых кислот [4].

Химическая модификация протекает при взаимодействии групп крахмала и аминогрупп модификатора. Продукты модификации представляют собой катионные препараты, содержащие карбаминные, аминные и другие группы, наличие которых также приводит к улучшению шлихтующей способности за счет повышения эластичности и адгезионных свойств.

Большое количество новых препаратов у нас в стране и за рубежом получают на основе эфиров крахмала, содержащих сульфогруппы. Это связано, по всей вероятности, с тем, что наличие SO_3H групп на поверхности ошлихтованных целлюлозных волокон значительно увеличивает их износостойкость к трению.

Применение винильных полимеров в качестве клеящих компонентов в шлихтующих композициях позволяет вести процесс шлихтования в водных средах [5].

Протекание процесса существенным образом зависит от химической природы макромолекулярной матрицы, на которой происходит полимеризация винильного мономера, а также от природы иницирующей системы и среды. Исследования процесса полимеризации некоторых винильных мономеров, таких как акриламид или акриловые кислоты, на макромолекулярных матрицах целлюлозных волокон и их смесей показали, что образование полимера на этих волокнах протекает со скоростями, позволяющими вести процесс шлихтования по предлагаемому способу. Сульфаты и винильные полимеры содержат группы, способные к химическому взаимодействию. Это позволяет, в целях улучшения свойств шлихты, производить модификацию исходных веществ сополимеризацией или привитой сополимеризацией. Так, модификацию лигносульфатов осуществляют путем полимераналогичных превращений лигносульфатов и полимеров акриловых кислот.

Химические превращения в полимерных цепях могут протекать с сохранением, увеличением или уменьшением степени полимеризации. К химическим реакциям полимеров относятся реакции сшивания путем образования поперечных связей между макромолекулами. Сшиванию могут подвергаться макромолекулы, содержащие или не содержащие функциональные группы.

К этим реакциям относятся и различные реакции деструкции, которые приводят к уменьшению молекулярной массы полимера.

Из неорганических сложных эфиров крахмала большое значение имеют фосфаты крахмала, в которых гидроксильные группы крахмала этерифицированы одной или несколькими группами

ортофосфорной кислоты (либо ее натриевых или калиевых солей).

В типовой реакции получения таких сложных эфиров смесь крахмала и фосфатной соли влажностью 40% высушивают до 10% влажности, затем прокаливают, при этом получают фосфатные моноэфиры крахмала. Шлихта на базе моноэфиров крахмала после высушивания пряжи сохраняет хорошую растворимость и легко вымывается.

Перспективным направлением, позволяющим частично или полностью заменять крахмалы, является использование препаратов на основе бинарных смесей природных и синтетических высокомолекулярных соединений. Особенно широкое применение нашли бинарные смеси с виниловыми полимерами, а также многокомпонентные полимерные системы, что наиболее подробно описано в [6].

На наш взгляд, интерес представляет шликтование высококонцентрированными растворами ПВС и ПВА, содержащими катионные группы (50-70%) и растворами крахмалистых препаратов (30-50%) [4-6]. Главным требованием к шликте высокой концентрации является относительно низкая вязкость, обуславливающая необходимую смачивающую способность шликты, проникновение шликты в глубь субстрата, стабильность, требуемые когезионные и эластичные свойства пленки шликты. Для снижения вязкости крахмала проводят деполимеризацию путем кислотного, или энзиматического гидролиза, или окисления. Экономия энергии достигается за счет уменьшения расхода тепла на сушку вследствие снижения привеса при шликтовании.

Определенный интерес представляет ресурсоэнергосберегающая технология обработки вспененными растворами шликты, в которых до 60-80% воды заменяется воздухом. Пенная технология позволяет сократить потребление крахмалопродуктов на 30-40% и снизить расход энергоресурсов на сушку ошликованной пряжи на 20-25% [7]. Создание шликтующих композиций может быть осуществлено на основе продуктов, обладающих высокой поверхностной активностью, в частности, таких как ПВС, КМЦ, акриловые полимеры и крахмал [8], или специальных пенообразующих и пеностабилизирующих препаратов.

Для предприятий, использующих в качестве шликтующих агентов крахмалопродукты и крахмалосинтетические композиции, значительная доля энергозатрат в шликтовании приходится на процесс шликтования. Традиционными способами приготовления шликты из крахмалопродуктов остаются их разварка под действием химических расщепителей и температуры, как при открытом способе варки, либо температуры и давления, как в автоматической линии ЛАПШ-1 [9]. Шлихта, приготовленная термохимическим способом с использованием едкого натра и хлорамина кипячением до стабилизации вязкости, содержит расщепленного крахмала, как правило, не более 75-80%. Это значит, что в шликте 25-30% нерабочего балласта. Термический способ расщепления, реализуемый под давлением до 0,3 Мпа при температуре до 140⁰С, обеспечивает получение шликты с 96-100% содержанием расщепленного крахмала, то есть практически без балластной шликты. Это в сочетании с высокой производительностью указывает на то, что термический способ расщепления крахмалов является значительно более интенсивным по сравнению с термохимическим.

Конечной целью приготовления шликты из крахмалопродуктов является

расщепление зерен и получение гомогенной, высокодисперсной шликты, обладающей высокими технологическими свойствами.

В японской заявке [10] предложено использовать для стабилизации крахмального клейстера механическую обработку его с помощью высокоскоростной мешалки со скоростью вращения на периферии более 10 м/с. Интенсивная механическая обработка клейстера реализуется в установке «дезинтегратор». Такая обработка обеспечивает хорошее расщепление шликты (80-90%) без разрушения структуры макромолекул крахмала, сохранение достаточной клейкости, одновременно придавая ей новые технологические свойства. Так, например, шлихта приобретает

свойства ньютоновской жидкости, то есть её вязкость мало зависит от температуры, что имеет большое практическое значение. Авторы предлагают термомеханический способ получения низковязкой, высокоподвижной шлихты без применения химических расщепителей, сокращая время приготовления до 20 минут. Наряду с улучшением качества шлихты сокращается расход крахмалопродуктов приблизительно на 10 % по сравнению с термохимическим способом. Таким образом, нетрадиционные методы приготовления шлихты из крахмалопродуктов обеспечивают получение высокодисперсной гомогенной шлихты с высокой степенью расщепления крахмала и подразумевают снижение расхода крахмалопродукта. Для отечественной текстильной промышленности задача поиска энергоресурсосберегающих технологий приготовления шлихты из крахмалопродуктов остается актуальной.

Не менее важной проблемой, решаемой при разработке новых высокоэкономичных технологий шлихтования, является снижение удельных расходов шлихтующих агентов.

Оригинальным решением вопроса ресурсосбережения можно признать предложение частичной замены крахмалопродуктов (до 25%) инертными наполнителями. Проникновение частиц наполнителя в глубь пряжи и отложение тонким слоем на поверхности увеличивает силы сцепления между волокнами, повышает прочность пряжи на 27%, снижает жесткость образуемой пленки. Обрывность ошлихтованной пряжи снижается на 20% [5,6]. Таким образом, инертный наполнитель является антифрикционным армирующим компонентом.

Одним из видов химической модификации крахмала является окисление. Из часто применяемых окислителей (KMnO_4 , гипохлорит Ca , хлорамин, H_2O_2) исследователи [11] считают наиболее пригодными KMnO_4 и H_2O_2 . Шлихта из окисленного водорастворимого крахмала характеризуется стабильностью свойств при хранении, более низкой вязкостью, упрощением режима приготовления и сокращением продолжительности процесса на 40-45%, исключением расщепителя из рецепта шлихты, повышением скорости шлихтования на 20-25%, снижением обрывности на 10-20% в зависимости от артикула ткани.

Улучшенные технологические свойства обнаружили оксиэтилированный, катионированный крахмалы. Установлено, что у оксиэтилированного крахмала с ростом степени замещения от 0,05 до 0,15 температура начала клейстеризации снижается с 63 до 57⁰С, у немодифицированного крахмала она составляет 75⁰С.

Шлихтование оксиэтилированным крахмалом показало высокие физико-механические свойства ошлихтованной пряжи. Расшлихтовка при применении оксиэтилированного крахмала протекала в несколько раз быстрее, чем при использовании нативного крахмала.

Пленкообразующие и клеящие свойства, а также водорастворимость крахмальных систем можно регулировать, вводя в них 5-25% гибкоцепного синтетического полимера (ПВС, ПЭГ, ПАК, КМЦ, ПАА и другие). Наиболее часто применяемым является поливиниловый спирт [73-81]. Показано, что при увеличении содержания ПВС, увеличивается «долговечность ошлихтованной пряжи». Определено, что при снижении степени гидролиза ПВС, уменьшается несовместимость композиций. Повышенная стабильность и однородность системы, содержащей кукурузный крахмал и ПВС, имеющий концевую алкильную группу, объясняется специфическим взаимодействием концевой алкильной группы с амилозой или амилопектином кукурузного крахмала. Добавление крахмалу обычного ПВС таких эффектов не вызывает. Доказана целесообразность введения ПВС в шлихту на базе модифицированного крахмала, при этом доля ПВС не должна превышать 33% массы крахмала.

Таким образом, в последнее время для исследователей представляют интерес бинарные системы крахмал – полиакрилаты и их сополимеры. Доказано, что изменение соотношения компонентов в смесях не влияет на адгезионные свойства шлихты. Для композиций отдается предпочтение модифицированным крахмалам, смеси на его основе обеспечивают значительно лучшую

перерабатываемость на ткацких станках, чем смеси крахмал – ПВС.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomasik P., Schilling R. Modification of starch by IR emanation.// *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*; 2004, 59, p.19.
2. Padokhin V.F., Blinichev V.N., Lipatova I.M., Moryganov A.P. Synergetic aspekt of mechanochemical technologies for producing gel-forming polymer materials with optimal propertiees.//IV Int. Conf. The problems of solvation and complex formation in solutions. June 29 – July. 2008. Ivanovo. Russia. p. 401.
3. Кириллова М.Н., Щеглова Т.Л., Белокурова О.В., Катков И.В., Оценка эффективности новых шлихтующих композиций на основе крахмала. *Текстильная химия*, 1 (5) 2007.С.76-78.
4. Думитраш П.Т., Пауков Ю.Н. Опытнo – промышленное испытание процесса получения шлихты в поле упругих колебаний. Тез. докл. Рум. Конф.по текстилю и коже. – Яссы. Румыния.14-16 мая. 2012. С.19.
5. Гандурин Л.И.,Лопатина О.П. Тенденции развития шлихтования с учетом экологических и ресурсосберегающих проблем//*Ж.Текс.пром.–2009.- №7.–С. 54.*
6. Островская А.В., Дронова М.И., Бегунец В.В. Оптимизация процесса шлихтования // *Ж. Текс. пром. – 2003. - №6. – С. 36-37.*
7. Куликова И.В., Мельников Б.Н., Леднева И.А., Лосева Л.П. Физико –химический подход к подбору компонентов шлихтующих композиций. *Ж. Текстильная химия №2 (11) 2007 с.71-74*
8. Амонов М. Р., Яриев О. М., Хафизов А. Р. Физико-химические основы разработки состава шлихтующих компонентов // *Пластические массы. –М., 2013. -№6. –С. 32-34.*
9. Амонов М.Р., Давиров Ш.Н., Казаков А.С., Яриев О.М. Синтетическая полимерная композиция для шлихтования хлопчатобумажной пряжи// *Ж. Текс. Пром.- 2010. № 6.-С.21-23.*
10. Амонов М.Р. Водорастворимые полимерные композиции на основе местного сырья для применения в производстве хлопчатобумажных тканей и технология их получения:Дис. ...докт.техн.наук: -Т., 2005.-8-10с.
11. С.М.Прусова, И.В.Рябина, А.Н.Прусов, А.П.Морыганов. Модификация крахмальной шлихты. “ *Текстиль*” 4 (6) 2013
12. Наврузова, Н. О., Ихтиярова, Г. А., Каримова, Г. К., Наврузова, У. О., Шукуров, И. Б., & Аманова, Х. И. (2019). Современные диагностические методы для раннего выявления заболеваний шейки матки. *Доктор ахборотномаси*, (4), 77-82.
13. Амонов, М. Р., Раззоков, Х. К., Равшанов, К. А., Мажидов, А. А., Назаров, И. И., & Амонова, Х. И. (2007). Исследование релаксационных свойств хлопчатобумажной пряжи, ошлихтованной полимерными композициями. *Узбекский химический журнал*, (2), 27-30.
14. Яриев, О. М., Амонов, М. Р., Амонова, Х. И., & Мажидов, А. А. (2007). Оценка реологических свойств полимерной композиции на основе природных и синтетических полимеров. *Композиционные материалы: Научно-технический и производственный журнал*, (1), 6-10.
15. Shukurov, I. B., & Amonova, H. I. (2020). Glutathione metabolism and its state in acute pancreatitis depending on the body's antioxidant status. *EUROPEAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL AND MEDICAL RESEARCH*. *ejpmr*, 7(3).
16. Амонова, Х. И., & Содикова, С. Ш. (2020). Кейс как эффективный метод преподавания

химических наук в высших медицинских учебных заведениях. *Вестник науки и образования*, (19-2 (97)), 52-54.

17. Ихтиярова, Г. А., Гаджиходжаев, З. А., Ахматова, Д. А., & Амонова, Х. И. (2013). Загустки на основе карбоксиметилкрахмала и акрилатов для набивки тканей. *Кимё ва кимё технологияси.-Тошкент*, (4-С), 65-67.
18. Амонова, Х. И., Равшанов, К. А., & Амонов, М. Р. (2008). Оценка возможности применения серицина для повышения эффективности шлихтования хлопчатобу-мажной пряжи. *Композиционные материалы*, (4), 66-68.
19. Амонова, Х. И. (2008). Реологические свойства водных растворов полимерной композиции и их влияние на шлихтующий эффект. *Композиционные материалы*, (2), 32-36.
20. Аманов, М. Р., Содикова, С. Ш., Амонова, Х. И., & Ихтиярова, Г. А. (2007). Влияние соотношения компонентов полимерной композиции на свойства загустей. *Пластические массы*, (7), 45-46.