

Исследование свойств крахмальных загусток для ситцепечатных красок

Кандидат технических наук доцент А. И. МАКЛАШИН.

(Ивановский текстильный институт)

В настоящей работе автор поставил цель рассмотреть важнейшие свойства крахмальных загусток из кукурузного крахмала, подобрать объективные методы контроля их свойств и проследить влияние различных добавок на свойства крахмальных загусток. Конечной целью работы является определение тех требований, которым должны удовлетворять производственные загустки, разработка норм их качества и в итоге — рекомендация рационально составленных режимов для приготовления загусток, в которых были бы заложены технически и экономически оправданные нормы расходов основных материалов.

Из литературных источников и практики известно, что на структурно-механические свойства загусток оказывают большое влияние кислоты — расщепители крахмала, а также разного рода добавки, применяемые при приготовлении загусток. На этом основании в план работы вошли исследования: структурно-механических свойств крахмальных загусток — вязкости, эластичности, пластичности, подвижности, а также клейкости, количества расщепленного крахмала в загустках, смываемости загусток и, наконец, влияния различных добавок на все указанные свойства загусток.

Выбор прибора для определения вязкости, эластичности, пластичности и подвижности загусток

В практике работы для определения вязкости загусток иногда применяют вискозиметры истечения, на которых вязкость определяется только при разбавлении загусток водой в 2—4 раза. Но разбавление загустки водой искажает истинное значение ее вязкости, так как структурированность крахмальной загустки резко падает не только от механического воздействия (перемешивания), но и от разбавления ее водой. Вязкость от разбавления падает не пропорционально степени разбавления, а значительно быстрее.

Для определения вязкости загусток мы остановились на методе вращающихся цилиндров, так как он позволяет определить вязкость загусток без их разбавления и дает возможность проследить изменение вязкости с изменением скорости смещения слоев и одновременно определить вязкость, подвижность, предельное напряжение сдвига и пластичность.

За основу был взят вискозиметр системы Штормера завода Гослаборснабжения, но после тщательной проверки оказалось, что прибор не поз-

воляет получить истинных значений вязкости, вследствие чего пришлось внести в него существенные конструктивные изменения.

Основные изменения в конструкции прибора характеризуются удалением лопастей с внутренней стороны внешнего цилиндра и применением

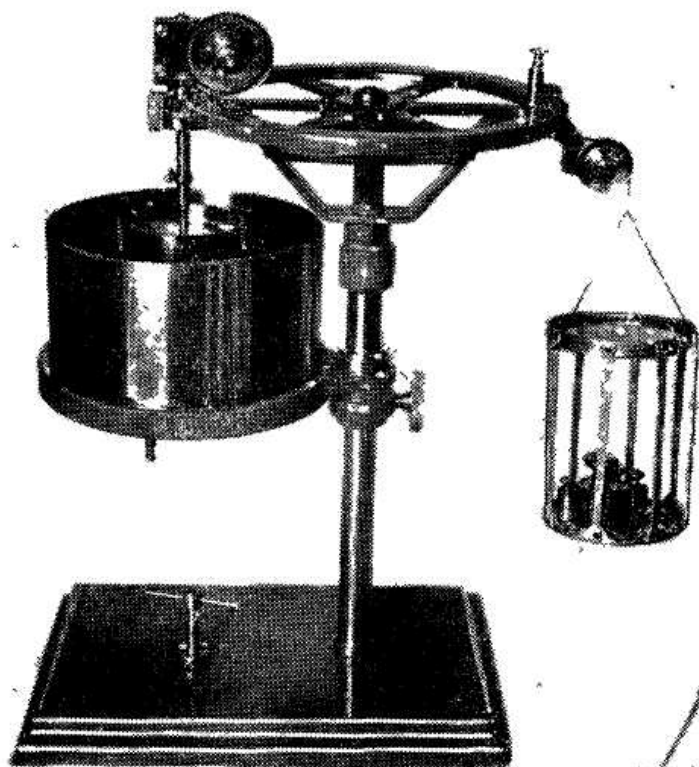


Рис. 1.

внутреннего цилиндра, закрытого снизу днищем; ряд других изменений имеет целью создание больших удобств в обслуживании. Прибор, которым мы пользовались в своих исследованиях, представлен на рис. 1.

В работе даны формулы расчета показателей свойств загусток в связи с изменением конструкции прибора.

Определение предельного напряжения сдвига.

Мерой эластичности загусток является предельное напряжение сдвига, которое определяется из условий начала сдвига внутреннего цилиндра вискозиметра по следующей формуле:

$$\Theta = 0,0909 \cdot \frac{P_0 g R}{2\pi r_0^2 h} =$$

$$= K P_0 = 2,45 P_{0_{\text{кв.см}}},$$

где

g — ускорение силы тяжести = 981 см/сек;

P — вес падающего груза в г;

R — радиус барабана, с которого сматывается шнур, в см;

r_0 — радиус внутреннего цилиндра вискозиметра в см.

Определение коэффициента вязкости

Определение коэффициента вязкости сводится к определению времени, в течение которого внутренний цилиндр вискозиметра сделает определенное число оборотов. Теория вискозиметра с вращающимися цилиндрами приводит к формуле:

$$\eta = 0,0936 \frac{(r_1^2 - r_0^2) g R}{16\pi^2 r_1^2 \cdot r_0^2 \cdot h} \cdot \frac{PT}{N} = K_2 \frac{PT}{N} = 0,0686 \frac{PT}{N} \text{ пуаз},$$

где

η — коэффициент вязкости;

N — число оборотов внутреннего цилиндра;

T — время, в течение которого внутренний цилиндр делает N оборотов в секунду;

h — глубина погружения внутреннего цилиндра в исследуемую жидкость в см;

r_1 — радиус внешнего цилиндра в см;

K_2 — константа прибора;

P, R, r_0, g — имеют те же значения, что и выше.

Для проверки правильности выведенной формулы и константы K_2

последняя проверялась по жидкости с известной вязкостью при различных грузах.

Испытания показали, что константа K_2 для цилиндров конструкции Штормера является величиной переменной, зависящей от скорости смещения слоев жидкости или от применяемого груза. Для прибора измененной конструкции константа K_2 является величиной постоянной, не зависящей от применяемого груза. Следовательно, цилиндры этой конструкции позволяют определить истинные значения вязкости, которыми мы и воспользовались для дальнейших испытаний.

Определение подвижности загустки
Подвижность может быть определена по формуле:

$$F = \frac{\omega}{P} \cdot \frac{1}{\text{г.сек}},$$

где

P — применяемый груз в г;

ω — угловая скорость вращения внутреннего цилиндра вискозиметра об/сек.

Подвижность для растворов полимеров является величиной переменной, зависящей от применяемого груза.

Определение пластичности

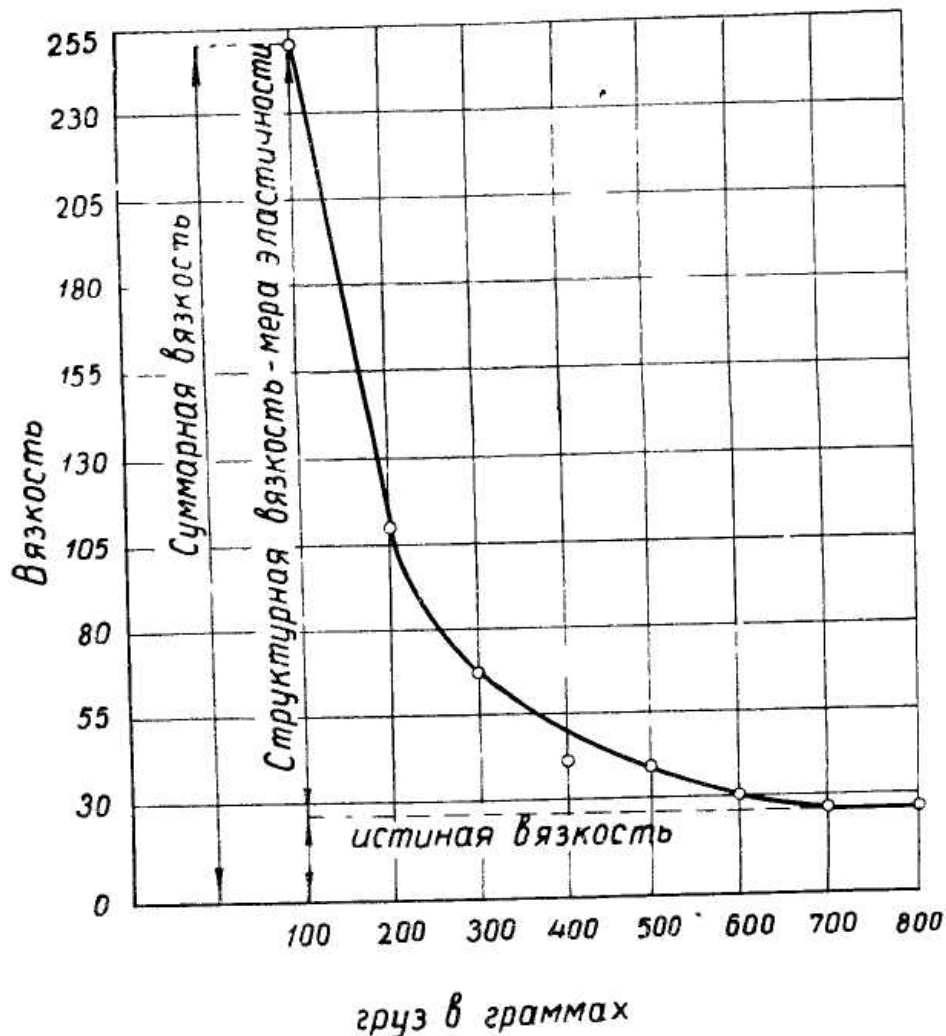


Рис. 2.

Для количественного определения пластичности мы применили формулу Воларовича:

$$\psi = \frac{\theta}{\eta} \cdot \frac{1}{\text{с.к}},$$

где

Θ — предельное напряжение сдвига,

η — вязкость.

Проводя исследование на вискозиметре нашей конструкции, мы убедились, что крахмальные загустки действительно являются системами структурированными — аномально вязкими, при этом вязкость их зависит от градиента скорости смещения слоев жидкости или, что то же, от применяемого груза.

На рис. 2 построена кривая зависимости вязкости загустки от применяемого груза для купюры 700/1000. На графике видно, что вязкость загустки с увеличением угловой скорости вращения цилиндра вискозиметра падает, что объясняется, как уже говорилось, аномалией вязкости. Это падение вязкости в начале идет очень быстро, затем, по мере нарушения структуры, идет медленнее и, наконец, при полном нарушении внутренней структуры падение вязкости не заметно, и кривая переходит в прямую, характерную для нормально вязких жидкостей.

Таким образом, диаграмма показывает, что суммарная вязкость загустки состоит из структурной вязкости плюс истинная вязкость. Истинная вязкость для крахмальных загусток величина очень небольшая, структурная же вязкость является основной составляющей суммарной вязкости.

Поэтому для сравнения загусток по вязкости, пластичности, подвижности цельных загусток мы применяли средний груз 600 г, а для купюр, соответствующих консистенции печатной краски, — 300 г.

Определение клейкости

Одной из наиболее важных характеристик качества загусток является их клеящая способность. До сего времени текстильные фабрики не имеют количественных характеристик клеящей способности загусток и приборов для определения клейкости.

Для изучения клейкости мы применили динамометр системы С. Смирнова¹⁾, который позволяет определить клеящую способность сырого, невысушенного клея при любой толщине слоя. В этом приборе взамен нижней клеммы поставлен столик с микрометрическим винтом, позволяющим поднимать и опускать столик на определенное расстояние. В верхней клемме зажата стальная пластинка с подвешенной площадкой в 2 см².

По литературным данным растворы полимеров обладают заметным сцеплением частиц. В этом случае клейкость может быть выражена усилием в граммах на см², необходимым для разрыва слоя клея.

Испытания на клейкость показали, что она в большой степени зависит от толщины слоя клея. В сравнительных испытаниях клейкость определялась при расстоянии между поверхностями разрыва 0,1 мм, что соответствует средней глубине гравюры печатного вала.

При определении клейкости крахмальных загусток обнаруживался разрыв слоя клея, т. е. проявление когезионных свойств, которые и определялись.

Определение смываемости

Для определения смываемости загусток мы применили следующий метод. На полоску ткани (миткаль) шириной 10 см и длиной 100 см наносилась крахмальная загустка с помощью гравированного ситцепечатного вала. После этого полоска с нанесенной загусткой разрывалась на три равные части (образцы).

¹⁾ Смирнов Н. В. «Журнал прикладной химии» 1934, т. 7, вып. 6, стр. 1104

Определение смываемости загусток в условиях промывки набивных тканей производилось следующим образом: образцы № 1 и № 2 высушивались, запаривались 5 минут при 100°, после чего образец № 2 промывался на плюсовке, при этом он сшивался в непрерывную ленту и опускался в проточную воду, нагретую до 80°. Промывка производилась 5 минут при скорости вращения валов плюсовки 20 об/мин. Образец № 3 без сушки и запаривания промывался аналогичным образом, но температура воды поддерживалась на уровне 30°.

После промывки образцы № 2 и 3 высушивались и во всех трех образцах крахмал гидролизовался до сахаров. Для этой цели образцы ткани помещались в фарфоровые стаканы емкостью 0,5 литра, заливались 500 мл дистиллированной воды, затем в каждый стакан добавлялось по 10 мл серной 40%-ной кислоты. Стаканы нагревались на водяной бане до кипения и выдерживались при этой температуре 45 минут. После этого жидкость сливалась в литровые мерные колбы, и образцы ткани вторично заливались дистиллированной водой и промывались 20 минут при 100°. Промывные воды сливались в соответствующие колбы, и объем доводился до литра.

Затем из каждой колбы брали по 200 мл раствора, подкисляли серной кислотой, приливали 0,1 н раствора перманганата в избытке, выдерживали 40 минут в темном месте и затем избыток перманганата, не вошедший в реакцию, оттитровывался иодометрически. Для этого к раствору прибавлялся 10%-ный раствор иодистого калия, и выделившийся иод оттитровывался 0,1 н раствором гипосульфита в присутствии крахмального клейстера.

Количество смывшегося крахмала определялось по разности расхода перманганата, пошедшего на окисление сахаров.

Определение количества расщепленного крахмала в крахмальной загустке

Для определения общего количества расщепленного крахмала был применен наш способ, опубликованный в журнале «Текстильная промышленность», 1940, № 4.

Указанная методика оценки качества загусток дала возможность определить разницу в свойствах загусток различных типов. Она проста, дает достаточно воспроизводимые результаты и была положена в основу всех дальнейших испытаний.

Влияние различных добавок на свойства крахмальных загусток

В этом разделе проверялось влияние различных добавок на свойства крахмальных загусток. Для этой цели были взяты: веретенное масло, олеиновая кислота, хлопковое масло, касторовое масло, глицерин, усредненный контакт.

Загустки варились по следующему рецепту:

Кукурузного крахмала	—	167	г
Воды	—	703	»
Соляной кислоты уд. вес 1,1425	—	0,5	»
Какой-либо из указанных добавок	—	10	»
Воды	—	1000	»

Исследования свойств полученных загусток с различными добавками производились в купюрах 700/1000. Экспериментальные данные сведены в таблицу 1.

Влияние добавок на свойства загусток

Таблица 1.

Наименование загусток	Вязкость при грузе 300 г в паузах	Подвижность 1 г сек	Пластичность 1 сек	Клейкость при толщине слоя 0,1 мм г/см ²	Смываемость с ткани в % на вводе при 80	Количество расщепленного крахмала в загустке в %
Из кукурузного крахмала без добавок	123,0	0,00057	1,76	13,85	37,5	37,7
С касторовым маслом	369,0	0,00020	0,52	10,4	6,7	34,2
С глицерином	95,5	0,00070	1,10	11,8	38,0	29,4
С веретенным маслом	76,7	0,00090	0,82	11,15	24,4	19,2
С хлопковым маслом	21,1	0,00217	3,50	13,0	77,0	49,8
С усредненным контактом	31,6	0,00217	3,50	13,0	77,0	49,8
С ализариновым маслом	22,1	0,00310	3,30	10,5	68,0	57,6
С олеиновой кислотой	20,3	0,00336	5,80	9,5	49,9	65,3

Вязкость. Проведенные испытания показали, что различные добавки по-разному влияют на вязкость крахмальной загустки, одни добавки понижают вязкость, другие — повышают ее. К добавкам, снижающим вязкость загусток, относится олеиновая кислота, хлопковое и ализариновое масло, усредненный контакт. Наибольшее снижение вязкости придает олеиновая кислота. К добавкам, повышающим вязкость крахмальной загустки, относится касторовое масло.

Предельное напряжение сдвига. Испытания показали, что все взятые для испытания добавки действуют в сторону снижения предельного напряжения сдвига, причем наибольшее влияние оказывает веретенное масло.

Можно предположить, что у крахмальных загусток снижение предельного напряжения сдвига происходит за счет образования адсорбционных слоев, облегчающих скольжение молекул относительно друг друга, и что наибольшим смазывающим действием обладает веретенное масло.

Подвижность загусток. Как и вязкость, подвижность загусток во многом зависит от добавок. Касторовое масло понижает подвижность, все же остальные добавки, взятые для испытания, повышают ее, причем самое большое повышение подвижности придает олеиновая кислота.

Пластичность. Экспериментальные данные показали, что различные добавки оказывают неодинаковое влияние на пластичность крахмальной загустки. Одни добавки снижают, а другие, наоборот, повышают пластичность. Самое большое повышение пластичности придает олеиновая кислота, меньше — хлопковое масло, усредненный контакт и ализариновое масло. Необходимо отметить, что со всеми этими четырьмя добавками загустки получаются более однородными.

Остальные добавки (веретенное масло, глицерин и касторовое масло) снижают пластичность, причем самое большое снижение пластичности придает касторовое масло. Необходимо отметить, что с этими добавками загустки получаются менее однородными.

Клейкость. Все испытанные добавки снижают клейкость загустки, но в различной степени. Наибольшее снижение дает добавка олеиновой кислоты. Меньше снижение клейкости последовательно придают касторовое и веретенное масла, глицерин и контакт.

Расщепление кукурузного крахмала при варке загусток. Экспериментальные данные показывают, что различные добавки, введенные в крахмальную загустку во время ее варки, оказывают различное влияние на расщепление крахмала. Некоторые добавки спо-

способствуют расщеплению крахмала, другие ухудшают в той или иной степени расщепление.

К добавкам, способствующим расщеплению крахмала, относятся олеиновая кислота, ализариновое масло, усредненный контакт, хлопковое масло. С увеличением концентрации этих добавок растет и количество расщепленного крахмала.

К добавкам, снижающим расщепление крахмала, относятся касторовое масло, веретенное масло, глицерин.

С увеличением концентрации указанных добавок количество расщепленного крахмала в загустке понижается (см. таблицу 2).

Влияние кислот

Рассматривая влияние кислот на кукурузный крахмал в процессе варки загусток, необходимо отметить, что они способствуют гидролизу крахмала, что приводит к увеличению количества расщепленного крахмала в готовой загустке.

Однако различные кислоты дают и различные результаты, что объясняется, во-первых, неодинаковой степенью диссоциации их водных растворов и, во-вторых, более сильным воздействием минеральных кислот по сравнению с органическими.

Поэтому, например, уксусной кислоты для приготовления крахмальных загусток фабрики берут в 60—100 раз больше, чем соляной. С повышением концентрации кислот усиливается процесс клейстеризации и повышается содержание расщепленного крахмала, что, как правило, приводит к понижению вязкости (см. таблицу 2).

Влияние добавок на расщепление крахмала
Таблица 2

Наименование добавок при концентрации крахмала 120 г/л	Количество добавок в г на 1 кг загустки	pH среды до варки	Количество расщепленного крахмала в %
Без добавок	—	6,9	22,5
Соляная кислота уд. веса 1,14	0,5	4,1	37,7
— " —	0,75	—	46,1
— " —	1,0	—	54,6
Уксусная кислота уд. веса 1,045	10	—	30,7
— " —	30	—	44,3
Олеиновая кислота	3	6,1	40,3
— " —	10	5,87	50,0
— " —	15	5,65	60,0
Контакт усредненный	5	6,8	28,4
— " —	10	6,45	34,5
— " —	15	6,1	42,8
Ализариновое масло	5	7,0	31,4
— " —	10	7,13	42,3
— " —	15	7,25	52,1
Касторовое масло	5	6,7	22,0
— " —	10	6,6	18,8
— " —	15	6,5	10,7
Веретенное масло	5	6,9	16,1
— " —	10	6,95	11,1

Наименование добавок при концентрации крахмала 120 г/л	Количество добавок в г на 1 кг загустки	pH среды до варки	Количество расщепленного крахмала в %
Веретенное масло	15	7,0	7,8
Велосит	5	—	10,8
— „ —	10	—	9,6
— „ —	15	—	8,5
Глицерин	5	6,8	11,8
— „ —	10	7,15	13,8
— „ —	15	7,5	15,7
Хлопковое масло	5	7,05	24,5
— „ —	10	6,97	27,3
— „ —	15	6,9	33,2

Можно сделать вывод, что все свойства крахмальных загусток зависят от количества и характера добавки, а также от количества вводимой кислоты. Влияние различных добавок и кислот необходимо учитывать фабрикам при составлении рецептуры загусток

Анализ рецептуры загусток

Анализируя рецептуру загусток различных фабрик, можно видеть, что дозировка различных элементов на килограмм крахмальной загустки колеблется в больших пределах:

кукурузный крахмал	от 133,3 до 180 г
уксусная кислота уд. веса 1,045	» 15 » 40 г
соляная кислота уд. веса 1,142	» 0,5 » 1 г
различные добавки	» 2,5 » 30 г

С целью проверки результатов лабораторных испытаний по влиянию различных добавок на свойства крахмальных загусток на Сосневской фабрике были проведены производственные испытания.

На этой фабрике крахмальные загустки варились с олеиновой кислотой и с минеральным маслом велосит по следующим двум рецептам:

I.

Кукурузного крахмала	175г
Соляной кислоты уд.веса 1,142	1,16г
Олеиновой кислоты	5г
Уксуснокислого натра	1,52г
В о д ы	

на 1 литр

II.

Кукурузного крахмала	130г
Соляной кислоты уд.веса 1,142	1,16г
Масла велосит	5г
Уксуснокислого натра	1,52г
В о д ы	

на 1 литр

Загустка с маслом велосит применялась, главным образом, для составления печатных красок из нерастворимых азокрасителей, загустка с олеиновой кислотой — для остальных классов красителей.

Результаты испытания ходовых фабричных загусток приведены в таблице 3.

(Испытывались целые загустки при грузе 600 г)

Таблица 3

Наименование загусток	Вязкость	Предел напряжения сдвига	Пластичность	Подвижность	Количество расщепленного крахмала	Клейкость	pH среды
Загустка с велоситом	1200	890	0,742	0,00005	54,6	10,8	4,9
Загустка с олеиновой кислотой .	1245	743	0,59	0,00005	64,0	10,0	5,4

На основании результатов лабораторных испытаний, имевших целью определить влияние различных добавок и кислот на свойства крахмальных загусток, взамен фабричной ходовой загустки с олеиновой кислотой и с велоситом были предложены экономически более выгодные рецепты загусток:

	Рецепт № 1	Рецепт № 2
Воды холодной	500 г	500 г
Соляной кислоты уд. веса 1,142	0,5 г	0,5 г
Усредненного контакта	2,0 г	—
Масла велосит	—	2 г
Кукурузного крахмала	120 г	120 г
Уксуснокислого натрия 1/1 с водой	1,25 г	1,25 г
Воды	до 1000 г	до 1000 г

Результаты испытания загусток, приготовленных по предложенным рецептам, сведены в таблицу 4.

Таблица 4

Наименование загусток	Вязкость	Предел напряжения сдвига	Пластичность	Колич. расщепл крахмала	Клейкость	Подвижность	pH среды
Загустка № 1 с усредненным контактом	2239	747	0,329	56,8	12,4	0,000030	5,45
Загустка № 2 с велоситом .	1400	859	0,639	47,5	11,2	0,000050	5,55

Из таблицы видно, что количественные показатели качества загусток или близки к ходовым фабричным загусткам или лучше их.

Печатные свойства красок, приготовленных на предложенных загустках, не уступают свойствам красок, приготовленных на ходовых загустках.

Испытания на смываемость печатных красок с ткани показали, что загустка с велоситом по ходовому фабричному рецепту смывается только на 66,1%, тогда как загустка по рецепту 2 с велоситом смывается на 76,3%.

Загустка с усредненным контактом также смывается с ткани лучше, чем загустка с олеиновой кислотой.

Загустка с олеиновой кислотой по ходовому фабричному рецепту смы-

вается на воде при 80° на 77,2%, тогда как загустка с усредненным контактом смывается на 80%.

З а к л ю ч е н и е

1. Предложенная методика испытания крахмальных загусток проста, дает достаточно воспроизводимые результаты, позволяет определить разницу в свойствах различных загусток и определить влияние добавок.

2. Свойства крахмальных загусток из кукурузного крахмала во многом зависят от количества кислоты (расщепителя) и от количества и характера добавок.

3. С целью более экономного использования крахмала как загустителя и учитывая требования к печатным краскам, для приготовления загусток должна быть подобрана соответствующая добавка.

Добавка, вводимая в крахмальную загустку при ее варке, должна удовлетворять комплексу требований:

- а) она должна способствовать повышению пластичности и подвижности, расщеплению крахмала при приготовлении загусток и улучшению смываемости загустки с ткани;
- б) добавка не должна сильно снижать вязкость и клейкость загусток;
- в) добавка должна способствовать понижению предельного напряжения сдвига.

Олеиновая кислота и хлопковое масло не удовлетворяют этим требованиям, они чрезвычайно резко снижают вязкость, пластичность и подвижность загустки, в результате чего загустку требуемого качества можно приготовить только при повышенном расходе крахмала (170—180 г/л). Поэтому приготовление крахмальных загусток с олеиновой кислотой и хлопковым маслом экономически не выгодно.

Испытания показали, что из всех взятых для испытания добавок контакт удовлетворяет комплексу требований к добавке, поэтому он может быть рекомендован для приготовления загусток.

Минеральное масло велосит менее удовлетворяет приведенным выше требованиям к добавке, все же его можно рекомендовать для приготовления загусток, но только в небольших концентрациях, при которых недостатки его воздействия будут сказываться в меньшей степени. Такую загустку можно с успехом использовать для грунтовых рисунков.

4. С целью максимального использования крахмала как загустителя необходимо установить норму расхода материалов для приготовления загусток. Для приготовления загусток оптимальная концентрация кукурузного крахмала должна быть 120 г на литр. Должно быть выбрано такое количество кислоты, которое переводило бы крахмал только в растворимое состояние до определенного процента, без химического превращения его в декстрины. Добавки же должны быть выбраны такими, которые придавали бы загустке требуемые свойства, в частности усредненного контакта и масла велосит рекомендуется брать 2 г на литр. Оптимальное количество соляной кислоты удельного веса 1,14 при добавке усредненного контакта рекомендуется брать 0,5 г на литр и при добавке масла велосит 0,5 — 0,75 г на литр.

5. Технологический процесс приготовления загусток должен быть изменен и проводиться следующим образом. В котел заливается примерно половина общего количества воды. В нее вводится кислота и нужная добавка, содержимое размешивается, после чего вводится крахмал. Крахмал размешивается в однородную суспензию, после чего вводится остальное количество воды, затем производится разварка крахмала до готовности загустки. Далее следует охлаждение загустки при постоянном перемешивании до комнатной температуры.

6. Качество загусток из кукурузного крахмала должно определяться не одним—двумя свойствами, а целым комплексом свойств, в который

должны входить структурно-механические свойства (вязкость, пластичность, подвижность, предельное напряжение сдвига), кроме того клейкость, количество расщепленного крахмала и смываемость загусток с ткани.

Контролируя качество загусток, приготовленных по предложенным в работе рецептам, и ходовых фабричных загусток, мы установили, что качественные показатели последних колебались в следующих пределах:

- 1) Вязкость $1200 - 2500$ пуаз,
- 2) Эластичность $700 - 850 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$,
- 3) Пластичность $0,3 - 1,0 \frac{1}{\text{сек}}$,
- 4) Подвижность $0,00003 - 0,00008 \frac{1}{2 \text{сек}}$,
- 5) Клейкость $11,0 - 14,0 \frac{\text{г}}{\text{см}^2}$,
- 6) Количество расщепленного крахмала в загустках с контактом
56—62%,
в загустках с велоситом 47—55%,
- 7) Смываемость загусток с ткани 75—80%.

Печатные краски, приготовленные на таких загустках, давали вполне удовлетворительное качество печати.

Следовательно, эти показатели можно было бы установить для фабрик как нормы качества загусток.

7) Используя предложенную рецептуру загусток, фабрики могли бы в значительной степени снизить расход крахмала, ценного пищевого продукта, понизить расход различных добавок. В частности можно заменить ценный технический жир — олеиновую кислоту на контакт стоимостью в 8 раз ниже, чем олеиновая кислота.

8) Предложенная методика определения комплекса свойств загусток может быть использована и для определения качества печатных красок, но к указанному комплексу свойств необходимо добавить определение поверхностного натяжения.