

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННАЯ КРАХМАЛЬНАЯ ШЛИХТА ДЛЯ ЛЬНЯНЫХ ОСНОВ

*И.М. ЛИПАТОВА, А.А. ЮСОВА*

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

Для шлихтования льняных основ применяется главным образом шлихта на основе крахмала, которая традиционно готовится термохимическим способом. Альтернативный механохимический способ приготовления шлихты с использованием роторно-импульсных аппаратов (РИА) [1] позволяет не только значительно сократить продолжительность и общую энергоемкость процесса, но и совместить приготовление препаратов на основе крахмала (расщепление и гомогенизация) с его химической или структурной модификацией. Поиск новых модификаторов, способных при наложении интенсивных механических воздействий специфически изменять структуру обрабатываемого гидрогеля и соответственно влиять на его структурно чувствительные свойства, представляет значительный практический и теоретический интерес. Ранее нами была выявлена способность некоторых ПАВ из ряда оксиэтилированных жирных спиртов вызывать устойчивое загущение крахмальных гидрогелей при их совместной обработке в РИА. В работе [2] приводятся доказательства того, что достигаемый эффект увеличения вязкости крахмальных гидрогелей, подвергнутых механической обработке в присутствии ПАВ, есть результат механоиницируемого образования амилозно-углеводородных комплексов, построенных по типу «хозяин» – «гость». Механоиницируемое комплексообразование является разновидностью модификации крахмальных гидрогелей, позволяющей целенаправленно регулировать их вязкость.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования оксиэтилированных спиртов в качестве структурных модификаторов при получении шлихты для льняных основ механохимическим способом.

Объектом исследования служил кукурузный, нормальный крахмал ГОСТ 7697–81.

Клейстеризацию крахмала (получение гидрогелей) осуществляли путем термической обработки крахмальных суспензий на водяной бане при температуре 90°C в течение 15 мин. Исследовались гидрогели с концентрацией крахмала 3 мас%.

Вязкость исходных и механически обработанных крахмальных гидрогелей измеряли на ротационном вискозиметре Брукфильда (LVDV-1+) с цилиндрическим ротором (6/RPM) при 25±0,5°C в диапазоне скоростей сдвига 0,1...132 с<sup>-1</sup> при температуре t = 30°C.

Поверхностное натяжение крахмального гидрогеля на границе с воздухом измеряли с помощью прибора Ребиндера [3].

Шлихтование льняной пряжи №23 ВМВЛ производили на лабораторной шлихтовальной установке с ИК-сушильной камерой.

Устойчивость ошлихтованных нитей к пиллингу испытывали на лабораторном стенде, обеспечивающем многократное прохождение образца через галева, закрепленные на неподвижной рамке. За показатель устойчивости принимали число циклов, после которого наблюдалось заметное пушение пряжи.

Расшлихтовку нитей осуществляли при температуре 80°C в термостатируемой емкости с постоянным перемешиванием расшлихтовочного раствора. Время расшлихтовки – 30 мин. Для расшлихтовки был использован раствор NaOH с концентрацией 2 г/л.

Определение разрывной нагрузки и разрывного удлинения проводили по ГОСТу 66113–73 на разрывной машине РМ-3.

Все исследованные в работе ПАВ представляют собой оксиэтилированные спир-

ты преимущественно жирного ряда с общей формулой  $C_nH_{2n+1}O(C_2H_2O)_mH$  (табл. 1 – характеристики оксиэтилированных спиртов и их влияние на вязкость шлихты при механическом способе пригото-

вления). Образцы 6 и 8 представляют собой оксиэтилированные алкилфенолы с общей формулой  $C_nH_{2n+1}C_6H_6O(C_2H_2O)_mH$ .

Т а б л и ц а 1

Номер образца	n	m	ММ	Вязкость, Па·с	Степень загущения*
1	шлихта без добавок			0,23	1
2	10 - 12	2,0	260	1,23	5,35
3	10 - 13	2,0	273	1,28	5,55
4	10 - 12	3,0	304	1,15	5,00
5	12 - 14	3,0 – 3,5	326	1,05	4,57
6	14 - 18	2,0	359	1,05	4,55
7	9	4,0	396	0,29	1,25
8	9	6,0	484	0,17	0,75
9	8 - 10	6,0 – 8,0	435	0,24	1,05
10	10 - 18	8,0–10,0	610	0,18	0,78
11	18	20,0	1150	0,18	0,79

П р и м е ч а н и е. \* степень загущения – отношение вязкостей совместно обработанной системы гидрогель крахмала – ПАВ и обработанного гидрогеля без добавки ПАВ; обработка РИА:  $n=4000$  об/мин, время обработки 4 с;  $C_{кр}=3$  мас%;  $C_{ПАВ}=3,0 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Влияние присутствия разных образцов ПАВ на вязкость крахмальных гидрогелей после совместной обработки в РИА продемонстрировано в табл. 1. Существенное увеличение вязкости наблюдалось для образцов 1...5, имеющих относительно низкие значения степени оксиэтилирования (m). Выявленного загущения не наблюдалось в тех случаях, когда использованный оксиэтилированный спирт имел либо слишком большую молекулярную массу, либо объемный фенильный заместитель. Этот результат является дополнительным подтверждением того, что причиной загущения в остальных случаях является механически инициируемое образование комплексов между амилозой крахмала и вводимыми углеводородами, которое возможно лишь при выполнении условия геометрического соответствия.

Для обеспечения необходимой адгезии и пенетрации шлихты ее поверхностное натяжение должно быть низким. Представленная на рис.1 (кривая 1) изотерма поверхностного натяжения для загущающего ПАВ имеет вид, не характерный для обычных ПАВ, не вступающих в специфическое взаимодействие с крахмалом (рис.1, кривая 2). Как видим, во втором случае изотерма имеет обычный вид, то есть уже

незначительные добавки ПАВ вызывают существенное снижение поверхностного натяжения. В том случае, когда крахмал обрабатывался в присутствии загущающего ПАВ, снижения поверхностного натяжения не наблюдалось, вплоть до достижения концентрации ПАВ  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Подобные изотермы поверхностного натяжения были получены и для ряда других исследованных образцов ПАВ (образцы 1...5, табл.1). При этом концентрации добавок, после достижения которых изотермы приобретали обычный вид, для разных ПАВ составили  $1,5...2,5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Такое «запаздывание» начала снижения поверхностного натяжения с увеличением концентрации ПАВ свидетельствует о связывании молекул ПАВ макромолекулами амилозы.

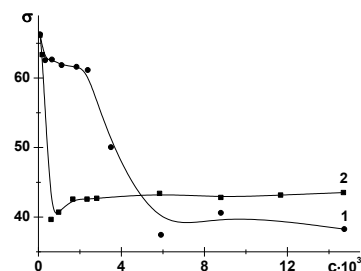


Рис. 1

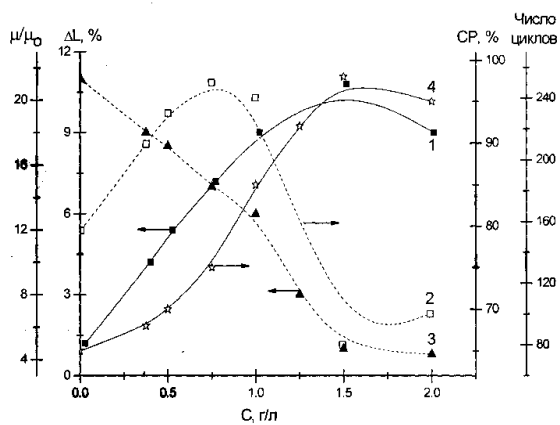


Рис.2

Для льняных нитей характерна, как известно, высокая разрывная прочность, поэтому цель шлихтования сводится к предотвращению пиллинга при ткачестве. При этом требуется качественный внешний оклей без глубокого проникновения шлихты вглубь нити во избежание излишних потерь эластичности. Проникающая способность шлихты определяется ее реологическими свойствами (динамической вязкостью и пределом текучести). Для шлихтования льна, как правило, используется шлихта с низкой концентрацией крахмала, которая при хорошем его расщеплении обладает низкой вязкостью, поэтому оптимальное распределение шлихты в поперечном сечении не достигается. Мы предположили, что введение загущающего ПАВ в шлихту при механическом способе приготовления позволит регулировать ее вязкость и обеспечить тем самым лучшие показатели шлихтования. Наиболее важными показателями качества шлихтования льняной пряжи являются устойчивость к пиллингу и потери относительного удлинения ( $\Delta L$ ). В технологическом отношении немаловажным также является обеспечение высокой степени расшлихтовки. На рис. 2 показано влияние количества вводимой добавки загущающего ПАВ на основные показатели шлихты и ошлихтованной пряжи: кривая 1 – вязкость шлихты; 2 – устойчивость к истирающим нагрузкам; 3 – потери относительного удлинения; 4 – степень расшлихтовки. Вязкость шлихты экстремально зависит от концентрации ПАВ, что, по-видимому, свидетельствует о

достижении некоторого предела связывания углеводорода макромолекулами амилозы, после чего избыток ПАВ начинает выполнять роль пластификатора. Изменения свойств шлихты с увеличением концентрации добавки отражается на основных показателях шлихтования. Так, устойчивость к многократным истирающим воздействиям (рис.2, кривая 2) сначала возрастает, но при значительном увеличении вязкости вновь начинает снижаться. Характерно, что минимальной устойчивости к истиранию соответствует максимальная степень расшлихтовки (кривая 3) и минимальные потери относительного удлинения (кривая 4). Очевидно, что при данной концентрации загущающего ПАВ и соответственно очень высокой вязкости степень проникновения шлихты слишком мала, и необходимого сцепления с нитью не обеспечивается. Для этих образцов при пропускании через галева на испытательном стенде очень быстро начинался облет шлихты. По этой же причине наблюдалось быстрое удаление шлихты при расшлихтовке. Для того, чтобы увеличить сцепление шлихты с поверхностью нити, необходимо было понизить ее поверхностное натяжение. Загущающий ПАВ в области концентрации, соответствующей преимущественно поверхностному оклею нитей, не обеспечивает снижения поверхностного натяжения шлихты (рис.1, кривая 1). Поэтому в состав комплексного структурного модификатора шлихты дополнительно был введен незагущающий ПАВ.

Т а б л и ц а 2

Показатели	Традиционная шлихта	Механо-химически модифицированная шлихта
Потери эластичности, %	10,3	3,5
Статический коэффициент трения	0,360	0,310
Устойчивость к пиллингу, число циклов	154	252
Степень расшлихтовки, %	65-72	82-93

На основании экспериментальных данных был разработан комплексный модификатор для механохимического способа получения шлихты, включающий пару оксиэтилированных спиртов, один из которых способен к механоинициированному комплексообразованию с амилозой. Механохимически модифицированная шлихта с использованием разработанного модификатора образует на поверхности нити гладкую пленку, обеспечивающую повышение устойчивости к истиранию при минимальных потерях эластичности (табл. 2 – характеристики льняной пряжи, ошлихтованной механохимически модифицированной шлихтой (концентрация комплексного модификатора 1,5 г/л)). Как показали микроскопические исследования, распушенность нитей, оклеенных механохимически модифицированной шлихтой, оказалась существенно ниже, чем в случае шлихтования традиционной шлихтой (рис.3 – микрофотографии льняной пряжи, ошлихтованной традиционно (а) и механохимически модифицированной (б) крахмальной шлихтой). Вторым назначением модификатора является придание крахмальной пленке повышенной разрушаемости в воде, что в сочетании с ее преимущественно поверхностным расположением обеспечивает повышение степени расшлихтовки. Для регулирования вязкости шлихты в зависимости от плотности шлихтуемых нитей достаточно изменения дозировки модификатора. Стоимость модифицированной шлихты предположительно не будет превышать стоимости обычной шлихты, приготовленной термохимическим способом, за счет сокращения затрат тепловой энергии на приготовление.

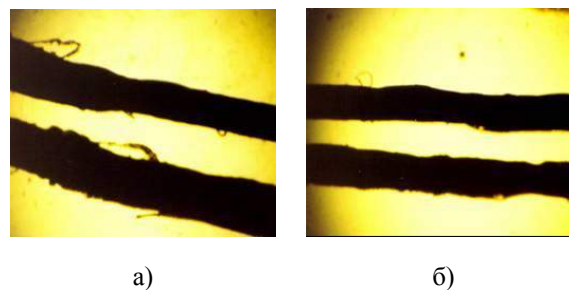


Рис.3

## ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения механохимически модифицированной крахмальной шлихты с регулируемой вязкостью, основанный на обработке клейстеризованного крахмала в роторно-импульсном аппарате в присутствии оксиэтилированных жирных спиртов.
2. Показано, что использование модифицированной шлихты для шлихтования льняных основ позволяет повысить их устойчивость к истирающим нагрузкам при минимальных потерях эластичности, а также значительно облегчить процесс последующей расшлихтовки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Липатова И.М., Падохин В.А., Морыганов А.П. и др. // Текстильная промышленность. – 1998, №5. С. 32...33.
2. Юсова А.А., Липатова И.М., Морыганов А.П. // Журнал прикладной химии. – 2003. Т.76. Вып. 3. С. 449...453.
3. Курилова В.А., Волкова Н.В. Оценка качества шлихты по величине поверхностного натяжения // Новые полимерные материалы и материаловедение в легкой промышленности. – М., 1978. Т. 1. С. 14...17.

Рекомендована научно-техническим семинаром отдела «Химия текстильных материалов». Поступила 28.04.08.