

ВАЛЕРИЙ ПАДОХИН, НАТАЛИЯ КОЧКИНА, ТАТЬЯНА ФЕДОСЕЕВА *

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ КРАХМАЛА НА ИХ СТРУКТУРУ

EFFECT OF PREPARATION METHODS ON STARCH SOLUTION STRUCTURES

А н н о т а ц и я

Была изучена структура коллоидных растворов крахмала, полученных объединенным действием механических деформаций и высокой температуры в биополимерной среде водного раствора глицерина. Наши исследования показали быстрое разрушение крахмала, что было результатом его механо-тепловой обработки.

Ключевые слова: роторно-импульсная машина, крахмал, получение коллоидных растворов

A b s t r a c t

The structure of gelatinized starch solutions obtained by joint action of mechanical deformations and heat at biopolymer in water-glycerol medium was under study. Our investigations showed sharp destruction of starch to be the result of its mechano-thermal gelatinization.

Keywords: rotor-pulse machine, starch, gelatinization

* Д.т.н. профессор Валерий Падохин, научный сотрудник к.т.н. Наталия Кочкина, аспирант Татьяна Федосеева, Институт Химии Растворов РАН, Иваново.

В настоящее время повышенный спрос в ряде отраслей промышленности имеют жидкофазные полимерные композиционные материалы, сочетающие в себе высокое качество и экологическую безопасность. Для их получения наиболее перспективно и экономически выгодно использование природных высокомолекулярных соединений, постоянно воспроизводимых в естественных условиях, в частности, крахмала.

Основным недостатком известных способов синтеза композитов на основе данного биополимера является высокая энергоёмкость, обусловленная трудностью перевода его полисахаридов в раствор [1, 2]. Методы механохимии позволяют улучшить существующие технологии производства крахмальных жидкофазных систем [3, 4].

Нами впервые было предложено получать коллоидные растворы крахмала, а также жидкофазные композиционные материалы на его основе в двухступенчатом роторно-пульсационном устройстве комбинированного принципа действия (РПУ) [5].

Работа установки сопровождается возникновением в обрабатываемой среде целого ряда физических явлений, провоцирующих выделение большого количества тепла. Генерирование теплоты в процессе обработки жидкофазных сред в РПУ обусловлено протеканием целого комплекса взаимосвязанных между собой физических и физико-химических явлений. Среди них следует выделить, прежде всего, кавитацию и (сдвиговые), а также вихревые турбулентные гидродинамические течения. По существующим теоретическим оценкам локальная температура в парогазовом кавитационном пузырьке в водной среде при его сжатии может достигать 4500-5000 К. Последние экспериментальные исследования, проведённые с использованием современной измерительной техники показали, что на самом деле в фазе «коллапса» температура в пузырьке достигает значений 15000 К.

При развитой кавитации, судя по имеющимся данным, в каждом миллилитре жидкости содержится от 1000 до 100000 парогазовых пульсирующих пузырьков со средним диаметром около 10 мкм. Оценить теоретически вклад собственно кавитации в генерирование теплоты пока весьма сложно. Это связано с тем, что интенсивность (уровень развития) кавитации определяется совокупным действием ряда факторов, в частности, таких как содержание газов в водной среде, статическое давление в аппарате, конструктивные особенности аппарата и др. Определённый вклад в процесс выделения теплоты в кавитирующей жидкости вносят также сдвиговые и вихревые течения жидкости, возникающие, соответственно, в узких каналах аппарата и перед отражательными элементами его статора. Кроме того, весьма вероятно, что при механической обработке воды, вызывающей кавитацию, она частично переходит в упорядоченное квазикристаллическое (аналогичное жидкокристаллическому) состояние. (Этому переходу способствует не только ориентация ассоциатов молекул воды, инициируемая сдвиговыми деформациями, но и активная её дегазация, обусловленная действием кавитации). Переход вода в упорядоченное коллоидно-подобное состояние сопровождается тепловыделением. В работе Фурмакова Е. Ф. установлено, что частично упорядоченное состояние воды является неустойчивым; с течением времени наблюдается обратный переход из метастабильного состояния в стабильное. При этом обратный переход является эндотермическим и может происходить как с относительно постепенным монотонным, так и со

скачкообразным поглощением теплоты. Время релаксации температуры воды в зависимости от внешних условий и чистоты воды лежит в интервале от 3-х до 30 минут. Часть теплоты может извлекаться из внешней среды (подобно тому, как это осуществляется в тепловом насосе). Некоторая доля теплоты, возникающей в механоактивированной воде, при экзо- и эндотермических квазифазовых переходах таким образом может быть использована для технологических нужд, в частности, для клейстеризации гранул биополимера. Следует, однако, учитывать тот факт, что свойства растворов крахмала получаемых механо-термическим и традиционным термическим способами могут существенно отличаться.

В рамках настоящей работы исследовались реологические свойства коллоидных растворов крахмала, полученных путем механо-термической обработки его дисперсий в смеси двух пластификаторов: воды и глицерина. Обработку 5%-ных крахмальных суспензий в РПУ осуществляли при скорости вращения ротора 4200 об/мин. Время необходимое для нагрева систем крахмал-вода-глицерин от 25 до 90 °С в активаторе составило 5 минут.

Реологические исследования выполняли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с использованием системы коаксиальных цилиндров. Скорость деформации сдвига варьировали от 1,5 до 1312 с⁻¹. Температуру измерения вязкости изменяли в интервале от 30 до 70 °С. Точность измерений составляла, согласно паспортным данным вискозиметра, ± 3 %.

Измерения относительной вязкости проводили при 293 К с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда марки ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1,2 мм. Средняя квадратичная погрешность в измерениях вязкости составила ± 0,3 %.

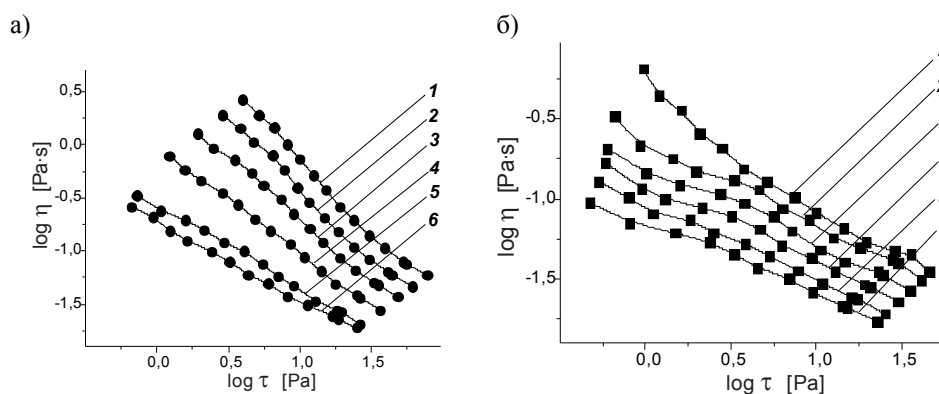


Рис. 1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига в логарифмических осях 5% (масс.) коллоидного раствора крахмала, полученного термическим (а) и механо-термическим (б) методами. Температура измерения вязкости: 1 – 20⁰С, 2 – 30⁰С, 3 – 40⁰С, 4 – 50⁰С, 5 – 60⁰С, 6 – 70⁰С

Fig. 1. Viscosity as function of shear stress for 5% (ww.) starch solutions obtained by thermal (a) and mechano-thermal (б) methods. Temperature of viscosity measurement: 1 – 20⁰С, 2 – 30⁰С, 3 – 40⁰С, 4 – 50⁰С, 5 – 60⁰С, 6 – 70⁰С.

Размер частиц в исследованных системах определяли с помощью микроскопа „Биолам”, а также методом спектра мутности [6].

На рисунке 1 представлены реологические кривые растворов биополимера, полученных традиционным (а) и механо-термическим (б) способами.

Т а б л и ц а 1

Реологические характеристики 5% (масс.) раствора крахмала, клейстеризованного в среде вода-глицерин термическим и механо-термическим способами

Температура измерения вязкости, [°C]	Способ клейстеризации крахмала	Вязкость, [Па·с]		Динамический предел текучести, $P_{к2}$, [Па]
		$\eta_{1,5}$	η_{1312}	
20	термический	2,67	0,059	27,0
	механо-термический	0,64	0,035	14,5
30	термический	1,90	0,046	22,2
	механо-термический	-	0,031	12,6
40	термический	1,27	0,037	18,0
	механо-термический	-	0,027	10,6
50	термический	0,42	0,028	13,8
	механо-термический	-	0,023	8,4
60	термический	0,22	0,020	10,1
	механо-термический	-	0,019	7,2

Реологические характеристики изученных систем, позволяющие оценить характер структуры в исследованных коллоидных растворах приведены в таблице. Считается, что прочность коллоидного раствора или студня тем выше, чем больше разность между вязкостью неразрушенной структуры (η_0) и предельно разрушенной структуры (η_m), а также чем больше значение динамического предела текучести ($P_{к2}$), соответствующего преодолению упругости структуры и началу ее пластического течения [7]. Поскольку метод оценки реологических свойств на ротационном вискозиметре „Реотест-2” позволил получить только ограниченную часть кривой течения изученных образцов, то в таблице приведены значения эффективной вязкости при минимальной и максимальной скоростях сдвига ($\eta_{1,5}$ и η_{1312}), реализуемых на приборе.

Как видно, с повышением температуры измерения вязкости изученных коллоидных растворов крахмала значения показателей, представленных в таблице, закономерно снижаются. В целом же анализ приведенных данных, позволяет сделать вывод о низкой прочности сетки связей, образуемой частицами крахмала, клейстеризованного механо-термическим способом. Отсутствие значений вязкости при минимальной скорости сдвига и температурах измерения 30-60°C для жидкофазных крахмальных систем, полученных в РПУ, является дополнительным свидетельством малой степени их структурирования.

Анализируя причины ослабления прочности структурной сетки связей в растворах крахмала при переходе от термического к механо-термическому способу его получения следует учитывать, что РПУ оказывает диспергирующее воздействие на обрабатываемые дисперсные системы [8]. Как известно, результатом обычного

нагрева систем крахмал-вода-глицерин до 90 °С является образование высокоструктурированных коллоидных растворов, в которых дисперсная фаза представляет собой смесь набухших гранул, фрагментов разрушенных гранул и ретроградированного крахмала. Комплексное механическое и тепловое воздействие, по-видимому, увеличивает степень разрушения полисахаридных агрегатов клейстеризованного биополимера и получаемый таким способом коллоидный раствор крахмала представляет собой высокодисперсную систему со слабыми межчастичными взаимодействиями.

В пользу вывода о высокой степени дисперсности частиц крахмала, клейстеризованного в РПУ, свидетельствуют значения размеров частиц в исследованных коллоидных растворах биополимера. В структуре систем, полученных путем нагрева суспензий крахмала на водяной бане, в световом поле микроскопа отчетливо видны его набухшие зерна, размером 15-30 мкм. Клейстеризация гранул биополимера с использованием механо-термических воздействий приводит к иной картине, а именно к существенному снижению среднего размера частиц дисперсной фазы вплоть до 60-200 нм по данным спектроскопии.

Одной из возможных причин ослабления структуры крахмальных клейстеризованных систем при переходе от традиционного к механо-термическому способу их получения является деструкция полисахаридов биополимера. Поэтому представлялось целесообразным сопоставить характеристическую вязкость полученных различными способами растворов крахмала, однозначно связанную с молекулярным весом уравнением Марка-Хаувинка-Куна.

Установлено, что значения характеристической вязкости коллоидного раствора крахмала, полученного традиционным термическим способом составляет 0,98 дл/г, а механо-термическим – 0,78 дл/г. Данные результаты можно считать свидетельством того, что при использовании РПУ процесс нагрева суспензии биополимера до 90 °С сопровождается его механоиницируемой деструкцией, которая и приводит к уменьшению размеров ассоциатов макромолекул, формирующих надмолекулярную структуру коллоидного раствора крахмала.

В заключении важно отметить, что малая структурированность и значительная степень дисперсности коллоидных растворов крахмала необходима для получения био- и нанобиокомпозиционных материалов функционального назначения с высокой адгезионной и пленкообразующей способностью. Таким образом, представленные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о целесообразности получения коллоидных растворов крахмала в среде вода-глицерин в роторно-пульсационном устройстве без дополнительного подвода теплоты.

Л и т е р а т у р а

- [1] Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И.: *Успехи химии*, **5**, 2000, 494-504.
- [2] Рыбакова В. М.: *Технология шлихтования хлопчатобумажной пряжи*, Ивановское книжное издательство, Иваново 1955.
- [3] Падехин В. А., Нуждина И. В., Морыганов А. П., Липатова И. М., Зубов Ю. В.: Тезисы докладов межд. конф. „Текстильная химия”, 1992, 19-20.

- [4] Падохин В. А., Липатова И. М., Нуждина И. В., Макарова Л. И.: Вестник МГТА, **1**, 1994, 107-111.
- [5] Рябинин С. С., Кочкина Н. Е., Падохин В. А., Аникин Я. А.: Тезисы докладов III всерос. межд. науч. конф. „Физико-химия процессов переработки полимеров”, 2006, 82.
- [6] Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.: *Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем*, Издательство Саратовского университета 1977.
- [7] Круглицкий Н. Н., Горовенко Г. Г., Малюшевский П.П.: *Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях*, Научная думка 1983.
- [8] Балабудкин М. А. *Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности*, 1983.