

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

АБДИЕВА ФЕРУЗА ИКРАМОВНА

**СОЗДАНИЕ ЗАГУЩАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА
ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО
КРАХМАЛА И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ТЕКСТИЛЬНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

5А 140501-химия (по направлениям науки)

Диссертационная работа на соискание
академической степени магистра

Научный руководитель:

**кандидат технических наук,
доцент М.С. ШАРИПОВ**

БУХАРА- 2014

переработки» АН РУз, а также составной частью государственного фундаментального научно - исследовательского проекта ОТ-ФЗ-009 на тему «Разработка научных основ создания композиций для текстильной промышленности на основе модифицированного крахмала и водорастворимых синтетических полимеров и изучение их физико-химических свойств» по направлению ГНТП-6 выполняемый в 2007-2011 гг.

Целью настоящей работы является разработка технологии получения новых составов высокоэффективных композиционных загустителей на основе ЭМК, синтезированного из рисового крахмала полученного из вторичного сырья при переработки сельскохозяйственных культур и водорастворимых полимеров применяемые в процессе печатания хлопчатобумажной ткани в качестве загустителя печатной краски. Разработка направлена на интенсификации процесса печатания, расширению сырьевой базы, упрощению технологии производства и снижение себестоимости выпускаемых продукции.

Объектами исследований работы являются электрохимический модифицированный крахмал, микрокристаллическая целлюлоза и унифлок.

Предмет исследований работы снижение энерго- и ресурсоемкости отделочного производства путем получения высокоэффективных загустителей, обеспечивающие хорошие качества рисунков на тканях, разработка физико-химических и технологических основ получения загусток, путем комбинированной модификации крахмала путем окисления и присутствии водорастворимых полимеров, а также набивка хлопчатобумажных тканей с активными красителями на основе помощью разработанных загусток в лабораторных условиях текстильной производства.

Новизна результатов, ожидаемых от выполнения диссертационной работы. Будут созданы новые загустители на основе окисленного крахмала и водорастворимых полимеров. Составы разрабатываемых полимерных композиций пригодных в качестве загустителей для набивки хлопчатобумажной ткани, позволяют улучшить

технологические и физико-механические свойства набивных тканей. Предполагается, что за счет модификации крахмала путем электрохимической модификации, а также применение синтетических полимеров, возможно, получается достаточно пластические массы загустителя с необходимой вязкостью. Будут разработаны оптимальные составы загустителей и печатных красок с активными и холодными красителями.

Сведения о планируемых работах и методах исследований. При выполнении работы будут решены следующие научно-технические задачи:

- разработка состава загустителей на основе модифицированного крахмала и водорастворимых полимеров для набивки тканей с активными и холодными красителями;

- изучение структурно-механических, реологических и печатно-технических свойств композиций;

- изучение физико-механических, технических и колористических свойств набивных тканей печатанными разработанными композициями;

Научные исследования по работе будут проведены с применением традиционных загустителей для приготовления печатных красок и основываясь на новых композиционных загущающих материалов. Особенности процесса модификации крахмала и приготовления загущающих композиций на ее основе будут изучены с применением комплекса химических, механических, оптических и электронно-микроскопических методов исследования.

Объем и структура работы. Работа изложена на ... страницах, содержит рисунков и таблицы и состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из наименований и приложения.

Основные результаты по проведенной работы. Были объявлены тезисы и доклады Республиканском и международном конференции по выполненной диссертационной работе.

Научный руководитель:

Студентка магистратуры:

THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN
THE MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIAL
EDUCATION
BUKHARA STATE UNIVERSITY

Faculty: Chemistry and Biology	Graduate student: Abdieva Feruza Ikramovna
Department: General Chemistry	Research supervisor: Sharipov Muzaffar
Year of study: 2013/2014	Speciality: Chemistry (according area of discipline)

ANNOTATION FOR MASTER'S THESIS

Abstract master's work. Urgency of the subject. In modern condition of the shaping the market relations increasing quality and competitiveness to product is one of the key problems in textile industry, solved by creation efficient безотходных technology, allowing vastly reduce or completely exclude using a road import, imported chemical material. At present for typing cotton wool fabrics in textile industry, either as beside us in country, so and are overseas developed research decisions, providing reception высокоэффективных textile material with given physico-chemical and physico-mechanical characteristic.

So more actual problem is a development of the composition and рецептуры efficient composition on base local polymeric cheese as natural, so and syntetic origins, suitable as загустки in process of the decorating cotton wool fabric. Given work is executed within the framework of studies conducted in scientific laboratories of the pulpit "General chemistry" Buharskogo state university on subject "Development to technologies of the reception polymer on base of the heterocyclic join and study their industrial-technological characteristic" (the number gos. registrations 0197000630), co-ordinated by scientific advice "New material, processes of the reception and переработки" AN RUZ, as well as component part state fundamental scientifically - an exploratory project OT-F3-009 to subjects "Development scientific основ creation composition for textile industry on base of the modified starch and водорастворимых syntetic polymer and study their physico-chemical characteristic" on direction GNTP-6 executed in 2007-2011 gg. Purpose persisting work is a development to technologies of the reception new composition высокоэффективных композиционных загустителей on base EMK, synthesized from rice starch got from secondary cheese at

conversions of the agricultural cultures and водорастворимых polymer applicable in process of the typing cotton wool fabrics as загустителя printed paint. The Development is directed on интенсификации of the process of the typing, expansion of the raw materials base, simplification to technologies production and reduction to prime cost produced product.

The Object of the studies of the work are электрохимический modified starch, микросталлическая cellulose and унифлок.

The Subject of the studies of the work reduction энерго- and ресурсоемкости отделочного production by by рецепции высокоэффективных загустителей, providing goodnesses drawing on тканях, development physico-chemical and technological основ of the reception загусток, way of the multifunction modification of the starch by by oxidations and presence водорастворимых polymer, as well as wadding cotton wool fabric with active dye staff on base by help designed загусток in laboratory condition textile production.

Novelty result, expected from execution диссертационной work. New загустители Will are created on base of the oxidized starch and водорастворимых polymer. The Compositions under development polymeric composition suitable as загустителей for wadding cotton wool fabrics, allow to perfect technological and physico-mechanical characteristic printed fabric. It Is Expected that to account of the modification of the starch by by электрохимической of the modification, as well as using syntetic polymer, possible, is got it is enough plastic masses загустителя with necessary viscosity. Will is designed optimum compositions загустителей and printed paints with active and cool dye staff.

The Information about planned work and method of the studies. When performing the work will are solved following research problems:

- a development of the composition загустителей on base of the modified starch and водорастворимых polymer for wadding fabric with active and cool dye staff;
- a study structured-mechanical, реологических and signet-technical characteristic composition;

- a study physico-mechanical, technical and колористических characteristic printed fabric printed designed composition;

The Scientific studies on work will are organized with using traditional загустителей for preparation of the printed paints and founding on new композиционных загущающих material. The Particularities of the process of the modification of the starch and preparations загущающих composition on her(its) base will be studied with using the complex chemical, mechanical, optical and electronic-microscopic methods of the study.

The Volume and structure of the work. Work is stated on the page, contains the drawing and tables and consists of introduction, four chapters, the main conclusion, list of the literature from names and exhibits.

The Main results on called on work. The theses Were declared and reports Republican and international conferences on executed диссертационной work.

Scientific leader: _____

Studentka magistracies: _____

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Состав и структура природных крахмалов и современные методы их исследования.....	8
1.2. Теоретически основы и прокладные аспекты получения крахмала модифицированного путем окисления.....	15
1.3. Применение модифицированных крахмалов и их композиций.....	19
Выводы по I главе	
ГЛАВА II. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Характеристика объектов исследования	24
2.2. Характеристика используемых химических материалов.....	24
2.3. Механическая обработка водно-полимерной системы при процессе модификации крахмала.....	25
2.4. Методика формирования пленок	25
2.5. Методы определения реологических свойств композиций	26
2.6. Физико-химические методы исследований загущающих систем.....	27
Выводы по II главе	
ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КОМПОЗИЦИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	
3.1. Изучение особенностей реологических свойств гелей композиций на основе электрохимического модифицированного крахмала	32
3.2. Структурно-механические характеристики композиций на основе электрохимического модифицированного крахмала и полимеров.....	39
3.3. Термодинамика совместимости компонентов и структурообразование в композициях на основе электрохимического модифицированного крахмала.....	44
Выводы по III главе	

ГЛАВА IV. ПЕЧАТНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И ЗАГУЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

4.1. Влияние электрохимической модификации на взаимодействие крахмала с активными красителями в загущающих композициях.....	52
4.2. Изучение тягучести загущающих растворов на основе крахмала модифицированного электрохимическим окислением.....	59
4.3. Реологические и печатно-технические свойства печатных красок на основе загусток электрохимического модифицированного крахмала.....	61
Выводы по IV главе.....	
ВЫВОДЫ.....	66
Приложения.....	
Список использованной литературы	68

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В современных условиях формирования рыночных отношений повышение качества и конкурентоспособности продукции является одной из ключевых задач в текстильной промышленности, решаемых путем создания эффективных безотходных технологий, позволяющих значительно снизить или полностью исключить применение дорогих импортных, привозных химических материалов. В настоящее время для печатания хлопчатобумажной ткани в текстильной промышленности, как и у нас в стране, так и за рубежом разрабатываются научно-технические решения, предусматривающие получение высокоэффективных текстильных материалов с заданными физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Загущающие материалы играют вспомогательную роль в текстильном производстве, тем не менее, их стоимость и качество ощутимо влияют на экономические показатели отделочного производства, а улучшение ее технологических свойств создает предпосылки для удешевления печати за счет повышения степени полезного использования красителя. Во многих текстильных предприятиях с активными красителями уже не используется нативный крахмал, причем применяется дорогие импортные загустители, которые ощутимо влияют на цену продукта и обуславливают связанность производств, с их доставкой расходуя не, только много времени, но и валютных резерв государства.

Поскольку ни один индивидуальный полимер не может использоваться в качестве совершенного загустителя, создание легконаносимых (технологичных) покрытий для текстильных материалов возможно на основе полимерных композиций. Поэтому весьма актуальной задачей является разработка состава и рецептуры эффективных композиций на основе местного полимерного сырья как природного, так и синтетических происхождений, пригодного в качестве загустки в процессе отделки хлопчатобумажных тканей. В этом аспекте несомненный интерес

представляют полифункциональные полимерные композиции на основе водорастворимого полимера, унифлок (УФК), производимая в АОО «Навоиазот», микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), выпускаемая в АОО «Ферганаазот», и наконец, электрохимический модифицированный крахмал (ЭМК), полученный из рисовой муки, которым является вторичным продуктом при переработке риса.

Соответствие работы приоритетным направлением научных исследований в республике, степень изученности проблемы, связь работы с планами научно-исследовательских работ.

Данная работа выполняется в рамках исследований проводимых в научном лаборатории кафедры «Общей химии» Бухарского государственного университета по теме «Разработка технологии получения полимеров на основе гетероциклических соединений и исследование их промышленно–технологических свойств» (номер гос. регистрации 0197000630), координируемой научным советом «Новые вещества, процессы получения и переработки» АН РУз, а также составной частью государственного фундаментального научно - исследовательского проекта ОТ-ФЗ-009 на тему «Разработка научных основ создания композиций для текстильной промышленности на основе модифицированного крахмала и водорастворимых синтетических полимеров и изучение их физико-химических свойств» по направлению ГНТП-6 выполняемый в 2007-2011 гг.

Целью настоящей работы является разработка технологии получения новых составов высокоэффективных композиционных загустителей на основе ЭМК, синтезированного из рисового крахмала полученного из вторичного сырья при переработки сельскохозяйственных культур и водорастворимых полимеров применяемые в процессе печатания хлопчатобумажной ткани в качестве загустителя печатной краски. Разработка направлена на интенсификации процесса печатания, расширению сырьевой базы, упрощению технологии производства и снижение себестоимости выпускаемых продукции.

Объектами исследований работы являются электрохимический модифицированный крахмал, микрокристаллическая целлюлоза и унифлок.

Предмет исследований работы снижение энерго- и ресурсоемкости отделочного производства путем получения высокоэффективных загустителей, обеспечивающий хорошие качества рисунков на тканях, разработка физико-химических и технологических основ получения загусток, путем комбинированной модификации крахмала путем окисления и присутствии водорастворимых полимеров, а также набивка хлопчатобумажных тканей с активными красителями на основе помощью разработанных загусток в лабораторных условиях текстильной производства.

Новизна результатов, ожидаемых от выполнения выпускной работы. Будут созданы новые загустители на основе окисленного крахмала и водорастворимых полимеров. Составы разрабатываемых полимерных композиций пригодных в качестве загустителей для набивки хлопчатобумажной ткани, позволяют улучшить технологические и физико-механические свойства набивных тканей. Предполагается, что за счет модификации крахмала путем электрохимической модификации, а также применение синтетических полимеров, возможно, получается достаточно пластические массы загустителя с необходимой вязкостью. Будут разработаны оптимальные составы загустителей и печатных красок с активными и холодными красителями.

Сведения о планируемых работах и методах исследований. При выполнении работы будут решены следующие научно-технические задачи:

- разработка состава загустителей на основе модифицированного крахмала и водорастворимых полимеров для набивки тканей с активными и холодными красителями;
- изучение структурно-механических, реологических и печатно-технических свойств композиций;
- изучение физико-механических, технических и колористических свойств набивных тканей печатанными разработанными композициями;

Научные исследования по работе будут проведены с применением традиционных загустителей для приготовления печатных красок и основываясь на новых композиционных загущающих материалов. Особенности процесса модификации крахмала и приготовления загущающих композиций на ее основе будут изучены с применением комплекса химических, механических, оптических и электронно-микроскопических методов исследования.

Объем и структура работы. Работа изложена на ... страницах, содержит рисунков и таблицы и состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из наименований и приложения.

В первой главе представлены анализ научно-технических работ касающихся изучения состава и структуре крахмала разных плодов и его модификаций, непосредственно связанных с темой данного исследования. Особое внимание уделено применению композиционных материалов, на основе модифицированного крахмала, используемых для печатания текстильных материалов. В заключительном разделе литературного обзора сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе описаны методы исследования, применяемые в работе: методика создание композиций на основе модифицированного крахмала с микроцеллюлозой и унифлоком, получения плёнки, определения вязкости композиций, и исследований других свойств полученных композиций.

Третья глава посвящена обсуждению результатов создания и изучению композиций на основе модифицированного крахмала, который применяются в качестве загустки и изучении структурно-механических и реологических свойств композиции загусток. Исследовано совместимость компонентов и структурообразование в композициях на основе электрохимического модифицированного крахмала.

Четвертой главе приведены результаты изучения печатно-технические и загущающие свойства разработанных композиций. Сформулирован критерий оценки печатания хлопчатобумажной ткани, загущающими

композициями в лабораторных условиях. Составлены уравнение регрессии описывающие зависимость реологических свойств композиции, а также колористические свойства напечатанных тканей.

ГЛАВА I. Литературный обзор

1.1. Состав и структура природных крахмалов и современные методы их исследования.

Крахмал — высокополимерное вещество из группы полисахаридов. Крахмал самый распространенный углевод растений, который образуется в листьях в результате фотосинтеза и откладывается в корнях, клубнях и семенах в виде зерен. Зерна имеют величину, форму и внутреннее строение, характерное для каждого вида растения. За размер крахмальных зерен принимают длину наибольшей их оси в микронах. Средние размеры зерен крахмала различного происхождения колеблются в широких пределах. Самыми крупными являются крахмальные зерна картофеля — 17-35 мкм, самыми мелкими — крахмальные зерна проса и риса 5-7 мкм [1,2]. Исследователи [3] отмечают, что мелкие крахмальные зерна зерновых культур имеют более высокую температуру клейстеризации по сравнению с крупными. Такое свойство объясняют повышенным содержанием белка в мелких зернах. Предполагают, что ассоциированный белок защищает зерна от разрушения, а также способствует образованию агрегатов с гемицеллюлозой и глюконами. Такие свойства как растворимость, набухаемость, абсорбция и адсорбция прямо пропорционально зависят от удельной поверхности частиц крахмала [2]. Скорость адсорбции воды растет с уменьшением размера частиц крахмала и зависит от начального содержания воды в крахмале [4].

Крахмальные зерна неоднородны, помимо полисахаридов, они содержат воду (10+20 %) и в очень небольших количествах (в общей сложности 0,5-2 %) целлюлозу, фосфаты, кремнезем, жирные кислоты, липиды и остатки белковых соединений. Причем исследователи сообщают о высокой зависимости содержания данных компонентов от проведения агрономических мероприятий [1,5]. Замечено, что с увеличением количества внесенных удобрений содержание золы, фосфора, калия и магния проявляет тенденцию к снижению, а содержание кальция — к росту [2]. Вообще,

устойчивые характеристики гелей крахмала являются признаком наследственности, связанной с климатом [6]. Определяют содержание катионов, связанных фосфатами, методом атомной абсорбционной спектроскопии [1, 7]. Результаты анализа разных видов картофельного крахмала показали, что содержание катионов в 100г образца колеблется в пределах: P 28-90; K 19-58; Mg 6-16 и Ca 0,9-3,6 мг. Для более точного определения содержания катионов предпочтительнее их экстракция из крахмала вместо проведения озоления [7].

Полисахариды крахмала состоят из остатков D – глюкозы в ее α – D – глюкопиранозной форме и отличаются степенью полимеризации и характером связей α -D-глюкопиранозных единиц. Исходя из этого, полисахариды можно разделить на две главные фракции: амилозу и амилопектин.

Молекулы амилозы представляют собой линейные или очень слабо разветвленные цепи, состоящие из 200+1000 остатков D – глюкозы, которые связаны между собой α -1,4-глюкозидными связями, в местах разветвления глюкозные остатки в амилозе образуют α -1,6-связи. В амилозе содержится также небольшое количество β -1,2-, 3-1,3- и 3-1,4-глюкозидных связей. По типу строения амилоза похожа на клетчатку, отличаясь от последней наличием α -связей (в клетчатке глюкопиранозные остатки образуют β -связи) и пространственной конфигурацией макромолекул [8]. Методами ЯМР¹³C спектроскопии и широкоугольной рентгеновской дифракции [9, 10] доказана спиральная структура макромолекул амилозы в водном растворе. Один виток спирали состоит, как правило, из 6-8 остатков глюкозы. Высокомолекулярная амилоза образует нарушенную, то есть прерывистую или деформированную спираль. В этих напряженных точках может происходить вращение глюкозидных соединений так, что молекула закручивается. Таким образом, состоящая из отдельных спиральных сегментов амилоза ведет себя как статистический клубок подобно многим линейным полимерам. Благодаря спиральной конформации макромолекул амилоза образует стабильные

кристаллические комплексы со спиртами, жирными кислотами, фенолами, нитропарафинами и пиридином [11, 12].

Молекулярный вес полисахаридов фракции амилозы, определенный ультрацентрифугированием [13] составляет 200+250 тыс. для кукурузного крахмала и 1000 тыс. для картофельного крахмала. Макромолекулы амилопектина сильно разветвлены, они содержат от 600 до 6000 остатков D-глюкозы, связанной между собой α -1,4-глюкозидными связями, а в местах ветвления α -1,6-связями. В амилопектине обнаружено также небольшое количество 1,3-связей [8]. Выделяют два типа боковых цепей: L – цепи, состоящие приблизительно из 45 элементарных звеньев и S -цепи, состоящие из 15-20 элементарных звеньев. Оценка отношения боковых цепей показала [14] что среднее значение этого отношения равно 1,69. Молекулярный вес амилопектина достигает $(50+500) \times 10$ [13]. Боковые цепи амилопектина, отделенные ферментативным способом [15] по массовой доле составили 64% для картофельного крахмала и 62,7% для кукурузного, длина отщепленных боковых цепей составила 12 элементарных звеньев и интервал между этими цепями 7 элементарных звеньев.

Принято, что конформация макромолекул амилопектина промежуточная между линейной и глобулярной, ей приписывают компактность, характерную для разветвленного полимера [16].

Таблица 1.

Происхождение крахмала	Содержание	
	амилозы, %	амилопектин, %
картофель (24 сорта)	19-24	76-81
батат (22 разновидности)	17,5-21,7	79-82
кукуруза (39 сортов)	22,2-28,3	~73
рис (19 сортов)	12,9-25,5	~78
Овес	25,0	~75

Пшеница	25-26	~74,5
Ячмень	16,7	~83
Топиока	17	83

Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале различных растений различно и является важной характеристикой, определяющей свойства крахмала как в зернах, так и в растворах. Кроме того, и в пределах одного вида крахмала наблюдаются заметные колебания этого соотношения [10].

В среднем крахмал содержит 25% амилозы и 75% амилопектина. Путем селекционирования получают сорта кукурузы, крахмал которых содержит 55-82% амилозы. Крахмал восковидной кукурузы содержит свыше 93% амилопектина.

Для изучения внутренней структуры зерен крахмала используют электронную микроскопию. Прежде всего, установлено отсутствие гомогенности в структуре зерен. На изломах зерен зафиксированы частицы размером 4-10 нм [17]. Большинство авторов заключают, что основной организационной частью структуры зерен крахмала являются радиальные фибриллярные пучки линейных макромолекул [18-20]. Такая структура сосредоточена в середине кольцеобразных участков зерна. Фибриллы расходятся от центра наружу и пересекают кольцо без явного разрыва. Средняя толщина линейной фибриллы составляет 0,1 мкм [19]. Показано, что тангенциальная слоистость зерен связана с периодическим ростом зерен [20]. Исследования [21] показали, что в зоне ядра зерна крахмала сосредотачивается преимущественно амилозе. Причем, в ходе клейстеризации [19] окислительной обработки амилоза экстрагируется из зерна для мелких зерен крахмала средний объем следующих друг за другом наружных слоев амилопектина соответствует объему ядра. Методом рентгеновского рассеяния и двойного лучепреломления зафиксировано радиальное распределение слоев чередующимися блоками [22]. С учетом

плотности определена степень полимеризации блока, она составила $(4\div 6)\times 10^5$ [21]. Высказано предположение, что отдельный блок — это молекула амилопектина. Наряду с тангенциальными ориентационными периодами - обнаружена периодичность радиальных слоев $\sim 54\text{Å}$.

Напротив, авторами [23] при анализе электронно-микроскопических снимков срезов зерен крахмала не обнаружены концентрические слои крахмала, также отсутствуют тангенциально расположенные слоистые участки. Авторами сделано заключение, что основной организационной частью структуры зерен крахмала является радиально расположенные молекулы полисахарида и (или) радиальные фибриллярные пучки этих молекул.

Авторы [24] считают, что полумикроскопическую радиальную структуру зерен крахмала более правильно характеризовать как «складчатую мицеллярную», а не «микрофибрилярную». Слоистая тангенциальная структура зерен крахмала, по их мнению, обусловлена чередованием высоко- и низко молекулярных фракций амилозы и амилопектина.

По аналогии с целлюлозой, авторы [25] считают, что микрофибрилла крахмала содержит 7 элементарных фибрилл, но меньше липидных связующих. Это приводит к образованию пустых капилляров, наличие которых объясняет резко выраженную адсорбцию воды в зависимости от изменения влажности воздуха. Предполагаемая модель хорошо согласуется с данными рентгенографического анализа, набухаемостью, измерением плотности, гидролизом.

Крахмальные зерна имеют микрокристаллическую структуру и дают два основных типа рентгенограмм: тип «А», характерный для крахмала злаковых, и тип «В», характерный для клубней. Промежуточные типы относятся к типу «С». Методом рентгеноструктурного анализа [26] была определена кристалличность большого числа видов крахмала. Степень кристалличности составила в среднем 14-19%. Отмечено, что в кристаллической области зерновых крахмалов структура «В» типа

составляла 10%, остальная доля приходилась на «А» тип. Сравнивая результаты рентгеноструктурного анализа и метода электронной микроскопии пропускания, исследователи [27] сделали вывод, что **чередующиеся пики рентгенограмм, отражающие наличие аморфных и кристаллических областей в зернах крахмала, соответствуют «волоknистости» зерна, зафиксированной методом электронной микроскопии пропускания.**

Крахмал, амилоза и амилопектин нерастворимый в холодной воде. При нагревании в воде зерна крахмала разрушаются с образованием геля (клейстера). Гелеобразование крахмала — сложный процесс, идущий в трёх основных стадиях. Сначала крахмальные зерна обратимо набухают, присоединяя небольшое количество воды. При повышении температуры присоединяется большое количество воды, сопровождающееся сильным набуханием зерен с увеличением их объема в сотни раз и повышением вязкости раствора; эта стадия необратима. Набухание крахмала происходит вследствие разрыва водородных связей и гидратации макромолекул полисахаридов. На последней стадии растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспендированные в растворе. Такая структура крахмального геля является первичной структурой [28].

Авторы [29] используя спин-спиновое время релаксации протонов молекул воды и биополимера, объясняют механизм гелеобразования через образование кластеров — многоядерных комплексных соединений. На первой стадии идет образование кластеров, время жизни которых много меньше времени релаксации молекул воды. На второй стадии образуются устойчивые кластеры, состоящие из макромолекул амилозы, время жизни которых сравнимо или больше времени релаксации воды. На заключительном этапе происходит объединение кластеров в единую сетку геля.

Интересным и спорным является вопрос о кристаллической структуре гелей крахмала. Изучение влияния на спин-спиновое время релаксации температуры системы и концентрации [30] позволило обнаружить падение этого показателя в начальный период нагревания, особенно заметное при низких концентрациях. Полученные результаты авторы трактуют следующим образом: процесс гелеобразования подобен плавлению и представляет собой переход частично кристаллизованного крахмала в аморфное состояние. В результате процесса гелеобразования имеет место увеличение гидратации и подвижности цепей макромолекул. В более поздней работе методами рентгенографии в больших и малых углах исследователи [31] обнаружили дископодобные области с повышенной электронной плотностью, имеющие кристаллическую структуру β -формы амилозы, в гелях деструктивного крахмала. Степень кристалличности гелей составила 16%. Авторы полагают, что золь фракции молекулы гидратированы, двойные спирали образуются при дегидратации длинных сегментов разветвленных и линейных молекул. Выше критической концентрации двойные спирали агрегируют, образуя кристаллические ядра, вырастающие в дископодобные области.

Сочетанием дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) установлена [32] эндотермичность процесса гелеобразования, которая приписывается энергии, необходимой для разрыва структуры зерен крахмала. Значение этой энергии выше от энергии, высвобождаемой при увеличении гидратации крахмала.

Методом ядерного магнитного резонанса с пульсирующим градиентным полем изучали диффузию воды в гелях [33]. Было установлено, что в гелях все молекулы воды обнаруживают такие же дифференциальные свойства, как и в чистой воде. При этом энергия активации молекулы воды в геле остается такой же, как и для чистой воды. Коэффициент самодиффузии пропорционален квадрату содержания воды в геле. Гранулы набухших зерен

крахмала, таким образом, не являются заметным препятствием для диффузии воды.

Исследование структурирования в модельных полисахаридных системах [34] позволило сделать **вывод, связывающий гелеобразование с кооперативными взаимодействиями между агрегированными амилозами и линейными сегментами разветвленного амилопектина. Именно амилопектин способствует агрегации амилозы. Причем он действует как осадитель, при разделении фаз амилопектин отсутствует в обедненной полимером фазе, а в гелях крахмала участвует как наполнитель богатой полимером фазы в формировании трехмерной полимерной сетки [35]. Исследователи установили [36], что характеристическая вязкость определяется структурой — соотношением разветвленной и неразветвленной частей, длинных и коротких цепей, а не их молекулярной массой.**

Из выше сказанного видно, что крахмал представляет собой чрезвычайно сложную систему. Состав и структура такой системы в конечном итоге определяют свойства материалов на основе крахмала.

1.2. Теоретические основы и прикладные аспекты получения крахмала модифицированного путем окисления

Крахмалопродукты нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, например текстильной, пищевой, бумажной, нефтедобывающей. Это связано с относительной дешевизной крахмалов, надёжностью сырьевой базы и практически полной биорасщепляемостью. В текстильной промышленности крахмал и его производные продолжают занимать ведущее место по объёму применения в качестве загущающих и шлихтующих препаратов. По данным швейцарской фирмы «Бенинген Корпорейшен» за 1997 год 75 % мирового производства шлихтующих и загущающих препаратов приходится на крахмал и его производные [37]. При

этом западные производители предлагают широкий ассортимент модифицированных крахмалов: сольвитозы (Нидерланды), сольвитексы, эмпринты СЕ («Em-St», Германия) и т.д. В США, например в промышленности, ежегодно применяют более 700 тыс. т., а в Японии – около 200 тыс.т. модифицированных крахмалов.

В России выработка модифицированных крахмалов впервые была организовано по разработкам ВНИИК, и в настоящее время производится только 10 их видов для разных отраслей промышленности в количестве 40,5 тыс.т. в год, хотя потребность в них составляет около 150 тыс.т. в год [38].

Модификация природного крахмала можно проводить химическим, физическим, механическим методами, а также комбинацией этих методов [39]. Под химической модификацией следует понимать лишь процессы, приводящие к химическим изменениям в макромолекулах крахмала. К химическим методам модификации природного крахмала можно отнести: окисление, фосфатирование, редклейстеризацию, сшивку макромолекул, прививку синтетических полимеров, этерификацию.

Наиболее известны и широко применяемым в промышленности видом химической модификации крахмала является окисление [40, 41]. Целью реакции окисления является частичное окисление гидроксильных групп, которые присутствуют в крахмале, до карбонильных и карбоксильных групп крахмалу можно придать различные свойства: повышенную растворимость, хорошие адгезионные и пленкообразующие свойства. Использование окисленного крахмала в качестве загущающего препарата в текстильной промышленности позволяет увеличить степень фиксации активных красителей на ткани. Как правило, окисление крахмала проводят в суспензии, и процесс ведут при низких ($t=20-30^{\circ}\text{C}$) температурах, чтобы избежать сильной окислительной деструкции макромолекул крахмала. При окислении крахмала концентрированный раствор окислителя вводят несколькими порциями. Это делается для того, чтобы избежать локальных концентраций окислителя, что может привести избыточному окислению крахмала на его

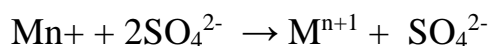
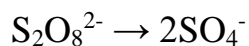
поверхности и замедлению диффузии вглубь зерна. Для осуществления реакции окисления крахмала применяют следующие окислители: перманганат калия (KMnO_4), перекись водорода (H_2O_2), персульфат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), гипохлорит натрия (NaClO).

В Российской промышленности сравнительно давно освоена технология желирующего картофельного крахмала, получаемого окислением крахмала перманганатом калия [42-44]. В подкисленную водно-крахмальную суспензию вводят раствор перманганата. Предполагается, что окисление зерна крахмала начинается с его поверхности, а затем, благодаря пористости крахмального зерна, окислитель диффундирует внутрь его. При этом, окисляя крахмал, перманганат восстанавливается до Mn^{2+} . Крахмал, окисленный перманганатом калия, в очень больших количествах применяются в производстве мороженого.

Исследователи [45,46] для окисления крахмала, при приготовлении загусток на его основе, предложили использовать перекись водорода. В качестве катализатора использовали карбонат натрия. При использовании карбоната натрия в качестве катализатора перекисного окисления происходит разложение перекиси водорода и выделение кислорода, который окисляет гидроксильные группы крахмала до карбоксильных групп. Показано, что применение этих реагентов при окислении крахмала повышает устойчивость загустки при хранении, способствует повышению степени фиксации красителя на ткани и устойчивость окраски к физико-механическим воздействиям. Для повышения эффективности окисления крахмала перекисью водорода в работе [47] предложено использовать соли металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}). Применение солей металлов в качестве катализатора перекисного окисления позволило повысить текучесть клейстера окисленного крахмала, по сравнению с немодифицированным крахмалом. Крахмал, окисленный перекисью водорода нашёл широкое применение в текстильной промышленности в качестве шлихтующих и

загущающих препаратов, а также в бумажной промышленности для проклейки бумаги [43].

В работе [48] для мягкого окисления крахмала предложено использовать в качестве окислителя производный перекиси водорода – персульфат аммония. Преимуществом этого окислителя является то, что в присутствии различных добавок можно создать мягкие условия окисления крахмала без разрыва макромолекул. Персульфат аммония имеет более высокий редокс–потенциал по сравнению с перекисью водорода. Схему реакции окисления крахмала персульфатом аммония в присутствии катализатора (Fe^{2+} , Co^{2+} , WO_4^{2-} , Mn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) можно представить в виде:



Окисленный крахмал имеет белый цвет. Значения вязкости полученных образцов окисленного крахмала выше, чем у нативного крахмала, но ниже, чем у немодифицированного крахмала. Воздействие ультрафиолетового облучения в процессе реакции окисления крахмала персульфатом аммония оказывает незначительное влияние на изменение степени окисления. Крахмал, окисленный персульфатом аммония, применяется в качестве загущающих препаратов при печати активными красителями.

Наиболее часто применяемым в промышленности окислителем для окисления крахмала является гипохлорит натрия. Для окисления крахмала гипохлоритом суспензию крахмальных зёрен обрабатывают раствором щелочного гипохлорита. После окончания реакции суспензию нейтрализуют кислотой. Свойства окисленного крахмала связаны со степенью и типом обработки, а также определяются условиями реакции. К параметрам реакции относятся температура, pH, концентрация крахмала, гипохлорита, присутствие органических и неорганических примесей [49,50]. Окисленный гипохлоритом крахмал, поставляемый потребителю, имеет форму зёрен. Наиболее характерной особенностью этого крахмала является его белизна.

В ряде работ [51-53] исследовались зависимости свойств окисленных крахмалов от поверхностной структуры крахмального зерна. При окислении часть ангидроглюкозных звеньев крахмала карбоксилируется, а часть гидролизуеться. Окисление влияет на поверхностную структуру крахмала только при концентрации активного хлора ~6 %. С увеличением степени окисления снижается растворимость окисленного крахмала. Окисленный гипохлоритом крахмал клейстеризуется значительно быстрее и при более низких температурах, а вязкость клейстера возрастает медленнее, чем у немодифицированных крахмалов [54].

Рядом авторов [53,54] установлено, что с ростом концентрации активного хлора увеличивался его расход в реакции и концентрация карбоксильных групп в крахмале. Реологические свойства клейстеров окисленных крахмалов изучены с помощью ротационного вискозиметра при скорости сдвига 1562-702,3 с⁻¹. Клейстеры до и после окисления крахмала проявляли неньютоновские тиксотропные свойства. В промышленности крахмал, окисленный гипохлоритом, применяют для пигментного покрытия бумаги и в качестве клея в бумажной промышленности, а также в текстильной промышленности для приготовления шлихтующих препаратов для шлихтования различной пряжи из искусственного шёлка, синтетических волокон и их смесей [55].

1.3. Применение модифицированных крахмалов и их композиций

Самыми распространенными среди модифицированных крахмалов, применяемых в качестве загустителей, являются крахмалы, полученные в результате реакции этерификации. Для этих крахмалов характерна улучшенная растворимость, повышенная стабильность их водных растворов и облегченная их смываемость с ткани [56].

Применяются карбоксиметилловый и гидроксиптиловые эфиры крахмала, которые не только быстро растворяются в воде и устойчивы к

кислой среде, но и проникают в ткань, хорошо смываются с нее, обеспечивают высокую степень фиксации красителей на волокне. На основе карбоксиметилового эфира крахмала выпускается под маркой сольвитоза С5, а на основе гидроксиэтилового эфира - сольвитоза Н4М. У простых эфиров крахмала печатно-технические свойства лучше, чем у сложных эфиров, и поэтому они применяются в основном для печатных красок [57, 58].

Сольвитоза С5 применяется при печатании тканей из натуральных и химических волокон дисперсными и кубовыми красителями. Она образует высоковязкие загустки и применяется в виде 5 -10% растворов. Недостатком является взаимодействие с солями 3-х валентных металлов, проходящее с образованием осадков [58].

В работе [59] исследовались ацетат крахмала, КМЦ и окисленный гуаран в качестве загустителей. Установлено, что при использовании загустителей на основе ацетат крахмала при печатании активными красителями, степень фиксации активного красителя не уступает в случае использования загустителей на основе альгината. Особенно яркая окраска получается при использовании ацетата крахмала.

В настоящее время существует большое количество различных марок сольвитозы с целенаправленной модификацией, например Квиксолан РЕС, применяемый в рецептах для печати бархата, вельвета махровых тканей. Он обеспечивает легкую смываемость и малый привес. Сольвитоза R5 - загуститель для печати активными и дисперсными красителями по хлопчатобумажным и смешанным тканям [60].

Загустители моногум N и W хорошо растворяются в воде с образованием щелочных растворов (рН=10). Они устойчивы к электролитам и неустойчивы к солям многовалентных металлов. Загуститель моногум W применяется самостоятельно, а также в комбинации с другими загустителями и при печатании тканей кубовыми (для одностадийной и двухстадийной печати), кубозолевыми, фталоцианиновыми красителями и diaзосоединениями [61].

Загустители принтексы S и R легко растворимы в холодной воде и обладают анионным характером. Принтекс S предназначен специально для печатания тканей из синтетических волокон, особенно из полиакрилонитрильных. Принтекс R – предназначен для печатания тканей содержащих целлюлозные волокна.

Загуститель коллопринт CM, выпускаемый фирмой «Avebe» (Нидерланды), легко растворяется в воде имеет высокий выход красителя и с успехом применяется при печатании кубовыми и кубозолевыми красителями, а также при резервной печати [62]

Фирма «СНТ» на основе крахмала выпускает загустители общего назначения: присулон Т, присулон ST, высоковязкий и нейтральный загуститель присулон АВ, предназначенный специально для печатания шелковых и шерстоподобных тканей из синтетических волокон[63].

Почти все загустители на основе эфиров крахмала обладают слабощелочными свойствами, поэтому они устойчивы к воздействию бактерий.

Из продуктов расщепления крахмала в качестве загустителей применяются: декстрины, бритагумы, диатексы [64]. В отличие от обычных крахмалов они более пластичные и достаточно текучие загустки, которые менее чувствительны к присутствию кислот и солей, металлов.

Однако в чистом виде декстриновая загустка применяется крайне редко из-за высокой клейкости и гигроскопичности. Как правило, применяется смесь с крахмальной и трагантовой загустками. В качестве загустителя используется 30-50 % -растворы декстрина и бритагуммов или диатекса, как самостоятельно, так и в смеси с другими загустителями при печатании тканей кубовыми красителями[61].

В работах [65-67] предложено использовать модифицированный крахмал при печати кубовыми, активными и азокрасителями. Модифицированный крахмал получали в результате термической обработки ($t=160-170^{\circ}\text{C}$) смеси кукурузного крахмала с ортофосфатом или

триполифосфатом натрия и карбамидом. Полученный фосфатный крахмал прошёл испытания в лабораторных и производственных условиях при печати различными классами красителей. Однако, наибольший интерес данный загуститель представляет для кубовых и азокрасителей. Недостатком данного загустителя является чувствительность к микробиологической деструкции.

Загустители сольвитоза А8, сольвитоза R5 и моногум N получены на основе карбоксиметилкрахмала. Получение их связано сложным химическим синтезом. По качеству печати эти продукты не превосходят такой классический загуститель для активных красителей, как альгинат натрия, но и не уступают ему. Все эти загустители импортируемы и поэтому достаточно дороги и дефицитны.

На нескольких предприятиях уже используются загустители не только на основе производных крахмала, но и на основе композиций с водорастворимыми полимерами. В работе [68] показано, что при использовании загустителей на основе полиакриламида, омыленного полиакриламида, крахмала с привитым полиакриламидом и карбоксиметилкрахмала (КМК) при печатании активными красителями результаты печатания получаются такие же, как и при использовании загустителей на основе альгината. Установлено, что при использовании перечисленных загустителей чистота и яркость получаемых печатных рисунков близки к результатам печатания загустителям на основе крахмала с привитым полиакриламидом, но оказался более жестким, чем при использовании полиакриламида и омыленного полиакриламида.

В работе [69], установлено, что полимерные композиции на основе рисового крахмала и фосфорсодержащего олигомера, возможным целенаправленным использованием их как в процессе шлихтования, так и в качестве загустки при отделке хлопчатобумажных тканей с активными и холодными красителями. Введение крахмала и фосфорсодержащего водорастворимого олигомера на основе полифосфорной кислоты и α , γ -

дихлоргидринглицерина в композицию позволило полностью исключить из рецепта альгинат.

В работе [70] для исследования была принята в качестве загустки композиция на основе гидролизованной акриловой эмульсии и крахмала.

Полимерная композиция, содержащая крахмал, гидролизованная акрилова эмульсия, ПАА и Na-КМЦ характеризуется более высокими значениям степени тиксотропного восстановления связей, которые были разрушены при механическом воздействии в результате случайных удачных соударений частиц, находящихся в броуновском движении, и система более стабильна.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, о том, что применяемые загустители на основе крахмала или его производных не дают полную информацию о них. В этом аспекте важную роль играет понятие суть процесса модификации, особенно с окислителями из-за малой изученности и применяемости, окисленных производных крахмала или композиций на их основе в качестве загустителя для печати с различными классами красителей.

ГЛАВА II. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика объектов исследования

Крахмал рисовый технический - порошок белого цвета. Массовая доля основного вещества до 85 % содержание глютена 5-6 % массовая доля влаги 6-7%, в клетчатке и золи до 4 %

2.2. Характеристика используемых химических материалов

В работе использовались вещества, степень чистоты которых контролировали по температуре кипения и плавления, показателям преломления, а также, спектральным методом [71,72].

Гидроксид натрия технический – (ГОСТ 2263-71)- чешуйчатая масса (в твердой форме), марка ТР; $T_{пл}=322\text{K}$, $T_{кип}=1385\text{K}$; растворяется в воде, этаноле, метаноле.

Унифлок – водорастворимый полимерный препарат по (ТУ Уз 6.1-43-95) представляет собой порошок желтого, кремового и розового цвета. Массовая доля воды в нем не более 10%, нерастворенного продукта не более 5%. Унифлок действует как слабая щелочь. Его водные растворы способствуют снижению водоотдачи и стабилизации глинистых растворов, для осаждения взвешенных частиц в отстойниках и хранилищах воды, фильтрации и осаждения различных пульп.

КМЦ –(ТУУз 6-55-39-90) – техническая натриевая соль целлюлозно-гликолевой кислоты, получаемая при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлорацетатом натрия или монохлоруксусной кислотой (ГОСТ 6-05-386-80). Препарат имеет вид волокнистой массы кремневого цвета с содержанием влаги до 15 %, хорошо растворимой в горячей воде. Массовая доля основного вещества 45-50%. Массовая доля примесей 35-45%, растворимость в воде не менее 98%, рН 0,5 %-ного водного раствора 8-11.

2.3 Механическая обработка водно-полимерной системы при процессе получения композиций модифицированного крахмала

Композиционная модификация крахмала осуществляли с механической обработкой крахмала с добавкой микроцеллюлозы и раствором унифлока в термостате, в котором обрабатываемая смесь подвергалась к механическим воздействиям до получения однородной смеси при температурах $\pm 20^\circ$ клейстеризационной температуры крахмала. Процесс проводится при разных соотношениях и при разных температурах.

2.4. Методика формирования пленок

Пленки получили из растворов полимеров путем испарения растворителя [73]. Раствор полимера наливали в плоскую кювету размером 30*22*0,5см, изготовленную из полированного силикатного стекла с чистотой поверхности 7.

В определении оптимальной концентрации пленкообразующих растворов учитывали их вязкость, фильтруемость и способность растекаться по поверхности кюветы. Опытным путем установили, что наиболее подходящими являются 5-10% ные растворы выбранных полимеров в воде, которые были использованы для получения пленок.

Влияние температурных условий получения пленок исследовано на примере модифицированного крахмала при исходных температурах испарения растворителя 298 и 318 К. Результаты испарения показали, что их механические характеристики в пределах погрешности опыта не отличаются.

Растворы, предварительно отфильтрованные под давлением через стеклянный фильтр Шотта №2, выливали в тщательно очищенную кювету, установленную горизонтально на стеклянном столике.

Количество раствора было такое, чтобы толщина готовой пленки была 60-100мкм. Кювету с раствором помещали в воздушный термостат, в

котором для очищения воздуха находился свежeproколенный хлористый кальций. Перед испарением растворителя кювету с раствором закрывали чистым стеклом и оставляли на 4-5 часов для равномерного растекания раствора по поверхности кюветы. После этого стекло приподнимали, оставляя зазор, разные растворы подбирали в зависимости от температуры кипения растворителя. Она была тем меньше, чем ниже температуры кипения растворителя и получались более однородные пленки.

Растворитель испаряли при температуре 298К до содержания его в пленке 15-20% в течение двух суток. Затем образующуюся пленку вынимали из кюветы и нарезали в виде полосок-заготовок размером 4,5*0,6 см, чтобы обеспечить испарение растворителя. Дальнейшую сушку проводили в вакуумном шкафу при остаточном давлении 10^{-2} мм рт. столба и ступенчатым повышении температуры от 298 до 373К. На каждой температурной ступени пленку выдерживали до постоянного веса. На всех стадиях сушки количество оставшегося растворителя в пленке контролировали по потере веса контрольного раствора, приготовленного в бюксе с точной навеской полимера.

2.5. Методы определения реологических свойств композиций

Методика определения вязкости

Вязкость полимерных композиций определена согласно методике, описанной в литературе на приборе «Реотест-2» [74]. Исследования проводилось в лаборатории СП «Textile Spectrum Colour». Измерительное устройство прибора представляет собой систему двух цилиндров:

- а) подвижно нагруженного цилиндра;
- б) вращающегося цилиндра.

Внутренний цилиндр является измерительным. Приводной механизм измерительного прибора цилиндра осуществляется 12 скоростей. При измерении анализируемая загустка находится в кольцевом зазоре между внутренним и наружным цилиндром. Вращающийся внутренний цилиндр

связан через измерительный вал с винтовой пружиной, отклонение которой пропорционально вращающемуся моменту, действующему на внутренний цилиндр. Возникающее в вязкой системе касательное напряжение определяется формулой:

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2} \quad (1)$$

где M – вращающий момент звена пружины;

r – радиус внутреннего цилиндра, мм.;

$$\text{Градиент скорости сдвига: } \dot{\gamma} = \frac{\omega \cdot r^2}{R^2 - r^2} \quad (2)$$

где ω – угловая скорость внутреннего цилиндра, рад;

R – радиус наружного цилиндра, мм;

r – радиус внутреннего цилиндра, мм.

Величины градиентов скоростей сдвига заданы для каждой скорости вращения измерительного цилиндра. Зная τ и $\dot{\gamma}$ можно рассчитать вязкость η в Па·с для всех скоростей измерительного цилиндра.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Методика определения степени тиксотропного восстановления

Степень тиксотропного восстановления рассчитывали по формуле:

$$p = \frac{\sum \eta_{\text{обр}}}{\sum \eta_{\text{прям}}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

где $\eta_{\text{прям}}$ – вязкость загустки при увеличении нагрузки;

$\eta_{\text{обр}}$ – вязкость загустки при постепенном снятии нагрузки.

2.6. Физико-химические методы исследований загущающих систем

Определение физико-механических свойств пленок полимерных систем.

Целью работы определить прочности и относительное удлинение пленок при разных скоростях растяжении. Работа выполняется на машине для испытания текстильных материалов РТ-250М-2 в ЦХЛ СП «**Textile Spectrum Colour**» [75]. Машина представляет собой прибор для

растяжения волокон и пленок с визуальным отсчетом разрывного усилия и удлинений.

Для этого из каждой пленки выбирают шесть параллельных образцов в форме двусторонней лопаточки с рабочим участком длиной 25 мм, шириной 10 мм при общей длине 75 мм. В образцах размечают рабочий участок, измеряют толщину и ширину образца. Перед испытанием образцы выдерживают в эксикаторе с относительной влажностью 65 % в течение 24ч. После этого образцы испытывают на разрывной машине при скоростях 30, 60 и 240 мм/мин.

Методики микроскопических исследований

Оптическая микроскопия

Микроскоп «Nikon» предназначен для получения увеличенного изображения текстильных волокон, нитей, пряжи и других текстильных материалов.

Препараты для прямых микроскопических наблюдений готовились по известной методике [76]. При микроскопии готовят препараты – для рассмотрения внешнего вида волокон с целью изучения мельчайших деталей их строения в продольном направлении, для рассмотрения поперечных срезов волокон и нитей с целью изучения мельчайших деталей их строения в поперечном направлении, для измерения площади поперечного сечения волокон. Для этой цели применяется способ приготовления препарата поперечных срезов с помощью ручного микротом LS-113. Исследуемый объект обрабатывается глицерином или ксилолом, чтобы получить твердую массу и зажимается в зажим микротом так, чтобы верхняя часть объекта немного выступала над зажимом. Выступающую над зажимом верхнюю часть объекта срезают вручную бритвой микротом вровень с плоскостью зажима. Полученный препарат устанавливают между двумя предметными стеклами и изучают под микроскопом. На объективах и окулярах нанесены цифры, которые показывают степень увеличения рассматриваемого объекта; произведение целых чисел объектива и окуляра дает общее увеличение.

ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КОМПОЗИЦИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Для осуществления глубоких структурных преобразований, развития отраслей промышленности нашей Республики, решающее значение приобретает преодоление односторонней сырьевой направленности. В связи с этим глубокие перемены стремительно вошли и в нашу науку. Современный этап развития химии и технологии композиционных материалов имеет огромное значение для кардинального сдвига в народном хозяйстве и особенно в текстильной и легкой промышленности в процессе отделки хлопчатобумажных тканей.

Исходя из этого постоянно растущие требования к качеству текстильных материалов обуславливают необходимость поиска новых полимерных композиций, перспективных для использования в качестве эффективных текстильных вспомогательных веществ и красителей. При этом приходится учитывать главный фактор, являющимся тем, что новые соединения и препараты на их основе должны быть эффективнее существующих при меньших нормах расхода, производство их должно быть безопасным и доступным, а отходы отделочных производств с их применением должны быть экологически безвредными.

Загущающие материалы играют вспомогательную роль в текстильном производстве, тем не менее, их стоимость и качество ощутимо влияют на экономические показатели отделочного производства, а улучшение ее технологических свойств создает предпосылки для удешевления печати за счет повышения степени полезного использования красителя. Во многих текстильных предприятиях с активными красителями уже не используется нативный крахмал, причем применяется дорогие импортные загустители, которые ощутимо влияют на цену продукта и обуславливают связанность производств, с их доставкой расходуя не только много времени, но и валютных резерв государства.

В настоящее время за рубежом доминирующее положение для

связующих и загустителей занимают акрилаты различного строения, а также производные целлюлозы и в меньшей степени производные крахмала. При этом связующие и загустители должны иметь высокую адгезию к волокнистому материалу, а также давать гомогенные растворы, что особенно важно при печатании сетчатыми шаблонами. Не менее сложная задача – выявление оптимальной структуры полимеров, обладающих высокой загущающей способностью. При этом загуститель должен быть по реологическим и тиксотропным свойствам близок к традиционным альгинатным загустителям [77].

Крахмал является далеко не идеальным загустителем, так как загустка на его основе неустойчиво при хранении и обладает малой эластичностью. Загустки на основе крахмала чувствительны к действию кислот, щелочей и солей металлов, плохо проникают в толщу волокна и трудно смываются с ткани после печатания. Они дают плохо сохнущую, жесткую, непластичную и нерастворимую в воде пленку, что затрудняет промывку ткани после печатания и может привести к образованию на ткани «належек» во время промывки. Кроме того, оставшаяся после промывки загустка придает ткани жесткость и поверхностное закрепления красителя, что снижает устойчивость окрасок к трению [78].

Широкое применение крахмала и его производных в текстильной промышленности, в частности, в качестве загущающих материалов при печати, обуславливают актуальность поиска новых путей его химической, физической и комбинированной модификации.

Поскольку ни один индивидуальный полимер не может использоваться в качестве совершенного загустителя, создание легконаносимых (технологичных) покрытий для текстильных материалов возможно на основе полимерных композиций. Поэтому весьма актуальной задачей является разработка состава и рецептуры эффективных композиций на основе местного полимерного сырья как природного так и синтетических происхождений, пригодного в качестве загустки в процессе отделки

хлопчатобумажных тканей.

Одним из путей решения вышеуказанных проблем является получения препаратов крахмала с ценными свойствами с превращением его из соединения, содержащего один тип функциональных групп, в соединение, содержащее различные типы функциональных групп. В этом плане большой интерес представляет загустки, приготовленные путем электрохимического окисления крахмала в растворе хлорида натрия. В этом процессе вязкость крахмала уменьшается. Для повышения вязкости и пластичности добавляются синтетические водорастворимые полимеры как реологические модификаторы. Выбор реологического модификатора определяется рецептурой водно-дисперсионной системы, ее назначением и условиями нанесения. Получение новых реологических модификаторов, обладающих комплексом необходимых свойств, возможно двумя путями:

1) синтез новых полимерных материалов и разработка на их основе новых эффективных препаратов для отделочного производства, а также эффективных технологий;

2) разработка эффективных многокомпонентных полимерных систем на базе полимеров, выпускаемых крупнотоннажно, или их аналогов, для выпуска которых не требуется существенных изменений имеющихся технологий и оборудования.

Выбор реологического модификатора определяется рецептурой водно-дисперсионной системы, ее назначением и условиями нанесения. Широкое использование целлюлозных загустителей обеспечивается их хорошими реологическими свойствами, седиментационной устойчивостью. Меняя степень молекулярного замещения, величину молярной массы целлюлозного полимера, контролируя однородность по замещению, можно достичь полной и быстрой растворимости эфира целлюлозы и в горячей, и в холодной воде, а также очень высокой биостабильности. Действие целлюлозных загустителей особо эффективно в щелочных или близких к нейтральным средах, хотя растворы многих целлюлозных (неионогенных) полимеров претерпевают

весьма незначительные изменения вязкости в интервале рН 2-12. Необходимо отметить также, что растворы целлюлозных загустителей довольно устойчивы в присутствии неорганических электролитов высоких концентраций. Из целлюлозных загустителей чаще всего применяют метилцеллюлозу, оксиэтилцеллюлозу и натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Но для производства КМЦ или же других перечисленных производных целлюлозы мы зависимы к химическим реагентам. В связи с этим представляется интересным исследовать возможность использовать в качестве модификатора микрокристаллическую целлюлозу, полученную из хлопковой целлюлозы [79].

Предполагается, что за счет создания композиций синтезированного оксикрахмала с синтетическими водорастворимыми полимерами возможно получить достаточно пластичных загустителей с необходимой вязкостью. В качестве синтетического реологического модификатора выбрано полимерное вещество акрилатного типа унифлок, производимое в нашей же республике на АОТ «Наваиазот». Выбор этого высокощелочного компонента и использование его как синтетического реологического модификатора обусловлена ее средой которые отвечает к требованиям для использования с активными красителями, а также очень хорошо растворимостью в воде образуя флуктационную сетку высокоструктурированного геля имея гидрофильные группы, в своем составе, которые образуют водородные связи как и электрохимически окисленным крахмалом, так и микрокристаллической целлюлозой.

3.1. Изучение особенностей реологических свойств гелей композиций на основе электрохимического модифицированного крахмала

Наибольший интерес для оценки особенностей реологических свойств гелей имеют кривые течения, характеризующие зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига и имеющие большое технологическое

значение, поскольку при печати текстильных материалов загустка, входящая в состав печатной краски, испытывает на себе различные нагрузки и, в первую очередь, сдвиговые.

Поэтому был проведен сравнительный анализ кривых течения ряда загусток (рис.1). Следует отметить, что в зависимости от природы загустителя резкое снижение вязкости наблюдается в различных областях напряжения сдвига. Существенным недостатком как крахмального клейстера (кривая 1), так и геля на основе альгината натрия (кривая 2) является то, что наиболее резкое снижение вязкости происходит в диапазоне напряжения сдвига, который реализуется при работе цилиндрических печатных машин с гравированными валами (заштрихованная область), а именно эти машины составляют большинство действующего в настоящее время печатного оборудования в Узбекистане. Использование способа электрохимической модификации (ЭМК) реологических свойств крахмала (кривая 4) хотя и позволяет значительно увеличить загущающую способность крахмала, однако область резкого падения вязкости остается по-прежнему в том же диапазоне напряжений сдвига [80].

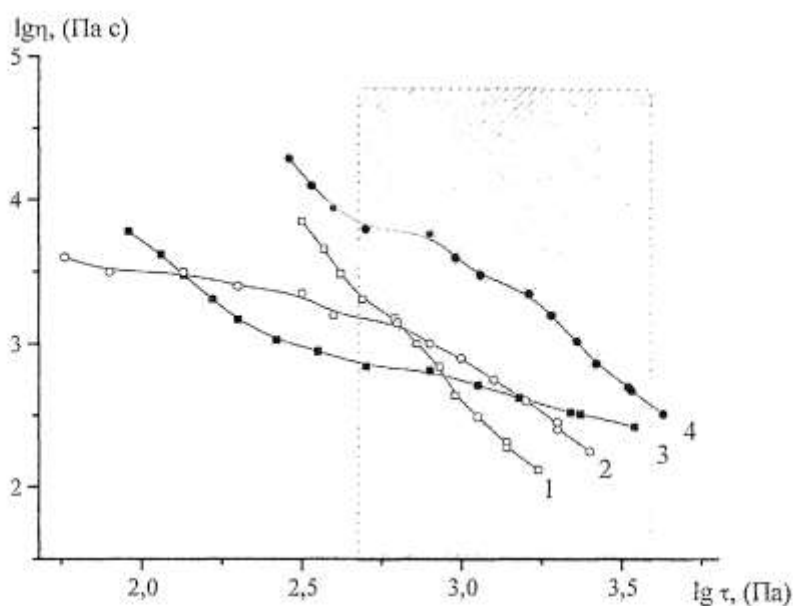


Рис.1. Кривые течения загусток на основе: 1 – 12 % крахмала, 2 – 3% альгината натрия, 3 – 6 % МКЦ, 4 – 6 % ЭМК

от рассмотренных выше, гели, полученные на основе микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), производящейся в ОАО «Ферганаазот», характеризуются наиболее заметным снижением вязкости при сравнительно малых сдвига (кривая 3); при этом в области напряжений сдвига, характерных для работы цилиндрической печатной машины, вязкость загустки претерпевает сравнительно небольшие изменения, что свидетельствует о возможности получения на основе МКЦ и ЭМК печатных красок со стабильными в условиях колорирования тканей реологическими свойствами.

Очевидные различия в реологическом поведении загустки МКЦ и предлагаемой на основе ЭМК, а также экономическая и экологическая целесообразность, привели к необходимости исследования совместного использования обоих загустителей. Проведенный анализ литературных данных [81] по гелеобразованию крахмала показал, что основной вклад в процесс гелеобразования крахмала вносит кооперативное взаимодействие между агрегированными амилозами и линейными сегментами разветвленного амилопектина, играющего роль своеобразного «каркаса», образующего огромные структурные решетки. Так, проведенные авторами [82], исследования крахмалопродуктов с различным соотношением амилоза : амилопектин, показали, что вязкость получаемых гелей находится в явной зависимости от содержания амилозы, при минимальном её содержании загущающая способность крахмала практически отсутствует, в то время как амилоза образует гели даже в разбавленных растворах. Следует отметить, что, на наш взгляд, в наиболее широко используемых картофельном и кукурузном крахмалах содержится сравнительно малое количество амилозы, в среднем порядка 25 % [83], не позволяющее в полной мере реализовать потенциальные возможности гелеобразования, которые заложены в системе – амилопектин, каковой является крахмал.

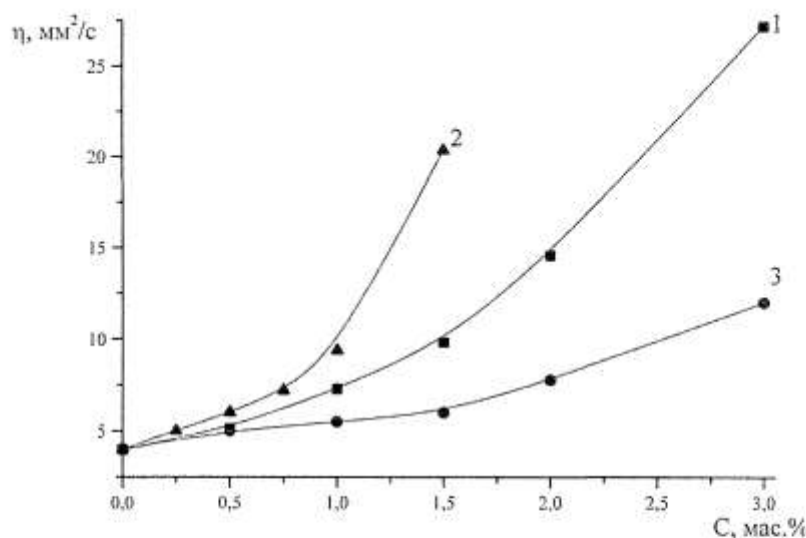


Рис. 2. Влияние содержания растворенной (2), не растворенной (3) и обеих фракций (1) на кинематическую вязкость получаемых суспензий

Проводя сравнение с крахмальным гелем, а также на основании полученных ранее данных о составе дисперсии МКЦ и механизмах гелеобразования, можно сказать, что реологические особенности геля на основе МКЦ находятся в определенной зависимости от состава растворенной и нерастворенной фракции. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис.2. Из приведенных на рисунке 2 данных видно, что присутствие преимущественно растворенной фракции в суспензии характеризуется резким возрастанием кинематической вязкости с ростом концентрации полимера (кривая 2) по сравнению с суспензией, содержащей оба компонента (кривая 1); при этом система устойчива даже при минимальном содержании полимера и по своей загущающей способности ведет себя аналогично альгинату натрия. В тоже время, вязкость дисперсии, содержащей в основном не растворенную фракцию, характеризуется низкими значениями вязкости и седиментационной неустойчивостью.

Возвращаясь к вопросу об эффективности и необходимости совместного использования загусток из ЭМК и МКЦ, следует указать, что введение в раствор ЭМК кристаллов МКЦ содержание растворенной фракции которых доходит до 60 %, как линейного стереоизомера амилозы, позволило бы в значительной мере повысить вязкость и устойчивость

получаемых гелей за счет получения более прочной пространственной сетки флокуляционных контактов вследствие более высокого содержания растворенной фракции. Полученный эффект обуславливает целесообразность использования МКЦ, а в большой степени её растворенной фракции, в качестве высокоэффективного регулятора реологических свойств геля ЭМК, а также печатных красок, получаемых на его основе.

При рассмотрении кривых течения получаемых композиционных загусток различного состава, приведенных на рис.3, видно, что все изученные загустки относятся к неньютоновским псевдопластичным жидкостям, для которых характерно снижение вязкости с ростом напряжения сдвига. Наблюдаемое явление связано с разрушением узлов сетки флокуляционных контактов в процессе вязкого течения.

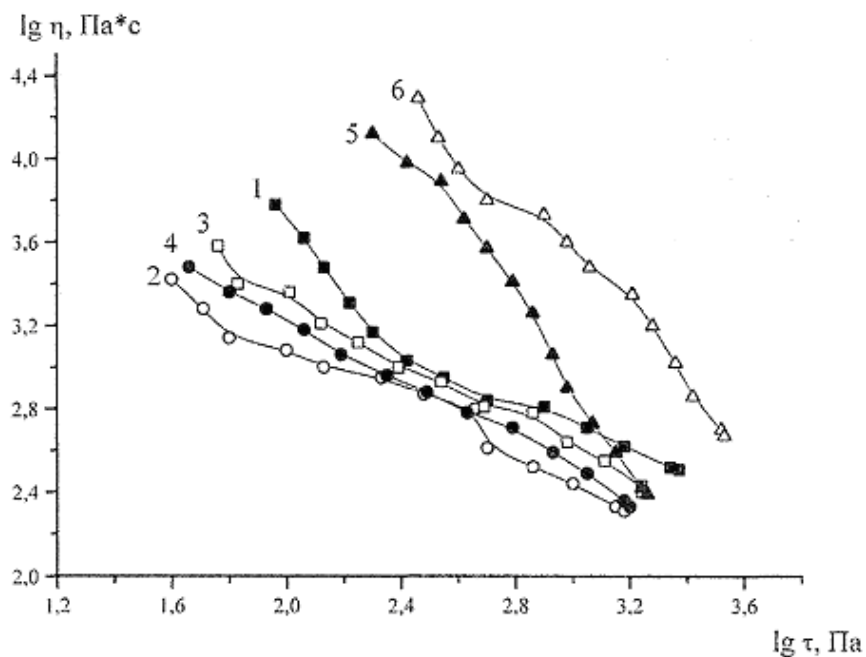


Рис 3. Влияние состав композиционного загустителя на динамическую вязкость получаемых гелей. Соотношение МКЦ:ЭМК в композициях, к/кг:
1 - 60:0, 2 - 45:15, 3 - 20:40, 4 - 10:50, 5 - 5:55, 6 - 0:60.

Анализ зависимости динамической вязкости при постоянном напряжении сдвига от состава композиционного загустителя приведен на рис. 4 (кривая 1). Из приведенных на рисунке 4 данных видно, что введение от 0,2 до 0,8 масс % МКЦ в ЭМК позволяет увеличить вязкость в 2,5-3,0 раза.

Данное явление обусловлено, по видимому оптимальным соотношением состава загустки, позволяющего максимально реализовать загущающее действие обоих компонентов. Однако, помимо соотношения фракций, особое внимание на себя обращает и состояние такого важного компонента смеси как щелочь, количество которой в загустке имеет принципиальное значение, поскольку предлагаемый загуститель предполагается использовать при приготовлении печатных составов, содержащих активные красители. Проведенное методом титрования исследование данных гелей представлено на рис 4 (кривая 2).

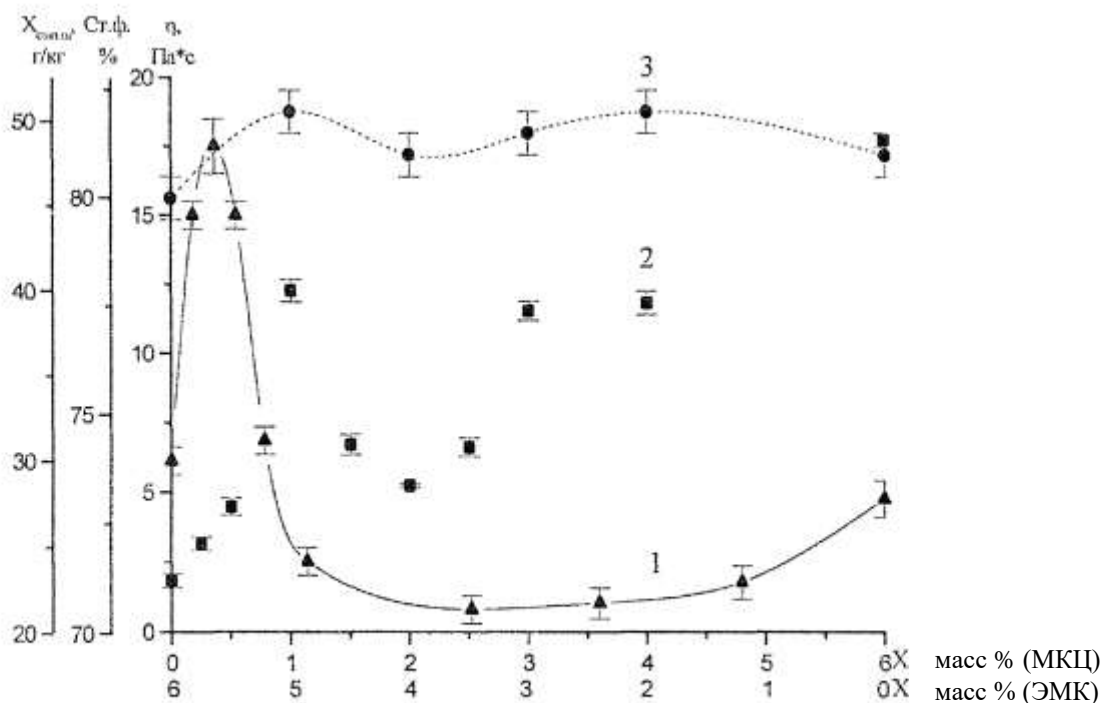


Рис 4. Влияние состава композиционного загустителя на динамическую вязкость геля (1), количество связанной щелочи загустителем (2) и степень фиксации красителя (3)

Из приведенных данных видно, что зависимость количества связанной щелочи от состава композиционного загустителя носит явно выраженный биекстремальный характер, хотя в каждой точке кривой общее содержание щелочи постоянно. Наличие явно выраженных экстремумов на данной зависимости свидетельствует о протекании процесса структурирования между целлюлозой и амилозой, причем щелочь наиболее прочно удерживается именно этими структурированными областями. Заметное

увеличение концентрации связанной щелочи при соотношении ЭМК:МКЦ = 5:1 свидетельствует, на наш взгляд, о взаимодействии линейных участков молекул модифицированного крахмала с целлюлозными микрофибриллами с образованием кристаллических областей, прочно удерживающих молекул щелочи.

Учитывая то, что в составе рисового крахмала содержится порядка 16% амилозы и способна к ассоциации с микрофибриллами целлюлозы, можно полагать, что плотноупакованные участки состоят из примерно равных количеств амилозы и целлюлозы. Обращает на себя внимание несовпадение составов ЭМК : МКЦ, характеризующих максимальную вязкость и связывание щелочи. По видимому при введении к гелю ЭМК, обладающей структурой трехмерной флуктуационной сетки, дисперсии МКЦ, образуется еще одна флуктуационная сетка, наличие которой резко увеличивает динамическую вязкость геля. Однако, с увеличением концентрации МКЦ в результате взаимодействия амилозы и микрофибрилл МКЦ происходит распад сетки геля ЭМК, что сопровождается снижением динамической вязкости. При анализе данных на рис.4 обращает на себя внимание вид кривой 3 характеризующей влияние состава загустки на степень фиксации красителя на волокне, что является одним из определяющих факторов при выборе состава композиционной загустки. Поскольку максимальное значение степени фиксации красителя наблюдается в области резкого спада вязкости, что неизбежно привело бы к значительному возрастанию расхода загустки на приготовление печатной краски, поэтому, с точки зрения экономичности, было предложено использовать композицию, характеризующуюся максимальной вязкостью.

Проведенный совместный анализ кривых течения, зависимости вязкости гелей, количества связанной щелочи, а также степени фиксации красителя на волокне от состава, позволил выбрать оптимальное соотношение компонентов композиционного загустителя.

3.2. Структурно-механические характеристики композиций на основе электрохимического модифицированного крахмала и полимеров

Структурно-механические характеристики используют для оценки консистенции продукта как одного из основных показателей его качества. К ним относятся вязкость, прочность, пластичность, упругость. Пластическая прочность характеризует прочность структуры дисперсной системы при малых скоростях деформации, т.е. является реологическим показателем текучей фазы, синтезирующим влияние физико-механических и физико-химических свойств. Одним из важнейших оснований положений физико-химической механики дисперсных систем, разработанной П.А. Ребиндером является тот факт, что механические свойства полимерных систем (прочность, пластичность, вязкость) обуславливают способность сопротивляться деформациям и разрушению фазы под действием внешних сил. Метод определения пластической прочности заключается в определении величины погружения конуса в исследуемый материал под действием постоянной нагрузки [84].

В процессах набивки текстильных материалов загущающие полимерные составы претерпевают разные механические воздействия, при которых изменяются реологические свойства систем загущающих составов на основе электрохимически модифицированного рисового крахмала (ЭМК), микроцеллюлозы (МКЦ) и унифлока. Можно ожидать, что в силу реакции комплексообразования ЭМК и унифлока реологические свойства систем должны подвергаться существенным изменениям. Включение в состав загустки ЭМК и МКЦ синтетического полимера, такого как унифлока приводит к существенному изменению структурно – механических свойств. Преимущество полиакрилатных композиций в качестве загущающего препарата заключается в его высоком адгезионном свойстве. Кроме того, полиакрилаты могут быть получены гомополимерного и сополимерного характера, с различными производными акриловой и метакриловой кислот, что позволяет комбинировать различное соотношение мономеров в

полимерной молекуле и получать широкий спектр физических и химических свойств в синтезированном материале [85].

Изменение химического состава этих соединений позволяет широко варьировать их свойства, что значительно труднее осуществляется полимерами других групп. Поэтому в данной работе приводятся результаты экспериментального обоснования влияния МКЦ и унифлока, входящего в состав загущающих композиций, на структурно – механические свойств растворов ЭМК. Растворы полимеров, в том числе крахмалов, не являются бесструктурными. Под структурой растворов понимают взаимное расположение молекул растворителя и полимера, конформацию макромолекул, взаимодействие между макромолекулами полимера. О стабильности структуры можно судить по значениям степени тиксотропного восстановления, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

Предел текучести и степень тиксотропного восстановления растворов модифицированного крахмала с различным содержанием МКЦ и унифлока

Состав и содержание компонентов в растворе композиции			Предел текучести (Па)	Степень тиксотропного восстановления, %
ЭМК, %	МКЦ,%	Унифлок, %		
5	0,5	0,2	47,17	87,43
5	0,6	0,2	43,85	89,74
5	0,7	0,2	43,36	90,13
6	0,7	0,3	37,56	91,32
6	0,7	0,4	31,42	93,43
6	0,7	0,5	21,43	94,23
7	0,5	0,3	13,76	95,21
7	0,6	0,4	12,88	96,56
7	0,7	0,5	4,11	97,18

Из таблицы видно, что клейстеры ЭМК, содержащие МКЦ и

унифлока, характеризуются более высокими значениями степени тиксотропного восстановления. Такое постепенное восстановление структуры и, следовательно, нарастание ее прочности происходит, не только когда система находится в покое, но и при течении системы со скоростью меньшей той, которая обусловила данную степень разрушения первоначальной структуры.

Однако, при обратном переходе от установившегося режима течения с высокой скоростью к течению с меньшей скоростью, происходит некоторое восстановление структуры и соответственно, эффективная вязкость и прочность структуры увеличивается и, чем больше содержание унифлока в системе, этот эффект более выражен.

Изучение зависимости вязкости систем и скорости деформации от напряжения сдвига 7% ных клейстеров ЭМК, содержащих МКЦ в диапазоне 0,5-0,8% и унифлока в диапазоне 0,2-0,5% показали, что все исследуемые растворы композиции являются псевдопластичными системами (рис. 5.). При этом с повышением концентрации МКЦ от 0,5% до 0,8% и унифлока от 0,2 до 0,5% ных клейстерах ЭМК наблюдается существенное изменение структурно-механических свойств крахмальных клейстеров.

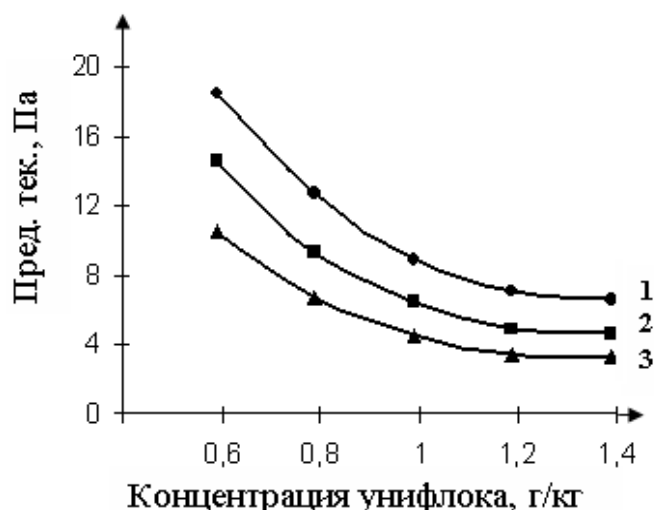


Рис.5. Зависимость предела текучести композиции от концентрации унифлока. Загустки на основе: 1-ЭМК; 2- МКЦ; 3- ЭМК- МКЦ

Как показали результаты исследований при изучении зависимости предела текучести водорастворимых полимерных композиций, хорошие результаты получены в случае применения загущающих композиций, содержащих одновременно ЭМК, МКЦ и унифлока. Пластическая прочность вторичной структуры полимерной композиции определялась через напряжение сдвига P_m . Результаты отражены в рисунке 6.



Рис.6. Зависимость пластической прочности P_m вторичной структуры полимерной композиции от концентрации унифлока. Загустки на основе:
1- ЭМК; 2- МКЦ; 3- ЭМК- МКЦ

Из рис. 2. виден плавный ход и отсутствие минимумов на кривых зависимости P_m от состава композиции, что свидетельствует о хорошей совместимости загустителей независимо от их соотношения в смеси (кривая 1) и независимо от добавок и компонентов печатной краски (кривая 2). Наличие хорошей совместимости подтверждается также высокой стабильностью получаемых смесей. Из представленных данных видно, что по характеру реологических кривых клейстер ЭМК без добавления МКЦ и унифлока можно отнести к упруго-хрупким или эластично-хрупким твердообразным системам, для описания структурно-механических свойств, которых обычно используют такие характеристики, как модули упругости и вязкость упругого последствия. Растворы крахмалопродуктов, которые долго стояли, способны к старению в силу явлений ретроградации и биологического разложения. Способность к ретроградации чрезвычайно сильно проявляется у растворов чистой амилозы, которая со временем

агрегируется и наконец образует нерастворимый микрокристаллический осадок [8]. На рис. 3 показаны данные исследования процесса старения 7%-ного клейстера ЭМК с МКЦ (0,7%) унифлока (0,3%) и без него при температуре 293 К по изменению вязкости системы (при $\gamma=27 \text{ с}^{-1}$).

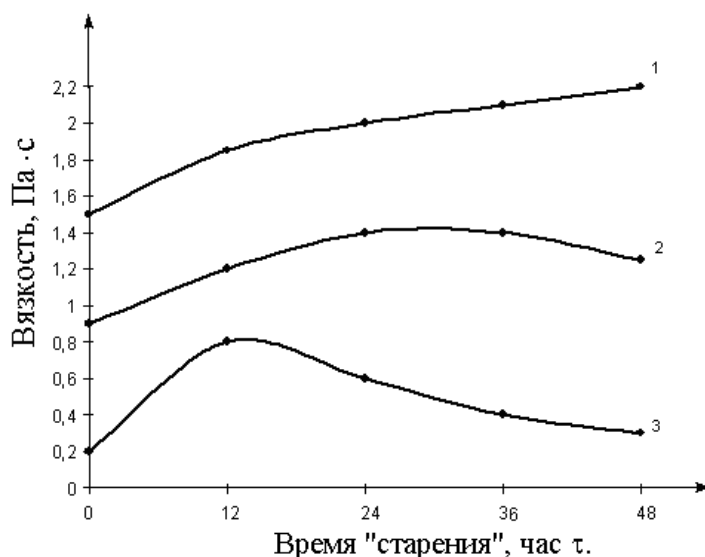


Рис. 7. Кинетика процесса “Старения” 7%-ного клейстера ЭМК с МКЦ (1), унифлока(2), с МКЦ и унифлоком (3).

Из рис. 7 следует, что для клейстера ЭМК, не содержащего МКЦ (кривая 1), зависимость вязкости клейстера от продолжительности хранения проходит через максимум. Наличие максимума в указанной зависимости можно объяснить протеканием двух процессов: роста вязкости клейстера в течение первых суток является следствием протекания процесса ретроградации клейстера, т. е. агрегации макромолекул амилозы. В отличие от кривой 3, кривая 1 и 2, характеризующая зависимость вязкости 7%-ного клейстера ЭМК, содержащий МКЦ и унифлока не имеет максимума. Вязкость данного клейстера монотонно растет в течение 2-х дней. Отсутствие снижения вязкости клейстера на второй день хранения объясняется блокированием процесса микробиологической деструкции ЭМК вследствие антисептического действия МКЦ и унифлока. Об этом можно судить по углу наклона к оси абсцисс кривых зависимости вязкости от продолжительности хранения.

Таким образом, введение в клейстер ЭМК полимеров МКЦ и унифлока приводит к повышению коэффициента тиксотропного восстановления, т. е. повышению скорости релаксационных процессов.

3.3. Термодинамика совместимости компонентов и структурообразование в композициях на основе электрохимического модифицированного крахмала

Неравновесное состояние полимерных смесей** встречается гораздо чаще, чем равновесное. В то же время термодинамическое описание исследуемых систем, используемое в настоящее время в физико-химии полимеров и полимерном материаловедении, основано на теориях полимерных систем, описывающих равновесные состояния смесей, растворов, расплавов. Причины этого известны и описаны во многих монографиях [86-88].

В связи с этим возникает вопрос, требующий ответа, - насколько правомерно описание неравновесного состояния равновесной термодинамикой? Вероятно, правильнее было бы описывать неравновесные состояния в рамках неравновесной термодинамики, однако, пока она не разработана так подробно, чтобы ее возможно было бы применить к описанию и анализу экспериментальных данных.

В то же время существует настоятельная необходимость в получении количественных значений неравновесности состояния полимерной смеси и оценке того, насколько система приблизилась к состоянию равновесия. Это определяется тем, что неравновесность является потенциальной возможностью изменения структуры системы в процессе длительной эксплуатации, хранения и пр. Следует напомнить, что переход любой системы в равновесное состояние релаксационный процесс, сопровождающийся диссипацией энергии.

В одной из своих работ И. Пригожин определил место равновесной термодинамики в рамках неравновесной: «Равновесная термодинамика является граничным случаем неравновесной термодинамики при потоках энергии, стремящихся к нулю» [86]. Опираясь на это мнение, мы считаем, что описание неравновесного состояния полимерных смесей возможно, но только в том случае, если время проведения эксперимента меньше времени заметного изменения структуры – меньше времени заметного изменения неравновесности смеси.

Кроме того, необходима точка отсчета, относительно которой возможно оценивать неравновесность. Очевидно, что в этом качестве может быть использовано равновесное состояние исследуемой неравновесной смеси полимеров. В связи с этим необходимо более точно определить два понятия – «свойства системы» и «свойства материала».

В практике печатания довольно широко применяются загущающие материалы на основе смесей водорастворимых высокомолекулярных соединений [89]. Характер зависимости вязкости смесей растворов различных высокомолекулярных загустителей от соотношения компонентов очень разнообразен. Это явление следует объяснять на основе данных о совместимости смешиваемых полимерных загустителей в растворе.

При высокой степени совместимости возможно даже некоторые дополнительное разворачивание макромолекул смешиваемых загустителей и усиление взаимодействия между ними, приводящее к повышению вязкости смеси и ее устойчивости. Применительно к смесям природных и синтетических загустителей, используемых в настоящее время при печатании, этот вопрос практически мало исследован, это объясняется сложностью и слабой изученностью химического строения и структуры таких полимерных систем.

В отечественной науке перспективным и интенсивно развиваемым в последние годы направлением является создание композиционных пленкообразующих препаратов на основе смесей полисахаридов разной химической природы. Из них следует отметить разработанные нами полимерные системы

на основе электрохимически модифицированного крахмала (ЭМК), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и унифлока (УФК).

Цель настоящей работы – изучение влияния высокодисперсного раствора унифлока (УФК) на структурообразующие и термодинамические свойства водных растворов полисахаридов – ЭМК и МКЦ, а также смесей этих полисахаридов. Фотографии оптической микроскопии подтверждают процессы образования надмолекулярных структур приведенных в рисунке 8.



Рис.8. Микрофотографии оптических исследований суспензий полисахаридов и их композиций с унифлоком (увеличение 100 раз):
А – ЭМК; Б – ЭМК + Унифлок; В–ЭМК+МКЦ + Унифлок

Особенности структурообразования полимерного раствора композиций в присутствии тонкодисперсной добавки вызваны изменением молекулярной подвижности в граничном слое вследствие адсорбционного взаимодействия полимерных цепей с поверхностью крахмала и конформационными ограничениями вблизи поверхности частиц гетерогенной фазы. В результате возможно образование мостичных поперечных связей и увеличение интенсивности межмолекулярного взаимодействия в растворе полимера. С ростом содержания ЭМК его частицы встраиваются в надмолекулярную структуру с нерастворимым полимером МКЦ, способствуя тем самым образованию сплошной пространственной сетки полисахарида и повышению вязкости его растворов.

Сопоставление выявленных изменений в структурообразовании в полимерных системах, которых содержатся микрогетерогенные частицы нерастворимого полисахарида целлюлозы (МКЦ), способствующие повышению однородности и кинетической гибкости структурных образований, с физико-механическими свойствами полученных их них

пленок позволяет оценить вклад структурообразования в регулирование когезионных свойств.

Таблица 2

Физико-механические свойства пленок на основе полисахаридов
и их смесей с унифлоком

Состав раствора (в масс. %)	Прочность при растяжении σ_p , кг/мм ²	Разрывное удлинение, %	Состав раствора в масс%	Прочность при растяжении σ_p , кг/мм ²	Разрывное удлинение, %
ЭМК (4,0)	2,3±0,3	6,5±0,4	ЭМК (7,0)	4,9±0,7	10,6±1,6
МКЦ (1,0)	3,8±0,4	8,9±0,9	УФК (1,5)		
ЭМК (5,0)	3,7±0,5	9,1±1,1	МКЦ (1,0)	5,3±0,8	10,8±1,7
УФК (0,5)			УФК (0,5)		
ЭМК (6,0)	4,2 ±0,6	10,2±1,3	МКЦ (1,0)	6,1±0,9	11,2±1,8
УФК (1,0)			УФК (1,0)		
МКЦ (0,5)	5,1±0,4	12,4±1,9	МКЦ (1,0)	6,4±0,6	17,3±2,4
ЭМК (4,0)			ЭМК (6,0)		
УФК(0,5)			УФК(1,0)		
МКЦ (1,0)	5,9±0,5	14,5±2,2	МКЦ (0,5)	4,7±0,5	19,4±2,6
ЭМК (5,0)			ЭМК (7,0)		
УФК(0,75)			УФК(0,75)		

Если сравнивать прочностные показатели пленок (табл.2), полученных из разных концентраций растворов водорастворимых фракции полисахаридов, имеющие различия в размере надмолекулярных образований, то оказывается, что с ростом размеров последних увеличивается прочность пленки и ее удлинение. При этом композиционные полимеры с оптимальным в структурном отношении составом раствора имеют наилучшие механические показатели пленок, полученных на их основе. Например, пленки, выделенные из растворов ЭМК с содержанием унифлока от 1,0 до 1,5

имеют лучшую прочность и удлинение, чем пленки, отлитые из растворов с меньшим размером надмолекулярных частиц.

Отмеченная тенденция роста прочности пленки на разрыв с введением унифлока связана, очевидно, с ускорением процесса образования надмолекулярных образований при формовании из изученных высокодисперсных систем (уже имеются довольно крупные надмолекулярные образования), что в свою очередь обуславливает возрастание степени кристалличности пленок.

Увеличение же разрывного удлинения указывает на влияние дополнительного фактора, присущего системам, содержащим добавки высокодисперсной УФК. Очевидно, введение УФК препятствует взаимному упорядочению образовавшихся укрупненных надмолекулярных образований (кристаллитов), что косвенно подтверждается возрастанием энтропии вязкого течения высокодисперсных систем в отличие от аналогичных полимерных растворов (табл. 3).

Таблица 3

Влияние унифлока на термодинамические характеристики вязкого течения водных растворов композиций на основе ЭМК (содержание МКЦ 1,0 масс %)

Концентрация, масс. %		ΔG	ΔH	$T\Delta S$
ЭМК	Унифлок	КДж·моль ⁻¹ (при T=293 К)		
5	0	18,7	26,9	8,2
	0,25	19,9	27,7	7,8
	0,5	20,9	28,8	8,4
	0,75	22,5	31,6	9,1
	1,0	22,8	32,4	9,6
	1,25	25,6	36,3	10,7
6	0	20,2	18,1	-2,1
	0,25	22,0	21,2	-0,8
	0,5	23,1	25,0	1,9

	0,75	27,6	31,0	3,4
	1,0	28,1	33,3	5,2
	1,25	29,0	34,7	5,7
7	0	21,0	14,7	-6,3
	0,25	23,5	18,9	-4,6
	0,5	24,2	21,3	-2,9
	0,75	24,8	25,5	0,7
	1,0	25,4	26,5	1,1

В результате при растяжении существенный вклад в величину деформации вносит процесс взаимного упорядочения кристаллитов, чем и можно объяснить увеличение эластичности пленок, полученных из полимерных композиций содержащих унифлок (УФК). Кроме того унифлок пластифицируют композицию ЭМК и МКЦ, а также повышается тиксотропность смеси.

В заключении следует отметить что, при малом содержании унифлока как синтетического компонента композиции в полимерной системе он сам не может образовывать надмолекулярную структуру, но оказывает влияние на процесс ее формирования. В свою очередь знание закономерностей формирования надмолекулярных структур позволяет целенаправленно формировать физико-механические свойства пленкообразующих полимеров.

ГЛАВА 4. ПЕЧАТНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И ЗАГУЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

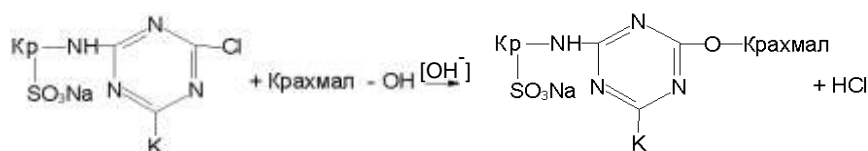
4.1. Влияние электрохимической модификации на взаимодействие крахмала с активными красителями в загущающих композициях

Среди факторов, определяющих достижение требуемого качества печати, существенную роль играет совместимость между красителем и загустителем. Влияние этого фактора может проявляться как на первой так и на второй стадиях процесса печатания. Взаимодействие между красителем и загустителем способно вызывать значительные изменения реологических свойств загустки и приготовленной на ее основе печатной краски, что при определенных условиях может отразиться на таких показателях, как четкость контура, ровнота печати и количество краски, переносимой на ткань. На второй стадии процесса печатания взаимодействие загустителя с красителем тормозит переход последнего из пленки печатной краски на волокно и в большинстве случаев, приводит к увеличению непроизводительного расхода красителя при получении заданной интенсивности окраски ткани [1].

Во всем мире важнейшими красителями для текстильных материалов являются активные красители (25% мирового рынка). Их преимущества перед другими классами красителей известны, и результатом является то, что за последние 10 лет в рейтинге распределения красителей по классам происходят постоянные изменения в сторону увеличения доли активных красителей [2,3]. Активные красители являются ведущим классом прежде всего в печатании хлопчатобумажных тканей. То, что самый молодой класс красителей стал ведущим в колорировании текстильных материалов, обусловлено его принципиальным отличием от других классов красителей. Это отличие состоит в том, что с помощью химической реакции в условиях реальной технологии удастся ковалентно связать хромофор красителя с макромолекулой волокнообразующего полимера, что обуславливает исключительную прочность окрасок к действию стирок и трению. Вместе с

тем, именно это отличие и преимущество активных красителей порождает проблему выбора загустителя для печатания текстильных материалов.

Сложность выбора загустителя для печатания активными красителями обусловлена тем, что активные красители способны вступать в реакцию со всеми веществами, содержащими нуклеофильные группы (-OH; -NH₂; -SH и др). Если использовать наиболее доступный и широко применяемый в печатании природный загуститель – крахмал, то активный краситель в технологических условиях печатания (щелочная среда, тепловая обработка) образует ковалентную связь с гидроксилами амилозы или амилопектина крахмала по схеме:



Такая побочная реакция взаимодействия активного красителя с гидроксильными группами глюкозидных звеньев загустителя приводит к образованию на ткани труднорастворимой пленки окрашенного крахмала, что влечет снижение степени фиксации красителя на волокне, существенное усложнение процесса промывки напечатанных тканей и ухудшение грифа готовых тканей. Устранить перечисленные нежелательные эффекты, вызванные взаимодействием загустителя с активными красителями при печатании, возможно двумя путями. Первый путь – выбор и использование оптимального загустителя, второй – подавление химической активности крахмала по отношению к активным красителям.

Опыт показал, что самыми эффективными по способности не взаимодействовать с активными красителями являются альгинатные загустители, способные в щелочной среде приобретать значительный отрицательный заряд за счет ионизации карбоксильных групп, или загустители на базе полиакрилатов, содержащих карбоксильные группы [4]. Была изучена реакционная способность полисахаридов по отношению к

активными красителями. В качестве загустителей были использованы: модифицированные формы альгината натрия – манутекс RS, кимитекс LL; сольвитоза С-5, крахмалы кукурузный и картофельный, а также рисовый крахмал модифицированный путем комбинации электрохимического окисления и механического воздействия водорастворимых полимеров таких как унифлока и микроцеллюлозы (МКЦ) в процессе приготовления загустки (загущающая композиция). Результаты исследований приведены в табл.4 и 5.

Таблица 4

Влияние природы загустителя на степень химического взаимодействия с активными красителями

Загуститель	Активный ярко-красный 6С			
	Степень химического взаимодействия красителя, %		Устойчивость окраски к стирке №1, баллы	Устойчивость окраски к трению, баллы
	Методика окрашивания пленок	Методика тонкослойной хроматографии		
Манутекс RS	6,3	5,7	5/5	5/5
Кимитекс LL	7,0	6,5	5/4	5/4
Сольвитоза С 5	7,3	7,5	4/4	5/5
Загущающая композиция	6,7	7,0	5/4-5	5/5
Крахмал кукурузный	14,4	15,6	4/3	4/4
Крахмал картофельный	15,2	16,4	4/3	4/4

Для исследования взаимодействия между активными красителями и углеводными загустителями использовали монохлортриазинный активный краситель – активный ярко-красный 6С и винилсульфоновый активный краситель – ремазолъ ярко-красный 5В. Для оценки степени химического взаимодействия активных красителей с макромолекулами углеводов

загустителей использовалась методика окрашивания пленок и метод тонкослойной хроматографии.

Таблица 5

Влияние природы загустителя на степень химического взаимодействия с активными красителями

Загуститель	<i>Ремазоль ярко-красный 3В</i>			
	Степень химического взаимодействия красителя, %		Устойчивость окраски к стирке №1, баллы	Устойчивость окраски к трению, баллы
	Методика окрашивания пленок	Методика тонкослойной хроматографии		
Манутекс RS	6,0	6,8	5/5	5/5
Кимитекс LL	6,5	7,8	5/5	5/5
Сольвитоза С 5	8,3	7,2	5/4	5/5
Загущающая композиция	7,3	7,7	5/4	4/5
Крахмал кукурузный	20,5	21,9	4/4	4/5
Крахмал картофельный	21,0	22,5	4/3	4/4

Существенного снижения способности крахмала взаимодействовать с активными красителями можно добиться окислением его гидроксильных групп до карбонильных и карбоксильных групп с сохранением глюкозидных связей. Известно, что осязаемое снижение реакционной способности полисахаридов по отношению к активным красителям наблюдается при введении 2...3 карбоксильных групп на 100 глюкопиранозных звеньев, что соответствует их массовой концентрации 0,5...0,8% [5].

Тем не менее, обнаружено значительное снижение степени связывания активного красителя (в среднем в 2 раза). Вероятно, этот факт можно объяснить неравномерностью распределения карбоксильных групп и наличием элементов структуры с повышенным их содержанием. При этом однозначной корреляции между концентрацией карбоксильных групп и степенью химического связывания активного красителя не обнаружено.

Обнаруженное явление, вероятно, можно объяснить тем, что путем электрохимического окисления в крахмале уменьшается энергию взаимодействия неэтерифицированных групп крахмала с активными красителями вследствие увеличения его электроотрицательного потенциала. Это препятствует взаимодействию с красителем оставшихся свободных гидроксильных групп. Загустки на основе электрохимически окисленного крахмала по степени связывания активного красителя незначительно отличаются от альгинатных загусток. Вместе с тем, нельзя не учитывать, что степень связывания красителя определяется не только концентрацией карбоксильных групп, но и структурой загустки, степенью дисперсности геля [6].

Исходя из этого, было определено, как влияет компоненты загустителя на степень взаимодействия активных красителей с окисленным крахмалом. Так как унифлок, которая обязательно входит в состав печатной загустки, содержащей крахмал, может существенно изменить структуру крахмальной загустки, было исследовано влияние содержания унифлока в массовых % по отношению к абсолютно сухому веществу крахмала на степень связывания активных красителей. Результаты приведены в табл. 4.

Анализируя полученные данные, можно выделить оптимальную концентрацию унифлока, при которой степень химического взаимодействия активных красителей с гидроксильными группами крахмала минимальна. Такое содержание – 0,3-0,4 % от массы крахмальной загустки. В табл. 5 представлены результаты по влиянию на степень химического взаимодействия активного красителя с волокном добавления микроцеллюлозы на состав крахмальной загустки. Результаты свидетельствуют, что добавление микроцеллюлозы при приготовлении крахмальной загустки изменяет структуру загущающей композиции таким образом, что степень взаимодействия активных красителей с гидроксильными группами крахмала снижается и достигает значений 7-8 %.

Влияние унифлока на степень химического взаимодействия активных

Содержание унифлока, %	Активный ярко-красный 6С			Ремазоль ярко-красный 3В		
	Степень химического взаимодействия красителя, %	Устойчивость окраски к стирке №1, баллы	Устойчивость окраски к трению, баллы	Степень химического взаимодействия красителя, %	Устойчивость окраски к стирке №1, баллы	Устойчивость окраски к трению, баллы
-	15,6	4/3	4/5	21,9	4/3	4/4
0,1	15,1	4/3	5/4	16,9	4/3	5/4
0,2	13,6	4/3	5/5	15,2	4/3-4	5/4
0,3	8,4	5/4	5/5	14,7	4/4	5/5
0,4	9,25	5/5	5/5	11,2	5/5	5/5
0,5	12,1	5/4	5/5	14,9	5/5	5/5

красителей с гидроксильными группами электрохимический модифицированного крахмала

Таким образом, установлено, что в условиях эксперимента (технологические условия применения активных красителей) активные красители взаимодействуют и с загустками на основе модифицированного альгината натрия, и с загустками на основе крахмала, но степень химического взаимодействия активных красителей с крахмалом в 2-3 раза выше. Установлено значительное снижение степени химического взаимодействия активного красителя (в среднем в 2 раза) с загущающей композиций в сравнении с крахмалом, однако однозначной корреляции между концентрацией карбоксильных групп и степенью связывания активного красителя окисленным крахмалом не обнаружено.

Таблица 7

Влияние концентрации микроцеллюлозы в композициях, содержащего унифлока на степень химического взаимодействия модифицированного крахмала с активными красителями

Содержание микроцеллюлозы, %	Активный ярко-красный 6С			Ремазоль ярко-красный 3В		
	Степень химического взаимодействия красителя, %	Устойчивость окраски к стирке №1, баллы	Устойчивость окраски к трению, баллы	Степень химического взаимодействия красителя, %	Устойчивость окраски к стирке №1, баллы	Устойчивость окраски к трению, баллы
-	11,7	4/3-4	5/4	17,6	4/3-4	5/4
0,5	10,4	5/4	5/4	15,0	4-5/4	5/4
0,6	7,3	5/4-5	5/5	12,5	5/4	5/5
0,7	7,0	5/5	5/5	7,9	5/5	5/5
0,8	6,7	5/5	5/5	7,3	5/5	5/5
0,9	7,0	5/5	5/5	7,9	5/5	5/5

Полученные результаты позволили считать, что степень связывания активного красителя определяется не только концентрацией карбоксильных групп, но и структурой загущающей композиции. Исходя из этого крахмальные загустки были подвергнуты электрохимической модификации в процессе приготовления композиции определена оптимальная концентрация компонентов, при которой степень химического взаимодействия активных красителей с гидроксильными группами крахмала в такой загустке приближается к степени химического взаимодействия активных красителей с активными группами в загустке на основе карбоксиметилкрахмала – сольвитозы С-5.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что с позиции исключения взаимодействия активных красителей с загустками в процессе печатания текстильных материалов кардинальным способом является использование загустителей, не содержащих первичных гидроксильных групп (альгинатов натрия) или применение модифицированных производных крахмала, в частности окисленного

крахмала, однако получить загустки с пониженной способностью взаимодействовать с активными красителями возможно путем комбинирования электрохимического и композиционного воздействия на крахмал в процессе приготовления загустителей.

4.2.Изучение тягучести загущающих растворов на основе крахмала модифицированного электрохимическим окислением

Важным свойством вязких систем, необходимым для формирования свойств загустителей и печатных красок является тягучесть. При печатании тонких линий требуется загуститель с «коротким течением», что способствует получению четких контуров рисунков. Чтобы печатная краска равномерно распределялась по ткани, требуется загуститель, обладающий свойствами «длинного течения».

Как известно, понятие тягучести связано с поверхностными свойствами вязких систем, т.е. с силами, проявляющимися на границе поверхности жидкости, которые делают возможным как образование капель, так и нитей вязкой жидкости.

Текучесть, как физическое свойство загусток и печатных красок, определяется длиной образующихся нитей. Для инструментального замера этого свойства был собран прибор, прототипом которого послужил аппарат Янсена для определения тягучести загусток и печатных красок по известной методике. При определении тягучести различных загусток которые традиционно используются в производстве и нами полученный электрохимический модифицированный крахмал (ЭМК) были получены результаты, которые представлены в таблице 8.

Таблица 8

Тягучесть загусток

Загуститель	Содержание сухого вещества, %	Тягучесть		Скорость деформации слоя, см/с
		см	с	
Манутекс RS	3,5	3,8	24,5	0,155

Сольвитоза С5	7	2,3	16,5	0,138
ЭМК	8	2,2	14,0	0,157
- // -	9	2,9	17,0	0,171
- // -	10	3,2	20,0	0,160
- // -	11	3,8	28,5	0,133

Полученные результаты свидетельствуют, что загустки на основе ЭМК, при концентрации 10-13 %, обладают тягучестью, близкой к тягучести загусток из манутекса RS. Коэффициенты растекания загусток с учетом их вязкости и природы представлены в таблице 9.

Таблица 9

Коэффициенты растекания загусток

Субстрат, Артикул	Коэффициент растекания загусток					
	Ману- текс RS 3,5%	Сольви- тоза С5 7%	№1	№2	№3	№4
			7%	7.5%	8%	8.5%
1С0842-ХЕ	0,7231	0,6336	0,6420	0,6082	0,5782	0,5911
6В00651-ХЕ	0,8146	0,7661	0,7649	0,6953	0,6336	0,6420
П12532646	0,6690	0,6573	0,6167	0,5954	0,5305	0,6721

Установлено, что ЭМК в концентрации не более 8-11 % имеет коэффициент растекания по абсолютной величине близкий к значениям коэффициентов растекания манутекса RS - 3,5 % и сольвитозы С5 - 7%. При повышении концентрации ЭМК коэффициент растекания снижается.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что электрохимический модифицированный крахмал (ЭМК) может быть рекомендован для получения ровного покрытия больших площадей в грунтовой печати. Значения коэффициентов растекания ЭМК позволяют обоснованно считать, что при печатании с использованием загусток на его основе будет обеспечена высокая четкость контуров рисунка.

4.3. Реологические и печатно-технические свойства печатных красок на основе загусток электрохимического модифицированного крахмала

Одним из путей улучшения реологических свойств загусток и целенаправленного изменения печатно-технических свойств печатных красок в практике колорирования является использование композиции индивидуальных загустителей. Использование композиционных загусток позволяет не только регулировать важнейшие технологические параметры печатных красок, но и улучшать экономические и экологические показатели процесса печатания текстильных материалов.

Кроме того, нельзя не принять во внимание результаты исследований, которые были выполнены в институте химии растворов Российской АН. Авторами [1] исследованы особенности реологических свойств дисперсий, полученных на основе щелочной целлюлозы, и выявлена возможность ее использования в качестве эффективного регулятора реологических свойств печатных красок, при печатании хлопчатобумажных тканей активными красителями. В итоге предложена энерго- и ресурсосберегающая технология печати текстильных материалов, основанная на использовании смеси щелочная целлюлоза – крахмал в качестве загустителя печатных красок. Эффективность использования композиционных загусток в значительной степени зависит от того, насколько совместимы между собой составляющие их компоненты. В научно-технической литературе обосновано использование вискозиметрии в качестве метода для оценки совместимости смесей полимеров в растворе [2]. Критерием оценки служит отклонение вязкости композиции от ее аддитивного значения, рассчитываемого по уравнению:

$$\eta_a = \sum_1^n \varphi_i \cdot \eta_i \quad (5)$$

где η_a - аддитивная вязкость, Па·с; n – количество компонентов
 φ_i - массовая доля i -го компонента; η_i - динамическая вязкость i -го компонента, Па·с.

Для интерпретации данных используют критерий Зелингера-Хейдингсфельда $\Delta i / \Delta \eta_i < |0,1|$, где Δi - разность экспериментальных и аддитивных значений вязкости, $\Delta \eta_i$ - вязкость растворов чистых компонентов. Если $\Delta i / \Delta \eta_i < |0,1|$ полимеры совместимы, $\Delta i / \Delta \eta_i > |0,1|$ полимеры несовместимы [3].

Таблица 10

Оценка совместимости смеси электрохимического модифицированного крахмала и унифлока по критерию Зелингера-Хейдингсфельда
(С(микроцеллюлоза)=1,0 масс. %)

Таблица 11

ЭМК/унифлок Массовая доля	Динамическая вязкость η_i , Па·с	Аддитивная вязкость η_a , Па·с	$ \Delta i / \Delta \eta_i $
6/0	0,782	0,759	0,26
6/0,25	0,797	0,768	0,32
6/0,5	0,803	0,777	0,29
6/0,75	0,805	0,795	0,11
6/1,0	0,805	0,813	0,08
6/1,25	0,812	0,822	0,11
6/1,5	0,826	0,831	0,05

Таким методом была оценена совместимость унифлока с электрохимическим модифицированным крахмалом (ЭМК) и микроцеллюлозы (МКЦ). Вязкость растворов композиций измеряли при 20°C и скоростях сдвига — 437, 729 и 1312 с⁻¹. Определив зависимость динамической вязкости растворов от содержания унифлока в смеси, сравнивали их с рассчитанными по правилу аддитивности. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Установлено, что критерий Зелингера-Хейдингсфельда для смеси ЭМК-унифлок $<|0,1|$ при массовых соотношения 6:1 - 6:1,5, свидетельствует о совместимости, при массовых соотношениях ЭМК и унифлока 6:0 - 6:0,75 значения критерия $>|0,1|$, что говорит о несовместимости полимеров.

Вместе с тем, в работах посвященных исследованию свойств этих композиций, подчеркивается, что большинство таких высокомолекулярных соединений обнаруживает значительное отклонение от аддитивности в смеси (термодинамическая несовместимость) и это считается правилом [4]. Понятие технологической совместимости трактуется более широко и означает в общем случае или изменение технологических свойств в желаемом направлении или нежелательное изменение свойств сложной композиции, но в пределах, в которых она сохраняет свои потребительские свойства.

Термодинамическая несовместимость смесей полимеров не означает их обязательной технологической несовместимости. В связи с этим были исследованы реологические свойства трехкомпонентной системы. Установлено, что динамическая вязкость такой композиции в координатах $\eta = f(\dot{\gamma})$ подчиняется степенному закону и описывается уравнением Оствальда-де-Вила. Значения констант K и n для трехкомпонентной системы приведены в таблице. 12.

Таблица 12.

Значения констант уравнения $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$

ЭМК/унифлок/МКЦ Массовая доля	$K, \text{ Па} \cdot \text{с}$	N
6/1,0/0,5	40,105	0,3707
6/1,25/0,5	42,552	0,3634
6/1,5/0,5	40,057	0,3616
6/1,0/1,0	44,371	0,3342
6/1,25/1,0	39,492	0,3416
6/1,5/1,0	35,478	0,3512
6/1,0/1,5	29,348	0,3570
6/1,25/1,5	27,778	0,3662
6/1,5/1,5	30,057	0,3952

Оценивая полученные результаты, следует отметить, что системы композиций ЭМК/унифлок/МКЦ при массовых долях унифлока 1,0-1,25

обнаруживается отклонение от аддитивности по критерию Зелингера-Хейдингсфельда, но нельзя говорить о технологической несовместимости полимеров [5], поскольку зависимость вязкости трехкомпонентной системы от градиента скорости сдвига описывается уравнением Оствальда-де-Вила и значения индекса течения трехкомпонентных составов находятся в пределах 0,3026 - 0,4451, характерных для загусток из манутекса RS - 3,5% и сольвитозы С - 5-7%.

Таким образом, апробируемые трехкомпонентные загущающих композиции обладают комплексом свойств, прогнозирующих возможность эффективного использования их в печатании текстильных материалов. Основными конечными результатами печатания текстильных материалов являются интенсивность и прочностные показатели окрасок. Печатание осуществляли в лабораторных условиях активными красителями по утвержденным технологическим режимам печатания этим классом красителей. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13.

Конечные результаты набивки трехкомпонентными загущающими
композициями

Краситель	Показатели окраски	ЭМК/унифлок, массовая доля (С (МКЦ)=1,0 масс. %)					
		6/0,25	6/0,5	6/0,75	6/1,0	6/1,25	6/1,5
Активный красный 6С	Интенсивность К/С, ед.	13,52	13,52	13,21	13,36	13,48	13,76
	Устойчивость к стирке №1, баллы	4-5/3-4	4-5/4	4/4	4/4	5/4	5/4
Активный зеленый 5Ж	Интенсивность К/С, ед.	9,54	9,65	9,65	9,74	9,82	9,91
	Устойчивость к стирке №1, баллы	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4
Активный	Интенсивность К/С, ед.	12,03	12,06	11,95	11,95	12,16	12,23

оранже- вый ЖТ	Устойчивость к стирке №1, баллы	4/4	5/4	5/4	5/4	5/4	5/4
-------------------	------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Оценивая окраски по интенсивности и прочностным показателям можно сделать вывод, что трехкомпонентная загущающая композиция ЭМК-унифлок-МКЦ (6/1,25/1,0) обеспечивает необходимое качество.

Таким образом, учитывая совместимость компонентов смесовой загустки, она может быть эффективно использована в практическом печатании текстильных материалов, причем при самом широком диапазоне массовых долей ЭМК и унифлока. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для оценки совместимости ЭМК, МКЦ и унифлока следует пользоваться понятием технологической совместимости, так как термодинамическая несовместимость полимеров, обнаруженная при интерпретации данных по критерию Зелингера-Хейдингсфельда в данном случае может означать изменение технологических свойств композиции в желаемом направлении.

Загущающая композиция на основе ЭМК, МКЦ и унифлока может быть эффективно использована в практическом печатании текстильных материалов активными красителями с целью улучшения печатно-технических свойств красок при использовании в качестве загустителя.

ВЫВОДЫ

1. Предполагается, что за счет создания композиций синтезированного оксикрахмала с синтетическими водорастворимыми полимерами возможно получить достаточно пластичных загустителей с необходимой вязкостью. В качестве синтетического реологического модификатора выбрано полимерное вещество акрилатного типа унифлок, производимое в нашей же республике на АОТ «Наваиазот» и микроцеллюлозы производящийся в «Ферганаазот».

2. Введение в клейстер ЭМК полимеров МКЦ и унифлока приводит к повышению коэффициента тиксотропного восстановления, т. е. повышению скорости релаксационных процессов.

3. Композиционные полимеры с оптимальным в структурном отношении составом раствора имеют наилучшие механические показатели пленок, полученных на их основе. Например, пленки, выделенные из растворов ЭМК с содержанием унифлока от 1,0 до 1,5, имеют лучшую прочность и удлинение, чем пленки, отлитые из растворов с меньшим размером надмолекулярных частиц.

4. Проведенный совместный анализ кривых течения, зависимости вязкости гелей, количества связанной щелочи, а также степени фиксации красителя на волокне от состава, позволил выбрать оптимальное соотношение компонентов композиционного загустителя.

5. С позиции исключения взаимодействия активных красителей с загустками в процессе печатания текстильных материалов кардинальным способом является использование загустителей, не содержащих первичных гидроксильных групп (альгинатов натрия) или применение модифицированных производных крахмала, в частности окисленного крахмала, однако получить загустки с пониженной способностью взаимодействовать с активными красителями возможно путем комбинирования электрохимического и композиционного воздействия на крахмал в процессе приготовления загустителей.

6. Электрохимический модифицированный крахмал (ЭМК) может быть рекомендован для получения ровного покрытия больших площадей в грунтовой печати. Значения коэффициентов растекания ЭМК позволяют обоснованно считать, что при печатании с использованием загусток на его основе будет обеспечена высокая четкость контуров рисунка.

7. Для оценки совместимости ЭМК, МКЦ и унифлока следует пользоваться понятием технологической совместимости, так как термодинамическая несовместимость полимеров, обнаруженная при интерпретации данных по критерию Зелингера-Хейдингсфельда в данном случае может означать изменение технологических свойств композиции в желаемом направлении.

Загущающая композиция на основе ЭМК, МКЦ и унифлока может быть эффективно использована в практическом печатании текстильных материалов активными красителями с целью улучшения печатно-технических свойств красок при использовании в качестве загустителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takeda Yasuhito, Maruta Nohisa, Juliano Bienvenido O. Molecular structures of rice starch. "Carbohydr. Res.", 1989, №189, p. 227-235.
2. Nagai Tadashi, Nademoto Yayoi, Yano Noshimasa. Improvement of physical properties by increase of specific surface area of starch gel powder. "J. Jap. Soc. Food Sci. and Technol.", 1991, 38, №6, p. 533-539.
3. Larson Karl. Structure of the starch granule-A curves crystal. "Acta Chem. Scand.", 1991, 45, №8, p. 840-843.
4. J. Whistler. Starch Chemistry and Technology. New York. Academic Press; 1984.
5. Vasanthan T, Hoover R. Comparative study of the composition of lipids association with starch granules from various botanical sources. Food Chem. 1992, **43**, p.19-29.
6. A.H. Clark, S.B. Ross-Murphy. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. Adv. Polym. Sci., 1987, **83**, 55-192
7. Wiesenborn Dennis P. Behavior of paste potato starch connected from it by some natural and chemical properties. "J. Food Sci.", 1994, 59, №3.
8. Технология крахмала и крахмалопродуктов. / Под ред.Н.Н.Трегубова. - М.: Лег.Пром. 1981, -472с.
9. Shefer A., Shefer S., Kost J., Langer R. Structural characterization of starch networks in the solid state by cross-polarization magic-angle-spinning ¹³C NMR spectroscopy and Wide angle X – ray diffraction. Macromolecules, 1992, 25, № 25, p. 5756-6760.
10. Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. Избранные методы исследования крахмала. М.: «Пищевая пром.», 1975, с. 105-140.
11. Wulff G., Kubic S. Helical amilose complexes with organic complexands. Microcalorimetrik and circular dichroitic investigations. «Macromol. Chem.», 1992, 193, №5, p. 1071-1080.

12. Lourdin, D.; Della Valle, G. and Collona, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, 1995, **27**, p.261-270.
13. Zobel H.F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. "Starch", 1988, 40, №2, p. 44-50.
14. Altwell W.A., Milliken G.A. A note on determining, amilopektin A to B chain ratios. "Starch", 1980, 32, №11 p. 362-364.
15. Thorn Werner, Mohazzeb Sharbanou Molecular weights, lengths and distribution of side-chains in α -D-polyclucanes. "Starch", 1990, 42, №10, p. 373-376.
16. Hatanaka, Y.; Inaoka, K.; Ozboy, O.; Demiate, I.M.; Kobayashi, O.; Higashihara, M.; Hyiama, K. Study of some properties of starch isolated from halotolerant microalgae *Dunaliella*. *J. Appl. Glycosci.*, 1997, **44**, 515-522.
17. Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V. and Ball, S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1998, **23**, 85-112.
18. V. J. Morris. Probing starch granule structure, functionality and breakdown using atomic force microscopy. Starch -2004. Inter. conf. UK. 2004. p. 24.
19. Boruch, M. Transformations of potato starch during oxidation with hypochlorite. *Starch/Starke*, 1985, **37**, 91-98.
20. Oates CG Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trend Food Sci. Technol.*, 1997, **8**, 375–382.
21. Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Garcia, M. A; Martino, M. N. and Zaritzky, N. E. Microstrucural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 2002, **50**, 379-386.
22. Larson Karl. Structure of the starch granule-A curves crystal. "Acta Chem. Scand.", 1991, 45, №8, p. 840-843.
23. Швир И., Лехерт Г. Рентгенографические и ядерные резонансные исследования структуры крахмала "Starke", 1989, №1, p. 34-36.

24. Bader, H. G. and Göritz, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part I: Wide-angle X-ray scattering (WAXS). *Starch/Stärke*, 1994, **46**, 229-232.
25. Б.Г.Ершов. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы и других полисахаридов. *Успехи химии*, 1998, 67(4), с.353-375.
26. Gernat CH., Radosta S., Damaschum G., Schierbaum F. Determination of crystalline and phase analysis of starches from different sources. Proc. 4 th Int. Conf.: Phys. Properties Agr. Mater. And influence Technol. Process., Rostok, Sept. 4-8, 1989: 4 th ICPPAM. Vol. 1. Berlin, 1989, p. 219-223.
27. Oostergetel Gerrit T., Van Bruggen Ernst F.J. On the origin of low angle spacing in starch. "Starke", 1989, 41, №9, p. 331-335.
28. Н. Panda. The Complete Technology Book On Starch And Its Derivatives// New-Delhi.: Asia Pacific Business Press Inc. 2004.- 465 p.
29. Герман М.Л., Юрьев В.П. и др. Исследование механизма гелеобразования крахмала. «Применение магнитного резонанса в народном хоз-ве». Тез. Докл. Всес. Конф. Казань, 22-24 июня, 1988, ч. 3. с.38.
30. Y. Yao, X.Ding. Retrogradation of rice starch systems studied by pulsed NMR. AACCC Annual Meeting. Charlotte, North Caroline, 2001.
31. Reuther F., Gernat Ch., Plietz P., Damaschum G., Schierbaum F. Structure in degraded starch polysaccharide-water system as revealed by X-ray scattering. "Macro'87: 31 IUPAC Macromol. Symp., Merseburg, June 30 th – July 4 th, 1987 Abstr. Pap. Microsymp. 2, Microsymp. 3" s.1, s. a. 227.
32. C.G. Biliaderis, J. Zawistowski. Viscoelastic Behavior of Aging Starch Gels: Effects of Concentration, Temperature, and Starch Hydrolysates on Network Properties; *Cereal Chem.*, 1990, 67, 240-246.
33. I.M.Demiate, M.Oetterer, G.Wosiacki. Characterization of Chestnut (*castanea sativa*, Mill) Starch for industrial utilization. *Int. Jour. Braz.Arch.of Biology and technology*. 2001, v.44, №1, pp. 69-78.

34. Schierbaum F., Kettlitz B., Radosta S., Reuther F. Structure – properties relations as a basic concept for starch functionality. “Macro’87: 31 IUPAC Macromol. Symp., Merseburg, June 30 th –July 4 th, 1987 Abstr. Pap. Microsymp. 2, Microsymp. 3” s.1, s. a. 223.
35. German M.L., Blumenfeld A.L. and ad. Structure formation in systems containing amylase, amylopectin and their mixtures. “Carbohydr. Polym.”, 1992, 18, №1, p. 27-34.
36. Takeda Yasuhito, Maruta Nohisa, Juliano Bienvenido O. Mecular structures of rice starch. “Carbohydr. Res.”, 1989, №189, p. 227-235.
37. Weber H., Ströhle J. Современное состояние технологий предварительной и последующей обработок тканей.// Текс.пром., 1997. №3. С.7-9.
38. Жушман А.И. Производство модифицированного крахмала.//Пищ.пром. 1993. №9. С.11.
39. BeMiller, J. N. Starch modification: challenges and prospects. Starch/Starke. 1997, 49(4), 127-131.
40. Nebesny E., Shalski J., Scrozinsski A. Molekulare struktur und physikalischemische eigenschaftен von löslichen starken und dextrinen.// Starke. 1989. 41. №8. p..289-293.
41. Непрерывный способ струйной варки и сушки распылением и крахмал с высоким амилозы, полученный этим способом. Патент №5131953. США. 1992.
42. Лукьнов А. Б., Зубрев Н. М. Совершенствование технологии окисленного желирующего крахмала.// Сах. пром. 1980. №3. С.44-45.
43. Bergh N.O. Starches, In Surface Application of Paper Chemicals. Blackie Academic and Professional, 1998, 1, pp. 69–108.
44. F.F.Takizawa, G.O.Silva, F.E.Konkel, I.M.Demiante. Characterization of tropical starches with potassium permanganate and lactic acid. Int. Jour. Braz.Arch.of Biology and technology. 2004, v.47, №6, pp. 921-931.

45. Деудин В. И., Видутис И.Г., Захаренко А. И. Вискозиметрическое изучение процесса окисления крахмала перекисью водорода.// Сах. пром. 1981. №4. С. 84-87.
46. Казарян Н. З. и др. Применение природных сополимеров в качестве загустителей в печати активными красителями.//Химия и техн. крашения. синтеза красителей и полим. матер. Иваново. 1981. С.84-87.
47. Способ повышения текучести клейстера крахмала с помощью перекиси водорода. Патент №3975206. США. заявл. 18.11.74. опубл. 17.08.76.
48. Parovuori, P.; Hamunen, A.; Forssell, P.; Autio, K. and Poutanen, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Starch/Starke*, 1995, **47**, 19-23.
49. Chung, M. G.; Jeon, Y. S.; Lee, S. K.; Park, J. M. and Lim, B. S. Physicochemical properties of oxidized waxy maize starches with sodium hypochlorite. *Korean Journal Food Science Technology*, 1999, **30**, 42-48.
50. И.Скибида, А.Сахаров, Кто первым внедрит «Амидокс»? *The Chemical Journal*. Октябрь–ноябрь 2005. с. 57-59.
51. Kuakpetoon, D. and Wang, Y. J. Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite. *Starch/ Starke*, 2001, **53**, 211-218.
52. Hebeish, A., El-Thalouth, I.A., Refai, R. and Ragheb, A. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. *Starch/ Starke*, 1989, **41**, 293-298.
53. S. Pietrzyk. The changes in the internal structure of starch granules caused by oxidation. *Electron J. of Polish Agricult. Univ. Food Sci. and Technology*, Vol. 8, Iss. 2. <http://www.ejpau.media.pl/volume8/issue2/art-23.html>.
54. Abd El-Thalouth I., Refai R., Ragheb A., Hebeish A. Свойства окисленного крахмала и цианэтилированного крахмала.// *Starke*. 1990. 42. №1. P.18-23.

55. Lipponen, J., Gron, J., Bruun, S-E and Laine, T.: Surface Sizing with Starch Solutions at High Solids Contents. Proc. TAPPI Metered Size Press Forum, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, 2002, pp. 129
56. Hung Ph. V., Morita N.. Effects of Granule Sizes on Physicochemical Properties of Cross-linked and Acetylated Wheat Starches // Starch/Starke. 2005. 57. p.413–420
57. El-Hinnawy S. I., Fahmy A., El-Saied H. M., El-Shirbeeney A. F., El-Sahy K. M.. Preparation and Evaluation of Hydroxyethyl Starch // Starch – Starke. 1982, 34, p. 65-68.
58. Ragheb A. A., El-Sayiad H. S., Hebeish A. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Starch (CMS) Products and Their Utilization in Textile Printing// Starch – Starke. 1997, 49, p.238-245.
59. Милованов А.Д., Прусов А.Н. Влияние красителей и ТВВ на реологические свойства и структурные характеристики некоторых загустителей.// Текстильная химия, 2(7) 1995. С.59-61.
60. Wang J., Ramaswamy G. N., Gatewood B.M., Eom T. Kenaf, Flax, Wheat Straw and Cotton Fibers: Response to Reactive Dyes // Proceedings of the American Kenaf Society, San Antonio, TX, 1998, pp.154-158.
61. Якимчук Р.П., Мищенко А.В., Булушева Н.Е. Применение кубовых красителей (физико-химические основы) – М.: Легпромбытиздат, 1985. 192с.
62. Swinkels J.M. 1996, Industrial Starch Chemistry: Properties, Modification and Application of Starches, AVEBE, Foxhol, Netherlands. www.avebe.com.
63. Отделка изделий из химических волокон./Г.С.Сарибеков, Ю.И.Осик, Ф.В.Андросов, Л.И.Глущенко и др.// -К.:Техніка, 1982. -199с.
64. Предприятие Вимал производитель крахмалодуктов. www.vimal.h1.ru
65. Дымникова Н.С., Баранов А.В., Морыганов А.П. Особенности активирующего действия неорганической соли в прцессе термической фиксации дисперсных красителей с использованием мочевины.//Текстильная химия. 1998, №1(13), С.13-15.

66. Модифицированная крахмальная загустка для печати активными красителями. Гос.проект РФ. №10-007-99.
67. Иванов В.В., Кокшаров С.А., Мельников Б.Н. Влияние магнитного поля на протекание хинон-гидрохиноновых переходов кубовых красителей.// Текстильная химия. 1992. №2. –С.42-48.
68. Bayazeed A., Higazy A., Hebeish A. Synthesis and Applications of Reactive Carbohydrates Part I: Behaviour of Carboxymethyl Starch Before and After Acid Hydrolysis Toward Grafting with Acrylamide // Starch–Starke. 1987, Vol. 39, p. 288-291
69. Ибрагимова Ф.Б. Разработка исследование фосфорсодержащих полимерных композиций на основе дихлоргидрин глицерина с полифосфатными соединениями и их применение. Диссертация канд. техн. наук. Ташкент, 2002,- 214с.
70. Ихтиярова Г.А. Разработка и исследование композиционных полимерных загустителей для печатания хлопчатобумажных тканей. Диссертация канд. техн. наук. Ташкент, 2004,- 124с.
71. Reagents. Chemical diagnostics. Merck KGaA. Darmstadt. Germany, 1996. 1344 p.
72. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. / под ред. Лидина Р.А. -М.: Химия, 2000. -480с.
73. Кухарский М., Линдерман Я., Мальчевская Я., Рабек Т., Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов / Пер. с поль. Л.Н.Седова и Л.К. Филиппенко - М.: Химия, 1965. -394с.
74. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г.Фролова и А.С.Гродского. – М.: «Химия», 1986. – 216с.
75. Кукин Г.Н., Соловьёв А.Н. и др. Лабораторные работы по текстильному материаловедению. М.: Легкая промышленность, 1974. –С.145-147.
76. Кукин Г.Н., Соловьёв А.Н. и др. Лабораторные работы по текстильному материаловедению. М.: Легкая промышленность, 1974. –С.145-147

77. А.Н.Прусов, О.В.Алексеева, О.В.Рожкова и др. Реологические модификаторы - регуляторы физико-химических и физико-механических свойств водно-дисперсных систем// Текстильная химия, 1995, №2(7), С. 15-19.
78. Меньшова И.И. Разработка окисленных модификаций крахмала, пригодных для печатания активными красителями. Дисс. канд. техн. наук. М. 1989., 163с.
79. Карабаева Б.С., М.Ю.Юнусов и др. Сорбционные свойства МКЦ, предназначенной для фильтрации рассолов. Тез. докл. респ. науч.-прак. конф. «Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров», Ташкент, 9-10 ноября 2009. –С.136.
80. Мардонов С.Э., Шарипов М.С. Изменения гелеобразующих свойств крахмала при окислении электрохимическим методом / Мат. межд. конф. молод. учён. «Теоретические знания в практические дела». Омск, 2010. – С. 200-201.
81. Химия и технология крахмала. Пер. с англ./под ред. Керра Р.В. -М.: Пищепромиздат, 1956. – 580с.
82. Lelievre J., Husbands J. Effects of sodium caseinate on the rheological properties of starch pastes // Starch/Starke. 1989. №6. pp. 236-238.
83. Thorn Werner, Mohazzeb Sharbanou. Molecular weights, lengths and distribution of side-chains in α -D-polyglucanes // Starch/Starke, 1990. 42, 10, pp. 373 – 376.
84. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. –М.: Мир, 1982. –С. 334.
85. Алексеева О.В., Рожков О.В., Прусов А.Н. Новые многокомпонентные жидкофазные системы – эффективные загустители печатных красок.//Сб.тез.докл. II конгресса химиков-текстильщиков и колористов. Иваново. 17-19 сентября, 1996. с. 59.
86. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. - М.: Изд-во ин. лит. 1960. -272 с.

87. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. - М.: Янус-К. -1998. -216 с.
88. Межиковский С.М. Физико-химия реакционноспособных олигомеров. - М.: Наука. -1998. -233 с.
89. Р.Амонов. Водорастворимые полимерные композиции на основе местного сырья для применения в производстве хлопчатобумажных тканей и технология их получения: Дисс...д-ра.техн.наук. –Ташкент, 2005. - 252 с.
90. Баранов А.В., Дымникова Н.С., Ильин А.В. Щелочная целлюлоза как регулятор реологического поведения растворов красителей // Химические волокна. –Москва, 2002. - №1. - С. 34-36.
91. Rusu M. Feldnian D. Observai priving sfabilirea compatibilitatii polinierilor priti viscozimetrie // «Mater. Hia» - 1975. - № 12.- P.116-142.
92. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев, Науково думка, 1984. - 344 с.
93. Мардонов С.Э., Шарипов М.С., Яриев О.М., Ниёзов Э.Д., Жураев И.И. Термодинамика совместимости компонентов и структурообразование в композициях на основе электрохимического модифицированного крахмала. Композиционные материалы. – Ташкент, 2012, - №1. – С. 32-35.
94. Шарипов М.С., Мардонов С.Э., Назаров С.И., Амонова Х.И. Структурно-механические характеристики композиций на основе электрохимический модифицированного крахмала и водорастворимых полимеров. // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2011. - №6. – С.19-23.
95. Сенахов А.В., Коваль В.В., Садов Ф.И. Загустки, их теория и применение. М.: Легкая индустрия, 1972. - 304 с.
96. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. – М., 2001. - Т.1: РЗИТЛ. - 480 с.
97. Porges W. Neues Verdickungsmittel im Druck mit Reaktivfarbstoffen // "Textilveredlung". – 1975. – Vol. 10, №11. -P.429-430. (нем.)

98.Карпов В.В. Проблема выбора красителей для колорирования текстильных материалов из целлюлозных волокон // Текстильная химия.– 2002.-№1.–С. 27-31.

99.Димов И., Дечева Р. Приготовление загусток для печати активными красителями // Текстилна промишленост (Болгария). – 1979. - № 5. - С. 22-28.

100.Шарипов М.С., Мардонов С.Э., Ниёзов Э.Д., Асқаров М.А. Изучение особенностей реологических свойств гелей композиций на основе электрохимический модифицированного крахмала // ДАН РУз. – 2012. - № 1.- С. 63-66.