

7. MVI. MN 2352–2005. — 60 p.
8. SK/LI-LMO — 03 Laboratory regulations. Purification of extract's by means of slug acid. — 9 p.
9. СК/ЛИ-ЖМО — 04 Laboratory regulations. Analysis of organic compounds by the method of gas-liquid chromatography / EZD. — 14 p.

УДК 541.64

Влияние гумата натрия и поливинилового спирта на гелеобразование крахмала

Influence of sodium humate and polyvinyl alcohol on gelation of starch

Валитов Д.А.¹, Жолболсынова А.С.¹, Саликова Н.С.¹, Кажмуратова А.Т.²

¹Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kazhmuratova@mail.ru)

Крахмалдың гель түзуіне натрий гуматы мен поливинил спиртінің әсері зерттелінді. Крахмалдың құрылыстануы модифицирлейтін компоненттің табиғатына байланысты екені көрсетілген. Крахмалдың құрылыстану уақыты натрий гуматының қатысында жоғарлайды, ал поливинил спиртін қосқанда төмендейді. Натрий гуматының түзілетін крахмал гелінің құрылысын әлсірететіні, ал поливинил спиртінің құрылысын қатайтатыны анықталды. Түзілетін крахмал гелінің құрылымын натрий гуматының әлсірететіні, ал поливинил спирті беріктендіретіні анықталды. Натрий гуматын енгізгенде крахмалдың сулы ерітінділерінің салыстырмалы тұтқырлығы, оның концентрациясы сызықты азая отырып, төмендейді.

The effect of sodium humate and polyvinyl alcohol on gelation of starch was studied. It was shown that the structuring of starch depends on nature of modifying component. The time of starch structuring is increased in the presence of sodium humate, whereas while addition of polyvinyl alcohol reduces it. It was found that sodium humate weakens and polyvinyl alcohol strengthens the structure of forming starch gel. It was established that sodium humate weakens and polyvinyl alcohol strengthen the structure of forming starch-gel. At addition of sodium humate relative viscosity of water solutions of starch is decreased linear reducing with its concentration.

Вопросам смешанных систем в настоящее время уделяется достаточно много внимания (термодинамические взаимодействия, совместимость и взаимная растворимость, реологические свойства смешанных систем, в том числе и с участием полиэлектролитов, корреляции, характеризующие смешиваемость, структуру и механические свойства полимерных смесей и др., подходы к созданию композиционных материалов) в силу широкого применения в самых различных отраслях народного хозяйства. Одним из важнейших способов создания полимерных композитов является метод модифицирования полимеров в общем растворителе, когда удается получить композицию с необходимым сочетанием свойств. При этом особенно важно, что правильный выбор полимеров для смешения позволяет получить материал со свойствами, которыми не обладает ни один из использованных компонентов. Такой способ улучшения качества полимерных материалов широко применяется в различных отраслях промышленности. Физико-химические свойства таких полимеров значительно отличаются от аддитивных и являются устойчивыми в процессе эксплуатации. Получение смешанных студней биополимеров является перспективным приемом модификации их как гелеобразователей. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 % [1–6].

Достаточное количество работ посвящено образованию и исследованию физических гелей и их смесей. В работе Н.В.Каммера [7] рассмотрено фазовое поведение полимерных смесей, влияние термодинамики и реологии на фазовое состояние. Изучение структуры и динамики переходных гелей, влияние природы среды на структурообразование проводится в работах Ф.Танаки и М.А.Асаубекова [8, 9]. Отмечается, что к образованию гелей с физическими (водородными) связями склонны поли-

электролиты природного происхождения. Исследованы процессы образования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) из белков в работе [10]. Показано влияние на структуру и свойства ПЭК таких параметров, как температура, pH, природа и концентрация солей, добавок пластификаторов, эмульгаторов и консервантов. Вопросы фазового состояния биополимеров рассмотрены и в работе [11]. Работы, посвященные гелеобразованию крахмала и гумата натрия, крахмала и поливинилового спирта, отсутствуют. Вместе с тем крахмал является одним из широко применяемых биополимеров в различных отраслях промышленности (пищевой, сельскохозяйственной), медицине, фармации. Наличие в этом полисахариде разных по строению и свойствам фракций амилозы и амилопектина обуславливают его способность к образованию гидрофильных взаимодействий с модифицирующими компонентами. Гуминовые кислоты и их производные, в частности, гумат натрия, получение которого является недорогим технологическим процессом, в последнее время широко изучается с целью расширения его адсорбционной способности. Модификатором крахмала синтетической природы выбран поливиниловый спирт, вопросы структурообразования которого достаточно широко рассмотрены с точки зрения образования ковалентных связей и модификации его различными компонентами (фенол, электролиты, карбоксиметилцеллюлоза, поли-N-винилпирролидон) [12–15].

Цель данной работы — исследование влияния гумата натрия и поливинилового спирта на структурообразование крахмала и выявление наличия интерполимерных комплексов через изучение таких характеристик смешанных систем, как время структурирования, кинетика относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$, предельное напряжение сдвига и температура плавления крахмала, модифицированного гуматом натрия и поливиниловым спиртом, взятых в различных соотношениях.

В работе применялся крахмал картофельный, произведенный согласно ГОСТу 7699–78, имеющий следующие технические характеристики: влажность 17 %, зольность 0,35 %.

Гумат натрия был получен в ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК» извлечением из окисленного угля Шубаркольского месторождения щелочной экстракцией, содержание кислотных групп до 5 мг-экв/г, зольность 13–15 %.

Поливиниловый спирт (ПВС), примененный в работе, имел следующие технические характеристики: молекулярная масса 10^5 , влажность 10 %, зольность 0,01 %.

Синтез гибридных систем осуществляли путем смешения водных растворов крахмала и гумата натрия, крахмала и поливинилового спирта. Содержание гумата натрия и поливинилового спирта варьировали от 0 до 10 % (об.) по отношению к крахмалу. Смешение компонентов осуществляли на магнитной мешалке в течение 30 мин.

Несмотря на то, что существуют различные подходы к проведению экспериментов и интерпретации результатов измерений вязкости смесей, для оценки комплексообразования в смесях растворов полимеров во многих работах используется вискозиметрический тест, поскольку он наиболее прост в экспериментальном плане и дает достоверные воспроизводимые результаты.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью $\pm 0,05$ °C. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 минут. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Разница в отсчетах не превышала 0,2–0,3 с. Точность определения относительной вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Измерение температуры плавления проводили по методике, разработанной Ребиндер-Измайловой. Исследуемый раствор нагревали до 50 °C и вводили в стеклянную трубку со скошенным концом до метки. Заполненную трубку выдерживали в термостате при температуре $20 \pm 0,1$ °C в течение заданного времени. Для измерения температуры плавления трубку с застывшим студнем помещали в вертикально установленную пробирку и в середину столбика геля вводили безынерционную термопару. Шкала гальванометра проградуирована в градусах Цельсия (точность отсчета $\pm 0,1$ °C). За температуру плавления геля принимали температуру, соответствующую началу образования капли раствора на скошенном конце трубки. Проведенные измерения показали, что плавление студней происходит в узком интервале температур, который не превышает 0,2 °C и хорошо воспроизводим.

Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-смещаемой пластинки. Кюветы заполняли горячим исследуемым раствором и сразу же пластинку при помощи специального приспособления, которое позволяло опускать пластинку на фиксированную глубину, помещали в середину кюветы. Кюветы с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдерживали при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

На основании предварительных опытов было установлено, что гуamat натрия влияет на критическую концентрацию студнеобразования водных растворов крахмала. Так, были найдены начальная концентрация смешиваемых растворов, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 10 % при введении гуамата натрия в количестве 10 % (от крахмала).

Изучение времени структурирования показало, что гуamat натрия оказывает определенное влияние и на процессы структурирования поливинилового спирта (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Зависимость времени структурирования 10 %-ного водного раствора крахмала от содержания гуамата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Модифицирующее вещество	Время структурирования, τ , час, при содержании гуамата натрия в смеси, % об.					
	0	2	4	6	8	10
Гуamat натрия	37	42	48	53	58	64

Оказалось, что в присутствии гуамата натрия время структурирования водных растворов крахмала увеличивается, что является следствием усложнения процесса упорядочения макромолекул гуамата натрия относительно макромолекул крахмала. Вместе с тем отметили, что образованная система проявляет свойства однородной системы, склонности к расслоению не выявлено.

Так как установление времени структурирования не определяет механизма этого процесса, то исследовалось влияние гуамата натрия на гидродинамические и механические свойства водных растворов крахмала. Так как по вязкости смешанных систем можно судить о гидродинамических изменениях, происходящих в них, и учитывая, что исследуемые компоненты относятся к полиэлектролитам, то изучили динамику относительной вязкости. Изучение изменения относительной вязкости во времени позволяет выявить наличие явлений ассоциаций и структурирования в разбавленных смешанных системах.

Исследования кинетических изменений относительной вязкости показали, что относительная вязкость водных растворов крахмала понижается при введении гуамата натрия, линейно уменьшаясь с его концентрацией (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора крахмала в зависимости от содержания гуамата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, при содержании гуамата натрия в смеси (% об.)					
	0	2	4	6	8	10
0	1,29	1,27	1,24	1,22	1,20	1,18
1	1,31	1,29	1,27	1,25	1,22	1,20
2	1,33	1,31	1,29	1,27	1,24	1,22
3	1,35	1,33	1,31	1,29	1,27	1,24
4	1,37	1,35	1,33	1,31	1,29	1,26

Отметили, что добавление в систему гуамата натрия приводит к уменьшению относительной вязкости растворов крахмала в среднем на 8 % к моменту времени 4 суток при любом соотношении компонентов в смеси. Вероятно, гидрофильные взаимодействия карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп гуамата натрия с функциональными группами крахмала приводят к разворачиванию его цепей, упорядочиванию их расположения вдоль потока, улучшает его гидродинамические свойства.

Прочностные характеристики смешанных систем изучали измерением предельного напряжения сдвига и температуры плавления в зависимости от состава смеси по истечении периода формирования смешанных студней, установленные на определении времени структурирования (табл. 1). Согласно таблице 1 установили, что период накопления прочности и формирования пространственной структуры в системе крахмала, модифицированного гуаматом натрия, при его максимальном содержании 10 % составляет 4 суток.

Т а б л и ц а 3

Зависимость прочности 10 %-ных водных систем крахмала от содержания гумата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание гумата натрия в смеси, % (от крахмала)	Предельное напряжение сдвига, P_m , кг·м ⁻²	Температура плавления, T , °C
0	50	55
2	47	52
4	45	49
6	42	46
8	40	43
10	37	39

Результаты таблицы 3 показывают, что увеличение содержания гумата натрия уменьшает прочность системы. Так, увеличение содержания гумата натрия в смеси от 2 до 10 % приводит к уменьшению предельного напряжения сдвига от 6 до 26 %, уменьшению температуры плавления от 5,5 до 29 %.

Уменьшение величин предельного напряжения сдвига и температуры плавления гелей крахмала в присутствии модифицирующего компонента, гумата натрия, свидетельствует об ухудшении реологических характеристик гелей крахмала. Механизм связывания макромолекул гумата натрия раствором крахмала связан с образованием как гидрофильных, так и гидрофобных взаимодействий, результатом которых является нарушение внутримолекулярных связей крахмала, формирующего трехмерную сетку гидрогеля.

Казалось интересным выявить влияние синтетического полимера — поливинилового спирта на структурообразование крахмала. Для сравнения данных провели исследования, подобные изученным (на основе крахмала и гумата натрия). Содержание поливинилового спирта также варьировали от 0 до 10 % от содержания крахмала. Изучили реологические характеристики — кинетику относительной вязкости разбавленных растворов (0,5 %), время структурирования, предельное напряжение сдвига, температуру плавления концентрированных систем (10 %) (табл. 4–6).

Т а б л и ц а 4

Зависимость времени структурирования 10 %-ного водного раствора крахмала от содержания поливинилового спирта, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Модифицирующее вещество	Время структурирования, τ , час, при содержании гумата натрия в смеси, % об.					
	0	2	4	6	8	10
Поливиниловый спирт	37,0	35,8	34,0	33,0	31,5	30,0

Оказалось, что в присутствии поливинилового спирта время структурирования водных растворов крахмала уменьшается, что является результатом проявления сил межмолекулярного притяжения между сближающимися частицами, ведущего к возникновению водородных связей и объединяющего молекулы поливинилового спирта и крахмала.

Т а б л и ц а 5

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора крахмала в зависимости от содержания поливинилового спирта, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, при содержании ПВС в смеси, % об.					
	0	2	4	6	8	10
0	1,29	1,30	1,33	1,36	1,38	1,41
1	1,31	1,33	1,35	1,38	1,40	1,42
2	1,33	1,35	1,37	1,40	1,42	1,44
3	1,35	1,37	1,39	1,42	1,44	1,46
4	1,37	1,39	1,41	1,44	1,46	1,48

Система поливинилового спирта и гумата натрия при выбранных соотношениях довольно прочна по отношению к механическим воздействиям. 10 %-ные гели крахмала с увеличением содержания ПВС в смеси показывают увеличение прочностных характеристик (табл. 6).

**Зависимость прочности 10 %-ных водных систем крахмала
от содержания поливинилового спирта, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Содержание ПВС в смеси, % (от крахмала)	Предельное напряжение сдвига, Pm , кг·м ⁻²	Температура плавления, T , °C
0	50,0	55,0
2	50,9	55,8
4	51,8	56,5
6	52,8	58,0
8	53,7	59,0
10	54,6	59,8

Результаты исследования позволили сделать вывод, что поливиниловый спирт оказывает на структурообразование крахмала влияние, противоположное гумату натрия. Так, время, необходимое для образования трехмерной структуры крахмала в присутствии поливинилового спирта, уменьшается с увеличением содержания ПВС (табл. 4). Поливиниловый спирт способствует структурированию крахмала, что сказывается на увеличении вязкости системы при добавлении ПВС (табл. 5). Реология гелей крахмала в присутствии ПВС улучшается. Температура плавления увеличивается от 1,4 до 9 % при содержании ПВС в смеси от 2 до 10 %. Предельное напряжение сдвига при содержании ПВС в смеси от 2 до 10 % увеличивается от 1,8 до 9 % соответственно.

Таким образом, реокинетические исследования позволили сделать вывод, что присутствие линейных гидрофильных полимеров (ПВС) в реакционной системе позволяет уменьшить время гелеобразования крахмала, увеличить вязкость его растворов, получить более прочную трехмерную структуру.

Также можно сделать вывод, что сложная громоздкая структура гумата натрия, в отличие от достаточно простой линейной структуры ПВС, не способствует гелеобразованию крахмала. Время структурирования увеличивается, а прочность структур в присутствии гумата натрия, а также вязкость, напротив, уменьшаются.

References

1. *Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K.* Complexes of water-soluble polymers and hydro gels. — Almaty: Gylym, 2002. — 220 p.
2. *Dreval V.E., Vasilev G.B. et al.* Rheological properties of solutions of anionic and cationic poly electrolytes mixtures // *Polymer Sci., A*, 2008. — Vol. 50. — № 7. — P. 1172–1179.
3. *Kuleznev V.N.* Increasing of working ability of materials made from polymeric composites. — Tashkent: Tashkent Polytechnic Institute, 1991. — P. 3–14.
4. *Osada Yoshihito.* Polymer gels // *J. Macromol. Sci.* — 2004. — Vol. 1. — № 44. — P. 87–112.
5. *Munk peter, hattam Paul, Du Aidangguo.* Thermodynamic interactions in mixtures // *J. Apl. Polym. Sci. Apl. Polym. Symp.* — 1989. — Vol. 33. — P. 373–399.
6. *Frolov Y.G., Krivoshepov A.F., Vitugina A.V.* Rheological properties of solutions of water-soluble polyelectrolytes. — Tomsk: TPU, 1989. — 20 p.
7. *Kammer H.W.* The phase-behavior of polymer blends-effects of thermodynamics and rheology // *Acta polym.* — 1991. — Vol. 42. — № 11. — P. 571–576.
8. *Tanaka F.* Structure and dynamics of transient gels // *Propr. Theor. Phys. Suppl.* — 1997. — Vol. 126. — P. 257–260.
9. *Asaubekov M.A., Bekturov E.A., Shaihtudinov E.M.* Influence of medium nature on structural formation of polymers // *Reports of AS PK.* — 1996. — № 1. — P. 61–65.
10. *Kaimin I.F., Ozolinya G.A.* Gel-like compositions on the basis of poly electrolytes of natural origination // *Theses of Reports.* — M., 1997. — P. 3–37.
11. *Patlazhan S.A.* Diagrams of solutions of polymers forming thermo reversible gels // *Polymer Sci., A-B.* — 1998. — Vol. 40. — № 5. — P. 860–867.
12. *Patuk L.K.* Influence of electrolytes on structural formation in solutions of P.V.A. // *Theses of Reports.* — Odessa, 1983. — P. 253.
13. *Matsuzawa S.* Gelation in the mixture of P.V.A. – phenol – water // *Colloid and Polym. Sci.* — 1981. — Vol. 259. — P. 1147–1150.
14. *Fraze-Frazenko L.M.* Structural-mechanical investigations of mixtures of P.V.A. and water-soluble carboxymethyl cellulose // *Theses of Reports.* — Ivanovo, 1986. — P. 73.
15. *Vaziluk T.N., Melnik N.P., Menzheres G.Ya.* Modification of P.V.A. with polyvinyl pyrrolidone // *Prob. Of Chemistry and Chemical Engineering.* — 2003. — Vol. 2. — P. 57–60, 195, 200.