

WPLYW ETERYFIKACJI NA WŁAŚCIWOŚCI BŁONOTWÓRCZE I WZMACNIAJĄCE SKROBI KARBOKSYMETYLOWEJ

M. Grześkowiak

Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego w Poznaniu

Kierownik — Władysław Brzyski

WSTĘP

Etery skrobiowe znajdują wielorakie zastosowanie w przemyśle włókienniczym, papierniczym i spożywczym, przewyższając swoimi właściwościami stosowaną dotychczas skrobię [1, 3]. Zwiększają one wytrzymałość i już przy niskiej koncentracji posiadają dobrą siłę lepienia czy zagęszczania, dając się łatwo odmywać bez dodatku enzymów. Stosując odpowiednie podstawniki otrzymuje się etery o różnych właściwościach — rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie, kleikujące w różnych temperaturach.

Etery o większym stopniu podstawienia, trudno rozpuszczalne czy też nierozpuszczalne w wodzie, są używane do powłok ochronnych, lakierów, do otrzymywania błyszczących nawierzchni papieru, do preparowania termoutwardzalnych powłok w wykańczalnictwie tekstylnym itp.

Właściwości błonotwórcze eterów skrobiowych są szczególnie ważne w przemyśle włókienniczym i papierniczym. Im właściwości te są lepsze, tym włókienka przędzy są lepiej sklejone i nici posiadają lepszą, bardziej silną i trwalszą błonkę, a przy tym cieńszą, bardziej elastyczną i giętką. Te same właściwości błonotwórcze sprawiają, że papiery również posiadają większą wytrzymałość na zrywanie i zginanie, co jest np. bardzo ważne przy produkcji banknotów i papierów wartościowych.

Do badań wybrano eter zwany skrobią karboksymetylową, otrzymywany w wyniku reakcji działania kwasu monochlorooctowego na skrobię. Przebadano na nim wpływ stopnia podstawienia na właściwości błonotwórcze, wyrażające się polepszeniem cech wytrzymałościowych w porównaniu do analogicznych cech skrobi naturalnej. W tym celu uzyskano preparaty skrobi karboksymetylowej w różnym stopniu podstawienia w zakresie 0,1 do 1,0. Zbadano następujące dane:

a) właściwości fizyczne: lepkość, napięcie powierzchniowe, wytrzymałość na

zrywanie i zginanie uzyskanych preparatów eterów skrobiowych, różniących się między sobą stopniem podstawienia;

b) wpływ zawartości amylozy w preparatach eterowych na wyżej wymienione właściwości fizyczne;

c) wpływ czasu i warunków przechowywania na właściwości błonotwórcze spreparowanych eterów skrobiowych.

Surowcem wyjściowym do preparowania wszystkich próbek eterów o ściśle określonym stopniu podstawienia była wybrana skrobia ziemniaczana gatunku superior standard, odpowiadająca cechom jakościowym oznaczonym wg PN-63/A-74700/ — *Przetwory ziemniaczane. Metody badań skrobi (krochmali) i dekstryn*. Ponadto, celem pełniejszego scharakteryzowania tej skrobi oznaczono wielkość ziarenek skrobi oraz procentową zawartość amylozy i amylopektyny, ściśle wg metodyki stosowanej w Centralnym Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego [4]. Dla celów porównawczych użyto skrobi ziemniaczanych o podobnych właściwościach, lecz innej zawartości amylozy oraz skrobi kukurydzanej i grochowej.

Mimo starannych poszukiwań nie udało się znaleźć w przemyśle ziemniaczanym skrobi różniących się między sobą zawartością amylozy więcej niż o kilka procent.

PRZYGOTOWANIE ETERÓW SKROBIOWYCH O OKREŚLONYM STOPNIU PODSTAWIENIA

Wszystkie próby eterów skrobiowych preparowano w następujący sposób: Do kolby wlewa się 250 ml alkoholu metylowego i wsypuje 100 g skrobi ziemniaczanej, wysuszonej uprzednio w suszarce próżniowej w temp. 70°C (celem wyeliminowania dekstrynizacji skrobi podczas suszenia). Nakłada się chłodnicę zwrotną z mieszałem, wsypuje odważoną ilość kwasu monochlorooctowego i włącza mieszało, podgrzewając do wrzenia na łaźni wodnej. Po rozpuszczeniu się kwasu monochlorooctowego i ustaleniu stanu równowagi, w którym następuje parowanie alkoholu i jego równomierne skraplanie się w chłodnicy, rozpoczyna się powolne wkraplanie roztworu ługu sodowego w alkoholu, które trwa około 20 minut. Po zakończonym wkraplaniu całość ogrzewa się jeszcze pod chłodnicą zwrotną przez 15 minut. Następnie przerywa się ogrzewanie, studzi mieszaninę reakcyjną i odsącza na lejku Büchnera, po czym przemywa się 80-procentowym wodnym roztworem alkoholu metylowego aż do zaniku reakcji na chlorki. Alkoholowy roztwór NaOH otrzymuje się rozpuszczając 2,5 mola NaOH na 1 mol kwasu monochlorooctowego w małej ilości wody, a następnie miesza się z taką ilością alkoholu, aby otrzymać 90-procentowe stężenie alkoholu. Przed wkraplaniem roztwór filtruje się. Na przykład przy użyciu 45 g kwasu monochlorooctowego do 250 ml alkoholu, znajdującego się w kolbie, rozpuszcza się 50 g NaOH w 400 ml 90-procentowego alkoholu. Tak otrzymany eter karboksymetylowy posiada stopień podstawienia około 0,75, to znaczy że na 1 cząsteczkę bezwodnej glukozy zawartej w łańcuchu skrobi przypada 0,75 podstawnika, albo, inaczej — trzy podstawniki

przypadają na cztery cząsteczki bezwodnej glukozy w łańcuchu. Z próbek eterów otrzymanych w powyższy sposób wybrano 10 różniących się między sobą kolejno o 0,1 stopnia podstawienia, używając 6 do 60 g kwasu chlorooctowego na 100 g suchej substancji skrobi.

W taki sam sposób wykonane zostały próbki eterów karboksymetylowych ze skrobi kukurydzanej i grochowej. Stopień podstawienia był sprawdzany trzema metodami [4].

OZNACZANIE LEPKOŚCI OTRZYMANYCH ETERÓW SKROBIOWYCH

Przy oznaczeniu lepkości eterów karboksymetylowych skrobi o różnym stopniu podstawienia (do 1,0 włącznie) wzięto pod uwagę wszystkie te spostrzeżenia, jakich dokonano przy oznaczaniu lepkości skrobi, gdyż produkty te jako pochodne skrobi zachowały jej cechy koloidowe. Stwierdzono, że mimo pewnych braków przyrządem, który najlepiej nadaje się do charakterystyki lepkości mączki ziemniaczanej (w zależności od temperatury i czasu w sposób dokładny i powtarzalny), jest amylograf Brabendera. Zastosowano stosunkowo niskie stężenie kleików eterowych, bo 2-procentowe, ponieważ w tych warunkach wyniki były najbardziej powtarzalne.

Dla celów porównawczych w takich samych warunkach wykonano pomiar lepkości skrobi wyjściowej, eteru skrobiowego pochodzenia holenderskiego (Solvitose) oraz karboxymetylocelulozy.

OZNACZENIE NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO W ROZTWORACH ETERÓW SKROBIOWYCH

Przy badaniu właściwości błonotwórczych preparatów skrobiowych i eterowych ważnym zjawiskiem jest dobra zwilżalność pasków papierowych i dobre przenikanie nanoszonego kleiku, aby możliwie na największej powierzchni wytworzyła się cienka elastyczna błonka. Pomiar napięcia powierzchniowego w aparacie Jägera, stosowanym w przemyśle cukierniczym do oznaczania napięcia powierzchniowego kuwertur i mas czekoladowych, wg normy branżowej BN-65-809008. Zasada oznaczania polega na pomiarze ciśnienia niezbędnego do przerwania błonki powierzchniowej przez pęcherzyk powietrza w badanej próbce w stanie płynnym.

Wyniki napięcia powierzchniowego w temp. 20°C roztworów 2-procentowych kleików skrobiowych oraz eterów karboksymetylowych skrobi ziemniaczanej, kukurydzanej i grochowej przedstawiono graficznie na rysunku 5.

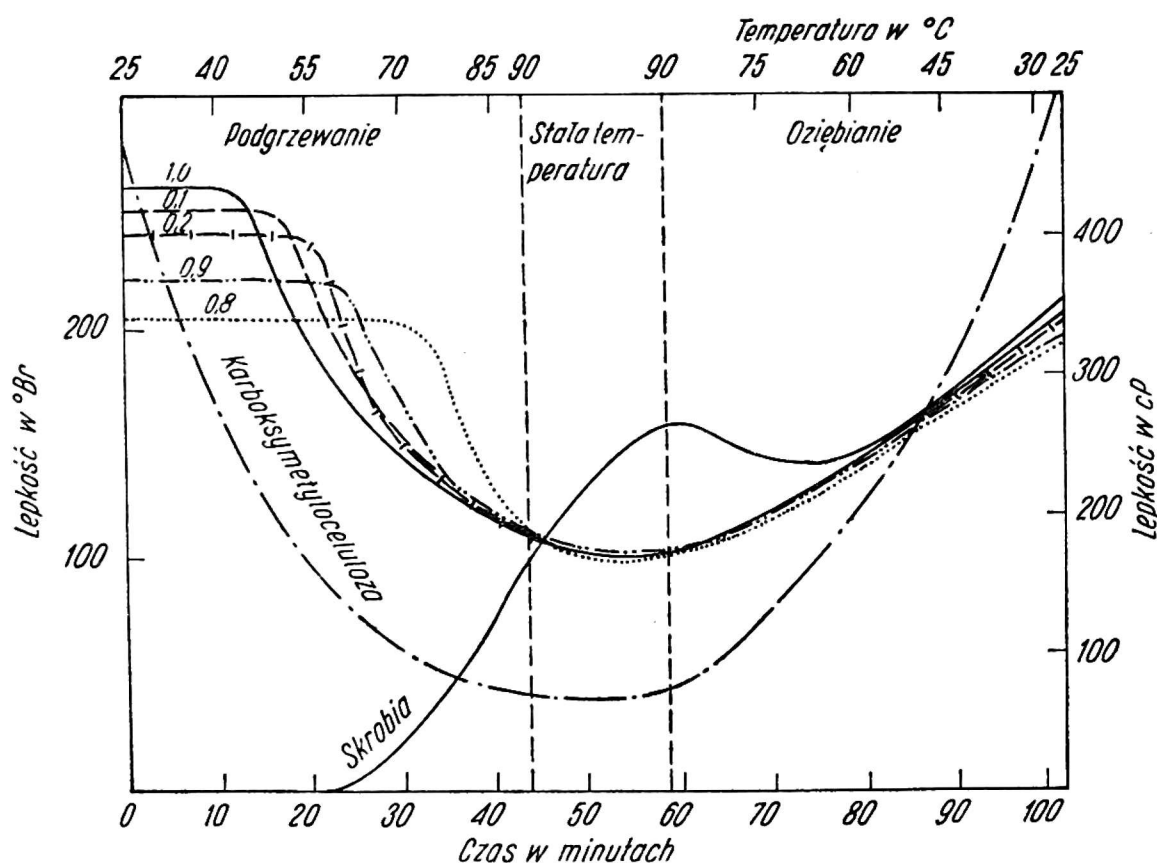
OZNACZANIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ZRYWANIE I PODWÓJNE ZGINANIE

Po przeprowadzeniu prób wstępnych z metod wytrzymałościowych wybrano:

— Do oznaczania wytrzymałości na zrywanie — metodę bardzo zbliżoną do podanej przez Antonowa [4]. Oznacza on moc sklejącą różnych rodzajów krochmalu przez zrywanie na dynamometrze pasków papieru, nasyconych uprzednio przygotowaną klejoneką oraz wysuszonych.

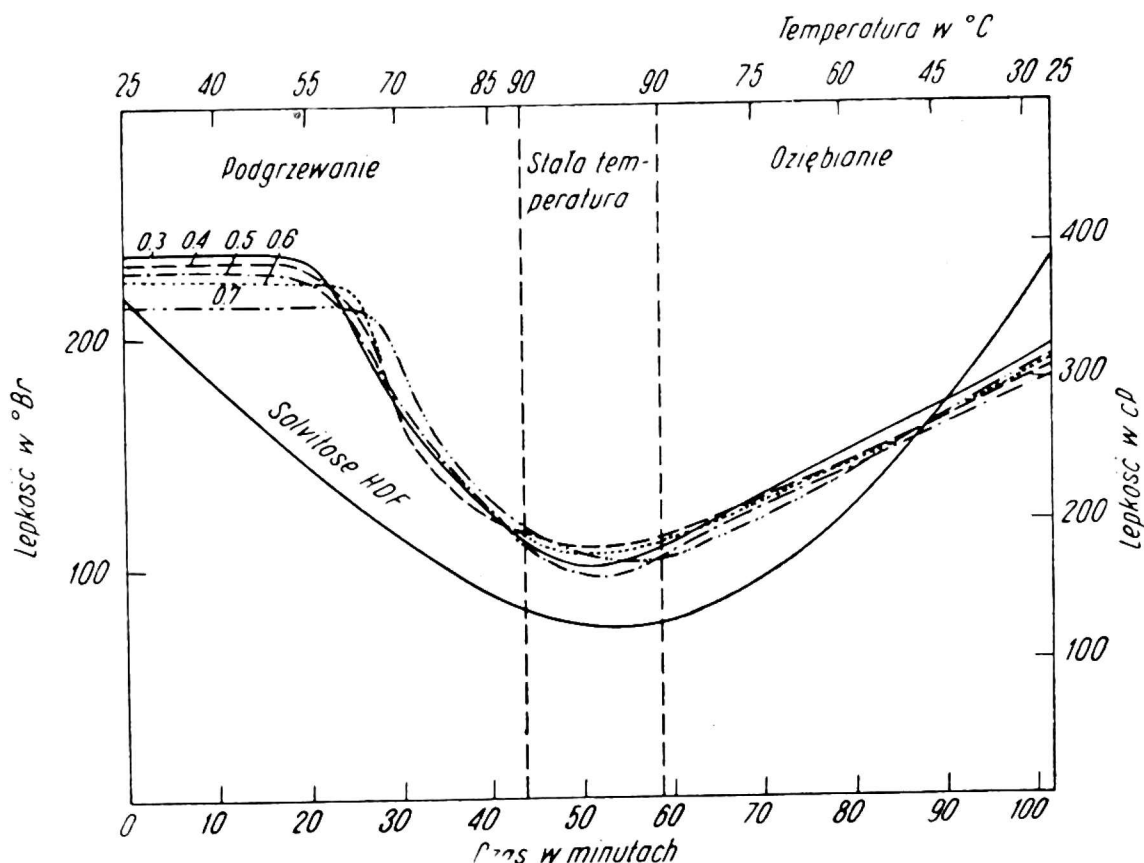
— Do oznaczania wytrzymałości na zginanie — przygotowane jak wyżej paski papierowe badane były na aparacie liczącym ilość podwójnych zgięć.

Próbki przygotowanych roztworów eterów skrobiowych, amylozy i skrobi o różnym stężeniu umieszczano w zlewkach o średnicy 10 cm. Przygotowano paski bibuły filtracyjnej chromatograficznej Whatman nr 2 o szerokości 1,5 cm i długości 45 cm, po czym ponumerowano je i zważono. Następnie każdym roztworem nasycono 20 pasków bibuły, lekko odcisnęto je na wałkach gumowych z nadmiaru kleiku, suszono w temp. 40°C przez 4 godz, po czym przechowywano w dużych słojach nad nasyconym roztworem azotanu amonu, utrzymującym stałą wilgotność względną 65%. Paski bibuły bez naniesionych preparatów (zerowe) przechowywano w takich samych warunkach. Z różnicy ciężarów przed nasyceciem i po nasyceciu oraz po wysuszeniu obliczono przyrost ciężaru pasków, czyli tzw. procent naniesienia. Paski zrywano na dynamometrze Schoppera (typ WPM VEB Werkstoff-Prüfmaschinen-Leipzig o dwóch zakresach obciążenia 0-10 kg i 10-50 kg) przy zaciśniętej długości paska 40 cm i szybkości przesuwu szczęk 2 mm/sek.



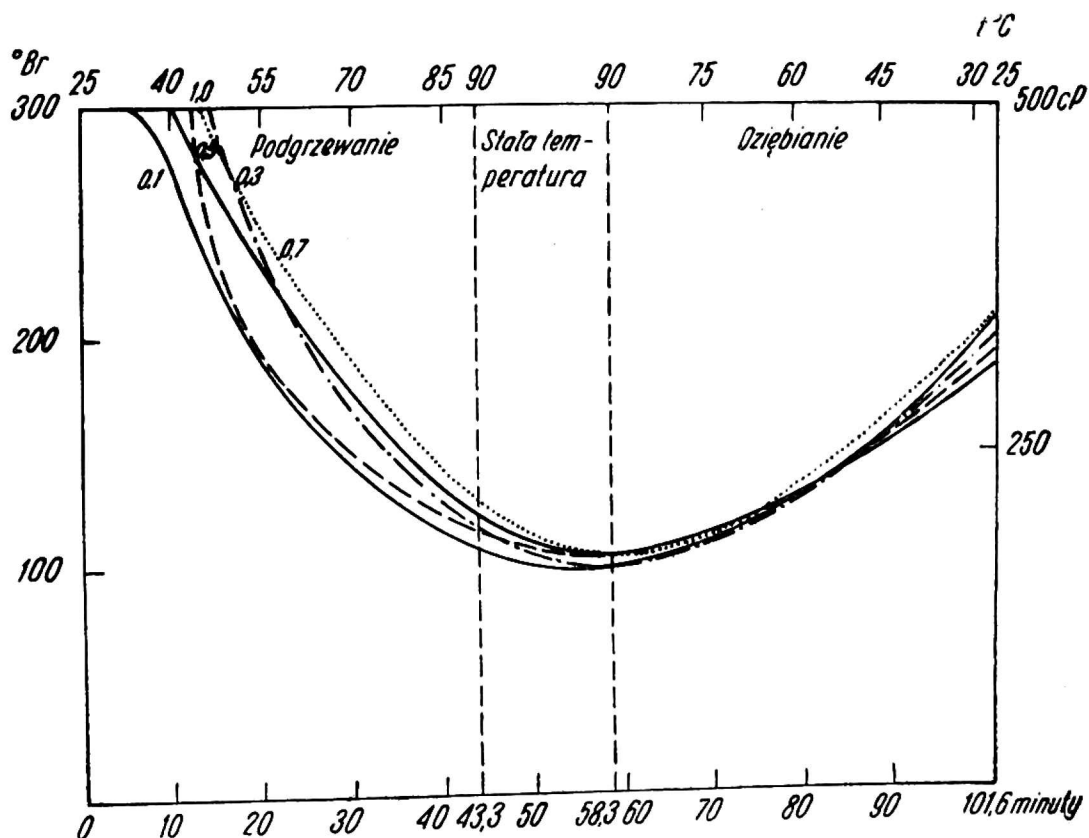
Rys. 1. Lepkość eterów skrobiowych o stopniu podstawienia: 0,1; 0,2; 0,8; 0,9 i 1,0 (2% roztwory próbek skrobi karboksymetylowych; dla porównania krzywe 2% roztw. skrobi i karboksymetylocelulozy)

Abb. 1. Viskosität von Stärkeäthern mit dem Substitutionsgrad von 0,1; 0,2; 0,8; 0,9 and 1,0 (2% Lösungen der carboxymethylenen Stärkeproben und für Vergleich die Kurven der 2% Lösung der Stärke und Carboxymethylzellulose)



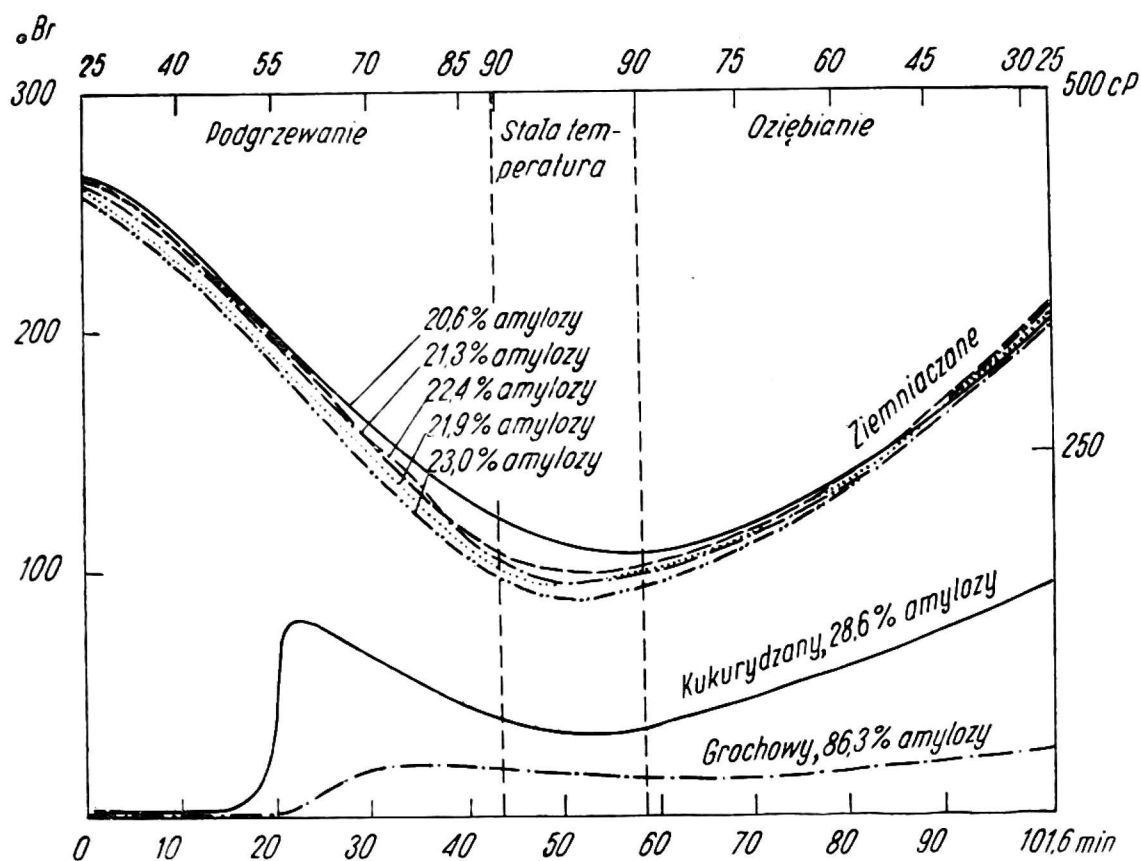
Rys. 2. Lepkość eterów skrobiowych o stopniu podstawienia: 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 i 0,7 (2% roztwory próbek skrobi karboksymetylowych i 2% roztwór eteru „Solvitose HDF” prod. holenderskiej)

Abb. 2. Viskosität von Stärkeäthern mit dem Substitutionsgrad von 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 und 0,7 (2% Lösungen der carboxymethylenen Stärkeproben und 2% Lösung der „Solvitose HDF“-Äthers holländischer Erzeugung)



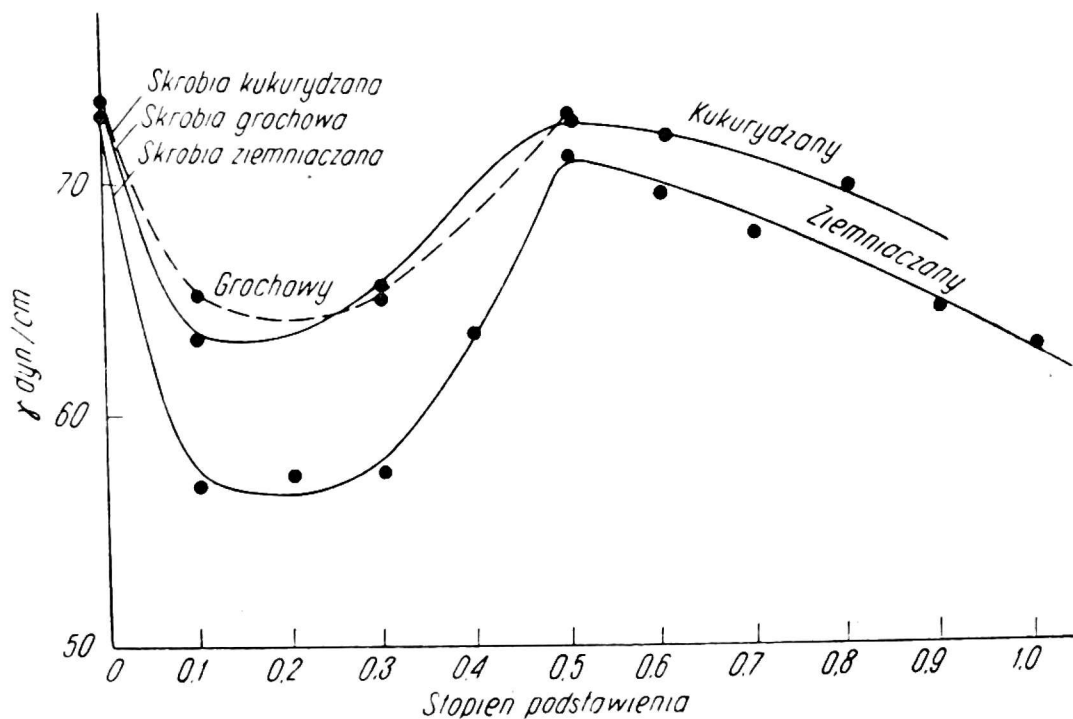
Rys. 3. Lepkość eterów skrobiowych o stopniu podstawienia: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 i 1,0 (roztwory 2% po 18 miesiącach przechowywania)

Abb. 3. Viskosität von Stärkeäthern mit dem Substitutionsgrad von 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 und 1,0 (2% Lösungen nach der 18-monatlichen Lagerung)



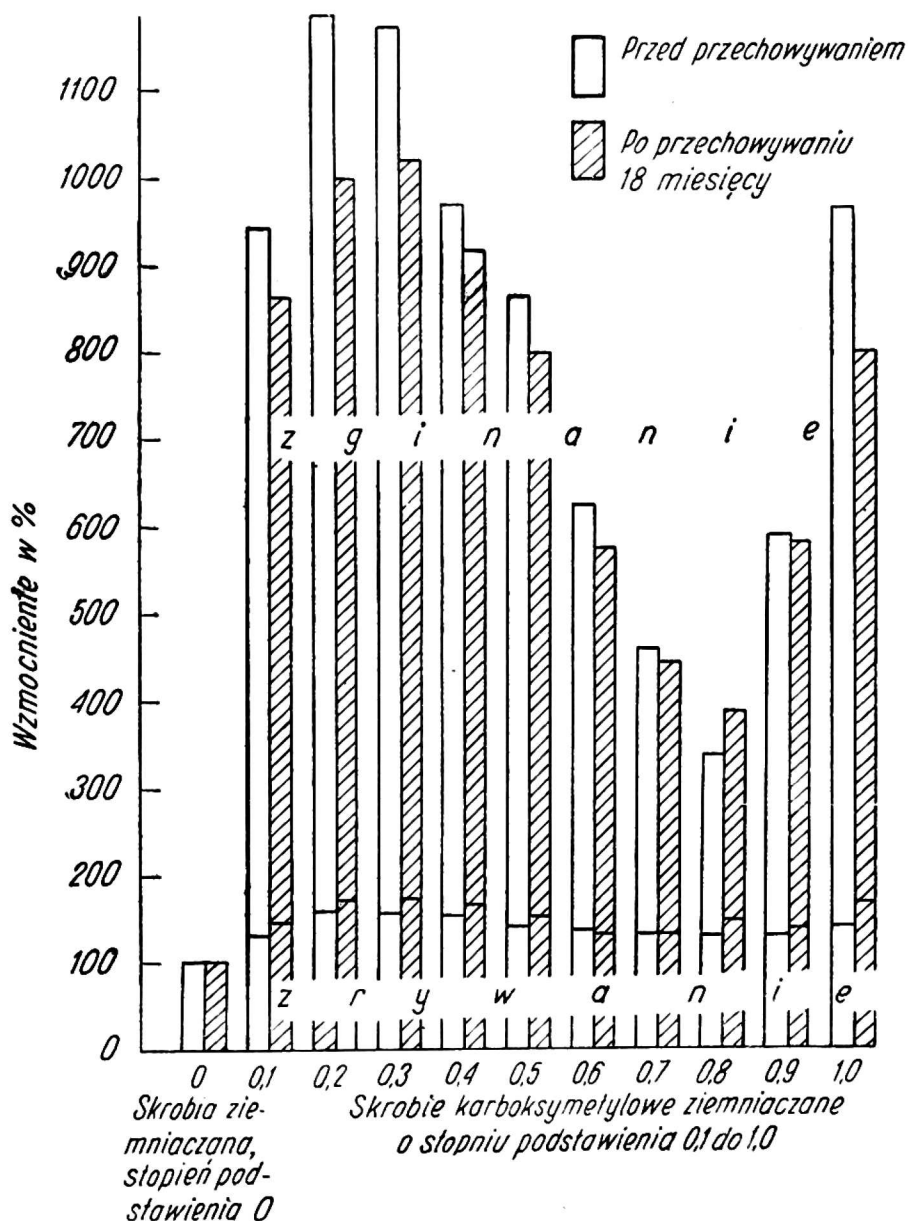
Rys. 4. Lepkość eterów skrobiowych (skrobi karboksymetylowych: ziemniaczanej, kukurydzanej i grochowej) o stopniu podstawienia 0,3 w zależności od zawartości amylozy

Abb. 4. Viskosität von Stärkeäthern (der carboxymethylenen Kartoffel-, Mais- und Erbsenstärken) mit dem Substitutionsgrad 0,3, je nach dem unterschiedlichen Amylosegehalt



Rys. 5. Napięcie powierzchniowe eterów skrobiowych o różnym stopniu podstawienia (kleiki 2% skrobi karboksymetylowych: ziemniaczanej, kukurydzanej i grochowej)

Abb. 5. Oberflächenspannung von Stärkeäthern mit verschiedenem Substitutionsgrad (2% carboxymethylenen Kartoffel-, Mais- und Erbsenstärkekleister).



Rys. 6. Wzmocnienie pasków bibuły nasyconych eterami skrobiowymi w stosunku do pasków nasyconych skrobią (przyjętych każdorazowo za 100%)

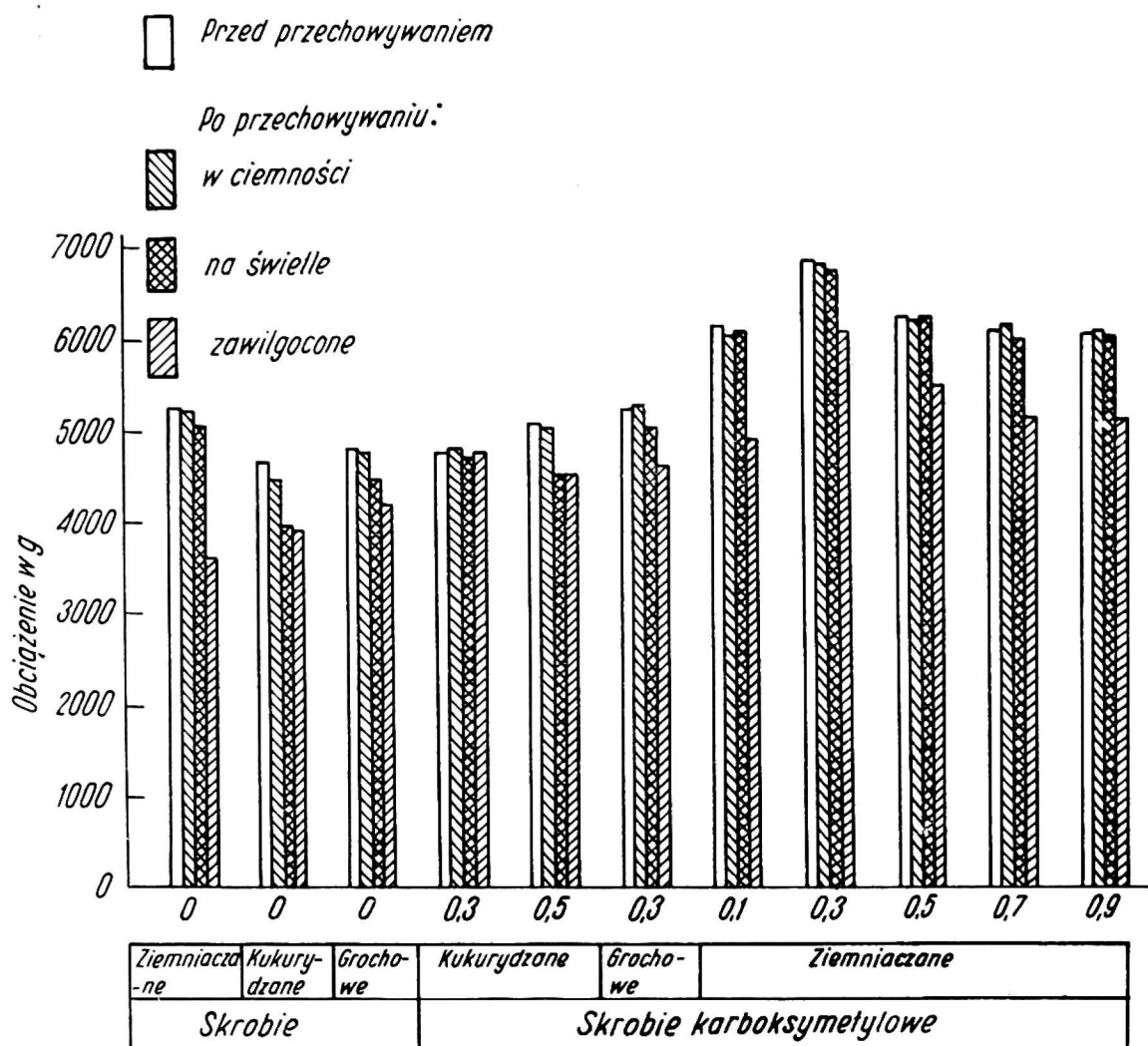
Abb. 6. Verfestigung der mit Stärkeäthern imprägnierten Papierstreifen im Verhältnis zu diesen imprägniert mit Stärke (angenommen jeweils für 100%)

Badanie na zginanie wykonano na aparacie do oznaczania wytrzymałości na podwójne zginanie typu Schoppera (produkcji j. wyżej) przy zaciśniętej długości paska 90 mm. Ilość podwójnych zgięć jest automatycznie rejestrowana do momentu przerwania się paska.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

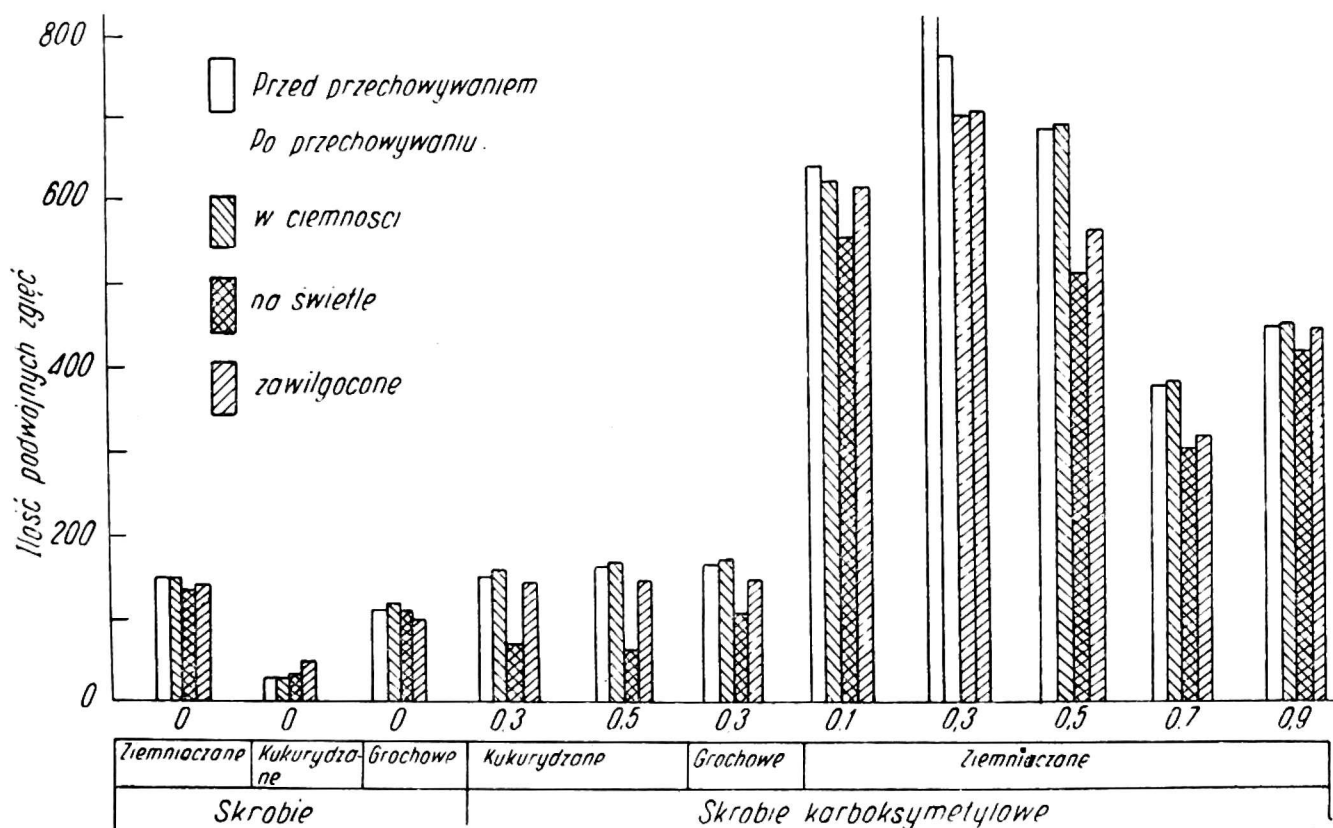
Lepkości przygotowanych kleików skrobi karboksymetylowej ziemniaczanej o stopniu podstawienia od 0,1 do 1,0 wykazują stosunkowo nieduże różnice (rys. 1 i 2).

W temperaturze 90°C na lepkościomierzu Brabendera wartości lepkości wszystkich eterów zbliżają się do siebie, a następnie przy oziębianiu i osiągnięciu ponownie temperatury wyjściowej 25°C wartości te różnią się między sobą znacznie



Rys. 7. Wytrzymałość na zrywanie pasków bibuły nasyconych eterami skrobiowymi

Abb. 7. Reiss-Festigkeit der mit Stärkeäthern imprägnierten Papierstreifen

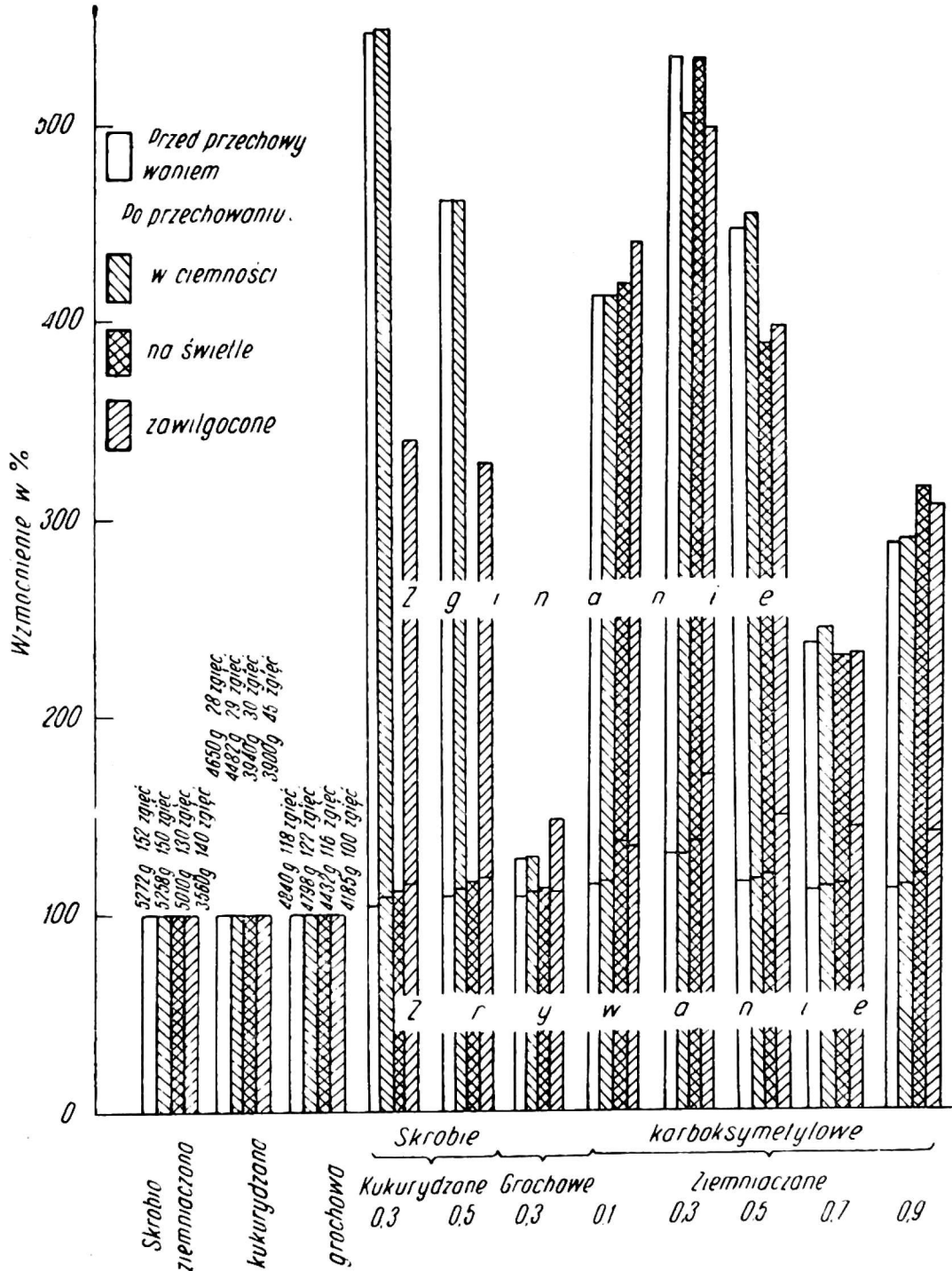


Rys. 8. Wytrzymałość na podwójne zginanie pasków bibuły nasyconych eterami skrobiowymi

Abb. 8. Festigkeit zum doppelten Biegen der mit Stärkeäthern imprägnierten Papierstreifen

mniej aniżeli w fazie początkowej i znajdują się blisko wartości lepkości skrobi ziemniaczanej wyjściowej. Lepkość początkowa dla wszystkich tych eterów mieści się w zakresie 200-260°Br, a po osiągnięciu temp. 90°C znajduje się w pobliżu 100°Br.

Ciekawym zjawiskiem jest tutaj wyższa lepkość przy eterze o niższym stopniu podstawienia (np. 0,2) niż przy eterach o znacznie wyższym stopniu podstawienia (np. 0,8 czy 0,9). Ze zjawiskiem tym spotkali się również Mehlretter i Senti [2] przy pracach nad eterami karboksymetylowymi skrobi kukurydzanej wysoko amylozowej.



Rys. 9. Wzmocnienie pasków bibuły nasyconych eterami skrobiowymi w stosunku do pasków nasyconych skrobią (wytrzymałość pasków ze skrobią przyjęto każdorazowo za 100%)

Abb. 9. Verfestigung der mit Stärkeätheren imprägnierten Papierstreifen im Verhältnis zu diesen mit Stärke imprägniert (angenommen jeweils für 100%)

Jak wynika z wykresów lepkości, skrobia karboksymetylowa ziemniaczana o stopniu podstawienia 0,2 i 0,3 wykazuje najlepsze właściwości błonotwórcze i charakteryzuje się jednocześnie wyższą lepkością aniżeli dalsze, wyżej podstawione etery skrobiowe. Wyniki lepkości eterów w zależności od zawartości amylozy pokazano na rysunku 4.

Na rysunku 5 podano wyniki oznaczenia napięcia powierzchniowego 2-procentowych kleików skrobiowych i eterów skrobiowych zawierających różne ilości podstawionych grup $-\text{CH}_2\text{-COOH}$. Napięcia powierzchniowe kleików przygotowanych ze skrobi ziemniaczanej, kukurydzanej i grochowej są bardzo bliskie napięciu powierzchniowemu czystej wody. W miarę podstawiania grup karboksymetylowych napięcie bardzo szybko spada i przy podstawieniu 0,1 do 0,3 waha się w granicach 57 do 58 dyn/cm dla pochodnych skrobi ziemniaczanej i w granicach 65 do 66 dyn/cm dla pochodnych skrobi kukurydzanej i grochowej.

Przy przygotowywaniu prób wytrzymałościowych, celem stwierdzenia w jakim stopniu kleiki zostały zaabsorbowane przez paski bibuły, oznaczono ciężar pasków przed i po naniesieniu kleiku, co określa się tzw. procentem naniesienia. Celem lepszego zobrazowania wyników wprowadzono, za przykładem oznaczeń stosowanych w przemyśle, pojęcia wzmocnienia wyrażone w procentach, które podają, w jakim stopniu wzrosło obciążenie przy zrywaniu, względnie ilość podwójnych zgięć w stosunku do próby zerowej, lub próby odniesienia, którą jest pasek bibuły nasycony kleikiem skrobi wyjściowej przed eterowaniem (rys. 6 i 9). Wytrzymałość na zrywanie i podwójne zginanie różnych eterów skrobiowych podano na rysunkach 7 i 8.

WNIOSKI

Stwierdzono, że przez podstawienie grup karboksymetylowych w skrobi ziemniaczanej w granicach 0,1 do 1,0 podstawnika na jednostkę bezwodnej glukozy uzyskuje się preparaty żelujące w wodzie na zimno. Lepkość roztworów skrobi karboksymetylowej uzależniona jest od stopnia podstawienia. Najwyższą lepkość wykazują etery o stopniu podstawienia 0,1 do 0,4.

Lepkość roztworów eterów skrobiowych ziemniaczanych nieznacznie ma leje w miarę rosnącej zawartości amylozy od 20,4 do 23,0%. Nie można jednak zauważyć wpływu w tym zakresie na wytrzymałość pasków bibuły nasyconych tymi eterami. Istnieje ścisła współzależność pomiędzy wytrzymałością pasków bibuły nasyconych eterami skrobiowymi o różnym stopniu podstawienia a napięciem powierzchniowym. Wytrzymałość wzrasta w miarę obniżania się napięcia powierzchniowego.

Wszystkie skrobie karboksymetylowe o stopniu podstawienia 0,1 do 1,0 mają znacznie lepsze właściwości błonotwórcze niż skrobia wyjściowa. Zwiększenie wytrzymałości na zerwanie pasków bibuły, nasyconych roztworami tych eterów, wzrasta od 30 do 60%, a zwiększenie wytrzymałości na zginanie wzrasta dwu- do dziesięciokrotnie (239% do 1000%) w zależności od stopnia podstawienia.

Błonotwórcze i wzmacniające właściwości eterów skrobiowych w postaci skro-

bi karboksymetylowych, naniesionych na paski bibuły, utrzymują się w czasie przechowywania. Przy wilgotności 65% w pokojowej temperaturze 20°C i bez dostępu światła przechowywane paski bibuły wykazują nawet wzrost wytrzymałości na zrywanie i zginanie po upływie 18 miesięcy. Przechowywanie na świetle obniża nieznacznie wytrzymałość na zrywanie pasków bibuły z naniesionymi eterami skrobiowymi, natomiast poważnie obniża wytrzymałość na zginanie, szczególnie przy eterach ze skrobi kukurydzanej (do 50%).

LITERATURA

- [1] Kerr R.: Chemistry and Industry of Starch Academic Press Inc. 1949/685, New York.
- [2] Sloan IW, Mehlretter C. L., Senti F. R.: Journal of Chemical Engineering Data. Vol. 7, 1962, 156.
- [3] Grześkowiak M.: Otrzymywanie, właściwości, zastosowanie eterów skrobiowych. Przem. Spoż. 11, 1970, 477.
- [4] Grześkowiak M.: Wpływ stopnia podstawienia grup karboksymetylowych w eterach skrobi ziemniaczanej na właściwość tworzenia się filmów. Praca doktorska 1967, WSR Poznań.

М. Гжеськовьяк

ВЛИЯНИЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ НА МЕМБРАНОТВОРЧЕСКИЕ И УКРЕПЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА КАРТОФЕЛЬНОГО КАРБОКСИМЕТИЛОВОГО КРАХМАЛА

Резюме

Крахмальные эфиры находят многообразное применение особенно в текстильной и бумажной промышленности превосходя своими свойствами применяемый до сих пор крахмал. Увеличивают прочность, вызывая лучшее склеивание волокон пряжи и добавляя ниткам более сильную устойчивую оболочку, притом более тонкую и эластичную. Также бумага имеет большую устойчивость к разрыву и сгибанию, что является очень важным, напр. в производстве банкнотов и ценных бумаг.

Применяя для введения групп карбоксиметилловых монохлороуксусную кислоту получено эфиры со степенью подставления 0,1 до 1,0, в которых исследовано вязкость, поверхностное напряжение, а также прочность импрегнированной бумаги этими препаратами к разрыву и сгибанию. Исследовано также содержание амилоза, а также времени и условий хранения на вышеупомянутые физические свойства. Полученные результаты позволяют утверждать, что увеличение вязкости и поверхностного напряжения не прямо пропорционального к увеличению степени подставления. Получается увеличение прочности к разрывам до 60%, а к сгибанию до 1000% по сравнению с бумагами импрегнированными клейстером крахмала. Самые лучшие результаты получаются в пределах степени подставления 0,1 до 0,4, а увеличение степени подставления не улучшает свойства плёнопроизводящих, даже в некоторых случаях ухудшает их. Влияние продолжительного хранения не обнаруживает большего влияния на вышеупомянутые свойства, а разницы возникающие, благодаря непостоянству состава пропорции амилоза к амилопектину в картофельном крахмале, являются трудно уловимыми.

M. Grześkowiak

DER EINFLUSS DER ÄTHERIFIZIERUNG AUF FILMBILDENDE
UND VERSTÄRKENDE EIGENSCHAFTEN
DER KARBOXYMETHYL-KARTOFFELSTÄRKE

Z u s a m m e n f a s s u n g

Stärkeäther finden verschiedene Anwendung speziell in der Textil- und Papierindustrie und übertreffen in ihren Eigenschaften die bisher gebrauchte Stärke. Sie vergrößern die Festigkeit, wodurch eine bessere Garnfaserzusammenklebung zustande kommt und dem Faden ein festerer und dauerhafterer Film gegeben wird, wobei der Film dünner und mehr elastisch ist.

Auch die Papiere besitzen eine höhere Reiss- und Biegefestigkeit, was z. B. bei der Herstellung von Banknoten und Wertpapieren sehr wichtig ist. Bei Anwendung von Monochloressigsäure zur Einführung von Carboxymethylgruppen werden Äther erhalten von einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 1,0, bei welchen die Zähigkeit, die Oberflächenspannung, sowie die Festigkeit von mit diesen Präparaten imprägnierten Papieren bei Reissen und Biegen untersucht wurde. Es wurde ebenfalls untersucht: der Einfluss des Amylosegehaltes sowie der Zeit und der Bedingungen einer Lagerung auf die oben genannten physikalischen Eigenschaften. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben festzustellen, dass der Anstieg der Zähigkeit und der Oberflächenspannung nicht proportional zur Zunahme des Substitutiongrades verläuft. Im Vergleich mit den Stärkekleister imprägnierten Papieren wurde eine Vergrößerung der Reiss-Festigkeit bis zu 60% und beim Biegen bis zu 1000% erhalten. Die besten Ergebnisse werden erhalten bei Substitutionsgraden zwischen 0,1 bis 0,4. Höhere Substitutionsgrade verbessern die filmbildenden Eigenschaften nicht, in manchen Fällen findet man sogar eine Verschlechterung. Eine längere Lagerung zeigt keinen bemerkbaren Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften. Unterschiede, welche sich aus dem verschiedenen Verhältnis von Amylose und Amylopektin in der Kartoffelstärke ergeben, sind schwer zu erfassen.