

MODIFIKACIJA SKROBA I PRIMENA U PROCESU SKROBLJENJA PREĐE*

Suzana Đorđević¹, Stana Kovačević², Ljubiša Nikolić¹, Dragan Đorđević¹

¹Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija

²Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska

Pšenični skrob je bio modifikovan (oksidovan) sa natrijum-hloritom u prisustvu i odsustvu tiouree pod različitim uslovima. Utvrđeno je da efekat oksidacije zavisi od prisustva i koncentracije tiouree, pH oksidacionog medijuma i trajanja samog procesa oksidacije. Modifikovani uzorci skroba su karakterisani preko sadržaja karboksilnih i karbonilnih grupa i viskoznosti. Praćena je i primena ovako modifikovanog skroba kao agensa za skrobljene pamučne pređe. Rezultati su doveli do interesantnih zapažanja. Procenat razloženog hlorita se povećava kako se povećava koncentracija tiouree (do 0,4 %). Oksidativna degradacija pšeničnog skroba pomoću hlorit/tiourea sistema je pokazala značajno povećanje karboksilnih i karbonilnih grupa, i značajan pad viskoznosti, posebno kada se koristi 0,4 % tiourea. Viskoznost skroba pšenice se pre i posle oksidacije smanjuje kako se povećava brzina smicanja. Kada se primeni kao agens za skrobljenje pamučne pređe, oksidovani skrob daje bolje rezultate nego nemođifikovani, naročito u pogledu ravnomernosti skrobljenja, boljih mehaničkih pokazatelja pređe i daleko lakšeg uklanjanja sa tkanine u naknadnom procesu odskrobljavanja.

Ključne reči: skrob, modifikacija, tiourea, Na-hlorit, viskoznost.

UVOD

Oksidovani skrob ima široku upotrebu u različitim industrijama - papirna, tekstilna, građevinska, prehrambena, kod praonica i hemijskih čistionica i sl. [1, 2]. Modifikovani skrob u procesu oksidacije nekim oksidacionim sredstvom, poseduje jednu izuzetnu sposobnost - lepljenje, što je iskorišćeno za različite namene, npr. za

* Rad saopšten na IX Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 21. i 22. oktobar 2011. godine

Adresa autora: Dragan Đorđević, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124,
16000 Leskovac, Srbija
E-mail: drag_64@yahoo.com

premazivanje različitih površina radi spajanja. Pored korišćenja oksidovanog skroba u tekstilnoj industriji, u poslednje vreme, u porastu je njegova primena u prehrambenoj industriji zbog niskog viskoziteta, visoke stabilnosti filma i dobrih vezujućih svojstava. Obično se oksidovani skrob dobija reagovanjem skroba i oksidacionog sredstva pod kontrolisanim uslovima temperature i pH [2, 3]. Mnogi oksidacioni reagensi se koriste: perjodati, hlorna kiselina, permanganati, azot-dioksid, natrijum-hipohlorit i sl. Hidroksilne grupe skrobnih molekula se prvo oksiduju do karbonilnih a zatim do karboksilnih grupa. Dakle, novonastale karboksilne i karbonilne grupe na oksidovanom skrobu, pokazuju nivo oksidacije, koja se odvija pre svega na hidroksilnim grupama u pozicijama C2, C3, i C6 [2-5]. Faktori koji utiču na oksidaciju su pH, temperatura, koncentracija aktivnog agensa, poreklo skroba, njegova molekularna struktura i dr. Uticaj strukture molekula i porekla skroba na oksidaciju još uvek nije dovoljno razjašnjeno uprkos brojnim i različitim istraživanjima [6, 7].

Veliki deo rada je bio usmeren na hemijsku modifikaciju skroba sa ciljem poboljšanja njegovih svojstava. Hemijska modifikacija skroba uključuje promenu fizičke i/ili hemijske strukture preko oksidacije a izvodi se u cilju dobijanja saznanja o strukturnim promenama a onda i utvrđivanja najprikladnijih uslova za primenu dobijenog proizvoda u tekstilnoj industriji, npr. za procese skrobljenja pređe.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

U ovoj studiji je korišćen pšenični skrob (Fidelinka a.d.), natrijum-hlorit (Patenting Perila) i tiourea (Spectrum Chemicals & Laboratory Products).

Postupak oksidacije skroba

Pšenični skrob (200 g) se lagano dodaje u 500 ml destilovane vode uz stalno mešanje u toku 20 minuta. Počinje zagrevanje na temperaturi od 40°C uz neprekidno mešanje, sledi dodavanje natrijum-hlorita (1 g/100 g skroba) i tiouree (0 - 0,4 g/100 g skroba), pH vrednost je bila 5 (fosforna kiselina). Posle 60 minuta, uzorci su filtrirani kroz srednje porozni filter papir na Bihnerovom levku. Sledi obilno ispiranje destilovanom vodom i iznova rastvaranje taloga u 600 ml destilovane vode uz naknadno filtriranje na isti način. Na kraju se uzorci suše na vazduhu i vrši provera različitih svojstava.

U preliminarnim probama je nađeno da efekat oksidacije skroba zavisi od prisustva i koncentracije tiouree, pH oksidacionog medijuma i trajanja samog procesa oksidacije, pa su u ovom radu uzeti i prikazani najpovoljniji parametri u odnosu na efekte obrade, u prvom redu u odnosu na najbolje efekte skrobljenja pređe. Takođe, utvrđeno je da se procenat razloženog hlorita povećava sa povećanjem koncentracija tiouree (do 0,4 %, posle dolazi do stagnacije) pa se nije išlo sa većom koncentracijom.

Po završetku modifikacije skroba, izvršeno je skrobljenje pamučnih žica (jednožična pređa, 100 % pamuk, finoće 35 tex) fularovanjem (razmera kupatila 1 : 10, koncentracija skrobiva 5 - 10 %) na 40 °C, uz naknadno sušenje.

Metode ispitivanja

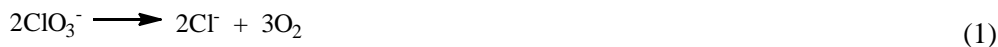
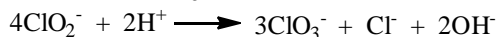
- Analiza sadržaja funkcionalnih grupa: sadržaj karbonilnih i karboksilnih grupa je bio određen titrametrijskom metodom prema navodima rada [1].
- Površinska morfologija: svetlosni mikroskop (Ceti) uvećanje 50 x.
- Viskoznost (ISO 6388).
- Step en skrobljenja (na osnovu promena u masi).
- Step ena odskrobljavanja (na osnovu promena u masi).
- Prekidna čvrstoća i izduženje (ISO 5081).

REZULTATI I DISKUSIJA

U sistemu, gde su prisutni zajedno skrob, natrijum-hlorit, tiourea i voda (bilo u kiseljoj ili alkalnoj sredini), istovremeno se odvijaju nekoliko reakcije.

Hlorit disosuje na sledeći način:

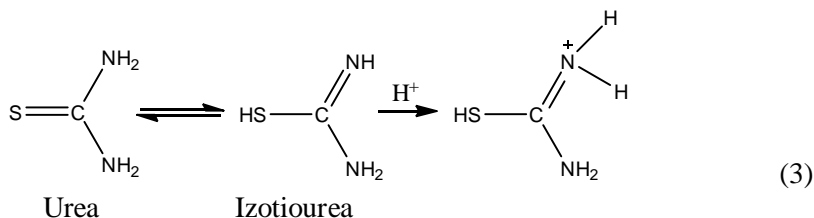
- u kiseljoj sredini



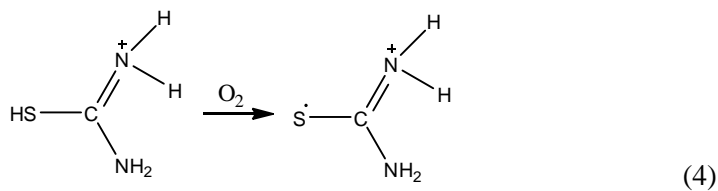
- u alkalnoj sredini

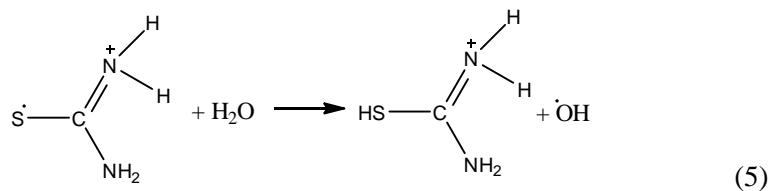


Tiourea se pretvara u izotioureu u kiseljoj sredini.

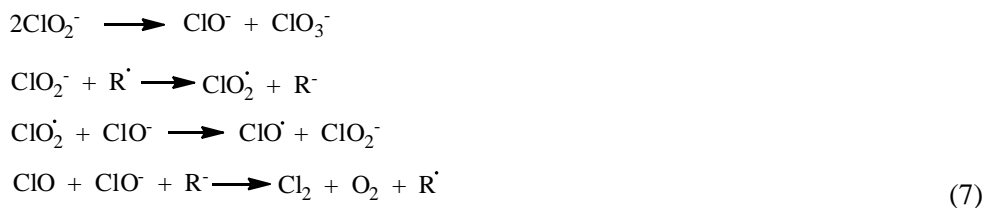


Kiseonik (formiran na osnovu jednačina (1) ili (2)) oksiduje izotioureu dajući slobodne radikale:

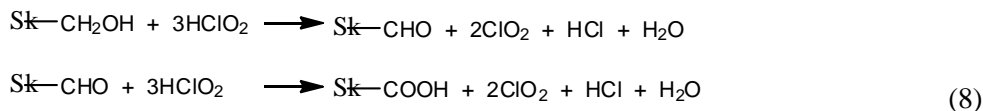




Nastali slobodni radikali (R^{\cdot}) aktiviraju hloritne jone:



Hlorit reaguje sa skrobom (Sk) prema sledećim jednačinama:



Sk-CH₂OH i Sk-CHO predstavljaju skrob.

Tabela 1 pokazuje efekat različitih uslova oksidacije na kisela i redukujuća svojstva pšeničnog skroba. Rezultati nagoveštavaju da sadržaj karboksilnih grupa raste sa porastom koncentracije tiouree, nešto slabije kod viših koncentracija. Slično se može reći za sadržaj karbonilnih grupa. Ovi rezultati ukazuju da obim oksidacije, izražen preko sadržaja karakterističnih funkcionalnih grupa, u velikoj meri zavisi od koncentracije tiouree.

Tabela 1. Sadržaj karboksilnih i karbonilnih grupa u modifikovanom skrobu

Tiourea (%)	Sadržaj karboksilnih grupa (meq/100 g skroba)	Sadržaj karbonilnih grupa (meq/100 g skroba)
0	0,26	2,8
0,2	0,33	3,7
0,4	0,36	3,9
Nemodifikovani skrob	0,21	2,2

Na osnovu navedenog, verovatno je pretpostaviti da oksidacija pšeničnog skroba korišćenjem sistema natrijum-hlorit/tiourea proizvodi mešoviti sistem - tip

oksidovanog skroba. Ovo sugeriše da se u toku oksidacije odvijaju nekoliko reakcija istovremeno.

Među njima su:

- (a) oksidacija redukujućih grupa do karboksilnih grupa,
- (b) oksidacija hidroksilnih grupa skroba do aldehidnih grupa
- (c) hidroliza glikozidne veze lanaca skroba u aldehidne grupe, i
- (d) oksidacija novouvedenog aldehidnih grupa u karboksilne grupe.

Očekuje se da obim ovih reakcija zavisi od faktora koji utiču na proces oksidacije, kao što je koncentracija tiouree, trajanje tretmana ili pH reakcionog medijuma. Trenutni podaci pokazuju da reakcije (a) i (d) imaju prednost nad reakcijama (b) i (c) kako raste koncentracija tiouree.

Prema rezultatima iz tabele 2 primetno je da sa povećanjem koncentracije tiouree opada viskoznost modifikovanog skroba, tj. da delom dolazi do depolimerizacije.

Tabela 2. Viskoznost oksidovanog skrobiva pri različitim uslovima na 40°C

Tiourea (%)	Viskozitet, η (mPa·s)
0	240
0,2	200
0,4	150
Nemodifikovani skrob	260

U tabeli 3 date su vrednosti parametara koji ukazuju na efekte obrade pređe potencijalno novim sredstvom za skrobljenje (skrobivo). Radi se o promeni mase, dužine i finoće.

Tabela 3. Uticaj skrobljenja na promenu pojedinih ispitivanih svojstava pređe

Koncentracija skrobiva (%)	Promena mase (%)	Promena dužine (%)	Promena finoće (%)
10	13	1,3	11,9
8	11	1,3	9,5
7	10	1,0	10,9
5	8	0,9	8,8

Na osnovu podataka iz tabele 3 veća koncentracija skrobiva omogućava i više nanosa na pređi. Usled delovanja vodenog rastvora skrobiva dolazi do bubrenja vlakana pređe, što bi se, prema očekivanju, trebalo da manifestuje kao skupljanje, ali se to ne dešava, tj. javlja se izduženje pređe prema rezultatima. Objašnjenje treba tražiti u samom postupku nanošenja kada skrobivo biva mehanički utisnuto u unutrašnjost pređe (fulardovanje) slepljujući vlakna po zapremini. Više vrednosti finoće skrobljene pređe znače da ovaj parametar kvalitativno opada čineći da pređa postaje grublja. Ovaj pad je srazmeran nanosu skrobiva i u vezi je sa promenom mase pređe.

Dok se pri skrobljenju zahteva da skrobivo poseduje zadovoljavajući stepen lepljivosti, dotle se pri odskrobljavanju traži da se naneta skrobna masa lako uklanja, kako bi se uštedelo na energiji ali i olakšali procesi koji slede (proces dorade).

Rezultati procesa odskrobljavanja dati su u tabeli 4 i svi nose (-) predznak s obzirom da se radi o smanjenju vrednosti svih ispitivanih parametara u odnosu na prethodne procese. Ako se uporede rezultati za obrađene uzorke posle odskrobljavanja, može se videti da postoje određene pravilnosti, zavisno od koncentracije nanešenog skrobiva. Što je veća koncentracija skrobiva na pređi, to je i promena mase izraženija usled odskrobljavanja. Dakle, kod većih koncentracija skrobiva stvara se deblji polimerni film, uglavnom na površini koji se lakše odvaja kod toplog pranja. Takođe, kod nižih koncentracija primenjenih skrobiva uglavnom je prisutnija promena dužine (skupljanje) u procesu odskrobljavanja, s tim da se izdvajaju obrade koje pokazuju znatnije promene. Skupljanje se dešava u svim slučajevima odskrobljavanja, uglavnom vraćajući pređi dužinu koju je ova imala pre skrobljenja. Kod finoće pređe dešava se slična stvar, uz činjenicu da najveće promene nastaju kod većih količina deponovanog skrobiva na površini pređe.

Tabela 4. Rezultati efekata odskrobljavanja pamučne pređe

Koncentracija skrobiva (%)	Promena mase (%)	Promena dužine (%)	Promena finoće (%)
10	-12	-1,4	-10,2
8	-9	-1,2	-9,5
7	-7	-0,9	-10,3
5	-5	-0,9	-7,2

Prema tabeli 4 primetno je da je, u većini slučajeva, manja promena mase posle odskrobljavanja u odnosu na promenu kod procesa skrobljenja. Naime, manje se skine od onog što se nanese na pređu. Razloge za ovo treba tražiti u ponašanju makromolekula oksidovanog skroba u rastvoru prilikom nanošenja. Izgleda da se kod obrade skrobivo lakše i u većoj meri deponuje na površini pređe, delom i u unutrašnjost, što je kasnije teže ukloniti pranjem, jer polimer može umrežiti ako se ispune određeni uslovi. S tim u vezi, ne treba zanemariti i moguću migraciju skrobiva iz zapremine u površinske slojeve u procesu sušenja.

Kvalitet skrobljene pređe, pored ostalih pokazatelja, može biti opisan prekidnom čvrstoćom i prekidnim izduženjem, tab. 5, tim pre što je cilj skrobljenja, pored ostalog, i povećanje jačine osnovinih žica, u stepenu koji će zadovoljiti proces tkanja u smislu veće otpornosti na kidanje pri radu razboja.

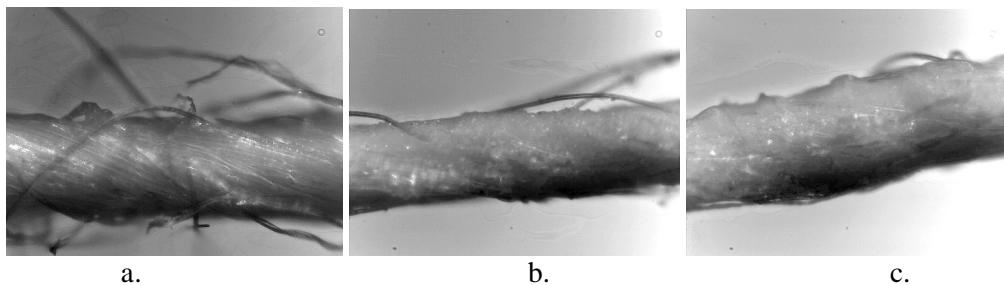
Tabela 5. Prekidna čvrstoća i izduženje skrobljene/odskrobljene pređe

Koncentracija skrobiva (%)	Prekidna čvrstoća (N)	Prekidno izduženje (%)
0	3,7	19,0
10	4,4/4,1	22,0/19,5
8	4,1/3,9	22,0/20,0
7	4,2/4,0	19,5/19,0
5	4,4/4,0	23,0/19,5

Treba očekivati da će obrade prede skrobivima sa većim koncentracijama - većom viskoznošću, usloviti i veću prekidnu čvrstoću. Međutim, kako to uglavnom nije slučaj, izvesno je da to mora biti uslovljeno, između ostalog, dobrim delom i kinetičkom gipkošću makromolekula, tj. raspoređivanjem makromolekula oksidovanog skroba duž vlakana na površini i unutrašnjosti prede. Izdvaja se obrada skrobivom u koncentraciji od 10 % sa najvećim vrednostima za prekidnu čvrstoću i izduženje, što se povezuje sa stanjem makromolekula modifikovanog skroba pri datim uslovima, viskoznošću i kinetičkom energijom tečenja.

Vrednosti za prekidnu čvrstoću odskrobljene prede su manje u poređenju sa obrađenom predom, pod istim uslovima u odnosu na koncentraciju skrobiva i temperaturu obrade, što je očekivano s obzirom da se u procesu odskrobljavanja uglavnom odstranjuje skrobno vezivo u potpunosti. Prema rezultatima, vrednosti za prekidnu čvrstoću približne su vrednostima za predu pre skrobljenja, što u stvari govori o dobrim efektima odskrobljavanja.

Na slici 1 prikazane su fotografije pamučnih vlakana - prede u režimu različitih obrada procesa skrobljenja dobijene svetlosnim mikroskopiranjem. Sirovi uzorak prede ima rastresitu i čistiju površinu sa vlaknima delom razbacanih oko osnovne strukture. Već kod obrade skrobivom koncentracije 8 %, primetna je nešto mirnija površina sa vlaknima koji su slepljeni oko osnovne strukture prede. Slična pojava je primećena i kod obrade sa skrobivom koncentracije 10 %. Veće količine skrobiva dovode do većeg slepljivanja štrčećih vlakana oko osovine prede, veće adhezije za vlakna čineći ovaj tekstilni materijal pogodnim za nesmetano odvijanje procesa tkanja.



Slika 1. Izgled sirove (a) i skrobljene pamučne prede koncentracija 8 (b) i 10 % (c)

ZAKLJUČAK

Razlike u fizičko-hemijskim svojstvima oksidovanog pšeničnog skroba treba pripisati razlikama u veličini i obliku zrnastih i molekularnih struktura. Uticaj tiouree u procesu oksidacije skroba hloritom je evidentan i vrlo značajan u odnosu na postignute efekte, tj. intenzitet oksidacije.

Proces skrobljenja prede oksidovanim skrobom daje dobre rezultate i ima potencijala za praktičnu primenu. U postupcima odskrobljavanja pamučne prede dolazi do rastvaranja skrobiva u vodi uz eliminaciju sa vlakana, tj. prede. Pretpostavlja se da će se preda slično ponašati posle tkanja, tj. da će se proces odskrobljavanja tkanine, načinjene od ovako skrobljene prede, moći efikasno odvijati. Pažljivim izborom

postupka, tj. aktivnog agensa, ali i optimalnim izborom temperaturno vremenskog režima, može se doći do odgovarajućeg sastava kupatila za skrobljenje i načina obrade sa ciljem postizanja jednoličnog skrobljenja ali i kasnijeg odskrobljavanja. Dodatna istraživanja, sa uvođenjem drugačijih postupaka ili variranjem uslova obrade, mogu doprineti popravljaju efekata obrade u smislu ubrzanja i pojednostavljenja procesa.

Zahvalnica

Rad je deo istraživanja u okviru projekta „Razvoj novih i unapređenje postojećih tehnoloških postupaka proizvodnje tehničkih tekstilnih materijala”, br. TR 34020, koji finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije

Literatura

- [1] Y.-J. Wang, L. Wang, Carbohydrate Polymers 52 (2003) 207.
- [2] M.Boruch, Starch/Starke, 37 (1985) 91.
- [3] S. Chattopadhyay, R.S.Singhal, P.R.Kulkarni, Carbohydrate Polymers, 34 (1997) 203.
- [4] J.W.Donovan, Biopolymers, 18 (1979) 263.
- [5] D.Kuakpetoon, Y.-J.Wang, Starch/Starke, 53 (2001) 211.
- [6] R.Manelius, A.Buleon, K.Nurmi, E.Bertoft, Carbohydrate Research, 329 (2000) 621.
- [7] Y.-J.Wang, L.Wang, Starch/Starke, 52 (2000) 296.

SUMMARY

STARCH MODIFICATION AND ITS USE IN THE YARN SIZING PROCESS

(Original scientific paper)

Suzana Djordjevic¹, Stana Kovacevic², Ljubisa Nikolic¹, Dragan Djordjevic¹

¹Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

²Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia

Wheat starch has been modified (oxidized) with sodium chlorite in the presence and absence of thiourea, under different conditions. It was found that the effect of oxidation depends on the presence and concentration of thiourea, the pH of the medium and the duration of the oxidation process. Modified starch samples were characterized through the content of carboxylic and carbonyl groups and viscosity. Thus, the application of this modified starch as an agent for the cotton yarn sizing was discussed. The results have led to some interesting observations. The percentage of decomposed chlorite increases with the increase of the concentration of thiourea (to 0.4 %). Oxidative

degradation of wheat starch with the chlorite/thiourea system showed a significant increase in carboxyl and carbonyl groups and a significant decrease in viscosity, especially when using 0.4 % thiourea. The viscosity of wheat starch before and after oxidation decreases with increasing a shear rate. When applied as a warp sizing agent for the cotton yarn, the oxidized starch gives better results than the unmodified, especially in terms of uniformity of sizing, better mechanical parameters of the yarn and far easier removal from the fabric in the subsequent desizing process.

Key words: starch, modification, thiourea, Na-chlorite, viscosity.

Primljen / Received: 09. maj 2011. godine

Prihvaćen / Accepted: 25. maj 2011. godine