

С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университетінің Ғылым жаршысы (пәнаралық) = Вестник науки Казахского агротехнического университета им. С.Сейфуллина (междисциплинарный). - 2021. - №4 (111). – С.116-127

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КАТИОННОГО КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА, ПОЛУЧЕННОГО СУСПЕНЗИОННЫМ («МОКРЫМ») СПОСОБОМ

Литвяк В.В.¹., Бутрим С.М.²., Никитина М.Ф.¹, Кузина Л.Б.¹

¹*Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, пос. Красково, Российская Федерация*

²*Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Республика Беларусь
(E-mail: besserk1974@mail.ru)*

Аннотация

Разработан метод катионизации крахмала с высокой эффективностью, позволяющий получить крахмал со степенью замещения от 0,01 до 0,06 моль/моль, в присутствии ингибиторов клейстеризации в щелочной среде, реагентом ХГПТМАХ. Сканирующие электронные фотографии гранул нативного и катионного крахмалов показали разрушение крахмальных гранул с возрастанием степени катионизации. Анализ катионных крахмалов ¹³С ЯМР-, ¹Н ЯМР-спектров и ИК-спектра указывает на наличие α-D-глюкопиранозы как основного элемента структуры, а также присутствие эпихлоргидринной группировки, замещающей гидроксид в положении 2С, 3С и 6С α-D-глюкопиранозы. При этом процесс замещения в разных положениях α-D-глюкопиранозы происходит неравномерно (с различной скоростью) и осуществляется следующим образом: 2С > 6С > 3С. Анализ дифрактограмм установил, что повышение температуры реакции катионизации крахмала приводит к снижению степени кристалличности (33,2% - нативный крахмал, 28% - катионный крахмал со СЗ 0,035 и 0% - катионный крахмал со СЗ 0,061 и 0,045). Рефлексы 2θ = 17,0, 19,5 и 22,1°, которые являются основными для нативного картофельного крахмала почти не выражаются в катионных крахмалах, полученных при температуре 45 °С и выше, рефлексы при 2θ = 19,5° отсутствуют в катионных крахмалах, полученных при температуре 35 °С но при этом сохраняют четкие полосы с максимумами при 2θ = 17,0, 22,1 °. Катионизация оказывает сильное влияние на механизм деградации и начальную температуру, а также другие термодинамические свойства крахмала, о чем свидетельствуют неизотермические термогравиметрические кривые крахмала нативного и катионного. Потери массы происходят в 2 стадии: при первой стадии, происходящей в диапазоне температур 70-100 °С,

удаляется влага, абсорбированная образцами нативного и катионного крахмала, а во второй стадии протекающая при температуре от 220-287 °С идет процесс дегградации и карбонизации полимера. Различие катионных и нативных крахмалов обуславливается более низкой температурой карбонизации катионных крахмалов.

Ключевые слова: катионизация, модификация, реагент, крахмал картофельный, свойства.

Введение

Катионизация – одна из самых востребованных видов модификации крахмала [1]-[4]. Она находит широкое применение в бумажной промышленности из-за ее способности удерживать отрицательно заряженные частицы, находит применение как клеящий агент в производстве клейких лент и картона, а в текстильной промышленности катионные крахмалы входят в состав аппретов, шпихты и загустков [2]. Катионные крахмалы также успешно применяются в качестве флокулянтов.

Модификация крахмала катионным агентом позволяет изменить его физико-химические свойства после которых полимер адсорбируется и удерживается на отрицательно заряженном

целлюлозном волокне, повышает удержание минеральных наполнителей, проклеивающих материалов, имеющих анионный характер (мелких целлюлозных частичек, диальдегидного крахмала и др.) добавок. Вышеописанные свойства существенно повышают чистоту сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий [2].

Существуют разнообразные способы катионизации крахмала [5-6]. Классификация имеющихся способов катионизации крахмала представлена на (рисунке 1) [1]. Все способы катионизации крахмала можно разделить на 2 группы: по способу проведения химической реакции и по типу используемого в ней катионирующего реагента [7].



Рисунок 1 – Классификация способов катионизации крахмала

ХГПТМАХ (N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлорид) – в настоящее время является основным катионирующим реагентом используемым в катионизации крахмала [8, 9].

Цель работы – исследовать катионизацию картофельного

Материалы и методы исследований

Объектами исследованиями являлись: химически модифицированный картофельный катионный и нативный картофельный крахмал.

Модификация картофельного крахмала. Основные

крахмала ХГПТМАХ (N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлоридом) в суспензии и изучить особенности физико-химического строения полученного модифицированного крахмала.

характеристики катионсодержащего реагента ХГПТМАХ, используемого для модификации крахмала, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные характеристики катионсодержащего реагента ХГПТМАХ

Наименования показателя	Значения
Эмпирическая химическая формула	$C_6H_{15}Cl_2NO$
Структурная химическая формула:	
-хлоргидриновая форма	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{ClCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}^-$
-эпоксидная форма	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}^-$
Молекулярная масса, г/моль	188,1
Плотность, г/см ³ :	
-при концентрации 65%	1,16
-при концентрации 69%	1,17
Цвет	Бесцветная или слегка желтая жидкость
Запах	Практически без запаха
Температура, °С:	
-вспышки	200
-воспламенения	450
Вязкость, МПа·с:	
-65%-го раствора	20
-69%-го раствора	40
Давление пара (20°С), кПа (бар)	1,5 (15)

Условия промышленного получения химически модифицированного катионного крахмала в суспензии и нормы расхода катионного реагента, натрия гидроксида и соляной кислоты на 1 тонну сухих веществ (СВ) исходного крахмала приведены в таблице 2, а расход антиклейстеризатора (соли) на 1 тонну СВ катионного крахмала – в таблице 3.

Для катионизации крахмала в суспензии, суспензию очищенного сгущенного картофельного крахмала закачивают в реактор,

оснащенный мешалкой и рубашкой для обогрева суспензии горячей водой.

В суспензию картофельного крахмала подают растворы катионного реагента и щелочи. Смесь крахмала с реагентами нагревают до температуры 35–39 °С и выдерживают при постоянном перемешивании в течении 5–8 ч. При получении катионного крахмала с содержанием связанного азота более 0,2% необходимо использовать антиклейстеризатор – Na_2SO_4 или $NaCl$.

Таблица 2 - Условия получения и нормы расхода катионного реагента, натрия гидроксида и соляной кислоты на 1 тонну сухих веществ (СВ) исходного крахмала

Марка катионного крахмала	Содержание активного азота N, % (СЗ _{кат.})			Реагент катионный (65%)			NaOH, тв. кг	HCl (35%) для нейтрализации	
	Температурно-временной режим			л	г	в, кг		л	г
	T = 39°C, t = 8 ч	T = 39°C, t = 5 ч	T = 35°C, t = 5 ч						
КАТ-1	0,25±0,02 (0,030 ±0,003)	0,18±0,02 (0,021 ±0,003)	–	3,0	5,7	5,7	25,0	22,8	6,8
	–	–	0,25±0,02 (0,030 ±0,003)	00,8	18,3	6,9	3,8	1,0	6,4
КАТ-2	0,36±0,02 (0,043 ±0,003)	0,30±0,02 (0,036 ±0,003)	–						
	0,36±0,02 (0,043 ±0,003)	–	–	7,5	02,4	6,5	32,5	29,5	4,7

Примечание:

- СЗ_{кат.} – степень замещения по катионным группам: $SZ_{кат.} = \frac{162,2 \times N}{1401 - 151,6 \times N}$
- курсив – наиболее оптимальный технологический режим.

Таблица 3 - Расход антиклеистеризатора (соли) на 1 тонну СВ катионного крахмала

Наименование	Ед. изм.	Расход на 1 тонну СВ крахмала катионного
Антиклеистеризатор: натрий сернокислый или натрий хлорид	кг	88
Крахмал картофельный нативный, СВ	кг	1000

Примечание: лучше в качестве антиклеистеризатора использовать натрий сернокислый (Na₂SO₄).

После завершения реакции суспензию нейтрализуют раствором соляной кислоты (HCl) до pH 4,4–7,0, разбавляют водой до концентрации 12,0% СВ и промывают на осадительной центрифуге или другом технологическом оборудовании. После механического обезвоживания сгущенного схода на осушающей центрифуге (или вакуум-фильтре) «сырой»

катионный крахмал направляют в пневматическую сушилку для высушивания. Фильтрат и перелив с осушающей центрифуги возвращают в сборник для разбавления суспензии перед сепаратором-разделителем.

Высушивание сырого катионного крахмала производят в пневматической сушилке до необходимых показателей влажности. Сухой крахмал

просеивают в буре, взвешивают и упаковывают в мешки.

Крахмальную пыль, уловленную в скруббере сушилки, крупку (надситовой продукт бурата) и крахмал из аспирационной сети возвращают в сборник для разведения суспензии перед сепаратором-разделителем.

Фотографирование.

Фотографирование (макросъемку) полученных образцов катионного и нативного картофельного крахмала проводили с помощью фотоаппарата SONY NEX-5N.

ЯМР-спектроскопия.

Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР записаны в D_2O на приборе ЯМР-спектрометре Bruker AC 400 с рабочими частотами 100 и 400 МГц.

ИК-спектроскопия. Спектры ИК-поглощения катионных и нативных картофельных крахмалов регистрировались на однолучевом Фурье-спектрометре модели Перкин Эльмер «Спектрум 1000» в спектральном диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с шириной спектральной щели 4 см^{-1} , время записи одного спектра около 2 мин. Приготовление образцов осуществлялось прессованием в таблетку с KBr в соотношении 1:200 мг при давлении около $4,5 \cdot 10^8$ Па. Положение максимумов полос, проявляющихся в виде перегибов (выступов) на контуре более сильных пиков, определено с погрешностью до 5 см^{-1} , остальные максимумы с точностью до 2 см^{-1} .

Рентгенофазовый анализ.

Дифракционные кривые

Результаты

Результаты исследований представлены на рисунках 2–6 и в

записывали на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena) с использованием медного (CuK_α) излучения, фильтрованного никелем. Все кривые снимались в абсолютно идентичных условиях, в шаговом режиме дискретного сканирования. Рентгенограммы исследуемых образцов записывали в режиме «на отражение». Для записи рентгенодифрактограмм образцы готовили в виде монолитных таблеток плоскоцилиндрической формы с гладкой поверхностью.

Сканирующая электронная микроскопия. Морфологическая структура полисахаридов оценена на растровом электронном микроскопе LEO 1420 (Germany). Металлизацию препаратов осуществляли золотом в вакуумной установке ЕМТЕСН К 550Х.

Дифференциальный термический анализ. Дифференциальный термический анализ химически модифицированного катионного крахмала проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC LUXX в температурном интервале $25\text{--}300^\circ\text{C}$ со скоростями нагрева $5,0\text{ C/мин}$; масса навески составляла $30,0\text{--}30,4$ мг. Дифференциальный термический анализ основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении.

таблицах 4 и 5. Так, на рисунке 2 приведены сканирующие

электронные микрофотографии, на рисунке 3 – рентгенографический фазовый анализ, на рисунке 4 – ЯМР-спектры (^{13}C ЯМР- и ^1H ЯМР-спектры), на рисунке 5 – ИК-спектр,

на рисунке 6 – гравиметрический анализ. В таблице 4 показан фазовый анализ, а в таблице 5 – гравиметрический анализ.

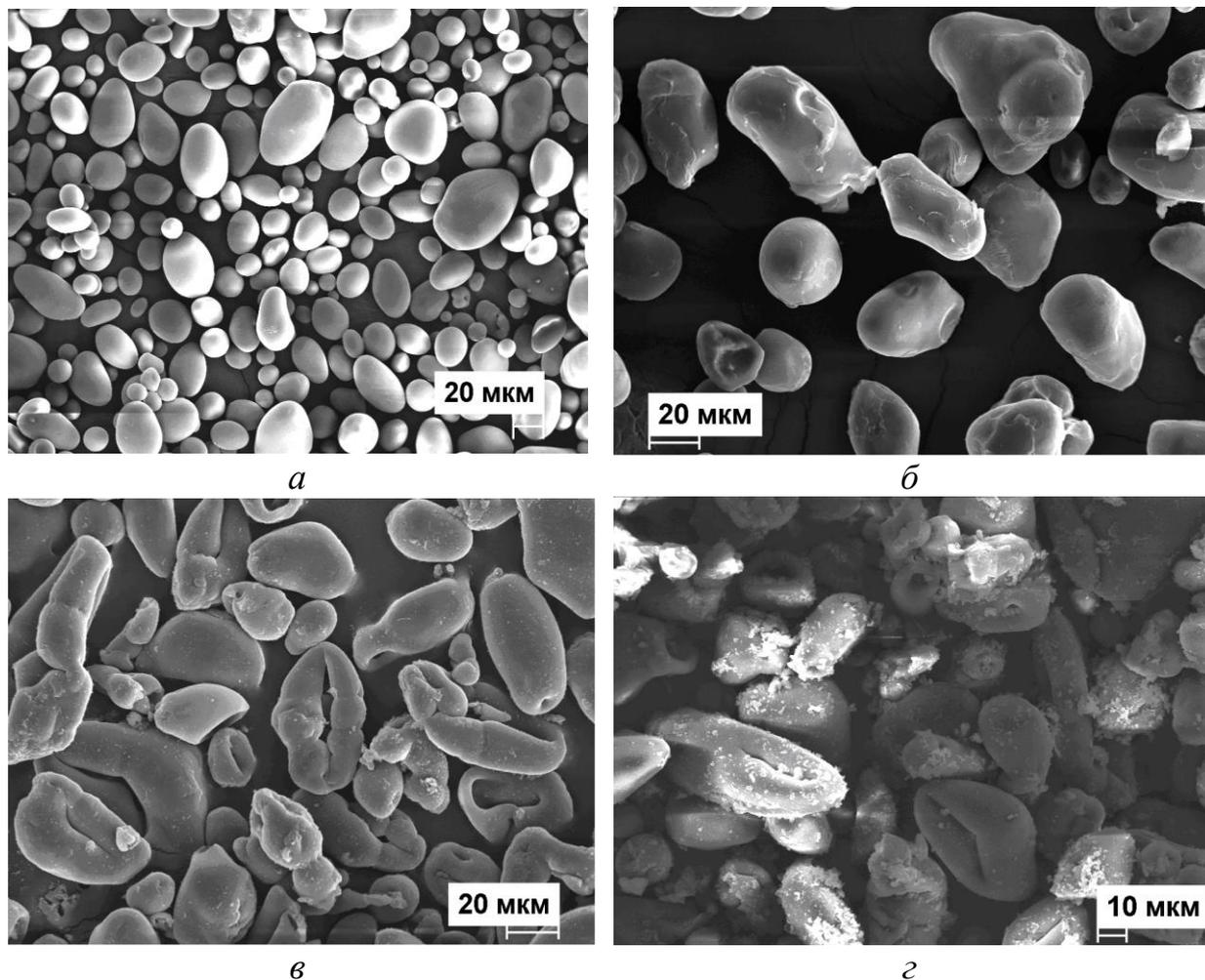


Рисунок 2 – Сканирующие электронные микрофотографии гранул картофельного крахмала нативного и катионного: *а* – нативного, *б* – при 35°C ($C_{\text{кат.}} = 0,035$), *в* – при 45°C ($C_{\text{кат.}} = 0,061$), *г* – при - 55°C ($C_{\text{кат.}} = 0,045$)

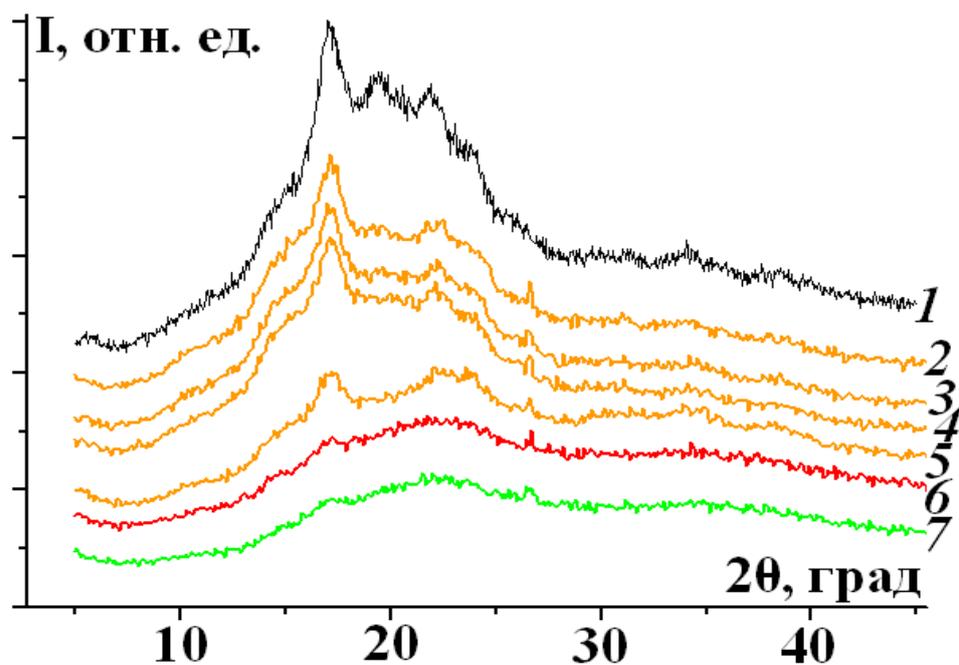


Рисунок 3 – Рентгенографический фазовый анализ нативного и катионного картофельного крахмала: 1 – нативный, 2–7 – катионные

Таблица 4 - Фазовый анализ катионного картофельного крахмала

№ п/п	Образец	Степень кристалличности, %	Степень аморфности, %
1	Нативный картофельный крахмал	33,2	66,8
2	Катионный карт. крахмал (CЗ _{кат.} = 0,0041)	39,5	60,5
3	Катионный карт. крахмал (CЗ _{кат.} = 0,021)	36,5	63,5
4	Катионный карт. Крахмал (CЗ _{кат.} = 0,047)	32,4	67,6
5	Катионный карт. крахмал (CЗ _{кат.} = 0,035)	28,0	72,0
6	Катионный карт. крахмал (CЗ _{кат.} = 0,061)	0,0	100,0
7	Катионный карт. крахмал (CЗ _{кат.} = 0,045)	0,0	100,0

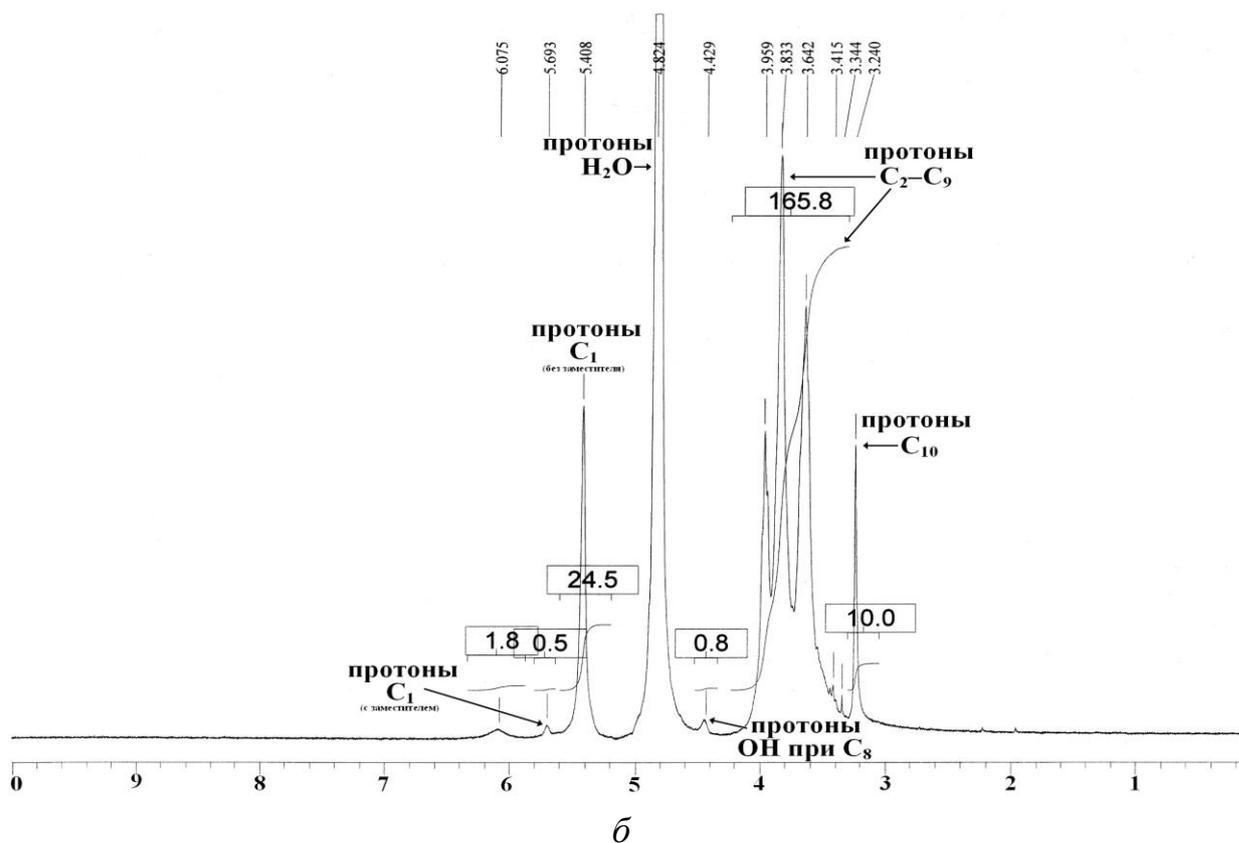
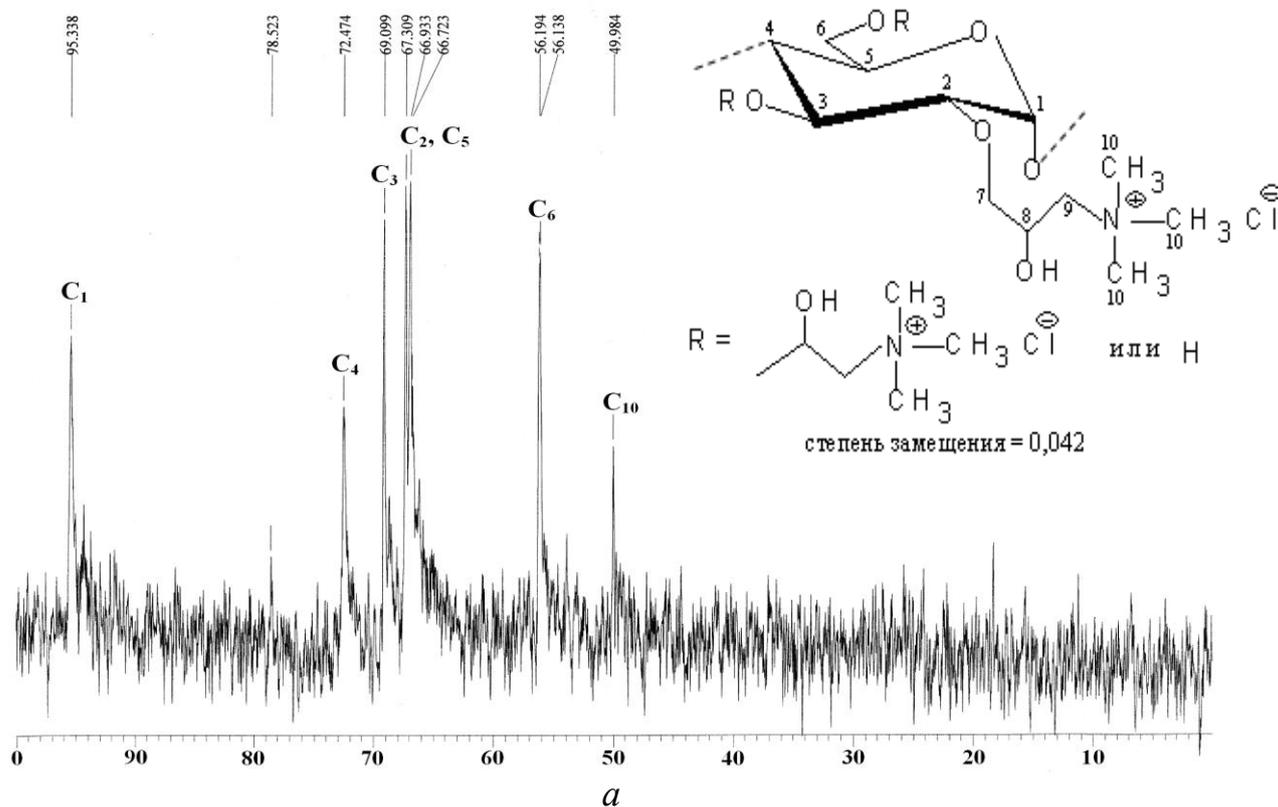


Рисунок 4 – ЯМР-спектры картофельного катионного крахмала со степенью замещения 0,042: *a* – ^{13}C ЯМР-спектр; *б* – ^1H ЯМР-спектр

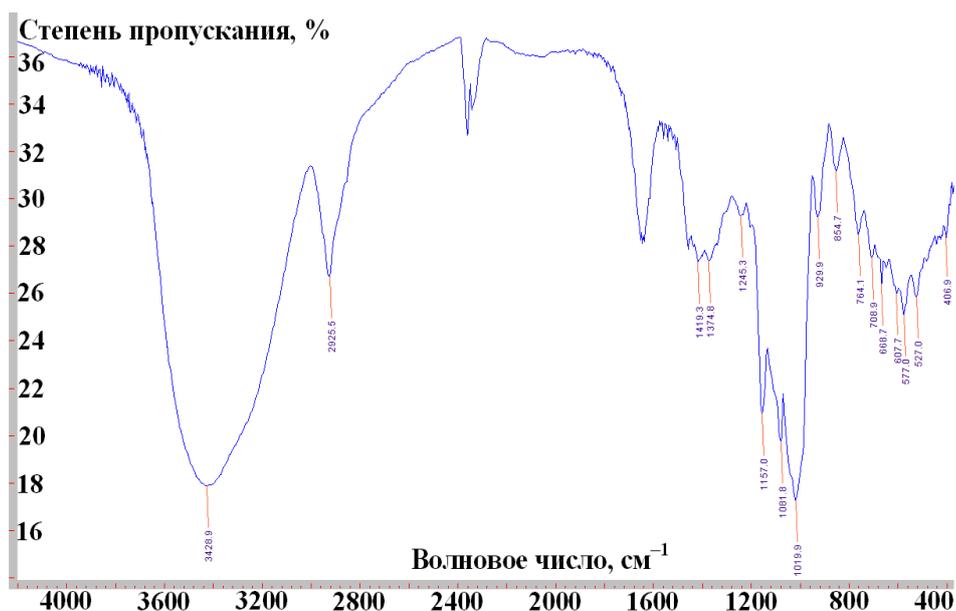


Рисунок 5 – ИК-спектр картофельного катионного крахмала со степенью замещения 0,042

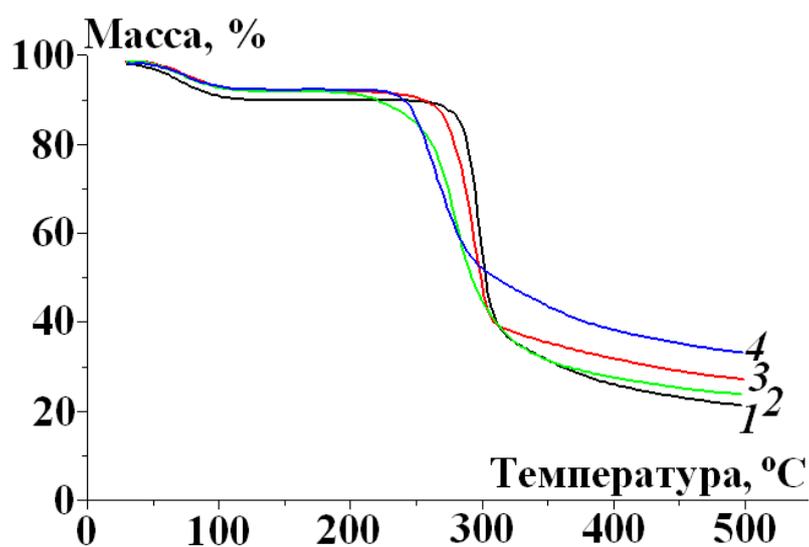


Рисунок 6 – Процесс дегидратации: 1 – нативный; 2, 3, 4 – катионный, полученный при различных температурах (°C): 2 – 35 ($C_{3\text{кат.}} = 0,035$); 3 – 45 ($C_{3\text{кат.}} = 0,061$); 4 – 55 ($C_{3\text{кат.}} = 0,045$)

Таблица 5 - Гравиметрический анализ катионного и нативного картофельного крахмала

Полисахарид	$C_{3\text{кат}}$	$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	Остаток при 500°C, %
Нативный картофельный крахмал	0	287	303	21,0
Катионный карт. крахмал	0,035	267	300	26,7
Катионный карт. крахмал	0,045	244	313	33,1
Катионный карт. Крахмал	0,061	220	292	23,1

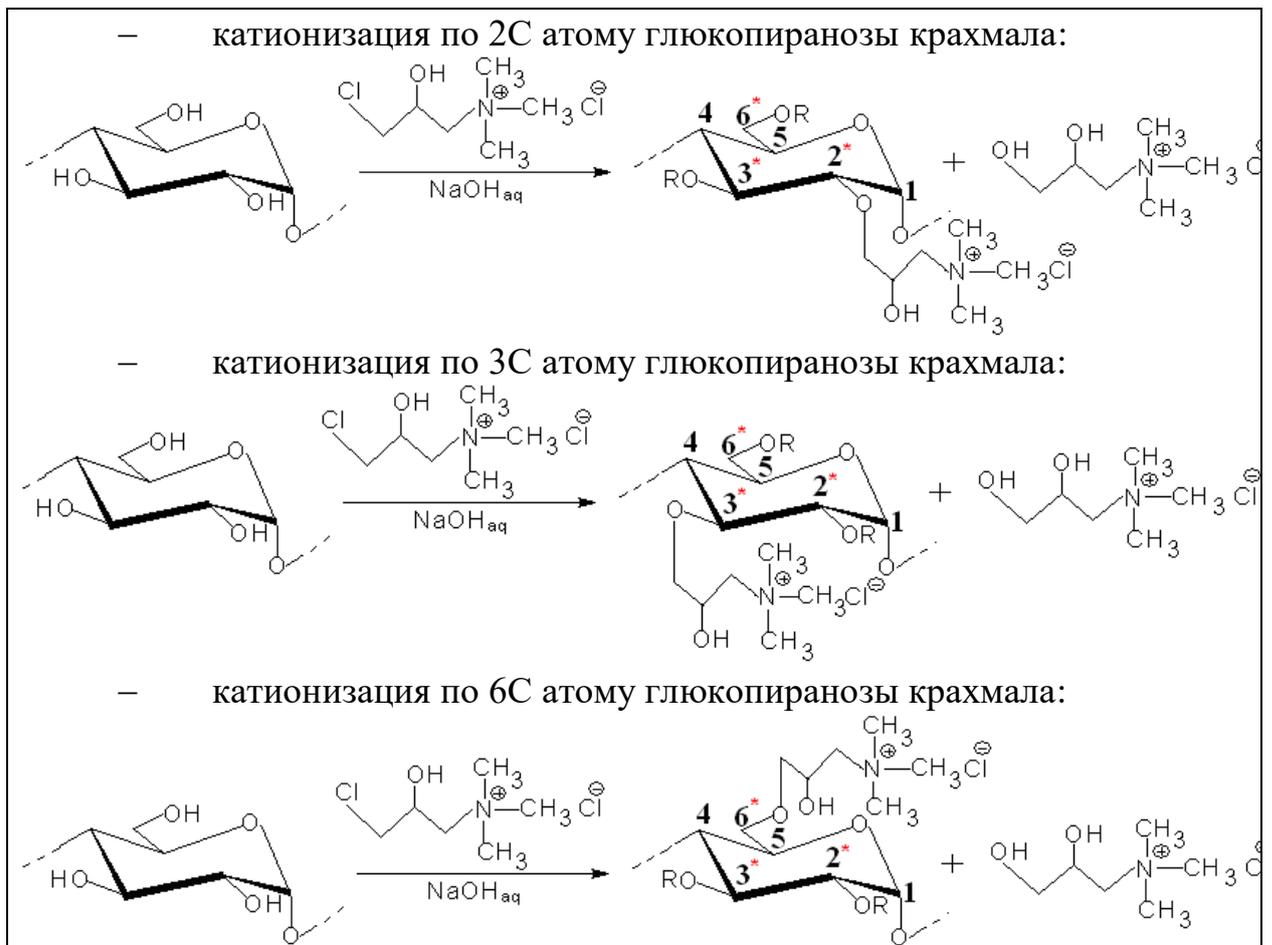


Рисунок 7 – Схема катионизации по 2С, 3С и 6С атому глюкопиранозы крахмала

Обсуждение результатов и заключение

Принимая во внимание общеизвестные факты гранулярного строения крахмала, а также распределение амилопектина и амилозы в ее структуре можно утверждать, что катионизация крахмала происходит преимущественно в аморфных областях гранулы, т.к. катионирующему реагенту легче атаковать амилопектин, который находится в аморфных областях. Катионизации подвергается гидроксилы α -D-глюкопиранозы крахмала 2, 3 и 6 атома углерода (рисунок 7).

Гидроксильные группы взаимодействуют с ХГПТМАХ в порядке убывания: со 2,6,3 атома

углерода α -D-глюкопиранозы крахмала. Это объясняется разной конформацией глюкопиранозного цикла, расположением функциональных групп и рН среды [10].

Рисунок 2 свидетельствует о сохранении форм крахмальных гранул при проведении процесса катионизации. Однако следует отметить, что с возрастанием степени катионизации крахмальные гранулы претерпевают существенные изменения. Разрушение крахмальных гранул, по-видимому, начинается с центральной части гранулы. О структурных изменениях крахмальных гранул крахмала

(разрушении) при усилении процесса катионизации также свидетельствуют рентгенограммы катионных крахмалов (рисунок 3).

Вид используемого крахмала и температурный режим катионизации с помощью ХГПТМАХ в щелочной приводит к существенным изменениям надмолекулярной структуры крахмала.

Анализ дифрактограмм (рисунок 3, кривые 6,7) установил, что катионизация крахмала при температурах, приводящих к высокой степени набухания крахмала, приводит к снижению степени кристалличности (33,2% - нативный крахмал, 28% - катионный крахмал со СЗ 0,035 и 0% - катионный крахмал со СЗ 0,061 и 0,045), данное явление становится более выраженным с повышением температуры реакции. Рефлексы $2\theta = 17,0, 19,5$ и $22,1^\circ$ которые являются основными для нативного картофельного крахмала почти не выражаются в катионных крахмалах, полученных при температуре 45°C и выше (рисунок 3, кривые 2,5), рефлексы при $2\theta = 19,5^\circ$ отсутствуют в катионных крахмалах, полученных при температуре 35°C , но при этом сохраняют четкие полосы с максимумами при $2\theta = 17,0, 22,1^\circ$. При таких режимах модификации крахмала затрагиваются аморфные и кристаллические участки структуры, что возможно и приводит к равномерному распределению катионных групп. Дифрактограммы образцов катионного картофельного крахмала с различной степенью

замещения (рисунок 3, кривые 2–5), полученных при 35°C , характеризуются отсутствием рефлекса при $2\theta = 19,5^\circ$ и наличием четких полос с максимумами около $2\theta = 17,0$ и $22,1^\circ$. Расчет степени кристалличности этих образцов показывает, что СК для образцов 2 и 3 выше, а в образцах 4 и 5, чем у нативного картофельного крахмала (таблица 4).

Эти явления, затрагивающие степень кристалличности исследуемых образцов, скорее всего связаны с тем, что в водно-изопропанольной смеси растворяется аморфная часть образцов которая остается в фильтрате, доля кристаллических областей в выделенном и исследованном нами катионном крахмале от этого иногда возрастает, что и приводит к некоторому увеличению степени кристалличности.

Кроме того, изменяя температуры реакции катионизации, можно получить катионные крахмалы с похожим содержанием 2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридных групп, но с различной степенью кристалличности (рисунок 3, кривые 4, 7), из-за чего их физико-химические свойства могут различаться.

Особенности строения химически модифицированного катионного картофельного крахмала в виде $^{13}\text{СЯМР-}$, $^1\text{НЯМР-}$ спектров представлены на рисунке 4, в виде ИК-спектра на рисунке 5, а диверсификации – на рисунке 6. Фазовый и гравиметрический

анализ также отражены в таблице 4 и таблице 5 соответственно.

Анализ $^{13}\text{С}$ ЯМР-, $^1\text{Н}$ ЯМР-спектров (рисунок 4) и ИК-спектра (рис. 5) указывает на наличие α -D-глюкопиранозы как основного элемента структуры, а также присутствие эпихлоргидринной группировки, замещающей гидроксид в положении 2С, 3С и 6С α -D-глюкопиранозы. При этом процесс замещения в разных положениях α -D-глюкопиранозы происходит не равномерно (с различной скоростью) и осуществляется следующим образом: 2С > 6С > 3С. На рисунке 5 приведен ИК-спектр картофельного катионного крахмала со степенью замещения 0,042.

Неизотермические термогравиметрические кривые нативного картофельного крахмала и трех образцов катионного картофельного крахмала приведены на рисунке 6. Катионизация оказывает сильное влияние на механизм деградации и начальную температуру, а также другие термодинамические свойства крахмала, о чем свидетельствуют неизотермические термогравиметрические кривые крахмала нативного и катионного. Потери массы происходят в 2 стадии при первой стадии происходящей в диапазоне температур 70-100 °С удаляется влага абсорбированная образцами нативного и катионного, а во второй стадии протекающая при температуре от 220 до 287 °С идет процесс деградации и карбонизации полимера. Различие катионных и

нативных крахмалов обуславливается более низкой температурой карбонизации катионных крахмалов (таблица 5), чем для нативного.

Данные таблицы 5 свидетельствуют о том, что масса образовавшегося карбонизованного остатка при 500 °С выше в катионных крахмалах, чем у нативного крахмала. Увеличением содержания катионных групп сопровождается уменьшением температуры карбонизации, но при этом температура при которой теряется половина массы образца не зависит от степени катионизации.

Способ производства катионного картофельного крахмала в суспензии можно рекомендовать для внедрения на отечественных предприятиях крахмальной отрасли.

На основании проведенной научной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработан метод катионизации крахмала с высокой эффективностью, позволяющий получить крахмал со степенью замещения от 0,01 до 0,06 моль/моль, в присутствии ингибиторов клейстеризации в щелочной среде, реагентом ХГПТМАХ.

2. Химическое строение полученных образцов катионного крахмала со степенью замещения 0,042 подвергнуто исследованиям методами $^{13}\text{С}$ ЯМР-, $^1\text{Н}$ ЯМР- и ИК-спектроскопией. Определено присутствие остатков α -D-глюкопиранозы и ХГПТМАХ.

3. Исследованы аморфно-кристаллические структуры

полученных образцов катионного крахмала, обнаружено что катионизация крахмала приводит к ее изменениям.

4. Катионизация оказывает сильное влияние на

механизм деградации и начальную температуру, а также другие термодинамические свойства крахмала.

Список литературы

1 Prado H. J., Matulewicz M. C. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications [Текст] //European Polymer Journal. – 2014. – Т. 52. – С. 53-75.

2 Bendoraitiene J. et al. Peculiarities of starch cationization with glycidyltrimethylammonium chloride [Текст] //Starch-Stärke. – 2006. – Т. 58. – №. 12. – С. 623-631.

3 Berzin F., Tara A., Tighzert L. In-line measurement of the viscous behaviour of wheat starch during extrusion. Application to starch cationisation [Текст] //Applied Rheology. – 2007. – Т. 17. – №. 2. – С. 21222-1-21222-7.

4 Hebeish A. et al. Cationized starch derived from pre-oxidized starch for textile sizing and printing [Текст] //Starch-Stärke. – 2005. – Т. 57. – №. 12. – С. 616-623.

5 Radosta S. et al. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes [Текст] //Starch-Stärke. – 2004. – Т. 56. – №. 7. – С. 277-287.

6 Gimbert F. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis [Текст] //Journal of hazardous materials. – 2008. – Т. 157. – №. 1. – С. 34-46.

7 Kuo W. Y., Lai H. M. Changes of property and morphology of cationic corn starches [Текст] //Carbohydrate Polymers. – 2007. – Т. 69. – №. 3. – С. 544-553.

8 Han H. L., Sosulski F. W. Cationization of potato and tapioca starches using an aqueous alcoholic-alkaline process [Текст] //Starch-Stärke. – 1998. – Т. 50. – №. 11-12. – С. 487-492.

9 Wang Y., Xie W. Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid [Текст] //Carbohydrate Polymers. – 2010. – Т. 80. – №. 4. – С. 1172-1177.

10 Pal S., Mal D., Singh R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent [Текст] //Carbohydrate Polymers. – 2005. – Т. 59. – №. 4. – С. 417-423.

References

1 Prado H. J., Matulewicz M. C. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications [Текст] //European Polymer Journal. – 2014. – Т. 52. – С. 53-75.

2 Bendoraitiene J. et al. Peculiarities of starch cationization with glycidyltrimethylammonium chloride [Текст] //Starch-Stärke. – 2006. – Т. 58. – №. 12. – С. 623-631.

3 Berzin F., Tara A., Tighzert L. In-line measurement of the viscous behaviour of wheat starch during extrusion. Application to starch cationisation [Текст] //Applied Rheology. – 2007. – Т. 17. – №. 2. – С. 21222-1-21222-7.

4 Hebeish A. et al. Cationized starch derived from pre-oxidized starch for textile sizing and printing [Текст] //Starch-Stärke. – 2005. – Т. 57. – №. 12. – С. 616-623.

5 Radosta S. et al. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes [Текст] //Starch-Stärke. – 2004. – Т. 56. – №. 7. – С. 277-287.

6 Gimbert F. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis [Текст] //Journal of hazardous materials. – 2008. – Т. 157. – №. 1. – С. 34-46.

7 Kuo W. Y., Lai H. M. Changes of property and morphology of cationic corn starches [Текст] //Carbohydrate Polymers. – 2007. – Т. 69. – №. 3. – С. 544-553.

8 Han H. L., Sosulski F. W. Cationization of potato and tapioca starches using an aqueous alcoholic-alkaline process [Текст] //Starch-Stärke. – 1998. – Т. 50. – №. 11-12. – С. 487-492.

9 Wang Y., Xie W. Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid [Текст] //Carbohydrate Polymers. – 2010. – Т. 80. – №. 4. – С. 1172-1177.

10 Pal S., Mal D., Singh R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent [Текст] //Carbohydrate Polymers. – 2005. – Т. 59. – №. 4. – С. 417-423.

PHYSICO-CHEMICAL STRUCTURE PROPERTIES OF CATIONIC POTATO STARCH OBTAINED BY SUSPENSION («WATERY») WAY METHOD

Litvyak V.V¹., Butrim S.M², Nikitina M.F. ¹, Kuzina L.B¹

¹All-Russian Research Institute of Starch Products – Branch of the Federal Food Systems Center named by V.M.Gorbatov RAS, Kraskovo, Russian Federation

²Belarusian State University, Research Institute for Physical Chemical Problems, Minsk, Republic of Belarus

(E-mail: besserk1974@mail.ru)

Abstract

A highly efficient starch cationization method in suspension with a cation-containing reagent CHPTAC in an alkaline medium with gelatinization inhibitors has been developed, which makes it possible to obtain cationic starch with 0,01–0,06 mol/mol substitution degree. Scanning electron photographs of native and cationic starches granules showed the starch granules destruction with an increase in cationization degree. ^{13}C NMR, ^1H NMR and IR-spectra indicates analysis α -D-glucopyranose presence as the main structural element, as well as the presence of an epichlorohydrin group that replaces the hydroxide at α -D-glucopyranose 2C, 3C, and positions 6C. In this case, the process of substitution in different positions of α -D-glucopyranose occurs unevenly (at different rates) and is carried out as follows: 2C > 6C > 3C. Diffraction patterns indicate a significant decrease in the degree of crystallinity (from 33,2% for native starch to 28% for cationic starch with DS 0,035 and up to 0% for cationic starches with DS 0,061 and 0,045) of potato starch after its cationization at temperatures leading to strong swelling starch granules in the reaction mixture, and these changes are the more significant, the higher the reaction temperature. In this case, the substitution process in different positions of α -D-glucopyranose occurs unevenly (at different rates) and is carried out as follows: 2C > 6C > 3C. Diffraction patterns indicate a significant decrease in the crystallinity degree (from 33,2% for native starch to 28% for cationic starch with DS 0,035 and up to 0% for cationic starches with DS 0,061 and 0,045) of potato starch after cationization at temperatures leading to strong swelling starch granules in the reaction mixture, and these changes are the more significant, the higher the reaction temperature. The main native potato starch reflexes characteristic ($2\theta = 17,0, 19,5$ and $22,1^\circ$) are practically not expressed in cationic starch samples synthesized at $T \geq 45^\circ\text{C}$. Diffraction patterns of cationic potato starch samples with various substitution degrees, obtained at 35°C , are characterized by the reflex absence at $2\theta = 19,5^\circ$ and the clear bands presence with maxima around $2\theta = 17,0$ and $22,1^\circ$. Non-isothermal thermogravimetric curves of native potato starch and three cationic potato starch samples showed that the cationic groups into the starch macromolecule introduction has a significant effect on the starch thermal characteristics, mainly on the initial temperature and degradation mechanism. All studied samples lose weight in two stages: the first ($70\text{--}100^\circ\text{C}$) is associated with the adsorbed moisture removal, and the second ($220\text{--}287^\circ\text{C}$) is directly caused by the polymer degradation and decomposition (carbonization). In this case, carbonization of all cationic starch samples begins at lower temperatures than for native starch.

Key words: starch, cationization, modification, reagent, properties.

СУСПЕНЗИЯЛЫҚ («ДЫМҚЫЛ») ТӘСІЛМЕН АЛЫНҒАН КАТИОНДЫҚ КАРТОП КРАХМАЛЫ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Литвяк В.В.¹., Бутрим С.М.²., Никитина М.Ф.¹, Кузина Л.Б.¹

¹*В.М. Горбатова Бүкілресейлік крахмал өнімдері ғылыми-зерттеу институты-фмбзу азық-түлік жүйелері ФГО филиалы. РАН, Красково кенті, Ресей Федерациясы*

²*«Физика-химиялық мәселелер ғылыми-зерттеу институты» БМУ мекемесі, Минск қ., Беларусь Республикасы
(E-mail: besserk1974@mail.ru)*

Түйін

Құрамында катионы бар хгптм реагенті бар суспензиядағы крахмалды клейстерлеу тежегіштерін қолдана отырып, жоғары тиімді катионизациялау әдісі әзірленді, бұл 0,01–0,06 моль/моль алмастыру дәрежесімен катионды крахмал алуға мүмкіндік береді. Жергілікті және катионды крахмал түйіршіктерінің сканерленген электрондық фотосуреттері катионизация деңгейінің жоғарылауымен крахмал түйіршіктерінің жойылуын көрсетті. ¹³C ЯМР-, ¹H ЯМР-спектрлер мен ИҚ-спектрлерді талдау құрылымның негізгі элементі ретінде α-D-глюкопиранозаның болуын, сондай-ақ 2с, 3С және 6С α-d-глюкопиранозаның позициясында гидроксидті алмастыратын эпихлоргидринді топтың болуын көрсетеді. Бұл жағдайда α-D-глюкопиранозаның әртүрлі позицияларындағы алмастыру процесі біркелкі жүрмейді (әртүрлі жылдамдықпен) және келесідей жүзеге асырылады: 2С>6С>3С. Дифрактограммалар реакция қоспасындағы крахмал түйіршіктерінің қатты ісінуіне әкелетін температурада катионизациядан кейін картоп крахмалы кристаллдық дәрежесінің (0,035 со катионды крахмалда 33,2% – дан 28% – ға дейін және 0,061 және 0,045 со катионды крахмалда 0% – ға дейін) айтарлықтай төмендеуін көрсетеді, бұл өзгерістер реакция температурасы неғұрлым жоғары болса. Жергілікті картоп крахмалына тән негізгі рефлекстер (2Q = 17,0, 19,5 және 22,1°) $T \geq 45^\circ\text{C}$ синтезделген катионды крахмал үлгілерінде іс жүзінде көрінбейді. 35°С-та алынған әр түрлі ауыстыру дәрежесі бар катионды картоп крахмалы үлгілерінің дифрактограммалары 2Q = 19,5°-де рефлекстің болмауымен және шамамен 2Q = 17,0 және 22,1° максимумы бар айқын жолақтардың болуымен сипатталады. Жергілікті картоп крахмалы мен катиондық картоп крахмалының үш үлгісінің термогравиметриялық қисықтары катиондық топтардың крахмал макромолекуласына енуі крахмалдың жылу сипаттамаларына, негізінен бастапқы температура мен тозу механизміне айтарлықтай әсер ететіндігін көрсетті. Зерттелген барлық үлгілер массасын екі кезеңде жоғалтады: біріншісі (70–100°С) адсорбцияланған ылғалды жоюмен байланысты, ал екіншісі (220–287°С) полимердің тозуы мен ыдырауына (карбонизация) байланысты. Сонымен қатар, катионды крахмалдың барлық үлгілерін

карбонизациялау жергілікті деңгейге қарағанда төмен температурада басталады.

Кілт сөздер: картоп крахмалы, катионизация, модификация, реагент, қасиеттері.