

УДК 661.728.82

Протопопов Андрей Валентинович, к.х.н.
Шумилова Елена Юрьевна, студент
Нешчадинова Елизавета Александровна, студент
(АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул)
Andrey V. Protopopov, PhD in Chemistry
Elena Yu. Shumilova, student
Elizaveta A. Neshchadimova, student
(AltSTU, Barnaul)

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
КРАХМАЛА С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH
СРЕДЫ**

**STRUCTURE FORMATION OF ESTERS OF STARCH WITH
AMBER ACID AT DIFFERENT MEDIUM pH**

Модификация крахмала имеет важное значение при получении пищевых добавок, проведении сополимеризации для получения биоразлагаемых полимеров, получения адгезивов. Путем ацилирования можно улучшить свойства нативного крахмала, а также может быть расширена область его применения. В ходе проведения работы исследован химический способ модификации крахмала при взаимодействии с янтарной кислотой в присутствии тионилхлорида. Полученные сложные эфиры крахмала проходили исследования на содержание связанной кислоты методом потенциометрии, и была определена степень замещения в полученных продуктах. Для полученных сукцинатов крахмала изучено влияние pH среды на реологические свойства его раствора.

Starch modification is of great importance in the production of food additives, in copolymerization to obtain biodegradable polymers, and in the production of adhesives. By acylation, the properties of the native starch can be improved, and the scope of its application can also be expanded. In the course of the work, a chemical method of starch modification was investigated by interaction with succinic acid in the presence of thionyl chloride. The resulting starch esters were tested for bound acid content by potentiometry, and the degree of substitution in the resulting products was determined. For the obtained starch succinates, the effect of the pH of the medium on the rheological properties of its solution was studied.

Как перерабатываемый природный материал, крахмал является важным сырьем для производства продуктов питания и других полей. Натуральный крахмал путем этерификации может улучшить характеристики исходного крахмала и расширить область его применения. Крахмал - это природный, возобновляемый, биоразлагаемый полимер, богатый ресурсами, которые широко используются в различных растениях. Многие из его уникальных физико-химических свойств широко применяются в пищевой и других отраслях. Сам нативный крахмал нельзя использовать напрямую. После модификации свойства крахмала улучшаются и могут соответствовать требованиям многоуровневой обработки. Этерификация является одним из эффективных способов денатурации, и крахмал может быть модифицирован физическими, химическими или ферментативными методами, которые эффективно применяется в пищевой, текстильной, бумажной, нефтехимической и фармацевтической отраслях в зависимости от различных свойств. Применение сложного эфира крахмала в зарубежных странах было раньше, и налажено крупномасштабное промышленное производство. Некоторые сложные эфиры крахмала для пищевых продуктов в основном включают в себя крахмал, октенилсукцинат крахмала, натрий октенилсукцинат, монокрахмалфосфат, фосфат дистрахмала, фосфатный фосфат крахмала, ацетилованный фосфат дистрахмала, гидроксипропилдистрахмал и фосфат, и гидроксипропиловый крахмал [1].

Крахмал является востребованным сырьем не только в чистом виде, но и находит широкое и все большее применение в модифицированном состоянии. Крахмалы, полученные из картофеля, кукурузы, риса, тапиоки и пшеницы, модифицированы для использования в пищевой промышленности, поскольку натуральные крахмалы состоят из гидрофильных глюкозных остовов, что приводит к плохой поверхностной активности. Процесс модификации прикрепляет неполярные боковые цепи для увеличения их сродства к границе раздела масло-вода. Ацилирование картофельного крахмала увеличивает отрасли его применения. Модификация способствует возникновению степени замещения, а также позволяет её варьировать. Использование модифицированного крахмала снижает себестоимость продукта, следовательно, данный фактор показывает перспективы разработки данной тематики [2].

Нами были проведены опыты по синтезу сложных эфиров крахмала с янтарной кислотой в присутствии тионилхлорида [3, 4]. Синтез проводили в мольном соотношении янтарная кислота : крахмал как 3:1. Полученные продукты исследовались на содержание связанной кислоты методом потенциометрии и рассчитывали степень замещения в полученных продуктах.

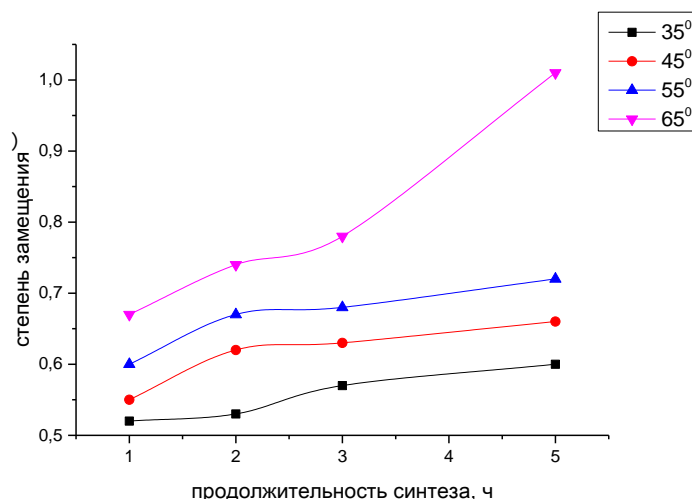


Рисунок 1 – Степень замещения в сложных эфирах крахмала при различных температурах

С увеличением продолжительности и температуры синтеза наблюдается возрастание степени замещения в полученных продуктах. При этом достигнутая степень замещения составляет практически от 1 до трехзамещенного сложного эфира.

Для полученных сложных эфиров крахмала нами было изучено влияние pH среды на вязкость растворов и структурообразование. Вязкость растворов измерялась на вискозиметре Убеллоде.

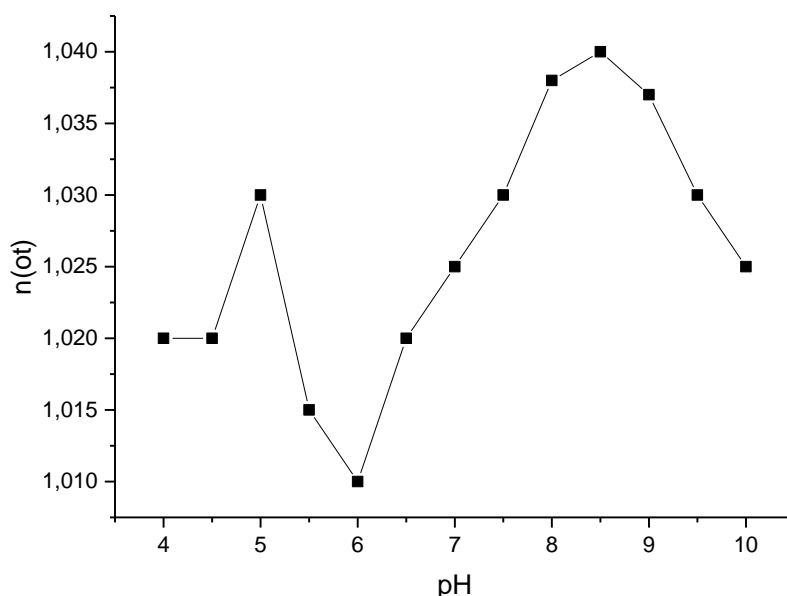


Рисунок 2 – Зависимость вязкости раствора от pH среды

Вязкость раствора изменяется нелинейно с ростом pH среды, при этом наблюдается минимум вязкости при нейтральном pH. При

подкислении раствора вязкость незначительно возрастает и в более кислой среде происходит некоторое ее снижение. В щелочной среде происходит резкий скачок вязкости.

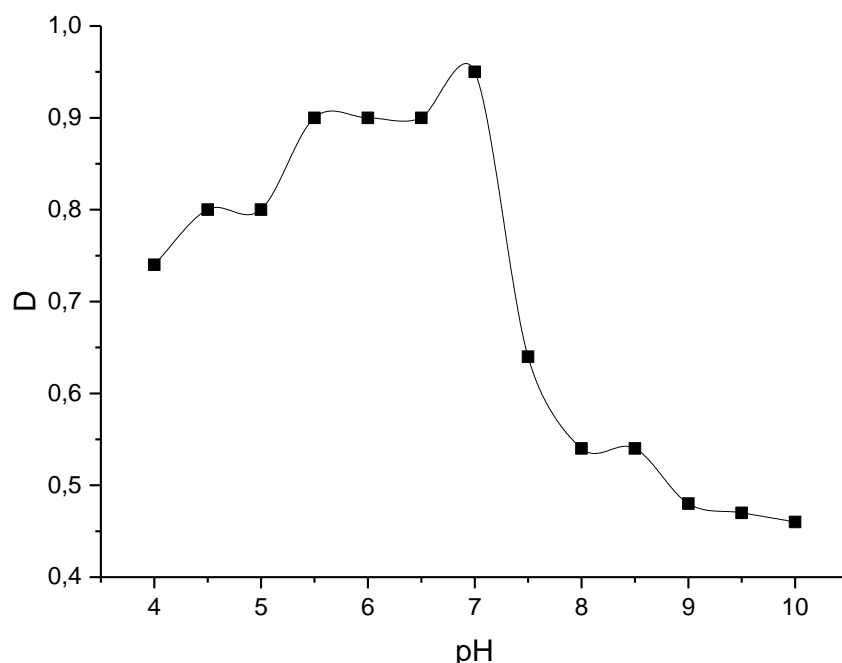


Рисунок 3 – Зависимость оптической плотности раствора сложного эфира крахмала от pH среды

Зависимость оптической плотности раствора сложного эфира крахмала от pH среды показывает экстремальный характер с максимумом при pH 7.

Из полученных данных можно предположить образование изоэлектрической точки сукцината крахмала при нейтральной среде.

В ходе проведенных исследований были получены сложные эфиры крахмала с янтарной с различной степенью замещения. Предложенный метод позволяет получать самые различные сложные эфиры крахмала с карбоновыми кислотами, тем самым широко варьируя эмульгирующие свойства получаемых модифицированных крахмалов и область их применения.

Список литературы

1. J. Singh, L. Kaur, and O. J. McCarthy, "Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—a review," Food Hydrocolloids, vol. 21, no. 1, pp. 1–22, 2007.

2. Влияние сульфата алюминия на получение сложных эфиров крахмала с янтарной кислотой / Шумилова Е.Ю., Штепенко Д.Е., Протопопов А.В. // Приоритетные направления развития науки и технологий: доклады XXVII международной науч.-практич. конф.; под общ. ред. В.М. Панарина. – Тула: Инновационные технологии, 2020. – с.22-23

3. Исследование получения сукцинадов крахмала / Шумилова Е.Ю., Нецадимова Е.А., Протопопов А. В. // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (25 мая 2020 года, г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2020.

4. Протопопов А.В. Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими оксикислотами из плодовой оболочки овса / Протопопов А.В., Ворошилова А.В., Клевцова М.В., Бобровская С.А. // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2016. № 2. С. 171-176.