

МОДИФІКАЦІЯ КАРТОПЛЯНОГО КРОХМАЛЮ ХЛОРАНГІДРИДОМ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

С. І. Шульга, О. С. Шульга

*Національний університет харчових технологій;
вул. Володимирська, 68, Київ 01601, Україна
E-mail: shulgasi2015@gmail.com*

Крохмаль – це природний полімер, який за рахунок модифікації набуває необхідних властивостей для потреб харчової, пакувальної та інших галузей промисловості. Нині відомі такі способи модифікації: фізичні, хімічні та біологічні. Крохмалі, модифіковані хлоридною, фосфатною, сульфатною кислотами, оцтовим ангідридом, оцтовою та бурштиною кислотами, гідроксидом калію, персульфатом амонію, виробляють у промислових масштабах у багатьох країнах світу. Значна кількість наукових праць стосується взаємодії різних видів крохмалю з хлорангідридами жирних кислот. Крім того, крохмаль нативний та модифікований піддаються біодеструкції, що дозволяє використовувати їх для виготовлення екологічних матеріалів. Проведено модифікацію картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти, яку підтверджено елементним аналізом. В ІЧ-спектрах відбулися зміни смуг частоти коливань нативного крохмалю в нехарактеристичній області: частота коливань при $981,81\text{ см}^{-1}$ збільшилася і в спектрі модифікованого крохмалю та лежить при $1024,82\text{ см}^{-1}$. Смуга з частотою коливань $923,07\text{ см}^{-1}$ змістилася до $866,66\text{ см}^{-1}$, а смуга з частотою коливань $609,79\text{ см}^{-1}$ змістилася до $672,22\text{ см}^{-1}$, що вказує на зміну нехарактеристичної області спектру зразка нативного крохмалю після ацилування. В спектрі ЯМР модифікованого крохмалю з'явився сигнал при 7,3 м.ч., що є характерним для бензойного кільця. Проте визначити ступінь ацилування глюкопіранозних ланцюгів крохмалю та визначити положення замісника за спектром ЯМР виявилося неможливим. Відбулися зміни зовнішнього вигляду крохмалю, що встановлено за допомогою мікроскопіювання: характерна форма зерен картопляного крохмалю – видовжені овальні зерна – зруйновані. Досліджено властивості отриманого модифікованого продукту за допомогою термогравіметричного аналізу та встановлено, що модифікація змінила форми зв'язків вологи з крохмалем, зовнішній вигляд зерен, ступінь кристалічності зменшилася з 12 до 5 %.

Ключові слова: крохмаль, нативний, модифікований, бензойна кислота, хлорангідрид.

ВСТУП. Крохмаль як природний полімер широко використовують у багатьох галузях промисловості. Властивості нативного крохмалю не завжди відповідають технологічним потребам під час виробництва харчових продуктів або пакувальних матеріалів. Модифікація крохмалю надає можливості змінювати фізико-хімічні властивості нативного крохмалю та створювати нові матеріали із заданими властивостями [1]. Нині відомі такі способи модифікації: фізичні, хімічні та біологічні. Вивчення механізму хімічної модифікації, змін будови та властивостей модифікованого крохмалю дозволить розширити хімію полісахаридів. Крохмалі, модифіковані хлоридною, фосфатною, сульфатною кислотами, оцтовим ангідридом, оцтовою та бурштиною кислотами, гідроксидом калію, персульфатом амонію в промислових обсягах виробляють у багатьох країнах світу [2].

Значна кількість наукових праць стосується взаємодії різних видів крохмалю з хлорангідрідами жирних кислот [3, 4]. Крім того, крохмаль нативний та модифікований піддаються біодеструкції, що дозволяє використовувати їх для виготовлення екологічних матеріалів [5]. В аспекті теперішньої екологічної ситуації в світі є актуальним розширення асортименту сировини для екологічних пакувальних матеріалів.

Більшість запропонованих схем модифікації полісахаридів, які наведено в літературних джерелах, є багатостадійними, складними, потребують вартісних та відносно токсичних реагентів, що неприпустимо для харчової промисловості та для предметів і матеріалів, призначених для контакту з харчовими продуктами. Саме

тому дослідження теми модифікації крохмалю є актуальним та життєво необхідним. На підставі попередніх досліджень [6] можна стверджувати, що модифікація природних полімерів позитивно позначається на властивостях полімеру як сировини для біодеградабельних матеріалів.

Метою нашої роботи було проведення модифікації нативного картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти та дослідження фізико-хімічних властивостей продукту модифікації.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Запропоновано зручний метод модифікації крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти з використанням розчинника диметилсульфоксиду (ДМСО), який є водорозчинним, що дозволяє повністю видалити його залишки після реакції.

Модифікатором крохмалю запропоновано бензойну кислоту, яку використовують у харчовій промисловості як консервант [7].

Підготовка крохмалю до реакції ацилювання хлорангідридом бензойної кислоти. У колбу на 500 см³ поміщали 100 г картопляного крохмалю, під'єднували через запобіжну склянку (Дрекселя) до водоструменевого насоса і нагрівали на киплячій водяній бані протягом 9 год. Вихід продукту: 88,1 г (втрати за рахунок сушіння 11,9 %).

Підготовка ДМСО

300 см³ ДМСО витримували протягом 2 діб при періодичному перемішуванні над прожареним за температури 400 °С СаО. Потім ДМСО переносили в колбу на 500 см³ і додавали 30 см³ сухого бензену. Залишки води відганяли за атмосферного тиску у вигляді азеотропу з бензеном і ДМСО ще раз

переганяли у вакуумі водоструменевого насоса.

Синтез хлорангідриду бензойної кислоти

У реактор на 100 см³, обладнаний магнітною мішалкою з підігрівом, крапельною лійкою, термометром і зворотним холодильником помістили 12,2 г (0,1 М) бензойної кислоти. За умови перемішування через крапельну лійку невеликими порціями додавали 23,8 г (0,2 М) хлористого тіонілу. Реакційна суміш поступово розігрівалася. Через 1 год додавали три краплі ДМФА, температуру підтримували на рівні 50–60 °С ще впродовж 5 год. Надлишок хлористого тіонілу відганяли у вакуумі водоструменевого насоса. Отримали 12,3 г (87,9 %) продукту, який використовували без додаткового очищення. Схему отримання хлорангідриду бензойної кислоти наведено на рис. 1.

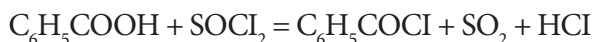


Рис. 1. Схема синтезу хлорангідриду бензойної кислоти

Fig. 1. Benzoic acid chloride synthesis scheme.

Естерифікація крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти

У тригорлий реактор на 500 см³, обладнаний магнітною мішалкою з підігрівом, лійкою, термометром і зворотним холодильником, поміщали 18,0 г (0,1 М) у розрахунку на глюкозу) висушеного крохмалю і 350 см³ висушеного ДМСО. Перемішували протягом 3 год за температури 75 °С до утворення прозорих драглів. Далі знімали нагрів і додавали 0,5 г К₂СО₃ (близько 2 % до маси крохмалю). Під час перемішування додали невеликими порціями 21,1 г

(0,15 М) хлорангідриду бензойної кислоти. Реакційна маса густішала, через 1 год реакційна маса являла собою дуже густі драглі світло-жовтого кольору. Суміш нагрівали при перемішуванні ще протягом 2 год за температури 55–60 °С. Реакційну суміш залишали на ніч за кімнатної температури. Далі додавали 150 см³ етанолу та інтенсивно перемішували 1 год. Осад, що випав, відфільтровували на вакуумі водоструменевого насоса, промивали дистильованою водою (2х30 см³), етанолом (2х15 см³). Отриманий продукт сушили на повітрі за кімнатної температури.

Методи дослідження

Інфрачервоне дослідження проводили на приладі Nexus-475 фірми Nicolet, таблетка з KBr.

Рентгено-фазовий аналіз проводили на приладі «ДРОН-3М» у випромінюванні CuKα з Ni фільтром; U=35 kV, I=20 mA; кут переміщення лічильника Δ2Θ=0,04°; час відліку інтенсивності 3 с.

Термогравіметричне дослідження проводили на приладі Q-1500В.

ЯМР-спектри реєстрували на ЯМР-спектрометрі MERCURY, фірми VARIAN, 400 МГц у розчині DMSO-d₆.

ІЧ-дослідження

За результатами аналізу ІЧ-спектрів нативного картопляного крохмалю (рис. 2 а) і модифікованого хлорангідридом бензойної кислоти видно, що в ІЧ-спектрі модифікованого крохмалю (рис. 2 б) відбулися зміни. Так, в ІЧ-спектрі є максимум при 1710,82 см⁻¹, що є характерним для С=О у складі естерної групи, яка з'явилася в модифікованому крохмалі в результаті реакції ацилування.

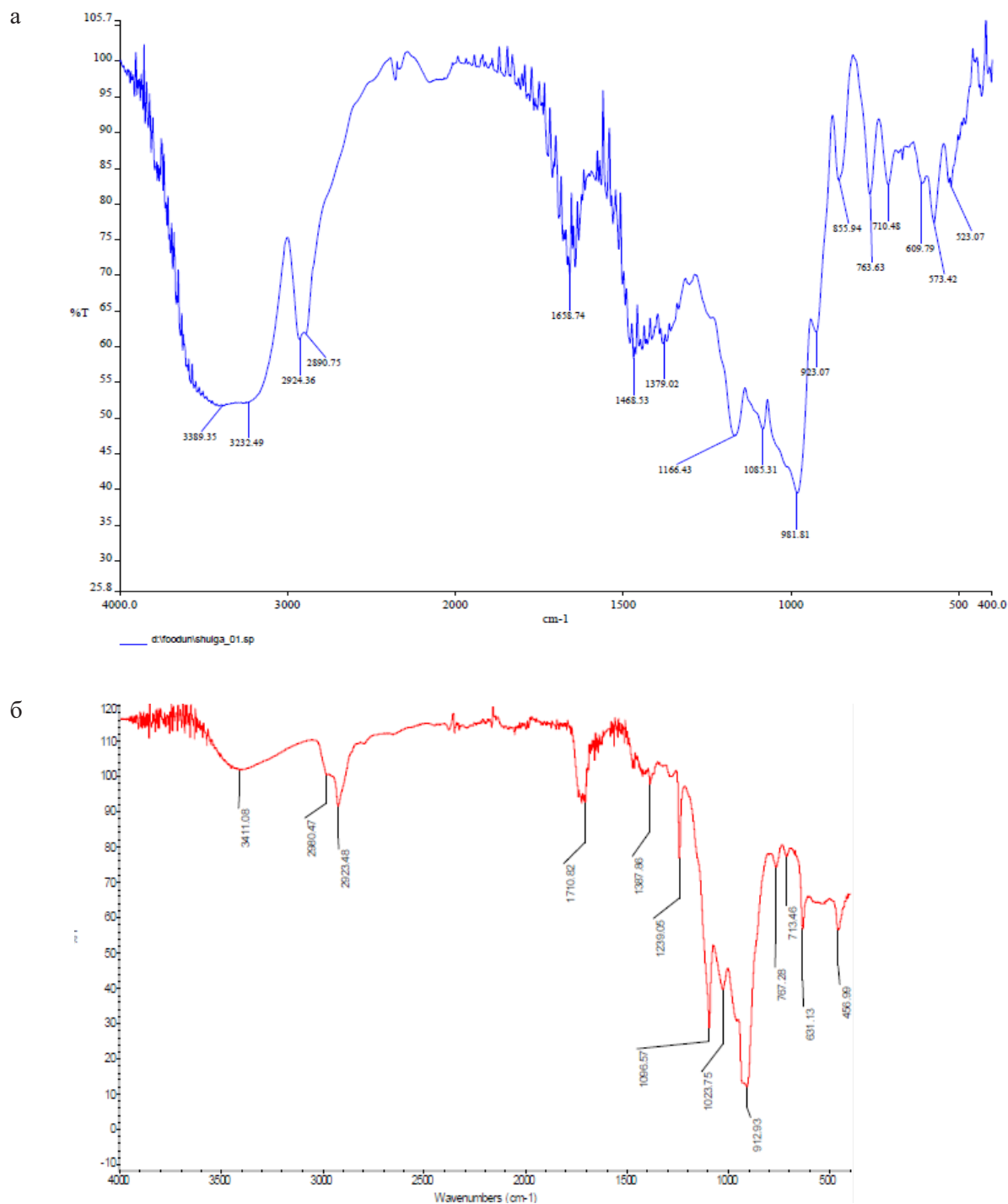


Рис. 2. ІЧ-спектри нативного (а) та модифікованого (б) картопляного крохмалю
 Fig. 2. IR-spectra of native (a) and modified (b) potato starch.

У спектрі нативного крохмалю (рис. 1а) присутня достатньо широка інтенсивна смуга, яка знаходиться при $3380,35\text{ см}^{-1}$, а в спектрі модифікованого зразка (рис. 2б) смуга лежить в області більш сильних коливань при $3411,08\text{ см}^{-1}$, що пов'язано зі ступенем участі ОН-групи в утворенні водневих зв'язків. Що більше гідроксильних груп бере участь в утворенні водневих зв'язків (нативний крохмаль), то більша область їхніх коливань зміщується в слабке поле [8]. Крім того, при порівнянні ІЧ-спектрів нативного та модифікованого крохмалів (рис. 2 а, б) встановлено, що спектри мають різні коливання в нехарактеристичній області. В ІЧ-спектрі нативного крохмалю (рис. 2а) міститься низка коливань у нехарактеристичній області, зокрема $981,1\text{ см}^{-1}$, $923,07\text{ см}^{-1}$, $609,79\text{ см}^{-1}$. Під час порівняння цих даних з аналогічними коливаннями модифікованого крохмалю видно, що в спектрі нативного крохмалю частота коливань при $981,81\text{ см}^{-1}$ збільшилася і в спектрі модифікованого крохмалю лежить при

$1024,82\text{ см}^{-1}$, смуга з частотою коливань $923,07\text{ см}^{-1}$ змістилася до $866,66\text{ см}^{-1}$, а смуга з частотою коливань $609,79\text{ см}^{-1}$ змістилася до $672,22\text{ см}^{-1}$, що вказує на зміну нехарактеристичної області спектру зразка нативного крохмалю після ацилування. Отже, за результатами ІЧ-аналізу зразки нативного та модифікованого крохмалів мають різний хімічний склад у результаті хімічної модифікації картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти.

Елементний аналіз

Отримані результати елементного аналізу, ацильованого ангідридом бензойної кислоти, такі: знайдено Карбону $48,26\%$, Гідрогену – $5,71\%$. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{17}$. Розраховано Карбону $48,15\%$, Гідрогену – $5,62\%$.

Наведені результати ІЧ-спектрів та результати елементного аналізу показують, що ацилування крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти відбулося за співвідношенням однієї молекули хлорангідриду бензойної кислоти і трьох залишків глюкопіранозних кілець (рис. 3).

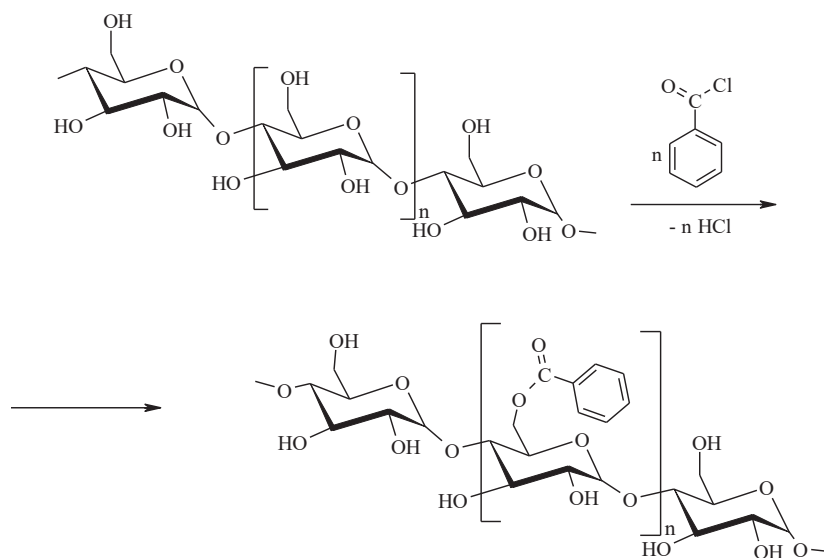


Рис. 3. Структурна формула продукту модифікації картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти

Fig. 3. Structural formula of the potato starch modification product with benzoic acid chloride.

Автори [9] стверджують, що найбільш легко ацилюється первинна спиртова група і гідроксильна спиртова група при С2. Інші дослідники [4] надають перевагу гідроксильній групі при С2.

Термогравіметричне дослідження
За умови зміни кристалічної на аморфну структуру можна очікувати зміну властивості речовини зв'язувати та утримувати воду. За допомогою термічного аналізу отриманого дериваторами, аналіз результатів яких наведено в табл. 1.

Табл. 1

Зони термолізу нативного та модифікованого крохмалів

Table 1.

The zones of native and modified starches thermolysis.

Вид крохмало	Зони термолізу									
	I Виділення адсорбованої води		II Виділення кристалізаційної води		III				IV горіння продуктів обвуглення	
					Термоліз безводних продуктів		Обвуглення			
	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %	Темпера- турний інтервал, °C	Δm , %
Нативний	65–100	3,9	100–140	3,8	300–380	7,5	380–500	5,0	500–600	7,5
Модифікований	60–100	4,9	100–240	13,3	240–370	7,5	370–500	3,8	500–670	1,5

Відповідно до результатів табл. 1, модифікований крохмаль містить більше адсорбованої води на 1,0 % за рахунок проведення модифікації у водному середовищі і саме за рахунок цього кількість кристалізаційної води в модифікованому крохмалі на 9,5 % є більшою. Під час проведення модифікації відбувається клейстеризація крохмалю, а під час його ацилування утримується і вода.

Саме за рахунок наявності кристалізаційної води в модифікованому крохмалі кількість безводних продуктів менша і, як наслідок, у третій зоні термолізу кількість безводних продуктів на 10 % менша, ніж для нативного крохмалю. Крім того, термоліз безводних продуктів починається за дещо нижчих температур – 240 °C проти 300 °C для нативного крохмалю. Отже, модифікація картопляного

крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти зумовлює зміну форми та кількості води картопляного крохмалю.

ЯМР-дослідження

У спектрі ЯМР модифікованого крохмалю з'явився сигнал при 7,3 м.ч., що є характерним для бензойного кільця.

Визначити ступінь ацилування глюкопіранозних ланцюгів крохмалю та визначити положення замісника за спектром ЯМР виявилось неможливим.

Рентгено-структурне дослідження

З метою з'ясування впливу процесу етерифікації хлорангідридом бензойної кислоти на кристалічність структури карто-

пляного крохмалю використано рентгено-структурний аналіз [10]. Отримані дифрактограми наведено на рис. 4.

Рентгенограма нативного крохмалю вказує на його аморфно-кристалічну структуру зі ступенем кристалічності 12 %. Модифікований крохмаль має аморфну структуру зі ступенем кристалічності лише 5 %. Крім того, руйнування первинної структури зерен крохмалю також підтверджено за допомогою оптичного мікроскопіювання. Отже, проведення хімічної модифікації хлорангідридом бензойної кислоти спричиняє зменшення кристалічної структури вихідного крохмалю.

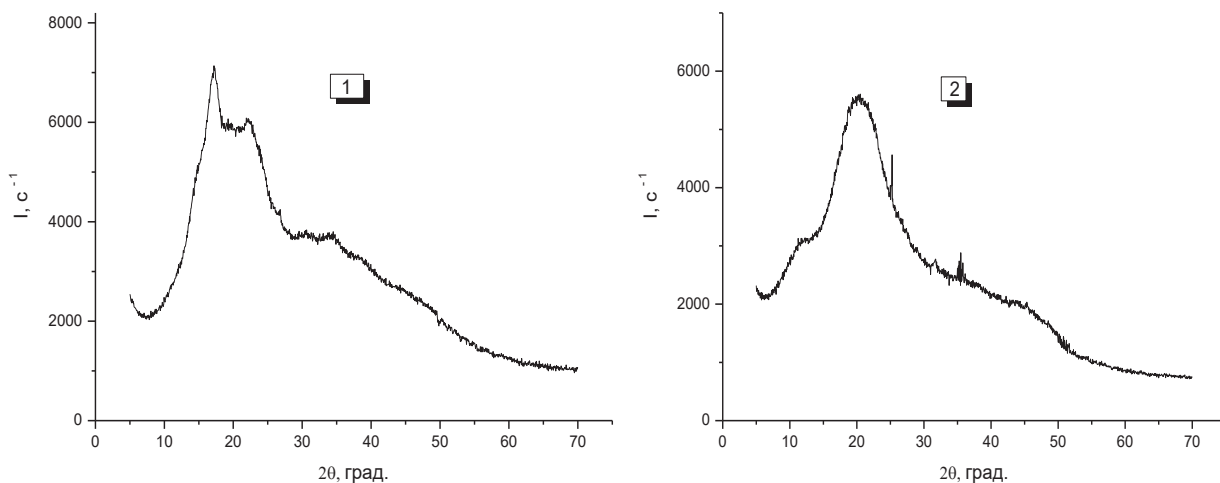


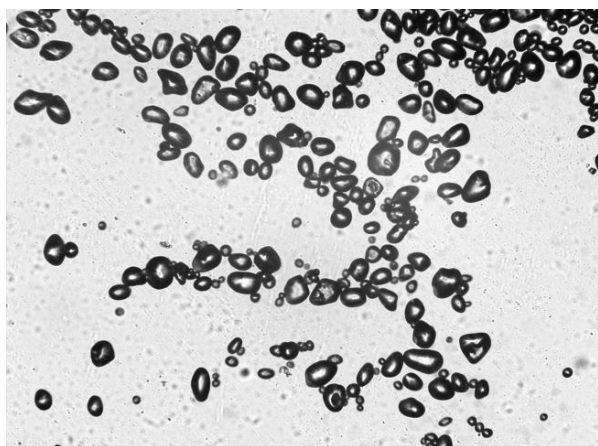
Рис. 4. Рентгенограми нативного крохмалю (1) та модифікованого хлорангідридом бензойної кислоти (2) ($n=3$, $p \leq 0,05$)

Fig. 4. X-ray patterns of native starch (1) and benzoic acid modified with chloride anhydride (2) ($n=3$, $p \leq 0,05$).

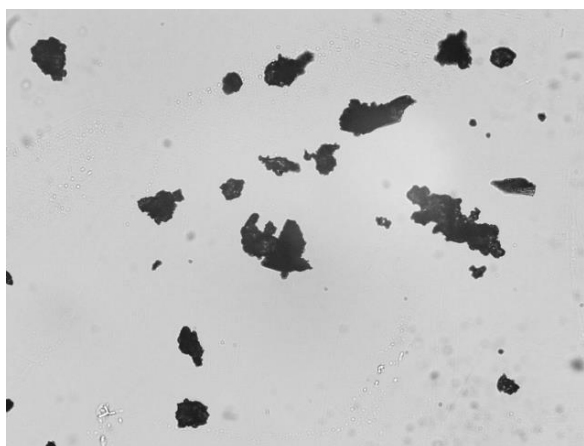
Дослідження під мікроскопом

Нативний крохмаль знаходиться у вигляді зерен, які можна побачити під мікроскопом. Для кожного виду залежно від походження він має різну форму та розмір.

Оскільки в процесі проведеної модифікації відбулося ацилування глюкопіранозних ланцюгів, то можна було очікувати і зміну форми зерен. Результати дослідження наведено на рис. 5.



а



б

Рис. 5. Вигляд зерен нативного (а) картопляного крохмалю та модифікованого хлорангідридом бензойної кислоти (б) (x400)

Fig. 5. The grains appearance of native (a) potato starch and benzoic acid modified with chloride anhydride (b) (x400).

Зовнішній вигляд крохмалів показує, що хімічну модифікацію картопляного крохмалю здійснено, оскільки відбулося руйнування початкової форми зерен. Отже, зміна зовнішньої форми зерен крохмалю також підтверджує хімічну модифікацію картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти.

ВИСНОВОК. Проведено модифікацію картопляного крохмалю хлорангідридом бензойної кислоти, яку підтверджено елементним аналізом. В ІЧ-спектрах відбулися зміни смуг частоти коливань нативного крохмалю в нехарактеристичній області: частота коливань при $981,81\text{ см}^{-1}$ збільшилася і в спектрі модифікованого крохмалю лежить при $1024,82\text{ см}^{-1}$, смуга з частотою ко-

ливань $923,07\text{ см}^{-1}$ змістилася до $866,66\text{ см}^{-1}$, а смуга з частотою коливань $609,79\text{ см}^{-1}$ змістилася до $672,22\text{ см}^{-1}$, що вказує на зміну нехарактеристичної області спектру зразка нативного крохмалю після ацилування. Досліджено властивості отриманого модифікованого продукту та встановлено, що модифікація змінила форми зв'язків вологи з крохмалем, зовнішній вигляд зерен, ступінь кристалічності зменшилася з 12 до 5 %.



ПОДЯКА. Роботу виконано в межах держбюджетної теми: «Хімічний дизайн та вивчення властивостей сполук гетероциклічної будови», державний реєстраційний номер 0119U103520.

POTATO STARCH MODIFICATION WITH BENZOIC ACID CHLORINE HYDRIDE.**S. I. Shulga, O. S. Shulga**

*National University of Food Technologies;
68 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine
E-mail: shulgasi2015@gmail.com*

Starch is a natural polymer due to modification, acquires the necessary properties for the needs of the food, packaging and other industries. The following modification methods are known: physical, chemical and biological. Starches modified with chloride, phosphate, sulfate acids, acetic anhydride, acetic and succinic acids, potassium hydroxide, ammonium persulfate are industrially produced in many countries in the world. A numeric of works concerns the interaction of various starch types with fatty acid chlorides. In addition, native and modified starch are biodegradable and allows them to be used for the ecological materials. The potato starch modification with benzoic acid chloride was carried out and was confirmed by elemental analysis. There were changes in the vibration frequency bands of native starch in the uncharacteristic region in the IR spectra: the vibration frequency at 981.81 cm^{-1} increased and in the spectrum of the modified starch it lies at 1024.82 cm^{-1} , the band with the vibration frequency of 923.07 cm^{-1} shifted to 866.66 cm^{-1} , and the band with an oscillation frequency of 609.79 cm^{-1} shifted to 672.22 cm^{-1} , which indicates a change in the uncharacteristic region of the native starch spectrum after acylation. A signal appeared at 7.3 ppm in the modified starch NMR spectrum, which is characteristic of the benzoin ring. However,

it was impossible to determine the degree of starch glucopyranose acylation chains and determine the substituent position by NMR spectrum. There were changes in the appearance of starch, which was determined by microscopy: the characteristic potato starch grains shape, elongated oval grains were destroyed. The obtained modified product properties were studied using thermogravimetric analysis and it was established the modification changed the forms of moisture bonds with starch, the grains appearance, and the crystallinity degree decreased from 12 to 5%.

Keywords: starch, native, modified, benzoic acid, hydrogen chloride.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кряжев В. Н., Романов В. В., Широков В. А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала. Химия растительного сырья. 2010. 1. С. 5–12.
2. Bhosale R., Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. Carbohydrate Polymers. 2006. 66(4). P. 521–527.
3. Fathi F., Namazi H. Characterization and solvent free-synthesis of modified potato starch. Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2014. 2. P. 11–15.
4. Junistia L., Sugih A. K., Manurung R., Picchioni F., Janssen L. P. B. M., & Heeres H. J. Synthesis of Higher Fatty Acid Starch Esters using Vinyl Laurate and Stearate as Reactants. Starch-Starke, 2008. 60(12). P. 667–675.
5. Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала. Успехи химии. 2000. 69(5). С. 494–504.
6. Шульга О. С., Чорна А. І., Кобилінський С. М., Шульга С. І. Модифікація пектину як плівкоутворювача для їстівних плівок

- хлібобулочних і кондитерських виробів. Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. 2017. 1(25). С. 220–232.
7. Морозова Л.. Харчова добавка натрій бензоат (E211): безпека застосування в харчовій промисловості та вплив на організм людини. Огляд літератури. продовольчі ресурси, 2023. 11(21). С. 103–111.
8. Цьомко М. І., Сіренко Г. О., Мазепа І. В. Фізичні методи дослідження речовин: Техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд). Вісник Прикарпатського національного університету. Серія: Хімія. 2012. 14. С. 109–129.
9. Patent US 20070073051 PCT/FI2004/000523 Starch esterification method [Text] / Vesa Myllymaki, Reijo Aksela; 10/566,975 Assignee: Kemira Oyj; filed 10.09.2004; date of patent. 29.03.2007, 2007.
10. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Київ: Наукова думка, 1982.
4. Junistia L., Sugih A. K., Manurung R., Picchioni F., Janssen L. P. B. M., & Heeres H. J. Synthesis of Higher Fatty Acid Starch Esters using Vinyl Laurate and Stearate as Reactants. *Starch-Starke*. 2008. **60**(12): 667–675.
5. Suvorova A. Y., Tiukova Y. S., Trufanova E. Y. Byorazlahaemые polymernue materyalu na osnove krakhmala. *Uspekhy khymyy*. 2000. **69**(5): 494–504. (in Russian)
6. Shulha O. S., Chorna A. I., Kobylinskyi S. M., Shulha S. I. Modyfikatsiia pektynu yak plivkoutvoriuvacha dlia yistivnykh plivok khlibobulochnykh i kondyterskykh vyrobiv. *Prohresyvni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli*. 2017. 1(25): 220–232. (in Ukrainian)
7. Morozova L.. Kharchova dobavka natrii benzoat (E211): bezpeka zastosuvannia v kharchovii promyslovosti ta vplyv na orhanizm liudyny. ohliad literatury. *Prodovolchi resursy*. 2023. **11**(21): 103–111. (in Ukrainian)
8. Tsomko M. I., Sirenko H. O., Mazepa I. V. Fizychni metody doslidzhennia rehovyn: Tekhnika ICh-spektroskopichnykh doslidzhen (ohliad). *Visnyk Prykarpatskoho natsionalnoho universytetu. Serii: Khimiia*. 2012. **14**: 109–129. (in Ukrainian)
9. Patent US 20070073051 PCT/FI2004/000523 Starch esterification method [Text] / Vesa Myllymaki, Reijo Aksela; 10/566,975 Assignee: Kemira Oyj; filed 10.09.2004; date of patent. 29.03.2007, 2007.
10. Lypatov Yu.S., Shylov V.V., Homza Yu. P. Renthenorafycheskye metodu yzuchenia polymernukh system. *Kyiv: Naukova dumka*. 1982.
- REFERENCES**
1. Kriazhev V. N., Romanov V. V., Shyrovkov V. A. Poslednye dostyzheniya khymyy y tekhnolohyy proyzvodnykh krakhmala. *Khymyia rasytelnoho suria*. 2010. 1: 5–12. (in Russian)
2. Bhosale R., Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*. 2006. **66**(4): 521–527.
3. Fathi F., Namazi H. Characterization and solvent free-synthesis of modified potato starch. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2014. 2: 11–15.

Стаття надійшла 02.12.2023.