

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА–ДИОКСИД ТИОМОЧЕВИНЫ

© Е. А. Покровская, С. В. Макаров, А. В. Аманова, Е. В. Кудрик

Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Ивановская обл., г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7
E-mail: lispokr@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2019 г.

После доработки 18 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Предложен новый метод получения окисленных крахмалов с использованием пероксида водорода и диоксида тиомочевины. Показано, что данный метод дает возможность в широких пределах регулировать число возникающих функциональных групп в модифицированном крахмале и вязкость клейстера, приготовленного из модифицированного крахмала. Это достигается путем изменения молярного соотношения диоксида тиомочевины и пероксида водорода. Окислительная модификация крахмала осуществляется в мягких условиях и протекает с высокой скоростью.

Ключевые слова: модифицированные крахмалы; диоксид тиомочевины; пероксид водорода

DOI: 10.1134/S0044461819110070

Крахмал — широко распространенный в природе полисахарид, содержащийся в растительных тканях. Натуральный крахмал не всегда пригоден для использования в промышленности, поэтому его подвергают химической, физической или ферментативной модификации с целью получения необходимых свойств [1, 2]. Модифицированные крахмалы находят применение в целлюлозно-бумажной, текстильной, пищевой и других отраслях промышленности [3].

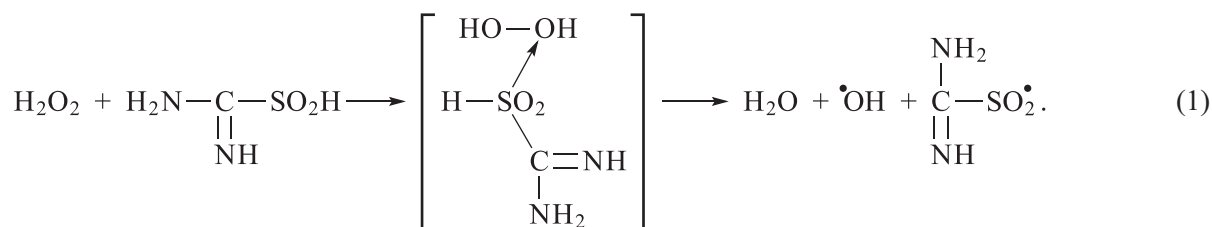
Одним из распространенных методов модификации крахмала является окисление. В результате окисления гидроксильные группы в полимерной цепи крахмала превращаются в карбонильные и карбоксильные. Наличие карбоксильных групп в составе крахмала обуславливает снижение вязкости крахмального клейстера [4].

Существует несколько методов получения окисленных крахмалов. Широко используется гипохлорит натрия, что обусловлено его высокой эффективностью. Однако в процессе окисления образуются токсичные побочные продукты, которые загрязняют окружающую среду [4]. Для окисления крахмала применяют пероксид водорода в сочетании с солями

железа и меди [4–6]. Недостатками данного метода являются низкая селективность и загрязнение модифицированного крахмала ионами металла.

В работах [4, 7–10] предложено использовать тетрасульфоталлоцианинат железа в качестве альтернативы сульфату железа при получении окисленного пероксидом водорода крахмала. Однако при использовании этого соединения удается получить не более 12 карбоксильных и карбонильных групп на 100 глюкозных единиц. Недостатком указанного метода является также невозможность селективного получения модифицированных крахмалов с заданным числом карбоксильных и карбонильных групп.

Цель настоящей работы — получение модифицированных крахмалов с применением системы диоксид тиомочевины [ДОТМ, $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$]–пероксид водорода. Эта система применялась ранее для иницирования полимеризации виниловых мономеров [11], для гидроксирования кумарина и терефталевой кислоты [12]. В работах [11–13] показано, что взаимодействие ДОТМ и пероксида водорода приводит к образованию сильного окислителя — гидроксильного радикала:



Экспериментальная часть

Реактивы: крахмал картофельный (ГОСТ Р 53876–2010), диоксид тиомочевины (Sigma-Aldrich, >98%), гидроксилламин, 3%-ный водный раствор пероксида водорода, 0.1 М водный раствор гидроксида натрия, 0.5 М водный раствор гидроксида натрия, 0.1 М водный раствор соляной кислоты, спиртовой раствор фенолфталеина (1 г на 1 дм³ 90%-ного этилового спирта) — использовали без предварительной очистки. В качестве растворителя во всех опытах применяли дистиллированную воду.

Инфракрасные спектры получены на приборе Avatar 360 FTIR ESP. С целью получения образцов, пригодных для анализа на приборе Avatar 360 FTIR ESP, исследуемое вещество растирали с сухим бромидом калия. Вязкость крахмального клейстера измерена на ротационном вискозиметре Visco Elite L.

Получение модифицированного крахмала с использованием системы пероксид водорода–диоксид тиомочевины. Картофельный крахмал (13 г) суспендировали в 50 см³ дистиллированной воды, нагревали до 60°C и выдерживали при данной температуре при перемешивании в течение 3–7 мин до получения однородного крахмального клейстера. В полученный клейстер добавляли 37.5 г 3%-ного водного раствора пероксида водорода и необходимое количество диоксида тиомочевины (количество диоксида тиомочевины варьировали от 0.036 до 3.6 г), выдерживали при температуре 60°C при перемешивании в течение 3 ч.

Определение содержания карбоксильных и карбонильных групп в модифицированном крахмале. Содержание карбоксильных групп в окисленном крахмале определяли согласно методике, описанной в работе [5].

Обсуждение результатов

Предварительными опытами было установлено, что как использование пероксида водорода в отсутствие ДОТМ, так и применение ДОТМ без добавления пероксида водорода не приводит к окислению крахмала. Окислительная модификация крахмала наблюдается лишь при их совместном применении. Для доказательства появления в структуре молеку-

лы новых функциональных групп было определено содержание карбонильных и карбоксильных групп в модифицированном и нативном крахмале титрованием гидроксидом натрия (для определения карбоксильных групп) и соляной кислотой (для определения карбонильных групп).

Для определения влияния отношения [ДОТМ]/[H₂O₂] на степень модификации крахмала (количество карбонильных и карбоксильных групп) была проведена серия экспериментов, в ходе которых варьировали количество диоксида тиомочевины при постоянном количестве пероксида водорода. По окончании процесса окислительной модификации крахмала определяли содержание карбонильных и карбоксильных групп в полученном крахмале (рис. 1). Как следует из представленных данных, количество функциональных групп линейно зависит от [ДОТМ]/[H₂O₂], что позволяет получать окисленный крахмал с заданным числом карбоксильных и карбонильных групп.

Как видно из рис. 2, при 60°C реакция протекает очень быстро и практически завершается за 2 ч. При

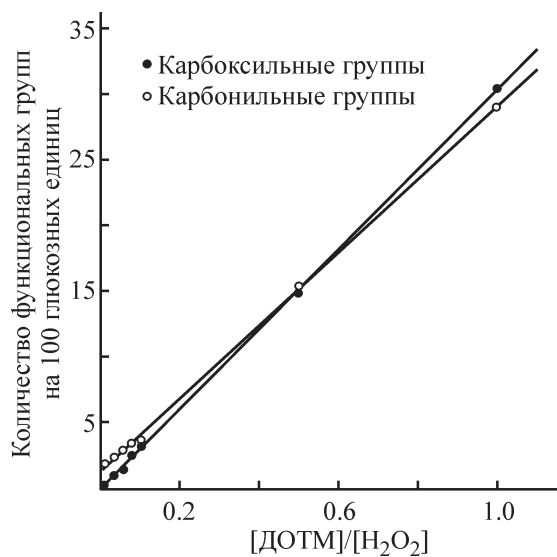


Рис. 1. Зависимость содержания карбонильных и карбоксильных групп в модифицированном крахмале от [ДОТМ]/[H₂O₂].

Масса крахмала 13 г, масса 3%-ного раствора пероксида водорода 37.5 г.

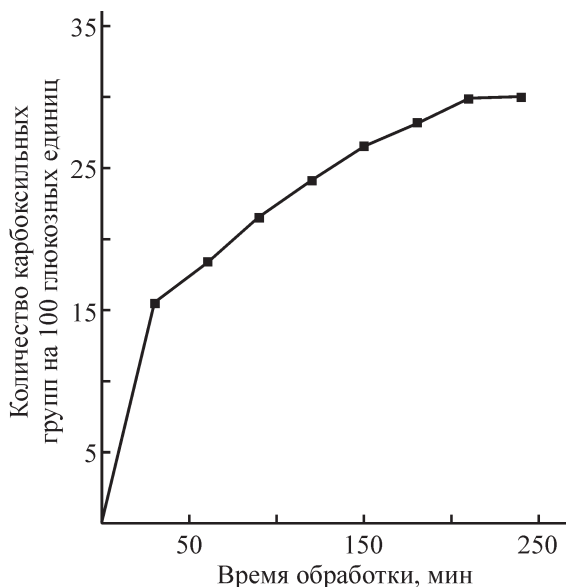


Рис. 2. Зависимость содержания карбоксильных групп в модифицированном крахмале от времени обработки при молярном соотношении диоксида тиомочевины и пероксида водорода 1:1.

Масса крахмала 13 г, масса 3%-ного раствора пероксида водорода 37.5 г, масса ДОТМ 3.6 г.

применении тетрасульфофталоцианината железа [9] для завершения процесса необходимо 5–6 ч.

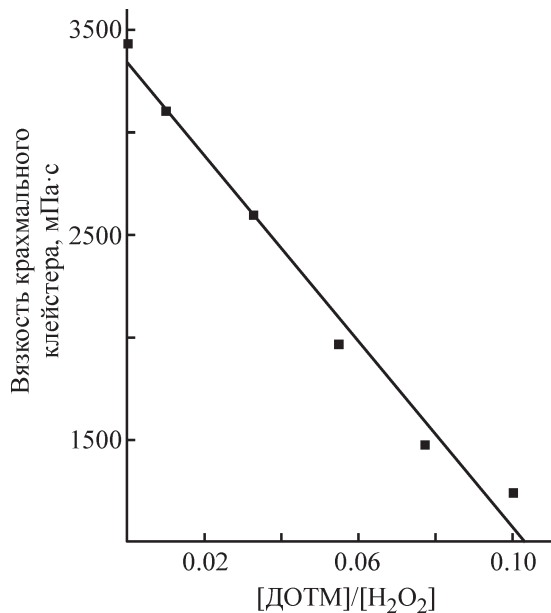


Рис. 3. Зависимость вязкости клейстера, приготовленного из модифицированного крахмала, от молярного отношения $[ДОТМ]/[Н_2О_2]$.

Масса крахмала 13 г, масса 3%-ного раствора пероксида водорода 37.5 г, масса ДОТМ варьируется от 0.036 до 0.36 г.

В настоящей работе была также определена вязкость клейстера, приготовленного из окисленного крахмала (рис. 3). Показано, что вязкость линейно падает с увеличением числа функциональных групп. Важно отметить, что даже при максимальном содержании функциональных групп не наблюдается разрыва полимерной цепи, о чем свидетельствует положительная иодная проба.

Для изучения изменений, произошедших в молекуле крахмала после модификации, были применены инфракрасная спектроскопия. В отличие от инфракрасного спектра натурального крахмала в инфракрасном спектре модифицированного крахмала обнаружена характеристическая полоса при 1731 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $C=O$ в карбонильных и карбоксильных группах, что свидетельствует о протекании окислительной модификации крахмала.

Выводы

Предложенный способ окислительной модификации крахмала с использованием системы диоксид тиомочевины–пероксид водорода позволяет получать модифицированный крахмал, содержащий заданное число карбонильных и карбоксильных групп. Этого удается достичь путем изменения молярного соотношения диоксида тиомочевины и пероксида водорода. С использованием предложенного способа можно варьировать не только содержание функциональных групп, но и вязкость клейстера, приготовленного из модифицированного крахмала. Преимуществом применения системы диоксид тиомочевины–пероксид водорода для получения окисленных крахмалов является то, что полученный данным способом крахмал не содержит примеси соединений железа и других металлов. Окислительная модификация крахмала осуществляется в мягких условиях и протекает с высокой скоростью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Покровская Елизавета Александровна, аспирант Ивановского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7356-438X>

Макаров Сергей Васильевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой технологии пищевых продуктов и биотех-

нологии Ивановского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3105-0126>

Аманова Анастасия Валерьевна, студент Ивановского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5845-8300>

Кудрик Евгений Валентинович, д.х.н., проф. кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии Ивановского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1919-3813>

Список литературы

- [1] Дамодаран Ш., Паркин К. Л. Химия пищевых продуктов / Ред. О. Р. Феннема. СПб: ИД «Профессия», 2012. С. 114–136 [Damodaran S., Parkin K. L. Food Chemistry / Ed. O. R. Fennema. Boca Raton: CRC Press, 2008].
- [2] Starch Polymers: from genetic engineering to green applications / Eds L. Averous, P. J. Halley. San Diego. Elsevier, 2014. P. 3–10.
- [3] Starch in Food: Structure, Functions and Applications / Ed. A. C. Eliasson. Cambridge: CRC Press, 2004. P. 225–231.
- [4] Tolvanen P. A. Development of an environmentally friendly method of starch oxidation by hydrogen peroxide and a complex water-soluble iron catalyst: Doctoral thesis / Abo Academi University. Abo, 2013. 103 p.
- [5] Parovuori P., Hamunen A., Forssell P., Autio K., Poutanen K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide // Starch. 1995. V. 47. N 1. P. 19–23. DOI: 10.1002/star.19950470106
- [6] Zhang Y. R., Wang X. L., Zhao G. M., Wang Y. Z. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation // Carbohydrates Polym. 2012. V. 87. N 4. P. 2554–2562. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.11.036
- [7] Sorokin A. B., Kachkarova-Sorokina S. L., Gallezot P. A novel clean catalytic method for waste-free modification of polysaccharides by oxidation // Chem. Commun. 2004. V. 36. N 24. P. 2844–2845. DOI: 10.1039/B411694A
- [8] Sorokin A. B., Kachkarova-Sorokina S. L., Donze S., Pinel C., Gallezot P. From native starch to hydrophilic and hydrophobic products: a catalytic approach // Topics in Catal. 2004. V. 27 N 1. P. 67–76. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000013541.48636.b4
- [9] Tolvanen P., Mäki-Arvela P., Sorokin A. B., Salmi T., Murzin D. Y. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst // Chem. Eng. J. 2009. V. 154. N 1. P. 52–59. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.001
- [10] Tolvanen P., Sorokin A. B., Mäki-Arvela P., Leveneur S., Murzin D. Y., Salmi T. Batch and semibatch partial oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of an iron tetrasulfophthalocyanine catalyst: the effect of ultrasound and the catalyst addition policy // Ind. Eng. Chem. Res. 2011 V. 50. N 2. P. 749–757. DOI: 10.1021/ie100868k
- [11] Hebeish A., El-Rafie M. H., Waly A., Moursi A. Z. Craft copolymerization of vinyl monomers onto modified cotton. IX. Hydrogen peroxide — thiourea dioxide redox system induced grafting of 2-methyl-5-vinylpyridine onto oxidized cellulose // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. N 7. P. 1853–1866. DOI: 10.1002/app.1978.070220709
- [12] Молодцов П. А., Макарова А. С., Макаров С. В., Кузнецова А. А., Коифман О. И. Взаимодействие диоксида тиомочевины и пероксида водорода с кумарином // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 6. С. 905–908 [Molodtsov P. A., Makarova A. S., Makarov S. V., Kuznetsova A. A., Koifman O. I. Reaction of thiourea dioxide and hydrogen peroxide with coumarin // Russ. J. Gen. Chem. V. 88 N 6. P. 1086–1089. DOI: 10.1134/S1070363218060063].
- [13] Guo L., Li D., Lennholm H., Zhai H., Ek M. Structural and functional modification of cellulose nanofibrils using graft copolymerization with glycidyl methacrylate by Fe²⁺-thiourea dioxide–H₂O₂ redox system // Cellulose. 2019. V. 26. N 8. P. 4853–4864. DOI: 1007/s10570-019-02411-2