

УДК 664.286

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ КРАХМАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ, НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА

*Д.Е. Штепенко, А.В. Протопопов*

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

Крахмал, являющийся продуктом широкого применения, имеет ряд недостатков. Базируясь на основных проблемах, существует ряд различных методов модификации молекулы крахмала, решающих их. В представленной статье изложено изучение реакции крахмала с яблочной кислотой в условиях, описанных ниже. Полученные продукты исследовались методом ИК-спектроскопии, были рассчитаны на степень замещения и определены значения вязкости растворов модифицированного крахмала.

**Ключевые слова:** ацилирование, крахмал, химическая дериватизация, гелеобразование, сложный эфир крахмала.

## EFFECT OF THE DEGREE OF SUBSTITUTION OF STARCH MODIFIED WITH MALIC ACID ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE SOLUTION

*D.E. Shtepenko, A.V. Protopopov*

*Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia*

Starch, which is a widely used product, has a number of disadvantages. Based on the basic problems, there are a number of different methods for modifying the starch molecule to solve them. This article describes the study of the reaction of starch with malic acid under the conditions described below. The resulting products were studied by IR spectroscopy, the degree of substitution was calculated, and the viscosity values of solutions of modified starch were determined.

**Keywords:** acylation, starch, chemical derivatization, gelation, starch ester.

Крахмал – основная запасная форма углеводов, широко встречающаяся в стеблях, корнях, плодах, листьях и цветках высших растений [1, с. 576]. Это природный полимер, образованный  $\alpha$ -D-глюкозой, связанной гликозидными связями, выраженными как  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где  $C_6H_{10}O_5$  — ангидроглюкозная единица. Крахмал состоит из амилозы и амилопектина, а соотношение амилозы и амилопектина зависит от его источника. Нативный крахмал представляет собой частично кристаллический природный полимер, включающий кристаллы А-типа, В-типа и С-типа [2 с.377], [3 с.376], [4 с.7041].

Преимущество крахмала состоит в том, что он является возобновляемым, разлагаемым, недорогим, экологически чистым и имеет широкий источник происхождения. Он привлек всеобщее внимание и стал важным промышленным сырьем, широко используемым в пищевой, текстильной, медицинской и химической промышленности. Однако крахмал нерастворим в холодной воде или других обычных растворителях из-за высокой молекулярной массы, сильных водородных связей между молекулами и компактной структуры гранул. Кроме того, плохая перерабатывающая способность серьезно влияет на разработку и применение крахмала. Модификация крахмала с целью улучшения его свойств для конечного использования уже давно привлекла внимание исследователей.

Одним из старейших методов модификации крахмала является этерификация крахмала [5, с.1210]. Сложный эфир крахмала с длинноцепочечными жирными кислотами представляет

собой важный тип модифицированного крахмала, который имеет длину алифатической цепи C8 или более, такой как стеарат крахмала, пальмитат крахмала, лаурат крахмала, олеат крахмала и лаурилсукцинат крахмала, и обладает важными свойствами, такими как: нетоксичность и биоразлагаемость. Благодаря введению гидрофобных длинных цепей, эфиры крахмала с длинноцепочечными жирными кислотами обладают многими уникальными свойствами, например, эмульгирующими свойствами, термопластичностью, способностью к разложению, гидрофобностью и т. д., и могут использоваться в повседневных химикатах, продуктах питания, медицине, химической и другие поля. Оно привлекло большое внимание исследователей. Традиционные методы синтеза эфиров крахмала с длинной цепью жирных кислот в основном включают метод плавления, метод водной среды и метод органических растворителей. Затем на основе традиционного метода разрабатываются новые методы, такие как ферментативно-каталитический метод и метод ионной жидкости. Этерификация осуществляется при высокой температуре методом плавления. Он имеет высокую скорость реакции, низкую степень замещения (DS) и нелегко контролировать процесс реакции [6, с. 282].

В методе органических растворителей используются органические растворители, такие как ДМСО, N,N-диметилформамид, пиридин, четыреххлористый углерод или толуол. Более высокий DS сложного эфира крахмала с длинноцепочечными жирными кислотами можно получить методом органических растворителей, но органические растворители, используемые в больших количествах, вызывают проблемы с регенерацией растворителей и загрязнением окружающей среды. В 1984 г. Закс [7, с.91] обнаружил, что ферменты могут катализировать реакции в неводной фазе. Ферментативно-каталитический метод безводной фазы характеризуется мягкими условиями и легким контролем.

Ионные жидкости обладают хорошей растворяющей способностью, экологически безопасны, нелетучи, негорючи и т. д., но в то же время имеют недостатки синтеза, высокую стоимость, высокую вязкость и строгие условия хранения. Кроме того, использование органических растворителей запрещено в промышленных целях, особенно в пищевой промышленности. В методе водной среды в качестве среды используется вода [8, с.52]. Его преимущества заключаются в низкой стоимости, безопасности и экологичности, но эффективность реакции и степень замещения (DS) низкие.

Благодаря плотной кристаллической структуре и массивным внутри- и межмолекулярным водородным связям крахмал практически нерастворим в холодной воде. Даже реагентам с небольшой молекулой трудно проникнуть внутрь крахмальных гранул. Следовательно, синтез крахмального эфира карбоновых кислот методом водной среды имеет низкую реакционную способность и DS. Учитывая, что мочевины оказывают хорошее пластифицирующее действие на крахмал, а сильнощелочной раствор оказывает разрушающее действие на внутри- и межмолекулярные водородные связи ассоциации крахмала. Наша группа изучала растворение крахмала в растворах NaOH и добилась определенных успехов [9, с.210].

Взаимодействие крахмала с яблочной кислотой проводили при продолжительности синтеза 3 часа с варьированием температуры в водной среде в присутствии катализатора при соотношении крахмал к яблочной кислоте 1:0,5 и 1:1. Анализ на содержание связанной кислоты (рисунок 1) показал незначительное увеличение степени замещения при соотношении 1:0,5 которое практически совпадает со степенью замещения при проведении синтеза с соотношением 1:1 при температурах до 45 °С.

Исследование полученных продуктов методом ИК-спектроскопии (рис. 2) показало образование сложноэфирных связей, при этом в продукте взаимодействия наблюдается уменьшение полосы поглощения в области  $3600\text{ см}^{-1}$  в результате уменьшения количества свободных гидроксильных групп и увеличение полосы поглощения в области  $1740\text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний сложноэфирной группы, что также свидетельствует о протекающем взаимодействии.

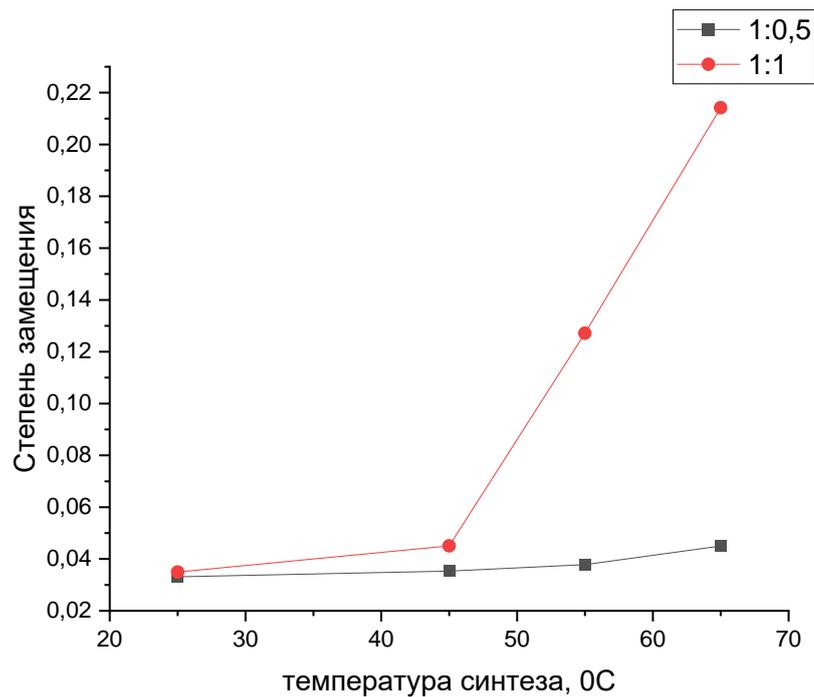


Рисунок 1. Степень замещения в полученных продуктах при различных температурах

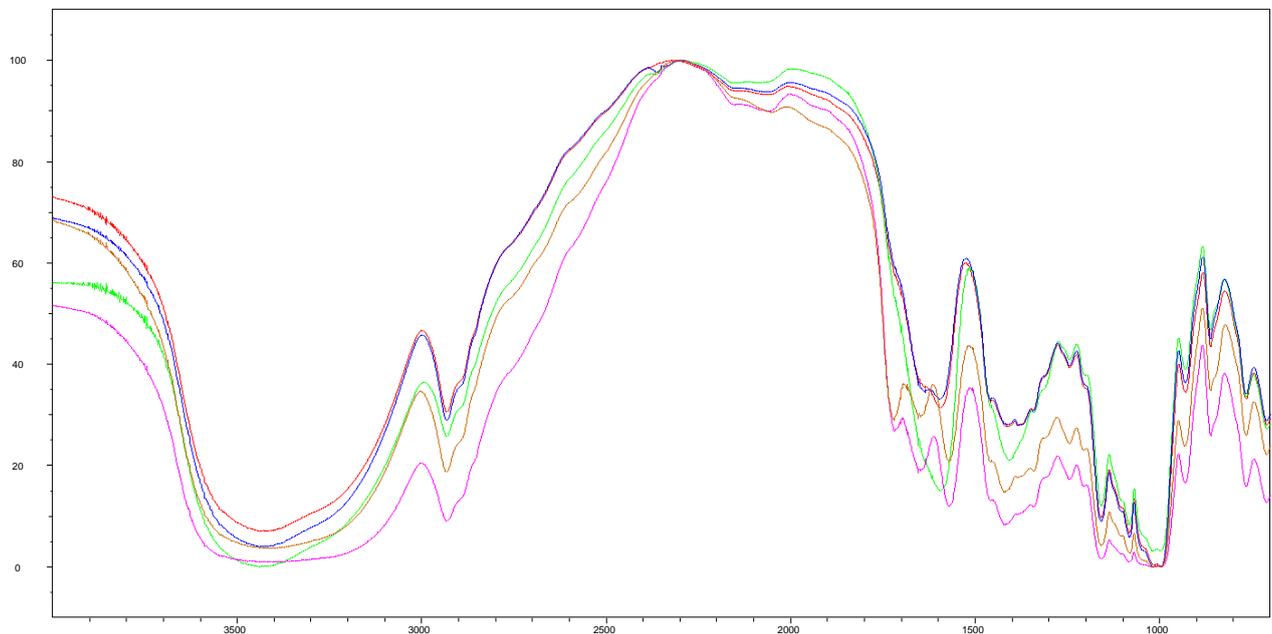


Рисунок 2. ИК-спектр продуктов взаимодействия древесины при 60 °С

При использовании крахмала в пищевом производстве необходимо учитывать его способность к растворению и клейстеризации при различных температурах, в частности для производства пищевых продуктов необходимо снижение точки растворения модифицированного крахмала. Полученные модифицированные крахмалы, замещенные яблочной кислотой были исследованы на реологические свойства при разных температурах,

зависимости относительной вязкости от температуры водного раствора модифицированного крахмала представлены на рисунках 3 для продуктов полученных при соотношении крахмал к яблочной кислоте 1:0,5 и рисунок 4 для соотношения крахмал к яблочной кислоте 1:1.

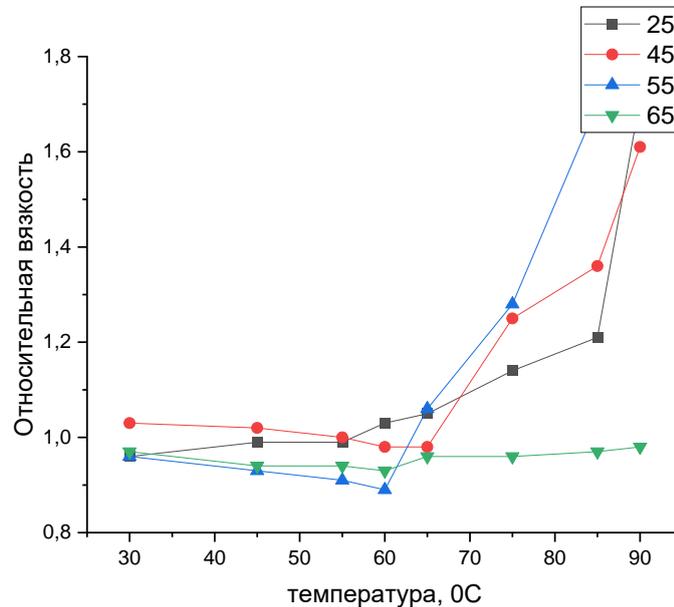


Рисунок 3. Зависимость относительной вязкости раствора модифицированного крахмала

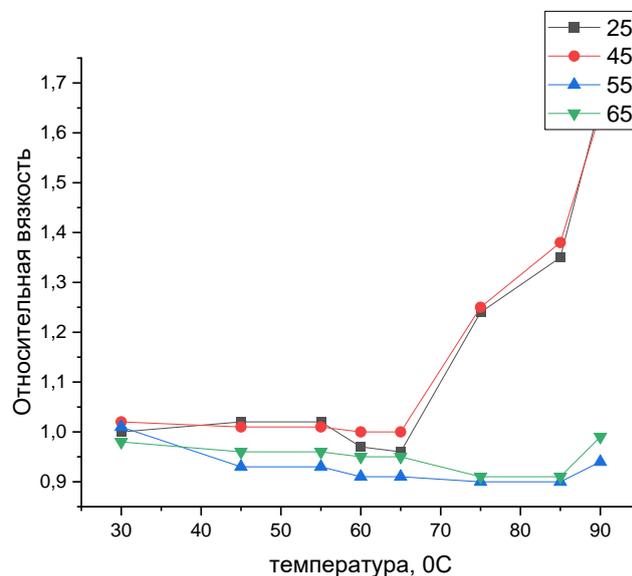


Рисунок 4. Зависимость относительной вязкости раствора модифицированного крахмала

Как показывают значения относительной вязкости, для продуктов крахмала, модифицированного яблочной кислотой, растворение и начало гелеобразования происходит при значениях температур около 65 °С для продуктов со степенью замещения от 0,04 до 0,05. При этом продукты с более низкой или более высокой степенью замещения проявляют себя в реологических свойствах скорее как нативный крахмал.

**Библиографический список**

1. Moore C.O., Tuschhoff J.V., Hastings C.W., Schanefelt R.V. Chapter XIX—applications of starches in foods. *Starch Chem. Technol.*, 55 (3) (1984), pp. 575-591, [10.1002/9781118325018.ch25](https://doi.org/10.1002/9781118325018.ch25)
2. Oates C.G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis *Trends Food Sci. Technol.*, 8 (11) (1997), pp. 375-382, [10.1016/S0924-2244\(97\)01090-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(97)01090-X)
3. Imberty A., Buléon A., Tran V., Pérez S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch*, 43 (10) (2010), pp. 375-384, [10.1002/star.19910431002](https://doi.org/10.1002/star.19910431002)
4. Gidley M.J., Bociek S.M. Molecular organization in starches: a carbon 13 CP/MAS NMR study. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (24) (1985), pp. 7040-7044, [10.1021/ja00310a047](https://doi.org/10.1021/ja00310a047)
5. Mullen J.W., Pacsu E. Starch studies. Preparation and properties of starch trimesters. *Ind. Eng. Chem.*, 34 (10) (1942), pp. 1209-1217, [10.1021/ie50394a016](https://doi.org/10.1021/ie50394a016)
6. Varavinit S., Chaokasem N., Shobsngob S. Studies of flavor encapsulation by agents produced from modified sago and tapioca starches. *Starch*, 53 (6) (2015), pp. 281-287, [10.1002/1521-379x\(200106\)53:6<281::aid-star281>3.0.co;2-r](https://doi.org/10.1002/1521-379x(200106)53:6<281::aid-star281>3.0.co;2-r)
7. Tian Y., Zhang X., Sun B., Jin Z., Wu S. Starch sodium dodecyl succinate prepared by one-step extrusion and its properties. *Carbohydr. Polym.*, 133 (2015), pp. 90-93, [10.1016/j.carbpol.2015.06.085](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.085)
8. Miladinov V.D., Hanna M.A. Starch esterification by reactive extrusion. *Ind. Crops Prod.*, 11 (1) (2000), pp. 51-57, [10.1016/S0926-6690\(99\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00033-3)
9. Winkler H., Vorwerg W., Wetzal H. Synthesis and properties of fatty acid starch esters. *Carbohydr. Polym.*, 98 (1) (2013), pp. 208-216, [10.1016/j.carbpol.2013.05.086](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.086)