



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 664.2.25:676.28.052

STUDY OF CHANGES IN THE PROPERTIES OF STARCH DURING OXIDATION IN THE CREATION OF A COMPONENT OF ADHESIVE MATERIAL FOR SURFACE TREATMENT OF PAPER

Muzafar S. Sharipov

Bukhara State University, Bukhara, Muhammad Iqbol Street, 11, Republic Uzbekistan

Received 7 July 2021; accepted 20 January 2021; available online 27 April 2022

Abstract

The purpose of this work is to study the effect of the oxidative modification process on the properties of corn starch, with the aim of using it as adhesives for surface sizing of paper and the production of corrugated board. The technology of starch oxidation is based on the treatment of starch suspension or dispersion with oxidizing reagents, for example, hydrogen peroxide. This article presents the results of the properties of corn starch in the oxidation of carbon in the process of oxidation of presence FeSO_4 . It has been established that an increase in the strength of dry substances in dispersions of oxidized starch also leads to an increase in the strength of jellies. At the same time, the equilibrium moisture content of oxidized corn starch is somewhat lower than that of native starch samples. The data obtained makes it possible to use oxidized starches for the preparation of adhesive materials on their basis in the production of paper and cardboard.

Keywords: starch, sizing, oxidation, pastes, sorption, moisture.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРОХМАЛЮ В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ПРИ СТВОРЕННІ КОМПОНЕНТУ КЛЕЙОВОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ПОВЕРХНЕВОГО ПРОКЛЕЮВАННЯ ПАПЕРУ

Музаффар С. Шаріпов

Бухарський державний університет, Бухара, вул. Мухаммад Ікбол, 11, Республіка Узбекистан

Анотація

Метою даної роботи є вивчення впливу процесу окиснювальної модифікації на властивості кукурудзяного крохмалю з метою його використання в якості клею для поверхневого проклеювання паперів у процесі виробництва гофрованого картону. В основі технології окиснення крохмалю лежить процес обробки крохмальної суспензії або дисперсії окиснювальними реагентами, наприклад, перекисом водню. У статті наведено результати вивчення властивостей кукурудзяного крохмалю у процесі окиснення гідроген пероксидом у присутності FeSO_4 . Встановлено, що збільшення концентрації сухих речовин у дисперсіях окисненого крохмалю призводить до зростання міцності драглів. При цьому рівноважна вологість окисненого кукурудзяного крохмалю має значення дещо нижче, ніж зразки нативного крохмалю. Одержані дані дають можливість використовувати окиснені крохмалі для приготування на їх основі клейових матеріалів для використання у виробництві паперу та картону.

Ключові слова: крохмаль, проклеювання, окиснення, драгли, сорбція, вологість.

**Corresponding author: e-mail: m.s.sharipov@buxdu.uz.*

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i1.249315

Вступ

Відомо, що для поверхневого проклеювання потрібен крохмаль, який має знижену в'язкість порівняно з натуральним, підвищену стабільність та підвищену сполучну здатність. Це необхідно для того, щоб дисперсії крохмалю в процесі клеєння мали достатньо високу концентрацію, були технологічними та зберігали стабільність. Для крохмалю прийнято використовувати термін «дисперсія», а не «розчин», бо справжніх розчинів більшість модифікованих крохмалів після варки у воді не утворює через неповну розчинність, тому прийнято використовувати більш загальний термін «дисперсія» як для модифікованих, так і натуральних крохмалів [1–3].

Для поверхневого проклеювання найчастіше застосовують модифікований хімічним або фізико-хімічним способами крохмаль. Приблизно 60 % всього об'єму споживання модифікованих видів крохмалів припадає на частку окисненого. За окиснення одержують високодисперсні колоїдні розчини зі зниженою в'язкістю, які мають високу адгезію, глибше проникають у пори паперу, краще склеюють волокна, дають більш міцну плівку. Тому окиснений крохмаль часто застосовують як основний сполучний елемент при поверхневому проклеюванні паперу та додатковий у меловальних пастах [4; 5].

Вимоги до крохмальних дисперсій щодо зниженої в'язкості для процесу клеєння пов'язані не тільки з необхідністю підвищувати концентрацію крохмальних дисперсій до 5–8 %, інколи вище, що не є можливим для натуральних крохмалів. Розчини природного, або немодифікованого, крохмалю мають занадто високу в'язкість для звичайного поверхневого проклеювання, внаслідок чого зазвичай застосовуються модифіковані крохмалі з більш низькою в'язкістю [6].

Розчини крохмалю є помірно стабільними, але в процесі старіння спостерігається певна деградація, яка проявляється в тім, що розчин починає мутніти, його в'язкість збільшується, і навіть за достатньо високої концентрації може відбутися желатинізація розчину. Деградація підсилюється за низьких значень рН, низької температури, за наявності певних катіонів (наприклад, кальцію чи алюмінію) та при повільному охолодженні. У цьому відношенні певний вплив також має

вилуговування глинозему з паперу при його проходженні крізь клей [7].

Необхідність зниження в'язкості пов'язана також з тим, що при зниженні молекулярної маси крохмалів у ході гідролітичних реакцій знижується також схильність крохмальних дисперсій до ретроградації. Ретроградація, як відомо, є процесом зниження розчинності крохмалю, пов'язаним з утворенням ближнього та дальнього порядків між розчиненими та диспергованими молекулами крохмалю. Процес ретроградації пов'язаний перш за все з амілозно-лінійною фракцією та виявляється у мікрокристалізації, випадінні осаду, помутнінні дисперсій крохмалю, а також у драглеутворенні дисперсій крохмалю. Для кукурудзяного крохмалю, де частка амілозної фракції є вищою, аніж у картопляному або тапіоковому крохмалю, процеси кристалізації та драглеутворення виражені сильніше [8].

Метою даної роботи є вивчення впливу процесу окиснювальної модифікації на властивості кукурудзяного крохмалю з метою його використання як клеїв для поверхневого проклеювання паперів у процесі виробництва гофрованих картонів. В основі технології окиснення крохмалю лежить процес обробки крохмальної суспензії або дисперсії окиснювальними реагентами, наприклад, гідроген пероксидом.

Під час реакції окиснення відбуваються два принципово важливих процеси, а саме – зниження молекулярної маси крохмалю за рахунок розриву глікозидних зв'язків та другий – утворення з гідроксильних груп крохмалю окиснених груп – карбоксильних та карбонільних. Зниження молекулярної маси призводить до зниження в'язкості клейстеризованих дисперсій крохмалю. А утворення карбоксильних та карбонільних груп веде до покращення розчинності та стабільності дисперсій крохмалю [9].

Це пов'язано з тим, що карбоксильні та карбонільні групи у крохмалі краще взаємодіють з водою у порівнянні з гідроксильними (які вони частково замінили окисненням) і за рахунок цього сила взаємодії молекул амілози з водою збільшується, підвищується розчинність амілози, а процеси ретроградації, кристалізації та драглеутворення зменшуються. Процес окиснення можна здійснювати за невисокої температури, нижче за температуру клейстеризації крохмалю (до 60 °C), що

зазвичай роблять на крохмальних заводах [10].

Об'єкти та методи дослідження

Як об'єкт дослідження використовували кукурудзяний крохмаль першого сорту за міждержавним стандартом ГОСТ №32159-2013 [11] (вміст протеїну 1.0 %, сульфур (IV) оксид не більше 50 мг/кг, зольність 0.30 %, вологість 14.0 %) виробництва Ташкентського крохмале-паточного заводу компанії «Golden Corn» (Узбекистан). Усі використані реактиви мали кваліфікацію «х.ч.» або «ч.д.а.».

Окиснення кукурудзяного крохмалю проводили у гетерогенних умовах водними розчинами пероксиду водню при температурних режимах (35, 40, 45, и 50 °C) та часі проведення реакції 1 та 2 г. Були досліджені процеси окиснення кукурудзяного крохмалю за різних умов: рН_{вих} суспензії (1.2; 2.2; 6.0 та 9.0), концентрація пероксиду водню – від 0.19 до 0.40 %, ферум (II) сульфату – від 0.08 до 0.35 % у відношенні до сухих речовин (СР) крохмалю.

Реакцію окиснення здійснювали наступним чином: наважку крохмалю диспергували у певному об'ємі води (концентрація суспензії крохмалю 36 %), де попередньо був розчинений каталізатор FeSO₄. Далі, при постійному перемішуванні підігрівали розчин до потрібної температури, після чого додавали необхідну кількість H₂O₂, потім термостатували за фіксованої температури протягом заданого часу. Після цього окиснений крохмаль відокремлювали від розчину на фільтрі, промивали водою до нейтрального середовища і сушили за температури 50 °C. Вміст карбоксильних та карбонільних груп визначали згідно з методикою [12].

Реологічним дослідженням піддавали зразки нативного та окисненого крохмалів (відносна в'язкість клейстерів $\eta_{\text{відн}} = 2.6$ та $\eta_{\text{відн}} = 1.9$, віскозиметр марки ВПЖ-1, діаметр капіляру 0.86 мм, температура 20 °C). Метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) є універсальним та об'єктивним при вивченні структури, а також зовнішнього вигляду натуральних та модифікованих крохмалів.

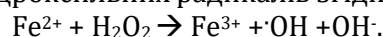
У даному дослідженні метод скануючої електронної мікроскопії використовувався для спостереження зміни зовнішнього вигляду зерен крохмалю у процесі його окиснення. Попередньо підготовані зразки

крохмалю розміщували на мідному диску, напилювали шар платини у вакуумному випарнику JEOL JEE 44E. Дослідження зразків крохмалю проводили на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM 6380 (Японія) за пришивидшуючій напрузі 10 кВ та збільшеннях 500–5500х.

Вимірювання рентгенівського розсіювання зразків крохмалю проводили на рентгенівському дифрактометрі Дрон-4 з випромінюванням CuK α ($\lambda = 0.154$ нм, інтервал кутів 2θ 4–36 з кроком 0.02). Зразки крохмалю готували методом холодного пресування таблеток. Відносний ступінь кристалічності крохмалю (СК) у % визначали як відношення площі кристалічної зони до суми площ кристалічної та рентгеноаморфної зон на рентгенограмі відповідно до [13].

Результати та їх обговорення

Як правило, окиснення полісахаридів гідроген пероксидом проводять у присутності каталізатору (Fe²⁺), реакція при цьому перебігає за радикально-іонним механізмом завдяки утворенню редокс-системи поміж Fe²⁺ та H₂O₂ та генерації вільних гідроксильних радикалів згідно з реакцією:



Зрозуміло, що за відсутності іонів Fe²⁺ крохмаль взаємодіє з гідроген пероксидом, утворюючи в остаточному підсумку вільні радикали ($\cdot\text{OH}$). Утворені вільні радикали віднімають атом Гідрогену від крохмалю, генеруючи відповідний макрорадикал, який взаємодіє з розчиненим киснем та дає відповідний окиснений продукт. Очевидно, що швидкість окиснення та ступінь перетворення крохмалю при дії гідроген пероксиду за відсутності каталізатору є значно нижчими.

Окиснення кукурудзяного крохмалю за рН_{вих} суспензії 6.0 та 9.0 завжди супроводжувалось зниженням рН до 3.5–5.0, що обумовлено утворенням карбоксильних груп у макромолекулах крохмалю та деструкцією останніх. У процесі окиснення крохмалю одночасно з окисненням відбувається деструкція його макромолекул. Під дією окиснювача гідроксильні групи перетворюються на альдегідні і при подальшому впливі окиснювача останні окиснюються до карбоксильних, кислотних груп. Встановлено, що вміст карбонільних (-CHO) та карбоксильних (-COOH) груп характеризує ступінь окиснення та деструкцію макромолекул крохмалю.

На думку деяких дослідників, вміст вищевказаних груп може слугувати показником технологічної придатності окисненого крохмалю як клеючого компонента речовини для паперової промисловості [14]. В зв'язку з цим було проведено аналіз зміни вмісту карбонільних та карбоксильних груп у зразках крохмалю, які були піддані різному ступеню окиснення. Результати наведено у табл.

Аналіз вмісту вищевказаних карбонільних та карбоксильних груп проводили за

методиками, викладеними в літературі [15]. Одержані результати свідчать про те, що зі збільшенням концентрації перекису водню та сірчаноокислого заліза у рідкій фазі суспензії крохмалю спостерігається зростання вмісту карбонільних та карбоксильних груп. Слід відзначити також, що підвищення вмісту -COOH груп у крохмалі є незначним та не перевищує 0.12 % по відношенню до сухих речовин крохмалю.

Table

Dependence of changes in properties and functional composition of starch on conditions of its oxidized modification (catalyst FeSO₄, mass of starch in all investigations 100 g)

Таблиця

Залежність змінень властивостей та функціонального складу крохмалю від умов його окисненої модифікації (каталізатор FeSO₄, маса крохмалю в усіх дослідках 100 г)

№ п/п	m(FeSO ₄), г	V (30 % H ₂ O ₂), мл	Час, год	pH _{вих.}	T, °C	-COOH, %	-C=O, %	Вихід, %
1	0.08	0.50	1	6.0	35	0.043	0.062	97.8
2	0.08	0.50	2	6.0	40	0.039	0.071	98.2
3	0.08	0.50	1	1.2	35	0.086	0.039	98.4
4	0.08	0.50	2	1.2	40	0.092	0.032	98.6
5	0.08	0.50	1	9.0	35	0.048	0.026	96.3
6	0.08	0.50	2	9.0	40	0.082	0.058	97.1
7	0.08	0.50	1	2.2	35	0.057	0.022	96.8
8	0.08	0.50	2	1.2	50	0.12	0.043	98.1
9	0.08	0.50	1	2.2	40	0.062	0.048	99.1
10	0.08	2.50	1	2.2	45	0.071	0.047	99.2
11	0.32	2.50	1	2.2	40	0.067	0.24	97.6
12	0.32	2.50	2	2.2	45	0.076	0.19	97.3

Так, з наведених у табл. даних щодо умов окиснення та фізичних і хімічних властивостей одержаних крохмальних продуктів видно, що максимальна швидкість накопичення карбоксильних груп спостерігається за pH_{вих.} 1.2, причому збільшення часу окиснення з 1 до 2 годин не позначається на вмісті функціональних груп. Карбонільні групи швидше накопичуються у крохмалі в ході окиснення за pH_{вих.} 6. У лужному середовищі (pH_{вих.} 9) при збільшенні тривалості реакції з 1 до 2 годин вміст карбонільних та карбоксильних груп зростає майже в 2 рази. Як видно з даних, що наведені у таблиці, закономірне збільшення у них ступеня окиснення крохмалю відбувається за збільшення температури реакції з 35 до 50 °C.

Таким чином, в результаті проведених досліджень виявлено залежність вмісту -C=O та -COOH груп від концентрацій окиснювача та каталізатора у рідкій фазі суспензії крохмалю, а також встановлено, що при даних режимах окиснення взаємозв'язок міцності драглів окисненого крохмалю та вмісту в них

карбонільних та карбоксильних груп відсутній.

У процесі окиснення крохмалю відбуваються зміни як в аморфній, так і в кристалічній областях крохмального зерна. При цьому спостерігається підвищення ступеня кристалічності окисненого крохмалю [16]. З метою виявлення змінень, що відбуваються при окисненні кукурудзяного крохмалю, було вивчено структуру зерен крохмалю різного ступеня окиснення. Для цього було використано метод кутового розсіювання рентгенівських променів, описаний вище.

Дослідженню піддавали зразки нативного та окисненого крохмалів, що мають різні значення відносної в'язкості дисперсій [17]. Згідно з прийнятою класифікацією, за якою тип структури зерен характеризується видом дифрактограми, одержаної при їх рентгеноструктурному аналізі, зерна кукурудзяного крохмалю за структурою відносять до типу С [18]. Одержані дифрактограми нативного та окисненого кукурудзяного крохмалю наведені на рис. 1.

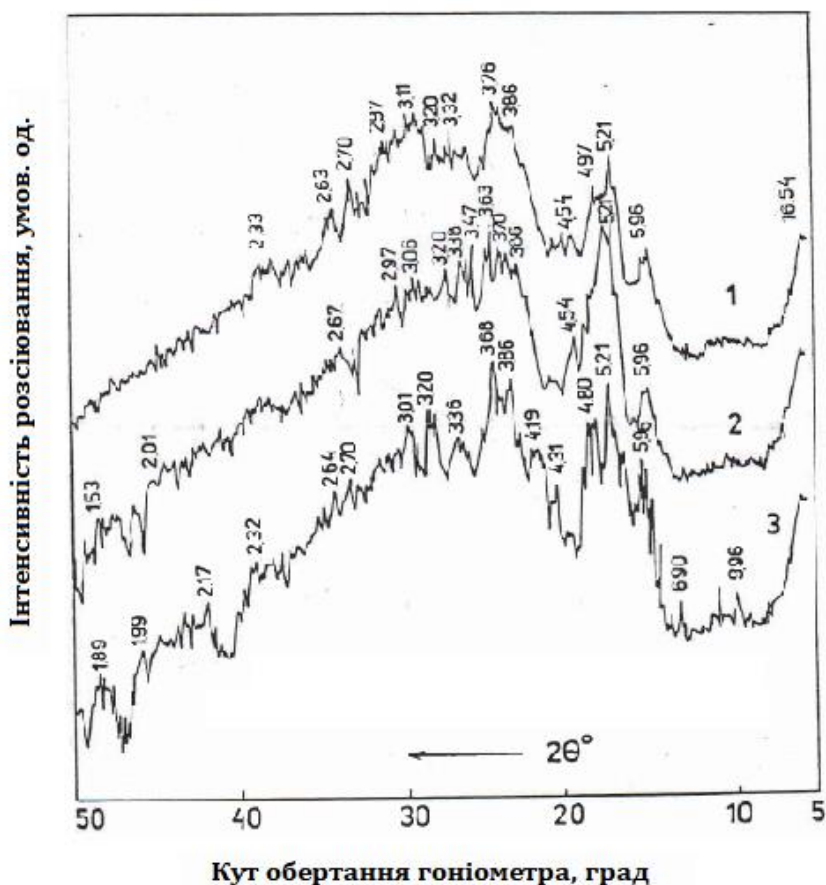


Fig. 1. Diffractograms of native and oxidized corn starch: 1 - native starch; 2 - oxidized starch; $\eta_{\text{відн}} = 2.6$; 3 - oxidized starch; $\eta_{\text{відн}} = 1.9$.

Рис. 1. Дифрактограми нативного та окисненого кукурудзяного крохмалів: 1 - нативний крохмаль; 2 - окиснений крохмаль; $\eta_{\text{відн}} = 2.6$; 3 - окиснений крохмаль; $\eta_{\text{відн}} = 1.9$.

Аналіз дифрактограм показує, що у структурі зерен як природного, так і окисненого крохмалю є області з аморфною та кристалічною структурою. Дифрактограми вихідного та окиснених зразків мають подібний вигляд, але відрізняються за площею, яка характеризує вміст аморфної та кристалічної частинок крохмалю.

Відомо, що ступінь кристалічності можна визначити за відношенням сумарного розсіювання кристалітів до загального розсіювання від аморфних та кристалічних областей [19]. Встановлений таким чином ступінь кристалічності для нативного кукурудзяного крохмалю становить 27 %, для окислених крохмалів: зразок 2 - 28.9 %; зразок 3 - 29.8 %.

Як видно, зразки окиснених крохмалів мають ступінь кристалічності вищий ніж зразок нативного крохмалю, що, вочевидь, можна пояснити наступним чином. Як відомо, у ході реакцій під дією різних окиснювачів відбувається деструкція макромолекул крохмалю [20]. Імовірно, цей процес з більшою швидкістю відбувається в аморфних

областях крохмальних зерен, що призводить до збільшення частки розсіювання, яка припадає на кристалічну частку крохмалю. У зв'язку з цим, при такому режимі окиснення спостерігається підвищення відносної кристалічності крохмалю.

Щоб оцінити частку зменшення концентрації окиснювача за рахунок реакції взаємодії з нативним крохмалем, оброблену суспензію крохмалю піддавали центрифугуванню, а до відокремленого центрифугату вводили окиснювач та вимірювали швидкість зменшення його концентрації.

Якщо порівняти концентрації окиснювача, які досягаються за однаковий час для усіх трьох випадків, то одержимо, що, наприклад, за 15 хв. реакції витрати окиснювача становили за 35 °C 22.5 %, за 40 °C - 53.75 %, а за 50 °C - 65.31 %.

Таким чином, певний внесок до загального пришвидшення розкладу окиснювача для механічно обробленої суспензії вносить та обставина, що частина домішок крохмалю знаходиться в екстрагованому розчиненому

або колоїдно-дисперсному стані та окиснюється швидше (рис. 2).

Як видно з рис. 2, швидкість реакції для окисненої крохмальної суспензії за 40–50 °С є вищою, аніж за 35 °С. Так, однаковий ступінь перетворення окисненої суспензії досягається за 35 °С впродовж 90 хв., а за 40 °С обробленої – впродовж 60 хв.

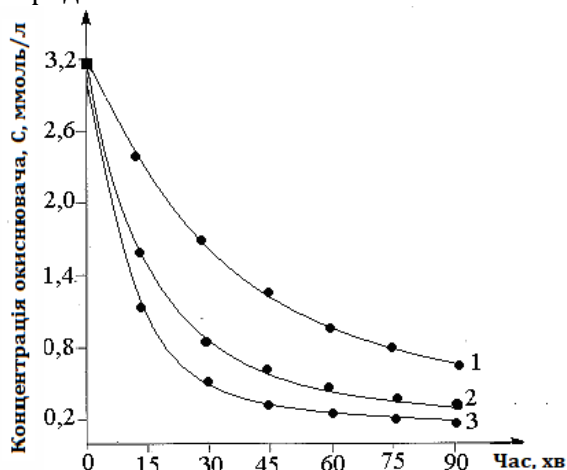


Fig. 2. Time dependence of oxidizer concentration: for oxidized crushed starch suspension (30 %) at different temperatures 1 - 35, 2 - 40, 3 - 50 °C

Рис. 2. Залежність концентрації окислювача від часу: для окислено обробленої крохмальної суспензії (30 %) за різних температур 1 - 35, 2 - 40, 3 - 50 °C

Після 60 хв. реакції швидкість розкладу окиснювача в обох випадках різко знижується, а криві 2 та 3 значно наближуються. Це пов'язано з тим, що відмінність в реакційній здатності у попередньо оброблених крохмалів проявляється головним чином доти, доки протікають поверхневі процеси, тобто до досягнення стадії окиснення в об'ємі зерна, яка лімітується дифузійною, і це відтворюється майже за рівних температур [21].

З метою вивчення змін у зернах крохмалю у процесі окиснення зроблено знімки методом скануючої електронної мікроскопії. Сфотографовано нативний та окиснений модифікований (рис. 3). Мікрофотографії, зроблені за допомогою скануючого електронного мікроскопу, показують більш інтенсивне диференціювання у гранулах крохмалю. Мікросвітлинні усіх зразків окисненого крохмалю дають можливість виявляти зміни на поверхні гранул крохмалю, яких неможливо уникнути у будь-якому процесі модифікації (рис. 3). Ці змінення на поверхні гранули крохмалю не є бажаними через більшу поверхню стикання крохмалю з реактивом.

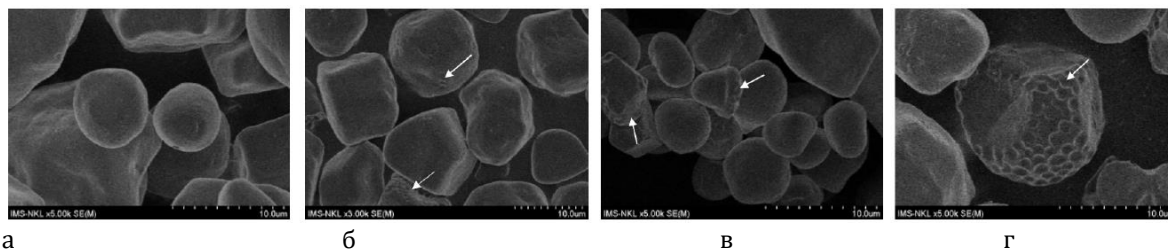


Fig. 3. Electron microphotographs of native (A) and oxidized (B-G) corn starch granules ($c = 6\%$) (with 0.19 % (B - 35°C), 0.26 % (C - 40°C), 0.30 % (D - 50°C) oxidizing agent introduced to dry weight of starch at x500 magnification).

Рис. 3. Електронні мікрофотографії гранул (нативного (А) та окислених (Б-Г) кукурудзяних крохмалів ($c = 6\%$) (при введенні окиснювача 0.19 % (Б - 35 °С), 0.26 % (В - 40°), 0.30 % (Г - 50 °С) до сухої ваги крохмалю зі збільшенням $\times 500$)

Гранули окислених крохмалів за виглядом були більш ніжними, що ймовірно пов'язано з більш низькою їх в'язкістю і отже низькою молекулярною масою. Аналіз мікрофотографій окиснених крохмалів не пояснює відмінності в їх легкотравності. Активуюча дія окислювача підтверджується мікроскопічними спостереженнями, видно, що в міру збільшення концентрації окислювача у розчині і температури реакційної суміші зерна крохмалю зазнають усе більших змін. Зерна крохмалю поступово втрачають сферичну форму, у них виникають та розвиваються заглиблення, злами, як це

підтверджено у роботі [22].

Таким чином, результати показують, що процес окиснення призводить до зменшення в'язкості та молекулярної маси ланцюжка окисненого крохмалю. Крохмаль, призначений для поверхневого проклеювання, перед вживанням має бути підігрітий у воді до температури 88–99 °С на протязі приблизно 10–20 хв. Під час нагрівання гранули крохмалю поглинають воду, набухають, також частина гранул розчиняється, і гранула починає розпадатися.

Ступінь механічного розкладення гранул та в'язкість розчину крохмалю залежать від

типу крохмалю, ступеня модифікації, тривалості і температури нагрівання та інтенсивності перемішування. Ці фактори треба враховувати при вивченні гігроскопічних та реологічних властивостей [23].

Водні дисперсії крохмалю здатні утворювати драгли, що пов'язують з будовою та хімічною природою його полісахаридів. Розбавлені крохмальні клейстери менше переходять у гелі, але за більш високих концентраціях сухих речовин гель легко утворюється навіть з крохмалю, що диспергується. Властивості драглів крохмалів залежать від вмісту у них лінійного полісахаридного компонента, розміру молекул, концентрації дисперсії, тривалості драглеутворення та інших факторів.

Відомо, що міцність драглів залежить від переплетення крохмальних молекул, а надто молекул з прямими ланцюжками амілози. Вважається, що міцнісні властивості структурованих дисперсій крохмалю характеризуються граничним напруженням зсуву [24].

У зв'язку з цим було вивчено змінення

граничного напруження зсуву драглів окисленого кукурудзяного крохмалю в залежності від концентрації дисперсій та тривалості драглеутворення. Дослідженню піддавали зразки окисленого кукурудзяного крохмалю з відносною в'язкістю дисперсії $\eta = 1.9$. Визначення граничного напруження зсуву проводили за допомогою конічного пластометра за відомою методикою, викладеною в літературі [25]. Результати досліджень представлено у вигляді кривих залежностей в координатах «граничне напруження зсуву – тривалість», «граничне напруження зсуву – концентрація» на рис. 4–5.

Одержані дані щодо граничного напруження зсуву драглів в залежності від тривалості драглеутворення (рис. 4) свідчать про протікання пружно-пластичних деформацій [26]. З рисунку видно, що збільшення тривалості витримки драглів призводить до зростання їх міцності. Особливо інтенсивний прирощення міцності спостерігається у перші 4 години, що обумовлено підвищеним вмісту лінійного полісахариду у кукурудзяному крохмалі.

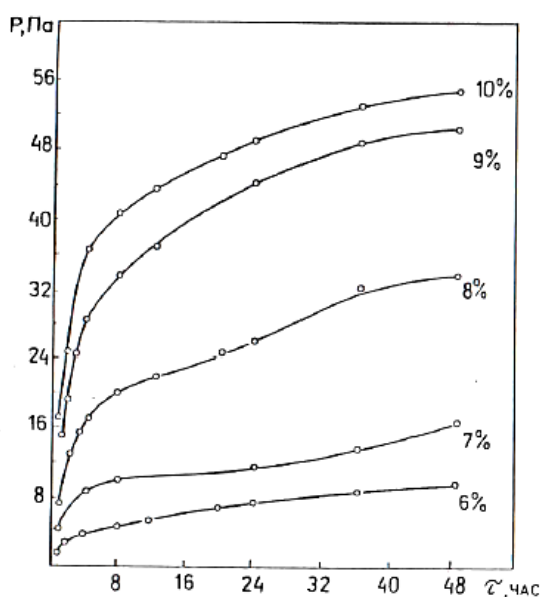


Fig. 4. Dependence of the boundary tension of drying (P) of oxidized corn starch on the duration of drying (τ)

Рис. 4. Залежність граничного напруження зсуву (P) драглів окисленого кукурудзяного крохмалю від тривалості драглеутворення (τ)

Збільшення концентрації сухих речовин у дисперсіях окисленого крохмалю також приводить до зростання міцності драглів (рис. 5). Результати проведених дослідів

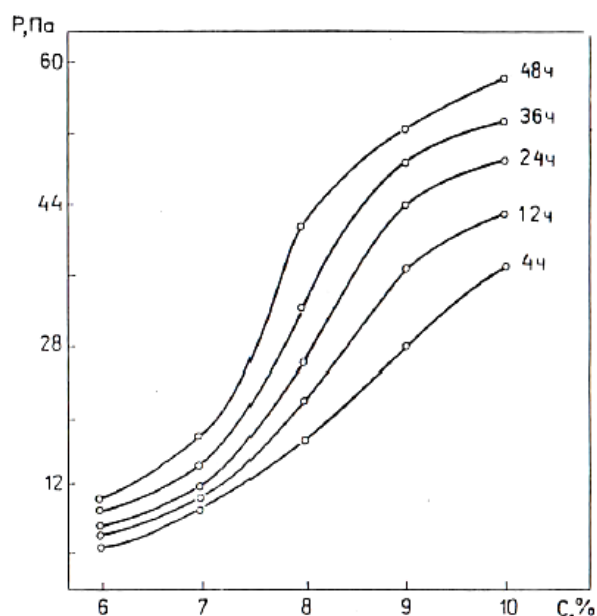


Fig. 5. Dependence of drying boundary tension (P) of oxidized corn starch on concentration of dry solids in disperse (C)

Рис. 5. Залежність граничного напруження зсуву (P) драглів окисленого кукурудзяного крохмалю від концентрації сухих речовин у дисперсіях (C)

свідчать про те, що драгли окисненого кукурудзяного крохмалю мають велику міцність. Підвищення концентрації сухих речовин у розчині та збільшення тривалості

витримки драглів приводить до зростання їх міцності. Значне збільшення міцності спостерігається у перші 24 години, далі міцність драглів змінюється незначно. Встановлено, що при окисненні крохмалю знижується міцність його зерен, що можна

пояснити руйнуванням або послабленням внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків. Це призводить до збільшення розчинності та зниження водоутримуючої здатності крохмалю.

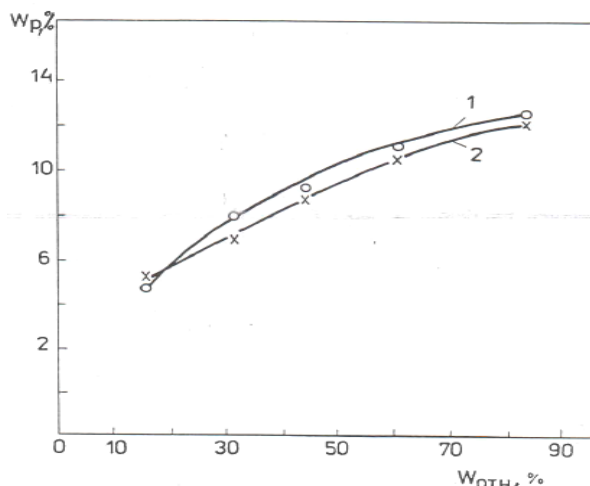


Fig. 6. Dependence of amount of water (w) which was covered with native corn starch on duration of circulation (τ) at relative moisture content of air: 1-15%; 2-30%; 3-45%; 4-60%; 5-75.0%.

Рис. 6. Залежності кількості води (w), яку поглинуто нативним кукурудзяним крохмалем, від тривалості витримки зразків (τ) при відносній вологості повітря: 1-15%; 2-30%; 3-45%; 4-60%; 5-75.0%

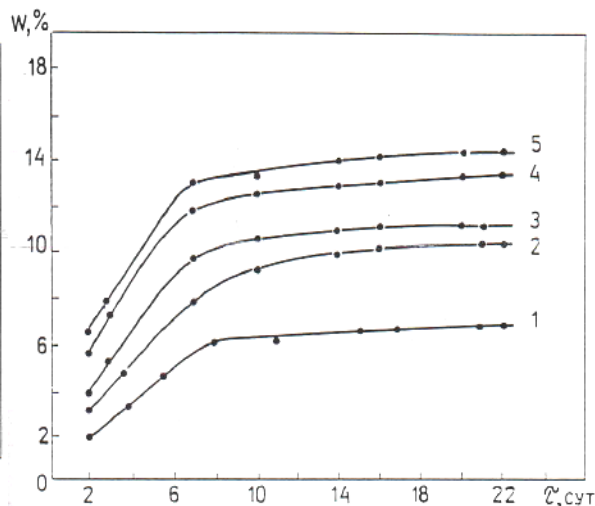


Fig. 7. Dependence of equal volatility (W) of native /1/ and oxidized /2/ maize starch on the concentration of dry solids (W_{відн.})

Рис. 7. Залежність рівноважної вологості (W_p) нативного /1/ та окисненого /2/ кукурудзяного крохмалю від відносної вологості повітря (W_{відн.})

Крохмаль як капілярно-пористе тіло є гігроскопічним продуктом і за звичайних умов здатен поглинати вологу [27]. Для з'ясування умов зберігання кукурудзяного крохмалю у складських приміщеннях необхідно знати його рівноважну вологість при різній відносній вологості повітря. Для цього нами було вивчено змінення здатності кукурудзяного крохмалю при окисненні сорбувати вологу при кімнатній температурі та різній відносній вологості повітря [28]. Результати досліджень у вигляді кривих залежності кількості поглинутої крохмалем води від тривалості витримки зразків при різній відносній вологості повітря наведені на рис. 6 та 7.

Для досліджень було взято зразки нативного та окисненого кукурудзяного крохмалю з H₂O₂ у присутності каталізатора FeSO₄, які мають ступінь кристалічності відповідно 24.5% та 29.7%. Обидва крохмалі при змінненні відносної вологості повітря від 15% до 75% інтенсивно сорбували вологу у перші 6 діб та за 10-12 діб досягали свого рівноважного стану. Підвищення відносної

вологості повітря привело до збільшення рівноважної вологості нативного та окисненого крохмалів. При цьому рівноважна вологість окисненого кукурудзяного крохмалю мала значення дещо нижче, ніж зразки нативного крохмалю.

Одержані результати свідчать про те, що при незмінному значенні відносної вологості повітря рівноважна вологість продукту залежить, головним чином, від складу і структури продукту, що підтверджується також деякими літературними даними досліджень [29-30]. Обробка крохмалю окиснювачем приводить до підвищення відносної кристалічності – це впливає на здатність крохмалю сорбувати вологу та приводить до зменшення його рівноважної вологості.

Встановлено, що при відносній вологості повітря 45-75%, яка відповідає вологості досліджених зразків крохмалю, рівноважна вологість суттєвих відмінностей не має і становить, відповідно, від 12 до 13%. Але, слід зазначити, що рівноважна вологість кукурудзяного крохмалю є близькою до

відповідного показника для окисненого крохмалю.

Висновки

Таким чином, в результаті проведених досліджень виявлено залежність сорбції вологи нативним та окисненим кукурудзяним крохмалем від відносної вологості повітря та тривалості витримки. В процесі реакції окислення йде два принципово важливих процеси – зниження молекулярної маси крохмалю за рахунок розриву глікозидних зв'язків та утворення з гідроксильних груп крохмалю окислених груп – карбоксильних та карбонільних.

Зниження молекулярної маси приводить до зниження в'язкості клейстеризованих дисперсій крохмалю. Утворення карбоксильних і карбонільних груп приводить до покращення розчинності та стабільності дисперсій крохмалю. Це пов'язано з тим, що карбоксильні та карбонільні групи у крохмалі краще взаємодіють з водою у порівнянні з гідроксильними групами, за рахунок цього сила взаємодії молекул амілози з водою збільшується, підвищується розчинність амілози, процеси ретроградації, кристалізації та драглеутворення зменшуються. Одержані дані дають можливість використовувати окиснені крохмалі для приготування на їх основі клейових матеріалів при виробництві паперу та картону.

Reference

- [1] Kopiltsov, A. A. (2006). [Primenenie krahmala v proizvodstve bumagi i kartona]. *M.: OAO «GPP Rossiyskie krahmaloprodukty»* (In Russian).
- [2] Mishurina, O. A., Jeryakova, K. V., Mullina, E. R. (2015). [Himicheskie aspekty vliyaniya gidrofilnih i gidrofobnih komponentov na effektivnost prokleyki bumagi]. *Mezhdunarodniy jurnal prikladnih i fundamentalnih issledovaniy*, 6–1, 83–85. (In Russian).
- [3] Vorobyeva, V. A. (2012). [Vtoroy shans staroy bumagi: instruksiya po sozdaniyu biznesa po pererabotke makulaturi]. *Ekoprogress. Jurnal ob ekologii i pererabotke*, 9, 13–15. (In Russian).
- [4] Kopiltsov, A. A. (2006). [Primenenie krahmala v proizvodstve bumagi i kartona]. *Moskva*. (In Russian).
- [5] Kopiltsov, A. A. (2006). [Znachenie tipa krahmala i sposoba kationizatsii pri ispolzovanii kationnogo krahmala v proizvodstve bumagi i kartona]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2, 40–43. (In Russian).
- [6] Ruskina, A. A., Popova, N. V., Naumenko, N. V., Ruskina, D. V. (2017). [Analiz sovremennih sposobov modifikatsii krahmala kak instrumenta povsheniya ego tehnologicheskikh svoystv]. *Vestnik YuUrGU. Seriya «Pishtshevie i biotehnologii»*, 5(3), 12–20. (In Russian).
- [7] Mullina, E. R., Mishurina, O. A., Chuprova, L. V., Ershova, O. V. (2014). [Vliyanie himicheskoy prirodi prokleyvayushtshih komponentov na gidrofilnie i gidrofobnie svoystva tsellyuloznych materialov]. *Sovremennye problemi nauki i obrazovaniya*, 6, 250–253. (In Russian).
- [8] Koptelova, E. K., Kuzmina, L. G., Gulakova, V. A., Lukin, N. D. (2017). [Otsenka amilorezistentnosti krahmalov razlichnogo proishozhdeniya i modifikatsii]. *Dostizheniya nauki i tehniki APK*, 31(5), 60–62. (In Russian).
- [9] Tran, T., Piyachomkwan, K., Sriroth, K. (2007). Gelatinization and thermal properties of modified starches. *Starch/Starke*, 59, 46–55.
- [10] Karim, A. A., Norziah, M. H., Seow, C. C. (2000). Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry*, 71, 9–36.
- [11] [Krahmal kukuruzniy. Obshtshie tehicheskie usloviya]. (2019). *Mezgosudarstvenniy standart GOST №32159-2013*. (In Russian).
- [12] Zhang, S. D., Zhang, Y. R., Wang, X. L., Wang, Y. Z. (2009). High Carbonyl Content Oxidized Starch Prepared by Hydrogen Peroxide and Its Thermoplastic Application. *Starch/Starke*, 61, 646–655.
- [13] Chun, Y. L. (2013). Effect of phosphorus on the characteristics of starch. *Starch/Starke*, 9–10, 801–807.
- [14] Smirnova, E. G., Dobrusina, S. A., Zayseva, E. A. (2010). [Vliyanie poverhnostnoy prokleyki okislennim krahmalom na starenie bumagi dlya ofsetnoy pechatii]. *IVUZ. «Lesnoy jurnal»*, 4, 115–119.
- [15] Kuakpetoon, D., Wang, Y. J. (2006). Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research*, 341, 1896–1915.
- [16] Gidler, M. G. (2001). Starch Structure/Function Relationships: Achievements and Challenges. Starch: advances in structure and function. *Great Britain: Royal Society of Chemistry*, 1–7.
- [17] Tillaev, D. M., Sharipov, M. S. (2021). [Izuchenie strukturnih izmeneniy kukuruznogo krahmala v rezultate okisleniya metodom rentgenostrukturnogo analiza]. *Mater. resp. nauch-prakt. konf. «Perspektivi i razvitie himii prirodniy soedineniy v Uzbekistane»*, 142–143. (In Russian).
- [18] Zhang, S. D., Zhang, Y. R., Zhu, J. (2007). Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. *Starch/Starke*, 59, 258–268.
- [19] Kuakpetoon, D., Wang, Ya.-J. (2006). Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research*, 341, 1896–1915.
- [20] Chavez-Murillo, C. E., Wang, Y.-J., Bello-Perez, L. A. (2008). Morphological, physicochemical and structural characteristics of oxidized barley and corn starches. *Starch/Starke*, 60, 634–645.
- [21] Atichokudomchai, N., Shobsngob, C., Padvaravit, S. (2001). A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. *Starch/Starke*, 53, 577–581.
- [22] Chan, H. T., Bhat, R., Karim, A. A. (2009). Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 5965–5970.
- [23] Yuldasheva, R. K., Tillaeva, D. M., Sharipov, M. S. (2021). [Izmeneniya svoystv kukuruznogo krahmala pri

- okislenii s tselyu primeneniya ego pri poverhnostnoy prokleyki bumag]. *Vestnik nauki*, 17–23. (In Russian).
- [24] Xie, F., Yu, L., Su, B., Liu, P. (2009). Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios. *Journal of cereal science*, 49, 371–377.
- [25] Shramm, G. (2003). [Osnovi prakticheskoy reologii i reometrii]. *M.: Izd-vo. Koloss*. (In Russian).
- [26] Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., Colonna, P. (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38(21), 5401–5406.
- [27] Wing, R. E., Willett, J. L. (1997). Water soluble oxidized starches by peroxide reactive extrusion. *Ind. Crops Prod.*, 7(1), 45–52.
- [28] Tillaeva, D.M., Xafizov, A., Sharipov, M.S. (2020). [Izuchenie protsessy sorbsii vlagi zyornami kukuruznogo krahmala pri modifikatsii okislitelem]. *Sborn. tezis. resp. konf. "Aktualnie problemi sovremennoy himii», Buhara*, 129–131. (In Russian).
- [29] Wang, S., Chiang, W. C., Zhao, B. L., Zheng, X. Z., Kim, I. H. (1991). Experimental analysis and computer simulation of starch water interactions during phase transition. *J. Food Science*, 56(1), 121–124.
- [30] Kuakpetoon, D., Wang, Y.-J. (2008). Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylase content. *Carbohydrate Research*, 343, 90–100.