

О. А. Костик, О. Г. Будішевська, В. Б. Вострес, З. Я. Надашкевич, С. А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії,
budishevaska@gmail.com

ОДЕРЖАННЯ І ХАРАКТЕРИСТИКА КАТІОННИХ КРОХМАЛІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.159>

Досліджено процес одержання катіонізованих крохмалів із ступенем заміщення DS 0,02–0,45 взаємодією амінуючого реагенту 3-хлоро-2-гідроксипропілтриетиламоній хлориду (АР) з кукурудзяним крохмалем напівсухим методом у присутності натрій гідроксиду. АР одержано в одному реакторі взаємодією триетиламіну з HCl з подальшою взаємодією з епіхлоргідрином у присутності каталізатора триметилцетиламоній броміду. Показано, що катіонізований крохмаль з найвищим ступенем заміщення утворюється за мольного співвідношення NaOH: АР = 1,2–2,0. Найбільша ефективність реакції катіонування крохмалю у досліджуваному інтервалі спостерігалась за співвідношення АР: крохмаль=1,0.

Ключові слова: катіонний крохмаль, ступінь заміщення, триетиламін.

O. A. Kostyk, O. H. Budishevaska, V. B. Vostres, Z. Y. Nadashkevych, S. A. Voronov
Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Chemistry

PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF CATIONIC STARCHES

The process of obtaining cationized starches with the degree of substitution equal to DS 0.02–0.45 by interaction of the 3-chloro-2-hydroxypropyltriethylammonium chloride (AR) amine reagent with corn starch by a semi-dry method in the presence of sodium hydroxide was investigated. AR was obtained by the one-pot interaction of triethylamine with HCl followed by reaction with epichlorohydrin in the presence of cetyltrimethylammonium bromide as a catalyst. It was shown that cationized starch with the highest degree of substitution was formed at a molar ratio NaOH: AR = 1.2–2.0. The greatest efficiency of the cationization of starch in the investigated interval was observed at the ratio of AR: starch = 1.0.

Key words: cationic starch, degree of substitution, triethylamine.

Вступ

Особливий інтерес для створення нових матеріалів становить сировина природного походження. Велику частку такої сировини складають природні полісахариди: целюлоза, крохмаль, хітин і хітозан та інші. Модифікація полісахаридів дозволяє одержати матеріали, які є біодеградабельними, що вимагає екологічна безпека, мають меншу вартість, ніж синтетичні матеріали, сировина для них є поширеною і відтворюваною у природі.

Цікавими для застосування у харчовій, косметичній, фармацевтичній галузях, сільському господарстві та медицині є аміновмісні вуглеводи, зокрема, хітин і хітозан [1] та катіонний крохмаль [2, 3]. Присутність аміно-

груп забезпечує такі властивості, як здатність до комплексоутворення з важкими металами і токсичними речовинами [4], біосумісність, гемосумісність, хороші клінічні характеристики, бактерицидність, нетоксичність [5].

Нині відомі методи одержання катіонних крохмалів, які використовують здебільшого у паперовій і текстильній промисловостях з невеликим ступенем заміщення амонійними фрагментами атомів гідрогену у макромолекулах крохмалю [6], як флокулянти колоїдних систем [7]. Комбінацією катіонних полісахаридів з аніонними поліелектролітами одержують поліелектролітні комплекси для формування гідрогелевих або дисперсних систем [8]. Широкого використання модифіко-

вані крохмалі з аміногрупами у харчовій, косметичній і фармацевтичній промисловостях та для створення нових композиційних матеріалів не набули.

З огляду на вищенаведене пошук нових простих ефективних методів одержання катіонних крохмалів і нових матеріалів на їх основі для використання в косметиці, медицині, харчовій промисловості, а також для створення нових композиційних матеріалів є актуальним питанням.

Здебільшого реагенти, які використовують для катіонізації крохмалів, – це четвертинні амонієві солі з реакційноздатною кінцевою групою. Наприклад, 3-хлоро-2-гідроксипропілтриметиламоній хлорид, 2,3-епоксипропілтриметиламоній хлорид [9–11].

Вони є комерційно доступними у формі хлоргідрину або у реакційноздатній епоксидній формі. Але слід відмітити, що згадані катіонізуючі реагенти є доволі недешевими. Тому пошук нових, економічно привабливих методів катіонізації крохмалю є актуальною проблемою.

Метою роботи було вдосконалення і спрощення методу одержання катіонних крохмалів з великим ступенем заміщення з використанням триетиламіну та епіхлоргідрину як вихідних реагентів, дослідження та оптимізація умов процесу катіонування крохмалю “напівсухим методом”.

Матеріали та методи досліджень

Крохмаль кукурудзяний (Кр-ОН) (Оптіма), використаний без додаткового очищення. Епіхлоргідрин (ЕХГ) (Aldrich), використаний без додаткового очищення. Триетиламін (ТЕА) (Aldrich) перед використанням висушували над КОН і переганяли. Ізопропіловий спирт (ІПС) (Aldrich) перед використанням переганяли. Натрій гідроксид (NaOH) 2,0 н водний розчин. Хлоридна кислота (HCl) 25 % водний розчин.

Амінуючий реагент N, N, N, N-3-хлоро-2-гідроксипропілтриетиламоній хлорид (АР) одержували взаємодією триетиламоній хлориду (ТЕАХ) з епіхлоргідрином в еквімолярному співвідношенні у присутності води (рівняння (1)). У двогорлу колбу з зворотним холодильником завантажували ТЕА та дистильовану воду у мольному співвідношенні

1:10. При охолодженні додавали 35,4 % водну HCl при мольному співвідношенні ТЕА: HCl=1:1,1 і перемішували при 20 °C протягом 30 хвилин. При 30 °C у реактор завантажували ЕХГ у еквімолярному співвідношенні до ТЕАХ і каталізатор триметицетиламоній бромід (5 % до реагентів). Реакційну суміш термостатували при 30 °C, перемішуванні і рН 8–8,5 протягом 7 год. Після цього проводили відгонку залишків води і легких залишкових речовин у вакуумі за кімнатної температури. Після відгонки маса реакційної суміші є близькою до теоретично розрахованої за рівнянням (1).

Катіонний крохмаль з амонійними групами (Кр-О-АР) одержували взаємодією АР з крохмалем у присутності NaOH “напівсухим методом”. У реактор з механічним перемішуванням вносили 1 г крохмалю, додавали розраховану кількість амінуючого реагенту АР та перемішували протягом 10 хв. При розрахунках використовували відношення г-моль АР до г-моль ланки крохмалю. Після цього у реактор вносили розраховану кількість 2,0 н водного розчину NaOH і термостатували реакційну суміш при 40 °C і перемішуванні протягом 7 год. Потім реакційну суміш нейтралізували 20 % водним розчином HCl і промивали ізопропіловим спиртом. Продукт реакції, який випадав в осад відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хв. Після цього катіонний крохмаль двічі промивали сумішшю ІПС і води (в об’ємному співвідношенні 1:1). Після кожного промивання осад відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хв.

Так триразовим висадженням Кр-О-АР очищували від непрореагованих реагентів та низькомолекулярних побічних продуктів. Одержаний модифікований крохмаль Кр-О-АР висушували або диспергували у розрахованій кількості води.

Вміст нітрогену визначали методом Кьельдаля [12].

Ступінь заміщення (DS) атомів гідрогену у ланці крохмалю фрагментами з амонійною групою визначали за формулою:

$$DS = \frac{162N(\%)}{1400 - 194N(\%)},$$

де 162 – молярна маса ланки крохмалю; 194 – молярна маса фрагмента з амонійною групою.

Ефективність реакції амінування (ЕР, %) визначали за формулою:

$$ER, \% = \frac{\text{експериментальний } DS}{\text{Співвідношення (AP|KP) мольн.}} \times 100.$$

ІЧ-спектри зразків одержували в тонкому шарі на KBr з використанням приладу Specord-80M у діапазоні 400–4000 см⁻¹.

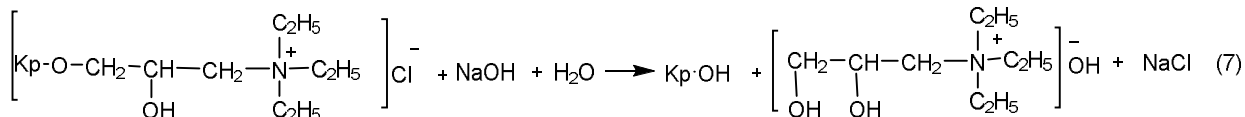
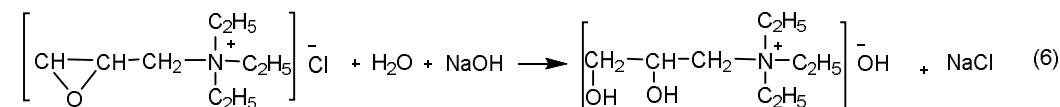
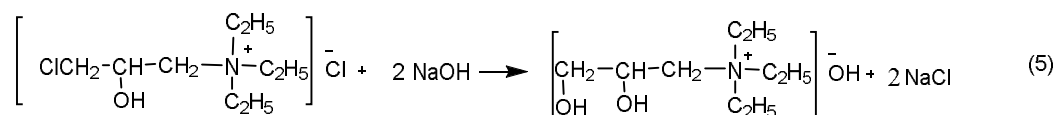
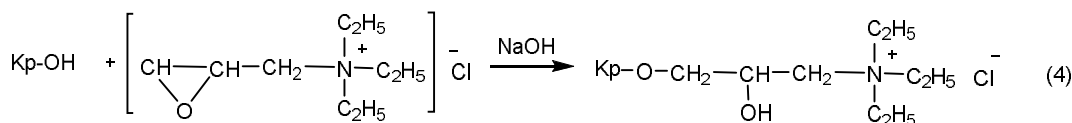
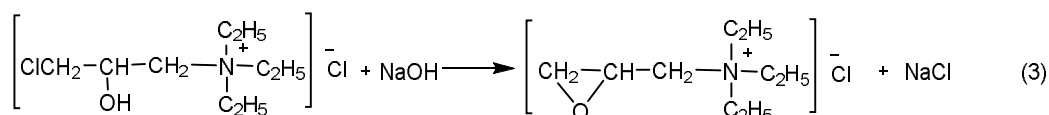
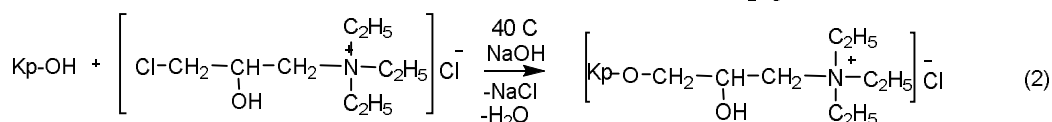
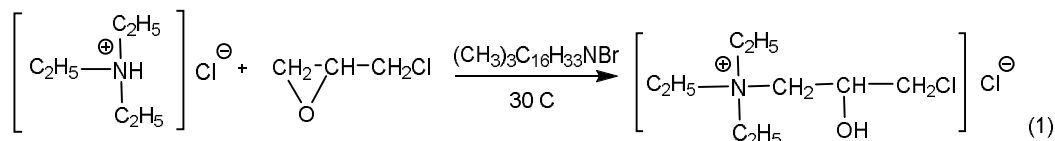
Результати досліджень та їх обговорення

Синтез амінуючого реагенту з амонійною групою AP відбувається через взаємодію ЕХГ з ТЕАХ, що можна представити рівнянням (1) [13]. Одержаний катіонуючий реагент AP вико-

ристовували для введення амонійного фрагмента у макромолекули крохмалю. Основна реакція взаємодії крохмалю з AP у присутності NaOH може бути представлена рівнянням (2).

Натрій гідроксид у певному співвідношенні з AP є каталізатором і бере участь в утворенні у реакційному середовищі AP (рівняння (3)) [14], який утворює етер з крохмалем (рівняння 4).

Разом з основною реакцією катіонування крохмалю при надлишку NaOH може утворюватись побічний діол (рівняння (5), (6)). Реакції (5)–(7) зменшують ефективність катіонування крохмалю.



ІЧ спектроскопія

Проводили ІЧ спектроскопічні дослідження AP, нативного крохмалю та катіонного крохмалю.

В ІЧ спектрі амінуючого реагенту (рис. 1) смуги поглинання при 1396 та 1472 см⁻¹ віднесено коливань груп -CH₂- та -CH₃, які знаходяться у фрагменті -2- гідроксипропілтриетил амоній хлориду, аналогічні смуги

з'являються у спектрі катіонного крохмалю (рис. 2), але відсутні у нативному крохмалі. Смуги при 742 см⁻¹ та 1308 см⁻¹ віднесені до CH₂-Cl [15]; у спектрі очищеного катіонного крохмалю вони відсутні, що свідчить про перебіг реакції утворення етеру (2). Смуги при 2830 см⁻¹, 2928 см⁻¹ характеризують присутність груп CH₂, 3320 см⁻¹ – зв'язків C-H. Смуги 1264 см⁻¹ і 1089 см⁻¹ віднесені до

вторинних ОН груп. Смуги при 3480 см^{-1} та 3376 см^{-1} свідчать про поліасоціати ОН (широкі смуги 3400 см^{-1} – 3200 см^{-1}) [16]. Смуги 1640 см^{-1} та 2110 см^{-1} – свідчать про асоціати ОН молекул H_2O , які залишились після висушування.

На рис. 2 представлені у порівнянні ІЧ-спектри нативного кукурудзяного крохмалю (крива А) та катіонного крохмалю, одержаного модифікацією нативного крохмалю (крива В).

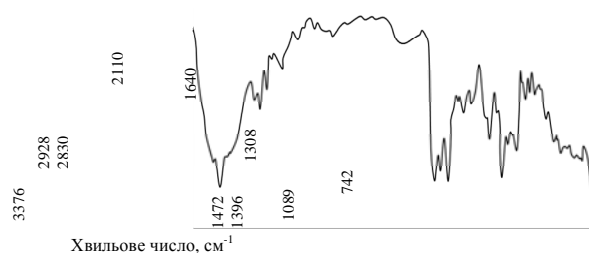


Рис. 1. ІЧ спектр амінуючого реагенту 3-хлоро-2-гідроксипропілтриетиламоній хлориду

Смуга 930 см^{-1} у спектрі нативного крохмалю зумовлена вібраційними коливаннями С-О-С глікозидного містка С-1,4 у молекулах амілози і амілопектину та С-1,6 у молекулах амілопектину [17, 18]. Аналогічні смуги спостерігаються у спектрі Кр-О-АР – 940 см^{-1} і свідчать про С-О-С глікозидного містка. Слід відмітити, що смуги поглинання в області $950\text{–}1200\text{ см}^{-1}$ та $1200\text{–}1500\text{ см}^{-1}$ у спектрі нативного крохмалю та аналогічні області у спектрі Кр-О-АР (рис. 2, А, В) сильно перекриваються, що ускладнює точне розділення смуг [17].

Смуги 1030 см^{-1} , 1089 см^{-1} та 1150 см^{-1} у спектрі нативного крохмалю та відповідні смуги 1020 см^{-1} , 1080 см^{-1} та 1150 см^{-1} у спектрі катіонізованого Кр-О-АР характерні для коливань С-О зв'язків. Смуги 1089 см^{-1} , 1150 см^{-1} (рис. 2 А) та 1080 см^{-1} , 1150 см^{-1} (рис. 2, В) належать С-О-Н, а смуга 1020 см^{-1} в обох спектрах зумовлена -О-С піранозного циклу [17, 19, 20].

Разом з тим видно, що інтенсивність смуг 1150 см^{-1} (яка погано розділяється) та 1080 см^{-1} у спектрі Кр-О-АР зменшується у порівнянні з відповідними смугами у спектрі нативного крохмалю, що може підтверджувати утворення етерних зв'язків крохмалю з

фрагментом -2-гідроксипропілтриетиламоній хлориду.

У спектрі нативного крохмалю смуги в області 1300 см^{-1} ÷ 1400 см^{-1} , (які погано розділяються) віднесені до поглинань, пов'язаних з зв'язками групи CH_2OH : 1242 см^{-1} , 1365 см^{-1} , 1412 см^{-1} , 1450 см^{-1} . У цій же області спектра St-O-AR (1300 см^{-1} ÷ 1400 см^{-1}) спостерігаються зміни після проведення модифікації нативного крохмалю: смуга стає ширшою і виділяються більш інтенсивні смуги 1456 см^{-1} та 1396 см^{-1} , зумовлені коливаннями груп $-\text{CH}_2-$ та $-\text{CH}_3$, які знаходяться у фрагменті -2-гідроксипропілтриетиламоній хлориду. Аналогічні смуги присутні у спектрі АР (рис. 1) і відсутні у спектрі нативного крохмалю.

Широка неінтенсивна смуга 1643 см^{-1} у спектрі крохмалю і 1648 см^{-1} у спектрі Кр-О-АР, зумовлена присутністю у зразках міцно зв'язаної води [20].

Взаємодію АР з кукурудзяним крохмалем у присутності NaOH за наведеною методикою “напівсухим методом” оцінювали за такими характеристиками реакції, як ступінь заміщення атома гідрогену ОН груп крохмалю (або ступінь катіонізації) з утворенням етеру Кр-О-АР та ефективність цієї реакції. Досліджували залежність DS та EP від співвідношення амінуючого реагенту АР, NaOH та крохмалю при сталих температурі і часу реакції.

Вплив співвідношення NaOH: АР на DS

Гідроксид натрію відіграє роль каталізатора у реакціях (2), (4), (7) та реагенту в інших реакціях.

На рис. 3 наведено значення DS залежно від мольного співвідношення NaOH до АР у вихідній реакційній суміші при сталих мольних співвідношеннях АР:крохмаль і сталій тривалості реакції.

З рис. 3 видно, що DS суттєво залежить від співвідношення NaOH: АР при будь-яких співвідношеннях АР: крохмаль. При NaOH: АР менше 1,2 DS має невеликі значення. При збільшенні NaOH: АР DS зростає, при цьому існує оптимальне значення NaOH: АР. При катіонуванні крохмалю наведеним методом для різних співвідношень АР: крохмаль опти-

мальне значення NaOH: AP дорівнює від 1,2 до 2,0. При NaOH: AP, більшому за оптимальне значення, яке відповідає необхідній кількості для каталізу реакції, відбувається зменшення

DS. Пояснити це можна тим, що при надлишку NaOH збільшується частка гідролітичних реакцій (5), (6) та (7). Це зменшує ефективність катіонування крохмалю.

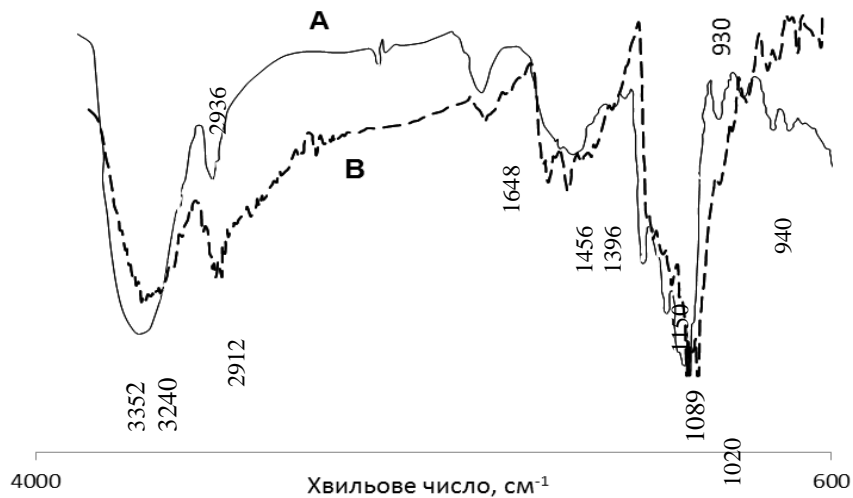


Рис. 2. ІЧ спектр нативного кукурудзяного крохмалю і катіонного крохмалю

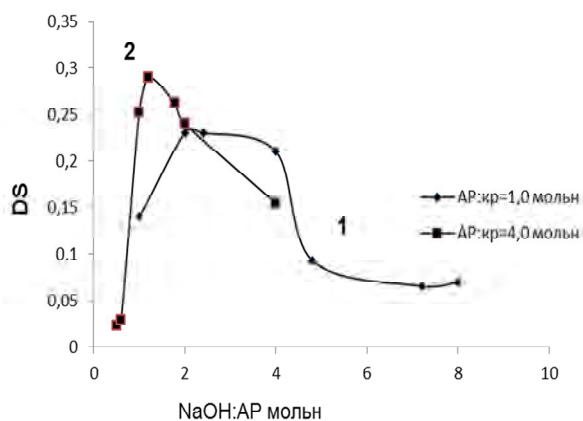


Рис. 3. Залежність ступеня заміщення DS від мольного співвідношення NaOH: AP у вихідній реакційній суміші при різних мольних співвідношеннях AP: крохмаль: 1 – 1,0:1,0; 2 – 4,0:1,0. Умови реакції: тривалість реакції 7 годин, температура 40 °С

Вплив співвідношення AP: крохмаль на DS і ефективність реакції

Показано, що у досліджуваному інтервалі співвідношень збільшення AP: крохмаль (від 1 до 6) сприяє збільшенню DS. Разом з тим, слід відмітити, що на характер зростання DS впливає NaOH: AP. При NaOH: AP=1,0 (меншому за оптимальне 1,2) зростання DS із збільшенням AP: кр від 1,0 до 6,0 суттєво помітне – збільшується від 0,14 до 0,35 (див. таблицю).

При NaOH: AP=2,0 (більшому за оптимальне 1,2) зростання DS із збільшенням AP: крохмаль від 1,0 до 6,0 не суттєве і практично залишається на одному рівні (див. таблицю).

Залежність DS у катіонному крохмалі Кр-О-AP від початкового мольного співвідношення AP: крохмаль у реакційній суміші*

| AP: кр (мольн) | NaOH: AP=1,0 мольн | NaOH: AP=2,0 (мольн) |
|----------------|--------------------|----------------------|
| | DS | DS |
| 1,0 | 0,14 | 0,23 |
| 2,0 | 0,20 | 0,22 |
| 4,0 | 0,25 | 0,24 |
| 6,0 | 0,35 | 0,30 |

* Умови реакції: тривалість реакції 7 годин, температура 40 °С

Встановлено також, що збільшення співвідношення AP: крохмаль у реакційній суміші супроводжується суттєвим зменшенням ефективності реакції катіонування EP (рис. 4).

З рис. 4 видно, що у досліджуваному інтервалі співвідношень AP-крохмаль (1,0÷4,0 мольн) найефективніше катіонування відбувається при найменшому AP: крохмаль=1,0.

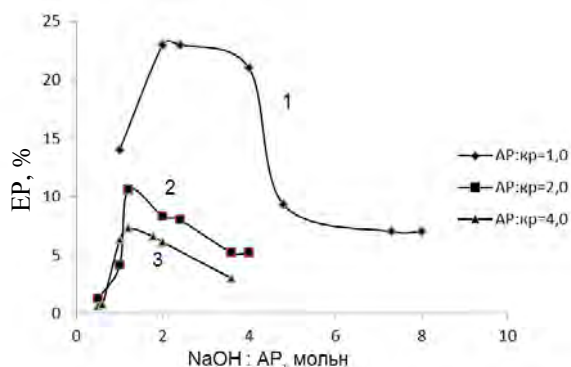


Рис. 4. Залежність ефективності реакції катіонування ЕР від початкового співвідношення у реакційній суміші NaOH: АР при різному співвідношенні АР: крохмаль: 1 – АР: кр=1,0; 2 – АР: кр =2,0; АР: кр =4,0

Пояснити це можна стеричними особливостями перебігу реакції взаємодії крохмалю та АР та гідролітичною дією NaOH у реакційній суміші.

При проведенні реакції за такою методикою “напісхого катіонування” взаємодія АР з -ОН групами відбувається на поверхні зерен крохмалю з поступовою дифузією реагенту у приповерхеві шари. Відомо, що складові крохмалю – лінійна амілоза і розгалужений амілопекти) формують аморфно-кристалічну структуру крохмальних зерен [21, 10]. Вважають, що катіонування крохмалю відбувається переважно у нещільно упакованих аморфних ділянках, які утворює розгалужений амілопектин [10]. Такі ланцюги амілопектину стерично більш доступні. При більшій кількості і концентрації АР у перший момент відбувається активна взаємодія з ОН у глюкопіранозному циклі. Але надалі зменшується кількість доступних ОН груп. Зв’язані з глюкопіранозними циклами амілопектину етерними зв’язками фрагменти -2-гідроксипропілтриетиламоній гідроксиду (7) створюють стеричні перешкоди для подальшої катіонізації [22].

Крім цього, збільшення кількості каталізатора NaOH спричиняє як гідроліз кінцевого продукту (7), так і побічні реакції (5), (6).

Висновки

Амінуючий реагент N, N, N, N-(3-хлоро-2-гідроксипропілтриетиламоній) хлорид було одержано взаємодією триетиламіну з хлоридною кислотою з наступною взаємодією триетиламоній хлориду з епіхлоргідрином у

присутності каталізатора триметилцетиламоній броміду в одному реакторі.

Взаємодією N, N, N, N-(3-хлоро-2-гідроксипропілтриетиламоній) хлориду з кукурудзяним крохмалем напісхим методом у присутності каталізатора натрій гідроксиду одержано катіонізований крохмаль із ступенем заміщення DS 0,02–0,45. Показано, що катіонізований крохмаль з найвищим ступенем заміщення утворюється тоді, коли мольне співвідношення NaOH: АР у реакційній суміші напочатку реакції дорівнює 1,2–2,0.

Найбільша ефективність реакції катіонування кукурудзяного крохмалю у досліджуваному інтервалі спостерігається при співвідношенні АР: крохмаль=1,0.

Література

- Vida Zargar, Morteza Asghari, & Amir Dashti. (2015). A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications *ChemBioEng Rev* 2, 1–24.
- Кряжев, В. Н., Романов, В. В., & Широков, В. А. (2010). Последние достижения химии и технологии производных крахмала. *Химия растительного сырья*, (1), 5–12.
- Prado, H. J., & Matulewicz, M. S. (2014). Cationization of polysaccharides: A pass to greener darivatives with many industrial applications. *Europian Polymer Journal* (52), 53–75.
- Baek, K., Yang, J. S., Kwon, T. S., Yang, J. W., & Yang, Ji-Won (2007). Cationic starch-enhanced ultrafiltration for Cr (VI) removal. *CBE-Journal Papers*, 206, 245–250.
- Ching Ting Tsao, Chih Hao Chang, Yu Yung Lin, Ming Fung Wu, Jaw-Lin Wang, Jin Lin Han, & Kuo Huang Hsieh (2010). Antibacterial activity and biocompatibility of a chitosan–c-poly (glutamic acid) polyelectrolyte complex hydrogel. *Carbohydrate Research*, 345, 1774–1780.
- Бутрим, С. М., Бутрим, Н. С., Бильдюкевич, Т. Д., & Юркштович, Т. Л. (2010). Способ получения катионного крахмала. Пат. ВУ 12847, МПК С 08В 31/100. 28.02.2010.
- Sableviciene, D., Klimaviciute, R., Bendoraitiene, J., & Zemaitaitis, A. (2005). Flocculation properties of high substituted cationic starches. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Tng. Aspects*, 259, 23–30.
- Popadyuk, N., Zholobko, O., Donchak, V., Harhay, H., Budishevskaya, O., Voronov, A., Kohut, A., & Voronov, S. (2014). Ionically and Covalently Crosslinked Hydrogel Particles Based on Chitosan and Poly (ethylene glycol). *Chemistry and Chemical Thechnology*, 8(2), 171–176.
- Pi-xinWang, Xiu-liWu, Xue Dong-hua, Xu Kun, Tan Ying, Du Xi-bing, & Li Wen-bo. (2009).

Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane-THF-water media. *Carbohydrate Research*, 344, 851–855.

10. Литвяк, В. В., & Канарский, А. В. (2016). Особенности катионизации α -D-глюкопиранозы крахмала в положении 3C атома (N-3-хлоро-2-гидроксипропил)-N, N, N-триметиламмоний хлоридом. *Пластические массы*, 7–8, 27–31.

11. Khalil, M. I., Farag and, S., & Hushem, A. (1993) Preparation and Characterization of Some Cationic Starches. *Journal Starch/stärke*, 45 (6), 226–231.

12. Черонис, Н., & Ма, Т. С. (1973) *Микро- и полумикро методы органического функционального анализа*. М.: Химия, 576.

13. Pat. CN1187484A, China. Inventor Yang Jinzong Zhang Yonghua Yan Xiujun Wan Yongxiang Ding Wenguang (1997). Process for synthesizing 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethyl ammonium chloride.

14. Khalil, M. I. & Farag Dokki, A. (1998). Preparation of Some Cationic Starches using the Dry Process. *Journal Starch/stärke*, 50(6), 267-271.

15. Казицына, Л. А., & Куплетская, Н. Б. (1971). *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. – М: Высшая школа, 264.

16. Kizil, J. & Seetharaman, K. (2002). Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. *Journal of Agriculture and food chemistry*, 50, 3912–3918.

17. Pereira, A. G., Paulino, A. T., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2010). Polymer-polymer miscibility in PEO/cationic starch and PEO/hydrophobic starch blend. *eXPRESS Polymer Letters*, 4(8), 488–499.

18. Fanga, J. M., Fowler, P. A., Sayers, C. & Williams P. A. (2004). The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. *Carbohydrate Polymers*, 55, 283–289.

19. Chun Bei Huang, Robert Jeng, Mohini Sain, Bradley A. Saville & Martin Hubbes. (2006). Production, characterization, and mechanical properties of starch modified by *Ophiostoma* spp. *Bioresources*, 1(2), 257–269.

20. Ловкис, З. В., Литвяк, В. В., & Петюшев Н. Н. (2007). *Технология крахмала и крахмалопродуктов*: учеб. пособ., РУП “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию. – Минск: Асобны, 178.

21. Quanxiao Liu, Jinli Li, & Wencai Xu. (2010). Application of Cationic Starch with High Degree of Substitution in Packaging Paper from High Yield Pulp. Scientific Research. Proceedings of the 17th IAPRI World Conference on Packaging, 35–38.