

УДК 541.664.53

М. С. ШАРИПОВ, Б. Б. ОЛИМОВ

**ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ
РИСОВОГО КРАХМАЛА ПРИ ЕГО ОКИСЛЕНИИ
ХЛОРАТОМ НАТРИЯ**

Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан, e-mail: ximiya@mail.ru

Аннотация. Способность к разрушению углерода резко влияет на дальнейшую функциональность большинства полимеров и обуславливает их ограниченную стойкость к процессам воздействия различного рода. Для решения поставленных в настоящем исследовании задач в качестве химически активных соединений использовались рисовый крахмал и полученные нами его окисленные производные. Этот выбор был обусловлен тем, что крахмал, обладая высокой набухаемостью и степенью биodeградации, используется в многих отраслях промышленности.

Из полученных спектров поглощения йодно-полисахаридного комплекса нативного и окисленного крахмала вытекает, что в процессе окисления в щелочной среде в результате частичной деструкции крахмала появляется большая доступность для взаимодействия амилозы крахмала с йодом по сравнению с нативным крахмалом. В процессе обработки хлоратом натрия макромолекула крахмала окисляется и поэтому наблюдается изменение положения спектров по величине длины волн.

Ключевые слова: макромолекула, крахмал, окисление, синие число, йод, полисахарид, комплекс, свойства.

Среди многочисленных способов модифицирования структуры и свойств полимеров химическая модификация занимает особое место. Как путь создания материалов с улучшенным комплексом свойств, этот способ получает развитие и в дальнейшем. И успехи в этой области в первую очередь должны быть связаны с физико-химическим подходом к оценке и обобщению уже существующего обширного экспериментального и теоретического материала с точки зрения полимерной природы реагирующих частиц, т.е. в таких условиях, где важную роль начинают играть межмолекулярные взаимодействия, конкуренция между внутримолекулярными и межмолекулярными превращениями, где необходимо учитывать реальные форму и размеры макромолекулярных клубков и разного рода конформационные и надмолекулярные эффекты. В настоящее время этот подход только начинает формироваться [1].

Отмечая важность физико-химического подхода следует отметить, что успехи этого направления во многом связаны с решением ряда задач технологического характера. Представляется заманчивым проведение химической модификации, как это делается в случае ее структурного варианта, непосредственно на стадии переработки полимеризата (стадии конфекционирования или же в процессах переработки полимеров в изделия). В большинстве случаев такой подход лимитируется необходимостью проведения отдельных стадий или даже специальных процессов химической активации макромолекулярных цепей и создания соответствующих функциональных групп. Однако если учесть, что резкие изменения в структуре и свойствах полимеров, особенно кристаллических, происходят при наличии уже небольшого числа фрагментов инородной структуры, то можно полагать, что даже малая разнородность исходных полимеров, получаемая в результате неоднозначного протекания процессов полимеризации и полимераналогичных превращений, может быть полезна при получении модифицированных продуктов с необходимыми свойствами [2].

Достижения в этой области отражены в многочисленных публикациях, в том числе – в обзорах и монографиях [3, 4]. Однако до сих пор основное внимание уделялось взаимодействию с такими функциональными группами полимерных структур, как амины, амиды, гидроксильные и карбоксильные. Способность к разрушения углерод - углеродных связей полимера не глубоко изучалась. Между тем, именно этот процесс резко влияет на дальнейшую функциональность большинства полимеров и обуславливает ограниченную стойкость. Дезактивация таких потенциально-активных центров распада макромолекул с помощью химически активных соединений типа окислителей вместе с достижением ряда специфических свойств может привести к высоким эффектам стабилизации. Эти пути повышения стабильности используется в настоящее время недостаточно и требуют самого пристального внимания.

В качестве химически активных соединений использовались рисовый крахмал и полученные нами его окисленные производные. Этот выбор был

обусловлен тем, что крахмал, обладая высокой набухаемостью и степенью биодegradации, используется во многих отраслях промышленности. Многочисленность реакций, возможность регулирования их направления, а также большой выбор сырья позволяют получать на их основе полимерные материалы с самыми разнообразными свойствами. Следует отметить, что практическое применение химических превращений в полимерных цепях с участием окислителей началось даже раньше, чем собственно разработка научных основ реакций окислителей и их использование для управления этими реакциями.

Как известно, крахмал является наиболее широко распространенным после целлюлозы природным полисахаридом. Крахмал представляет собой смесь полисахаридов, его компоненты (амилозы и амилопектин) обычно встречаются в соотношении 1:4. И свойства крахмала определяются свойствами этих компонентов. Содержание амилозы было определено спектрофотометрическим методом реакцией с йодом и рассчитано на значение «синего числа» - Сч [5]. К. Х. Майер и соавтор показали, что окрашивание в синий цвет крахмала при добавлении йода объясняется главным образом наличием амилозы, амилопектин дает лишь слабо-фиолетовую окраску [6]. Шмидт и соавтор показали, что в основе образования комплексов амилозы лежит образование спирально скрученной цепочки, вдоль оси, которой располагается йод. Было доказано, что йодное комплексообразование представляет собой химическую реакцию, а не образование йода в углеродной прослойке [7].

На способности связывания йода с крахмалом были усовершенствованы классические методы и разработаны более новые методы потенциометрического, амперометрического, фотометрического титрования для изучения свойств и составов полисахарида [8-11]. Фотометрический метод основан на различной степени окрашивания комплекса с йодом амилозы и амилопектина. Определение интенсивности синего окрашивания проводится по так называемому «синему числу».

Спектры поглощения йодного комплекса амилозы, амилопектина крахмала характерно отличаются в области длин волн видимого света для амилозы $\lambda_{\max} = 620-660$ нм, для амилопектина $\lambda_{\max} = 530-570$ нм. Для крахмала

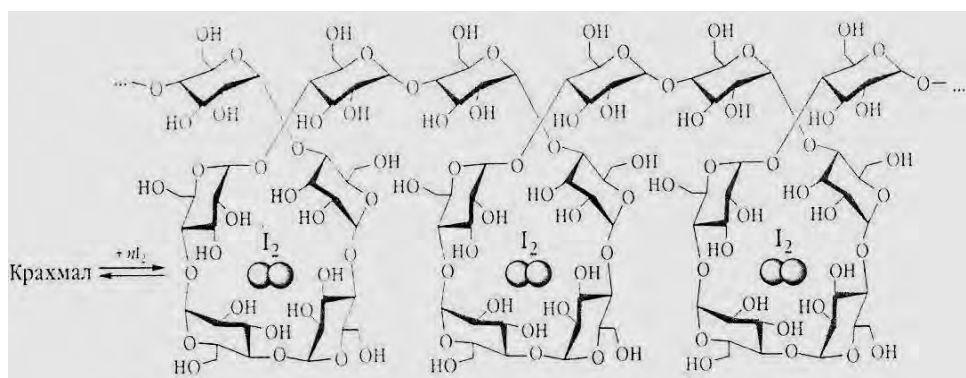


Рисунок 1 – Образование йодно-полисахаридного комплекса

$\lambda_{\text{max}} = 570\text{-}600$ нм. Были исследованы сравнительные спектры йодно-полисахаридных комплексов крахмала нативного (кривая 4) и окисленного в присутствии хлорида натрия (кривые 1, 2 и 3 соответственно при pH раствора 8,0, 9,0 и 10).

Как видно из рисунка 2., максимум поглощения длина волн λ_{max} для изучаемых образцов лежит в области 600 нм, что согласуется с литературными данными. Смещение длина волн в сторону коротких волн не наблюдается, но увеличивается E_{max} (экстинкция) при окислении крахмалов. В работе [12] показано, что в спектре поглощения йодно-полисахаридных комплексов крахмала у амилозы крахмала всегда выше, чем у нативного крахмала, со смешиванием λ_{max} в сторону больших значений длин волн.

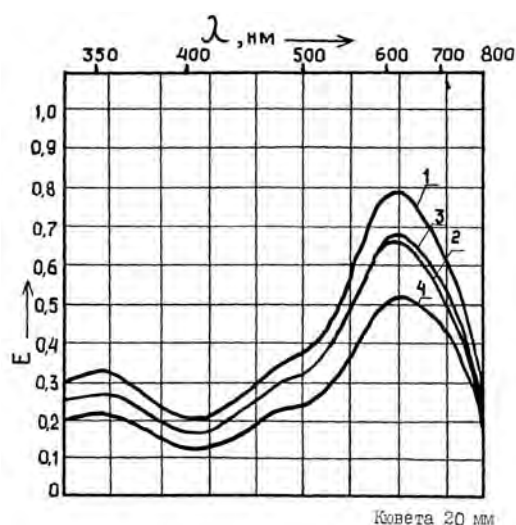


Рисунок 2 – Спектры поглощения йод-крахмальных комплексов:
1, 2, 3 – окисленные с NaClO_3 (соответственно при pH раствора 8,0, 9,0 и 10)
($C_{\text{крахмал}} = 25\%$, $C(\text{NaClO}_3) = 0,12\%$); 4 – нативный крахмал

Спектры йодно-полисахаридных комплексов дают общую картину окислительной деструкции крахмала, в то время как синие числа показывают изменения содержания амилозы в процессе деструкции крахмала. Под синим числом, характеризующим интенсивность окрашивания с йодом, подразумевается величина экстинкции йодно-полисахаридного комплекса, определяемая при точных соблюдаемых условиях (концентрация полисахаридов, йода, йодида калия, длина волны света, толщина слоя кюветы).

Из сравнения полученных нами спектров поглощения йодно-полисахаридного комплекса нативного и окисленного крахмала вытекает, что в процессе окисления щелочной среде в результате частичной деструкции крахмала появляется большая доступность для взаимодействия амилозы крахмала с йодом по сравнению с нативным крахмалом. Окисление крахмала, протекающее в нашем случае, немножко изменяет макромолекулу крахмала и поэтому наблюдается изменения положения спектров по величине длины волн.

Расчет проводился по формуле:

$$C_{ост}^{I_2} = \frac{D}{\varepsilon \cdot l}$$

Для определения синего числа были приготовлены препараты окисленного крахмала, представленные в таблице. Определения «синего числа» осуществлялось по известной методике разработанной Международным Институтом Крахмала [13].

С другой стороны, определения количества связанного йода проводилось расчетным методом по спектральным кривым для модифицированных крахмалов различной степени окисления в сравнении с нативным крахмалом, данные в таблице.

Значения «синих чисел» крахмала от условий его обработки

Вид крахмала	Навеска в пересчете на сухое вещество	Оптическая плотность раствора комплекса, D	Концентрация непрореагировавшего $C_{ост}^{I_2}$, моль/л	Значение «синего» числа
Нативная	0,1	0,91	0,00036	3,09
Условия (рН раствора) окислении крахмала ($C_{крахмал}=25\%$, $C(NaClO_3)=0,12\%$)				
8	0,1	1,23	0,00068	4,12
9	0,1	1,28	0,00061	4,31
10	0,1	1,54	0,00053	5,16

Сравнительный анализ значений синих чисел для нативного и окисленного крахмала в щелочных средах показывает, что значение синих чисел, определяющих содержание амилозы в окисленном крахмале, при щелочном выше, чем у нативного, что согласуется с литературными данными [14].

Уменьшение значения синих чисел у окисленного рисового крахмала, чем у нативного, вероятно, можно объяснить тем, что при химическом окислении в щелочной среде у крахмала происходит частичный разрыв цепей разветвленной фракций, и поэтому в случае окисления в щелочной среде йод связывается в основном линейной фракцией крахмала – амилозой. Исходя из результатов, можно сделать вывод, что окисление крахмала проходит с разрывом $\alpha-1-6$ и $\alpha-1-4$, приводя к снижению содержания амилозы по сравнению с мерсеризованным крахмалом.

Литература

- [1] Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. – М.: Химия, 1977. – С. 165.
- [2] Коршак В.В. Разнозвенность полимеров. – М.: Наука, 1977. – С. 5.
- [3] Гамин Д.С. Общий обзор крахмалопаточной отрасли РФ и мирового производства и продуктов его переработки // Вестник СамГУ. – 2007. – № 5/2 (55). – С. 252-260.
- [4] Whistler, R.L., BeMiller, J.N., E.F. Paschall. Starch Chemistry and Technology. – USA. New York: Academic Press Inc, 1984. – P. 186-187.

- [5] Morrison W.R., Laignelet B. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches // Journal of Cereal Science. – 1983. – Vol. 1. – P. 9-20.
- [6] Meyer K.H., Mar K.H. Makromolekulare Chemic. Auff Leipzig, akad Verlages Cgesellschaft Iesst Portig I K-G. – 1973. – Vol. 10(26). – P. 6.
- [7] Praznik W., Smidt S., Ebermann R. Interaction of linear amylose oligomers with iodine // Starch. – 1983. – Vol. 35. – P. 58.
- [8] Andezson D.M.W., Greenwood C.T. Titration potentiometric // J. Chem. Soc. – London, 1955. – Vol. 30. – P. 16.
- [9] Hizukuri S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectin and its significance // Carbohydr. Res. – 1986. – Vol. 147. – P. 342.
- [10] Takeda Y., Hizukuri S., and Juliano B. O. Structure of rice amylopectins with low and high affinities for iodine // Carbohydr. Res. – 1987. – Vol. 168. – P. 79.
- [11] Hovenkamp-Hermelink JHM, de Vries JN, Adamse P, Jacobsen E, Witholt B, Feenstra W.J. Rapid estimation of the amylose/amylopectin ratio in small amounts of tuber and leaf tissue of the potato // Potato Res. – 1988. – Vol. 31. – P. 241–246.
- [12] Banks W., Greenwood C. T., and Khan K. M. Physicochemical studies on starches // Carbohydr. Res. – 1971. – Vol. 56. – P. 17-25.
- [13] International Starch Institute. Determination of reductive power in starch. Disp. in: <http://home3.inet.tele.dk/starch/isi/methods/35rcu.htm>. Access in: 22 jul. 2001.
- [14] Hebeish A., El-Thalouth I.A., Refai R., Ragheb A. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches // Starch/Starke. – 1989. – Vol. 41. – P. 293-298.

Резюме

М. С. Шарипов, Б. Б. Олимов

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ КРАХМАЛА ПРИ ЕГО ОКИСЛЕНИИ ХЛОРАТОМ НАТРИЯ

Приведены результаты исследования изменения в спектрах йод-крахмальных комплексов в процессе химического окисления рисового крахмала и дан анализ этих результатов в сравнении с нативным крахмалом.

Ключевые слова: макромолекула, крахмал, окисление, синие число, йод, полисахарид, комплекс, свойства.

Summary

M. S. Sharipov, B. B. Olimov

INVESTIGATION OF CHANGING MACROMOLECULAR PROPERTIES OF STARCH ON THE OXIDATION BY SODIUM XLORATE

In the article the results of research of change in spectra iodine-starch complexes during process of chemical oxidation of rice starch are brought and the analysis of these results in comparison with native starch is given

Key words: macromolecule, starch, oxidation, blue number, iodine, polysaccharide, complex, properties.