

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ**

Кимё факультети

Полимерлар кимёси кафедраси

Элмурадов Анвар Самадович

**Эластик деформацион усулни қўллаш
орқали карбоксиметилкрахмал олиш
ва хусусиятларини ўрганиш**

Малакавий битирув иши

Илмий рахбарлар:

к.ф.д. проф. Юльчибаев А.А.

к.ф.н., е.и.х Муратов А.

ТОШКЕНТ-2014

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

Химический факультет

Кафедра химии полимеров

Элмурадов Анвар Самадович

**Получение карбоксиметилкрахмала
упруго-деформационным способом
и изучение свойств**

Выпускная квалификационная работа

Научные руководители:

д.х.н., проф. Юльчибаев А.А.

к.х.н., в.н.с Муратов А.

ТАШКЕНТ-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
1.1. Состояние и перспективы способов модификации крахмала и получения её эфиров.....	5
1.1.1. Физико-химические способы модификации крахмала.....	
1.1.2. Модификация крахмала путем получения её эфиров.....	
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АСТЬ	
2.1. Объект исследования и место проведения опытов	
2.2. Характеристика использованных реактивов	
2.3. Синтез карбоксиметилкрахмала и определение степени замещения функциональных групп крахмала.....	
2.3.1. Синтез карбоксиметилкрахмала.....	
2.3.2. Определение степени замещения функциональных групп крахмала	
2.4. Методы исследования свойств карбоксиметилкрахмала.....	
Глава 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Устройство для получения карбоксиметилкрахмала упруго-деформационным способом	
3.2. Проведение процесса карбоксиметилирования крахмала.....	
3.3. ИК-спектроскопическое исследование карбоксиметилкрахмала.....	
3.4. Микроскопическое исследование карбоксиметилкрахмала.....	
3.5. Изучение свойств карбоксиметилкрахмала.....	
3.5.1. Растворимость карбоксиметилкрахмала.....	
3.5.2. Условная вязкость карбоксиметилкрахмала.....	
3.5.3 Клеящая способность карбоксиметилкрахмала.....	
ВЫВОДЫ	
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	

П Е Р Е Ч Е Н Ь

условных обозначений, символов и терминов встречающиеся в выпускной квалификационной работе

Кр – крахмал

КМК–карбоксиметилкрахмал

МК – модифицированный крахмал

НИЛ – научно-исследовательская лаборатория

ООО – общество ограниченной ответственности

УМК – установка модификации крахмала

УРУ – угол наклона ротора установки

Na-MХУК –натриевая соль монохлоруксусной кислоты

A° – средний радиус пор

$S_{уд}$ – удельная поверхность

W – суммарный объем пор

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время крахмал и его многочисленные производные находят все большее применение в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Для удовлетворения требований производства необходимых свойств, проводят модификационное воздействие на природные крахмалы. Одним из перспективных направлений модификации крахмала является карбоксиметилирование. Введение карбоксиметильных групп приводит к увеличению его гидрофильности, а также проявлению других новых свойств нехарактерных для исходного полимера. Так, при степени замещения 0,1 и выше карбоксиметилкрахмал в холодной воде образует устойчивые вязкие клейстеры. Такие крахмалы являются загустителями, стабилизаторами, структурообразователями разных пищевых и непищевых систем. КМК образует пленки, растворимые в холодной воде, поэтому его используют для шлихтования синтетических волокон, загущения печатных красок, для приготовления обойного клея, для контроля водоотдачи бурового раствора и т.д. Этот вид эфира крахмала хорошо загущает и стабилизирует водные пищевые системы, включающие белки, жиры и углеводы (мороженое, низкожировые маргарины, масло, кремы, майонезы). Его применение идентично использованию карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). КМК хорошо совместим с поливиниловыми клеями, окисленными крахмалами, КМЦ, и его применяют для разных технических целей.

КМК благодаря его уникальным свойствам используется как эмульгатор, загуститель, диспергирующий агент, стабилизатор, а также как клеящее и пленкообразующее вещество. Это позволяет расширению областей его практического применения. Поэтому он широко применяется в нефтяной, текстильной, химической, строительной, пищевой, фармацевтической и бумажной промышленности. Так как он не производится в нашей республике, его привозят за валюту. Следовательно,

получение КМК, обладающих новыми уникальными свойствами, в отличие от нативного крахмала, у нас в республике, является актуальной проблемой сегодняшнего дня.

В связи с вышесказанным, целью данной выпускной квалификационной работы является получение КМК упруго-деформационным способом и поиск оптимального условия этерификации крахмала, а также изучение свойств.

В соответствии с заявленной целью в работе были поставлены следующие задачи:

- изучение влияния соотношений крахмала, натриевой солью монохлоруксусной кислоты, едкого натра на степень замещения при получении КМК упруго-деформационным способом;

- изучение некоторых физико-химических свойств полученного КМК, в частности растворимость, вязкость, клеящая способность, а также проведение микроскопических и ИК-спектроскопических исследований.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

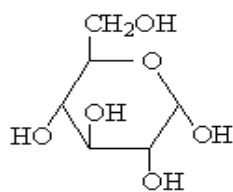
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ КРАХМАЛА И ПОЛУЧЕНИЯ ЕЁ ЭФИРОВ.

1.1. Физико-химические способы модификации крахмала

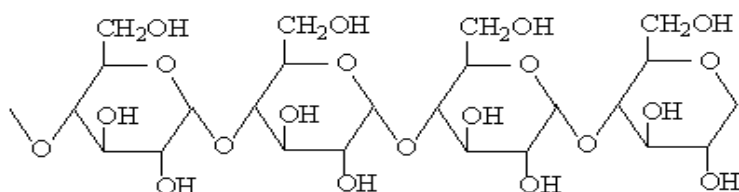
Известно, что крахмал состоит из двух полисахаридов — амилозы и амилопектина (рис. 1.1.1), элементарным звеном в которых является остаток α -D-глюкопиранозы (рис. 1.1.1 а). Амилоза (рис. 1.1.1б) представляет собой линейный полисахарид, у которого остатки глюкозы соединены друг с другом 1 $\rightarrow$ 4 глюкозидной связью. В зависимости от вида растения молекулярная масса амилозы колеблется от 150 000 до 500 000. Амилопектин (рис. 1.1.1в), является разветвленным полисахаридом, у которого имеются достаточно длинные и тоже разветвленные боковые цепи, присоединенные к основной цепи 1 $\rightarrow$ 4 и 1 $\rightarrow$ 6 гликозидными связями. Молекулярная масса амилопектина лежит в интервале 106–109.

Различные ветви молекулы амилопектина классифицируются как А-, В- и С-цепи. Центральная цепь (С) имеет более 60 элементарных звеньев. А-цепи — самые короткие (15–20 звеньев) и связаны только с В-цепями (около 45 звеньев), которые могут быть связаны как с С-цепями, так и с другими В-цепями. Соотношение А- и В-цепей для большинства крахмалов составляет от 1 : 1 до 1,5 : 1.

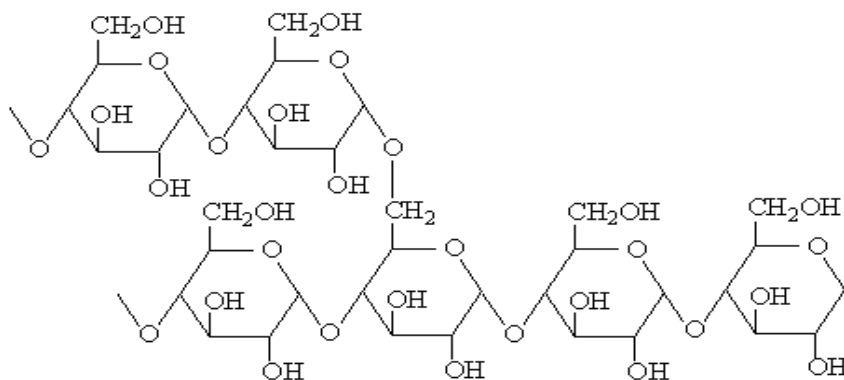
Образование зерен крахмала с различными соотношениями амилозы и амилопектина, кристаллической и аморфной частей происходит с участием нескольких ферментов. При формировании и росте зерен крахмала в кристаллической их части линейные цепи амилозы образуют одиночные спирали по 6 глюкозных остатков в каждом витке, а боковые цепи амилопектина образуют двойные спирали с плотной и разреженной укладкой, которые формируют кристаллические ламели (кристаллиты). Степень кристалличности зерен крахмала находится в пределах 14–42 % и зависит от соотношения амилозы и амилопектина. В кристаллической



(97.1)



(108)

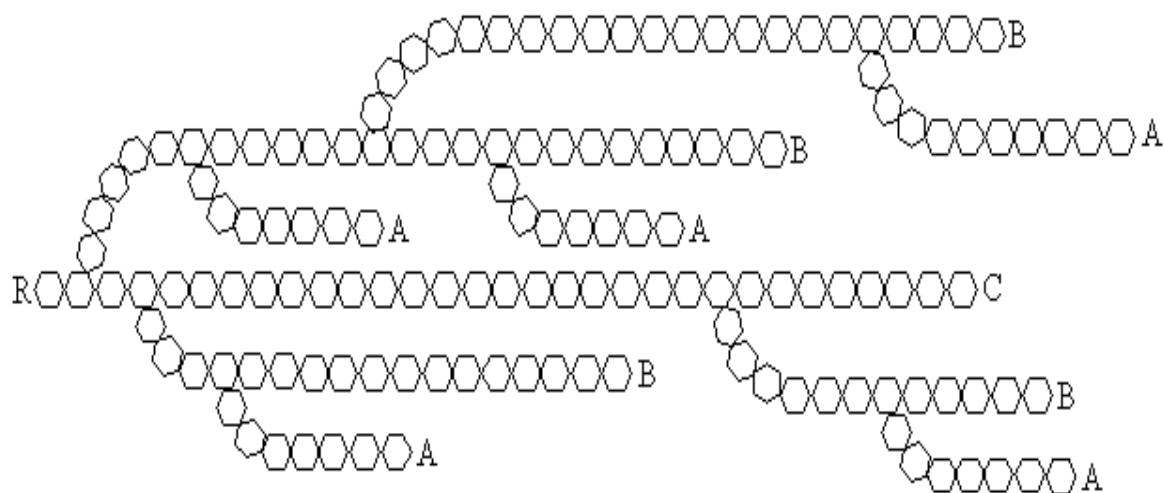


(109)

Рис. 1.1.1. Структурные формулы: а — α -D-глюкопираноза; б — амилоза и в — амилопектин.



(108)



(109)

Рис. 1.1.2. Схема строения амилозы (I) и амилопектина (II): R — редуцирующее концевое звено; C — основная цепь полисахарида; A,B-боковые цепи полисахарида.

части амилопектина каждая двойная спираль имеет внутренний диаметр 0,35 нм, что не позволяет молекуле воды размещаться внутри нее. Наружный диаметр спирали составляет 1,03 нм. Двойные спирали соединяются в большую гроздь с разной плотностью упаковки.

Длина некристаллической части ветвистой грозди амилопектина равна 2,0–2,2 нм, тогда как кристаллическая часть составляет — 5,0–6,6 нм. В целом длина молекулы амилопектина составляет 120–400 нм. В плотных слоях превалируют высокомолекулярные фракции амилопектина. Свободные двойные спирали и кристаллиты создают так называемые «полукристаллы». Остальные молекулы амилозы и длинные цепи амилопектина формируют аморфную часть крахмальных зерен.

Плотная упаковка макромолекул амилопектина (А-форма кристаллов) присуща зерновым культурам. Зерна с более разреженной структурой упаковки ламелей (В-форма) свойственны картофельному крахмалу. Содержание амилозы, а также температура начала клейстеризации у крахмалов из разных источников различно (табл. 1.1.1).

Таблица 1.1.1

Температура начала клейстеризации и содержание в них амилозы нативных крахмалов, полученных из разных источников

Вид сырья	Содержание амилозы, %	Температура начала клейстеризации, °С
Картофель	21	60
Кукуруза	28	70
Горох	35	58
Рис	18	65
Пшеница	26	58
Рожь	27	57
Ячмень	25	55

Размер зерен крахмала в зависимости от его вида колеблется в широком интервале — от 1 до 150 мкм. При синтезе амилопектина и его кристаллизации незначительное количество фосфатов остается связанным с

гидроксильной группой 6-го углеродного атома. Амилозе присуще при образовании спиралей захватывать находящиеся в цитозоле липиды, содержание которых в крахмалах зерновых и зернобобовых культур составляет 0,2–1,3 %.

Следует отметить, что уникальные свойства крахмала, как природного крупнотоннажного полимера, привлекают внимание исследователей и многих крупных компаний в плане производства самых разнообразных продуктов на его основе. Широкое применение крахмала и крахмалопродуктов в народном хозяйстве предъявляет ряд специфических требований к ним. Существуют различные физические и химические способы модификации крахмала, благодаря которым можно получать разнообразные продукты с заранее заданными свойствами, которые в последнее время приобретают важное практическое значение. Процессы модификации крахмала различны в зависимости от их степени обработки. При некоторых способах модификации крахмала молекулы почти не подвергаются никакому воздействию, при других же можно обнаружить значительные химические изменения. Однако, обычно во всех случаях для модифицированного крахмала характерно сохранение внешнего вида, способности к набуханию, образованию клейстеризованных растворов со свойствами гидрофильных золь и т.п.

По литературным данным в настоящее время в мире производится более 50 видов модифицированного крахмала, которые выпускаются в различных видах модификации с заранее заданными свойствами [1]. Они различаются по способу получения и назначению их использования.

Основных способов модификации крахмала четыре – физический, химический, биохимический или комбинированный. Физические методы модификации хотя и не нашли широкого применения в различных отраслях народного хозяйства, в последнее время представляют большой интерес. К физическим методам можно отнести целенаправленное воздействие ультразвука, кавитации, различные методы излучения (γ -облучение, ИК-

облучение и др.) [2–4]. В частности, рядом исследователей были предприняты попытки деполимеризации картофельного, кукурузного и пшеничного крахмала с помощью гамма облучения сухого крахмала при дозах 43-200 Гр/час. При этом вязкость суспензий с ростом дозы облучения уменьшалась в 1,5-2 раза [5 –7]. Vachman S. и др. подвергли кукурузный крахмал, выделенный из зерна, декстринизации и облучению гамма лучами Co^{60} (дозы 70 Мрад) и установили, что при данной дозе облучения повышается кислотность МК. По мнению авторов это связано с разрывом связей между 2–3 углеродными атомами концевой глюкозного остатка при облучении [6].

Одним из самых распространенных и широко применяемых способов модификации крахмала является химическая модификация, а также комбинация её с физическими и механическими методами. К химическим методам модификации крахмала можно отнести: окисление крахмалов перекисью водорода, перманганатом калия; фосфотирование; ацетилирование; сшивку крахмала между собой в результате взаимодействия его гидроксильных групп с различными органическими реагентами; этерификацию крахмала при помощи различных ацилирующих и алкилирующих реагентов; прививку синтетических полимеров с функционально активными веществами и др. [8–14]. При окислении крахмала чаще всего также используют хлориты, гипохлориты, персульфаты и другие [15,16].

В работе [17] предложен способ получения МК, включающий обработку крахмала водным раствором реагента с последующей экструзией, а в качестве реагента используют крахмальный клейстер или желатин с начальной концентрацией 0,3-0,7% . Раствор реагента к крахмалу добавляли в массовом соотношении 20-50:1, экструзию осуществляли при 50-60°C. Полученный крахмал-экструдат нагревали в течение 60-70 с ИК излучением с длиной волны 0,7-1,2 мкм при плотности потока 20-22 кВт/м² и при температуре 150-180°C. Этот описываемый в обзоре литературы патент

Российской Федерации [17] наиболее близок по техническому принципу к разработанному и используемому нами способу получения МК. Однако следует отметить, что в отличие от предлагаемого нами способа необходима стадия предварительной обработки нативного крахмала и формирование крахмала экструдата, что резко снижает производительность и выход конечного МК. В качестве оборудования необходим дополнительно источник тепла – ИК излучения и имеется соответственно стадия дополнительной обработки продукта.

Наиболее широко применяемым в промышленности видом химической модификации крахмала является частичное окисление гидроксильных групп, которые присутствуют в крахмале, до карбонильных групп. Этим способом натуральному крахмалу можно придать различные новые свойства. В частности, повышенную набухаемость и растворимость, а также хорошие адгезионные и пленкообразующие свойства. В текстильной промышленности их используют для увеличения степени фиксации активных красителей на ткани, где они играют роль загущающего препарата [10,18]. Окисление крахмала проводят обычно в суспензии, а процесс ведут при низких ($t=20\text{--}50^{\circ}\text{C}$) температурах, чтобы избежать сильной окислительной деструкции макромолекул крахмала [19]. При окислении крахмала концентрированный раствор окислителя вводят небольшими порциями, для избежания локализации окислителя, которое может привести к избыточному окислению крахмала на его поверхности и замедлению диффузии окислителя в глубь крахмала.

В работе [20] широко представлено современное состояние теоретических и технологических аспектов получения МК. Предложена классификация МК, в соответствии с которой описаны теоретические предпосылки и способы обработки исходного крахмала с целью направленного (заданного) придания ему свойств, необходимых для конкретных целей применения. Научно обоснованы изменения структуры и

свойств полисахаридов крахмала, происходящие в них под действием его физической, химической, биохимической или комбинированной обработки.

Для модификации крахмала тапиоки Lu Dongmei at all [21] использовали микроволновое излучение. Здесь методом поляризационной оптической микроскопии исследовали влияние содержания влаги (16,4-35,1%) в МК с помощью микроволнового излучения. Показано, что уменьшение поперечной поляризации крахмала пропорционально содержанию влаги в исходном крахмале и при содержании влаги 35,1% поперечная поляризация исчезает. Критическое содержание влаги в исходном крахмале для микроволновой модификации составляет 30%.

Американские ученые предлагают способ получения термически модифицированных крахмалов. Процесс протекал следующим образом: а) смешивание крахмала, содержащего влагу $< 18\%$ с кислотой; б) сушка смеси до достижения её безводного состояния и нагревание высушенной смеси в течение интервала времени (< 1 час), достаточного для получения МК [22]. Содержание влаги в высушенной смеси крахмала составлял $< 1\%$. Полученный МК использовали как клей, основа для инкапсулирования и для кондитерских изделий и др.

Горжановым В.В. и др. [23] были проведены исследования и разработаны в режимы модифицирования крахмала ферментными препаратами. Степень деструкции крахмала оценивали при помощи показателя степени полимеризации, которую определяли по ферроцианидному методу Форлея и Хинсона. Вязкость и реологические характеристики крахмальных клейстеров определяли при помощи ротационного вискозиметра «Реотест-2».

При модификации крахмала в качестве окислителя крахмала использовали активный хлор (в количестве 5,5%) [24,25]. Окислитель дозировали в зависимости от вида крахмала, например озон использовали в количестве 0,25–10%, хлор 0,04–5% к массе крахмала [26]. Свойства МК связывали со степенью и типом обработки, а также условиями реакции.

Наиболее характерной особенностью этого крахмала можно отметить его белизну и специальный хруст [27].

В работе [28,29] процесс окисления крахмала осуществляли воздушным кислородом в присутствии ионов меди. Стадии данной реакции аналогичны гидролизу крахмала при помощи ферментов с тем лишь отличием, что в данном случае происходит дальнейший гидролиз и окисление продуктов с образованием кислот и альдегидов низкой молекулярной массы. В результате были получены прозрачные растворы, которые после высушивания теряли растворимость в воде [30,31].

Относительно мягкое окисление крахмала предложено в работах Меньшовой И.И. [18] и Harmon R.E. et al [32], где используется в качестве окислителя производное перекиси водорода – персульфат аммония. Преимуществом данного окислителя является то, что в присутствии различных добавок можно создать мягкие условия окисления крахмала без разрыва молекул. Отмечено [32], что персульфат аммония имеет более высокий редокспотенциал по сравнению с перекисью водорода. Схему реакции окисления крахмала персульфатом аммония в присутствии катализаторов (Fe^{2+} , Co^{2+} , W^{2+} , Mn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) можно представить в следующем виде: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$; $\text{Mn}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{M}^{n+1} + \text{SO}_4^{2-}$ или же: $\text{M}^{n+1} + \text{крахмал} \rightarrow \text{M}^{n+1} + \text{МК}$. Крахмал, окисленный персульфатом аммония, применяется в качестве загустителя при печати активными красителями.

Для повышения эффективности окисления крахмала перекисью водорода Tomasik P. [33] предлагает использовать соли двухвалентных металлов. Использование солей железа, меди и кобальта в качестве катализатора перекисного окисления позволило автору повысить текучесть клейстера МК, по сравнению с не модифицированным крахмалом. Крахмал, полученный окислением перекисью водорода применяли в бумажной промышленности для проклейки бумаги, а также в текстильной промышленности в качестве шлихтующих и загущающих препаратов [34].

Как следует из анализа ряда работ, для уменьшения времени проведения процесса часто применяли не чисто химические и физические методы воздействия, а их комбинацию. Так, например, в работе Gonzalez Z.M. и Perez E.E. [35] методом радикального инициирования окислительно-восстановительной системой H_2O_2 + аскорбиновая кислота, а также γ -облучением при дозе 0,8–1,0 Мрад получили сильно набухающие полимерные гидрогели на основе крахмала, модифицированного прививкой акриловой кислоты. Полученный МК приобретал хорошую (до 2000 мл/г) набухаемость. Или же Lukasiewicz M. и др. [36] для сокращения времени проведения процесса окисления и Harmon R.E. и др. [37] предложили проводить окисление крахмала при облучении ультрафиолетовым светом в течении 5 часов при температуре 20°C. Полученный окисленный крахмал содержал значительные количества карбоксильных и карбонильных групп и обладал хорошей набухающей способностью. Следует отметить, что все возможные методы модификации крахмала окислением его приводят к увеличению набухаемости и уменьшению вязкости крахмальных гидрогелей.

Ещё одним способом, позволяющим получать МК на основе крахмала, является проведение полимер аналогичных превращений (чаще всего путем этерификации гидроксильных групп), или введением в макромолекулу полисахарида фрагментов иной химической природы (получение привитых сополимеров). Ниже рассмотрены свойства композиций, содержащих продукты полимер аналогичных превращений крахмала, и их смесей с другими полимерами.

Среди методов химической модификации крахмала и его производных в последние годы новым направлением является прививка синтетических полимеров. Она осуществляется с целью повышения набухающей способности клейстера крахмала, а также улучшения пленкообразующих и пластифицирующих свойств. При данном способе модификации в зависимости от условий проведения прививки можно изменять степень прививки [38-45]. Процесс модификации крахмала привитой полимеризацией

акриловой кислоты на крахмал изучал Mostafa Kh. M. [43]. Процесс прививки осуществлял использованием в качестве инициатора перманганат калия. Было показано, что высокий выход МК можно получать проводя реакцию прививки в кислой среде. Показано, что растворимость МК было выше, чем у исходного крахмала. По утверждению автора привитые сополимеры крахмала и акриловой кислоты поглощают воду в 500 кратном размере.

Прививку акриламида к крахмалу осуществляли под действием окислительно-восстановительной иницирующей системы Ce^{4+} – спирт в водной среде [42]. В результате при молярном отношении акриламид – крахмал была достигнута степень прививки 40 %. Для модификации крахмала путём прививки, в качестве привитого полимера, в зависимости от необходимости получаемого заданного свойства, в основном используют виниловые мономеры (акрилаты, МА, ВА, ПВС, АК, АН, АА, МАА и др.) [38,40,41,45-49]. При прививочной сополимеризации используют окислительно–восстановительную систему (радикальной полимеризации) и инициаторы перекисного типа. Для этого к крахмальной суспензии добавляют прививаемый мономер в присутствии инициатора. Модифицированные таким образом крахмалы, в основном применяли как загуститель, эмульгатор и шлихтующий агент в текстильной промышленности.

1.2. Модификации крахмала путем получения её эфиров.

В последнее время различными отраслями промышленности и народного хозяйства предъявляются новые требования свойствам крахмалопродуктов, особенно различным эфирам крахмала как: высокое клейстерообразование при низких температурах; эффективное набухание и связывание воды, и, удерживание её на протяжении использования и хранения продукта и др.

Потребление этерифицированного крахмала увеличивается с каждым Годом и достигает сейчас в мире 25-35 тыс. т. год. Недавно Российские ученые получили технический картофельный КМК путём смещения в

лопастном смесителе [50]. Из наиболее широко, применяемых на сегодняшний день этерифицированных крахмалов среди импортных известны: присулоны («СНТ», Германия), ламепринт («Грюнау», Германия). Частным случаем этерификации является фосфатирование крахмала. Meiezinger M. и др. [51], а также Sang Y. и др. [52] используя, воздействия ортофосфата натрия и его производных при этерификации получили модифицированные крахмалфосфаты. Они в зависимости от способа и степени фосфолирования получили растворимые и нерастворимые в воде формы крахмала.

Muhammad K. и др. [53] также получили крахмалфосфаты с последующим разделением их на две группы: – моноэфиры фосфорной кислоты, в которых гидроксильная группа крахмала связана через эфирную связь только с одной из 3 х кислотных групп фосфорной кислоты; – смесь моно–, ди–, триэфиров фосфорной кислоты, в которых эфирно связана более чем одна кислотная группа. Моноэфиры и диэфиры крахмалофосфатов, обладая повышенной устойчивостью к перемешиванию, хранению, замораживанию–оттаиванию, применяются в очень больших количествах в пищевой промышленности в качестве наполнителя в различных продуктах питания, в литейном производстве (как связующее вещество), а также в бумажной промышленности и др.

Одним из самых распространённых и широко применяемых способов модификации крахмала является этерификация. Реакцию этерификации крахмала осуществляют при помощи различных алкилирующих и ацилирующих агентов. При этерификации крахмала можно получать простые эфиры, действуя на крахмал галоидалкильными агентами, а также сложные эфиры, воздействуя на него ацилирующими агентами, из которых наиболее часто применяют галоидсодержащие карбоновые кислоты. Этерификация крахмала позволяет придать ему хорошие адгезионные, плёнообразующие, пластические свойства. Кроме того,

этерифицированный крахмал обладает повышенной диспергируемостью и хорошей устойчивостью к ретроградации [54].

Авторы [54] на примере КМК показали, что гидрогели эфиров картофельного крахмала в отличие от гидрогелей не модифицированного крахмала обладают хорошими реологическими свойствами, характерными для систем со слабой агрегируемостью частиц, что проявляется в снижении аномалии вязкости и повышении пластичности. Это связано с тем, что введение боковых групп при этерификации крахмала препятствует агрегации частиц. С этим связано повышенная диспергируемость этерифицированного крахмала.

BeMiller J.N. [55], Jansson A. C. и сотр. [56] утверждают, что этерификация крахмала позволяет придать ему хорошие адгезионные, плёнообразующие, пластические свойства, кроме того, этерифицированный крахмал обладает повышенной диспергируемостью и хорошей устойчивостью к ретроградации.

Германскими учёными изучен КМК, полученный действием хлоруксусной кислоты на восковой крахмал кукурузы и крахмал амаранта и имеющий степень замещения 0.1-0.2. Небольшие добавки КМК были использованы при экструзии пищевых продуктов на основе манной крупы. Показано, что модифицированный крахмал улучшает перерабатываемость продуктов [57].

В работе Легоньковой О. и др. [58] из высокоамилозного кукурузного крахмала были получены ацетаты с разными степенями замещения (от 1.5 до 2.5). По данным ДСК их T_c изменялась от 165 до 185°C; при пластификации водой T_c понижалась до 35 -95°C. При экструзии высокозамещенного ацетата крахмала, содержащего 15 масс.% воды, получены вспененные материалы, которые по пластичности и прочности при сжатии превосходили вспененные полистиролы. Автор работы считает возможным использование таких материалов для производства упаковки для сельскохозяйственных продуктов. Механические свойства пленок из ацетилированного крахмала

определяются природой крахмала так как зависят от содержания в исходном полимере амилозы и амилопектина. Пленки с повышенным содержанием разветвленного ацетата амилопектина имеют очень малые деформации при разрыве и являются хрупкими. Ацетаты крахмала обладают значительно меньшей гигроскопичностью, чем немодифицированный крахмал [59]. На примере четырех образцов ацетилированного кукурузного крахмала с фиксированным (от 3.3 до 66 масс.%) содержанием амилозы показано, что этерификация улучшает растворимость и способность к набуханию в органических средах. Гели ацетилированных крахмалов менее жесткие, более упругие и прозрачные, чем гели исходного крахмала. Исключение составляет ацетат низкоамилозного крахмала. Однако в отличие от нативного крахмала, ацетилированные продукты менее способны к биоразложению, так как этерификация препятствует воздействию энзимов на крахмал. В качестве перспективных композиций предлагают смеси ацильных производных крахмала с другим биоразлагаемым полимером - поли-3-гидроксibuтиратом (ПГБ) [57]. Полимерная композиция является несовместимой, что подтверждается независимостью положения характеристических полос поглощения компонентов в ИК- спектрах от состава смеси. Однако температура и энтальпия плавления частично кристаллического ПГБ несколько понижаются при введении ацетата крахмала, влияющего на морфологию кристаллитов ПГБ и увеличивающего его способность к кристаллизации.

В нашей республике также проводятся исследовательские работы по химической модификации рисового крахмала с целью придания им новых свойств. Так работе Ихтияровой Г.А. [60] были систематически изучены основные закономерности влияния различных факторов на процесс этерификации рисового крахмала с натриевой солью монохлоруксусной кислотой в среде этилового спирта и изучены степень замещения, степень расщепления, реологические, физико-химические свойства водных растворов карбоксиметилированного крахмала. Для предотвращения влияния среды и

степени набухания реакцию карбоксиметилирования проводили при постоянной концентрации щелочи и температуры. При этом степень замещения КМК интенсивно растёт с 60 мин. до 90 мин. После 2 часов степень замещения реакции протекает медленно, без изменения. При концентрации натриевой соли монохлоруксусной кислоты $-0,6$ моль степень замещения достигает $0,3$ и дальнейшее увеличение концентрации натриевой соли монохлоруксусной кислоты не очень повышает степень замещения крахмала. Автором установлено, что степень замещения увеличился во времени с повышением температуры реакции. Ею показано, что степень замещения с первых же минут реакции интенсивно растёт. Однако при повышении выше 348 K приводит к возрастанию скорости реакции разложения монохлоруксусной кислоты в щелочной среде с образованием гликолята натрия, что приводит к снижению эффективности использования монохлоруксусной кислоты в реакции алкилирования.

Получение МК физическими и химическими способами, как правило, связано с большими затратами других химических реагентов, энергоресурсов, кроме того большинство из них являются многочасовыми и многостадийными процессами. Для модификации крахмала применяют также и механические методы. Наиболее известными видом механической модификации крахмала является экструзия, которая широко применяется в промышленности [61,62]. Процесс экструдирования основан на действии трёх факторов: давления, температуры ($150\text{--}190^\circ\text{C}$) и сдвига.

При анализе информации по модификации крахмала механическими способами обнаружено, что механической обработке можно подвергать крахмал, как в клейстеризованном состоянии, так и в виде водной суспензии. При механической обработке клейстеризованного крахмала в активаторе роторно–импульсного типа, как было доказано с помощью различных физико–химических методов исследования [43,63-65], имеют место следующие процессы: разрушение крахмальных зёрен; формирование новой

структуры геля сдвигом поля; механо- катализируемые и инициируемые химические превращения в полимере; гомогенизация смесовых материалов, а также повышение совместимости ингредиентов.

Липатовой И.М. и др. [66] была исследована возможность использования механо- катализируемого окисления крахмала в гидрогеле для приготовления крахмальных загусток. По утверждению авторов [58,60] наиболее перспективным для применения в текстильной промышленности является способ механохимической модификации, при которой крахмальная суспензия подвергается обработке в роторно–импульсном активаторе. Установлено, что в отличие от клейстера, в суспензиях зёрна крахмала присутствуют в твердом состоянии в виде сферических частиц размером 20–30 мкм. Однако как отмечают авторы, механохимические технологии МК ещё не нашли широкого применения в промышленности, т.к. отсутствуют достаточные теоретические разработки по данной проблеме [63].

В последние годы конкурирующим механическим способом модификации крахмала стал метод упруго-деформационного воздействия на крахмал. Для практической реализации данного метода воздействия, с целью измельчения полимерных материалов были разработаны специальные установки роторного типа, обеспечивающие проведение процесса измельчения в непрерывном режиме [67,68]. Способ упруго-деформационного воздействия на крахмал опробован при модификации крахмала. Воздействие высокого давления в сочетании с деформацией сдвига приводит к структурным изменениям, особенно при реакции этерификации крахмала, образованию новых химических связей улучшающие свойства природного крахмала.

Из анализа приведенных в обзоре литературы работ также следует, что наблюдается возрастающая тенденция использования модифицированных крахмалов и различных её эфиров в различных отраслях промышленности. К ним предъявляются новые требования свойств как: высокое клейстерообразование при низких температурах; эффективное набухание и

связывание воды, и, удерживание её на протяжении использования и хранения продукта и др. Названными свойствами обладают КМК. КМК находит широкое применение в нефтяной, текстильной, химической, строительной, пищевой, фармацевтической и бумажной промышленности.

Поэтому в последние годы проявляется большой интерес различным способом, в том числе и упруго-деформационному способу, получения модифицированных крахмалов и различных её эфиров. Однако получение различных её эфиров крахмалов, в том числе и КМК, является довольно таки сложным и дорогим процессом, а также требуют использования сложного оборудования, дорогих реактивов и длительны во времени. За рубежом эфиры крахмалов получают в жидких средах в реакторах, автоклавах под действием высоких температур с помощью химических реагентов. В нашей республике они не производятся и его привозят за валюту. Поэтому основной целью данной выпускной квалификационной работы, являлся получение КМК упруго-деформационным способом и поиск оптимального условия этерификации крахмала, а также изучение свойств, результаты которых, несомненно, будут представлять как теоретическое, так и практическое значение.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объект исследования и место проведения опытов

В качестве объекта исследования для синтеза КМК использовали, нативный, а также механо-химически модифицированный крахмал, полученный по патенту РУз № IAP 02856 [70], в научно-исследовательской лаборатории «Порошковые полимерные материалы» НУУз им. Мирзо Улугбека. Основные физико-химические характеристики использованного исходного механо-химически модифицированного крахмала для синтеза карбоксиметилкрахмала следующие: а) кислотность 30,5 см³; б) влажность 4,82 %; в) условная вязкость по Энглеру 1,30; г) клеящая способность на «условную полосу» 3,4 кг.

2.2. Характеристика использованных реактивов

CH₂ClCOONa- натриевая соль монохлоруксусной кислоты, технический, Российского производства, представлял собой белый порошок.

HCl – соляная кислота, в работе использовали марки “ч.д.а.”, $\rho = 1,180$ г/мл, 36% раствор.

NaOH – гидроксид натрия; $M = 40$; бц, ром, $\rho = 2,13$; $t_{пл} = 322$, $t_{кип} = 1378$.

C₂H₅OH – этиловый спирт $M = 46,07$. бц. ж. $d = 0.806$.

2.3. Синтез карбоксиметилкрахмала и определение степени замещения функциональных групп крахмала

2.3.1. Синтез карбоксиметилкрахмала

Реакцию карбоксиметилирования на УД установке проводили при различных соотношениях исходных компонентов. Для этого, в частности, при постоянстве содержания крахмала, температуры и др. меняли долю Na-MXUK и гидроксида натрия. Перед проведением процесса карбоксиметилирования крахмала, т.е. перед загрузкой образцов крахмала в устройство, крахмал обрабатывали раствором соответствующей

концентрацией NaOH в течение 5 мин., до образования кашицы, далее в смесь добавляли расчетное количество Na-MХУК и реакцию этерификацию проводили в течении 1-1,5 мин., при скорости вращения ротора 65 об/мин, а подачи образца в установку 0,16 г/сек в водной среде при поддержании температуры в реакторе установки в пределах 50- 60°C. Выгружаемая из выпускного патрубка кашаобразный продукт представлял из себя КМК. Образовавшийся Na-КМК очищали из непрореагировавших реагентов экстракцией водно- этанольным (соотношение 1:1 по объему) раствором, при этом полученный продукт выпадает в осадок. Na-КМК сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

2.3.2. Определение степени замещения функциональных групп крахмала

Этот метод основан на синтезе медной соли КМК в последующим определением содержания ионов меди в ней. В начале отвешивается на весах 8г натриевой соли КМК и растворяется в 1л колбе в 800 мл дистиллированной воды. Раствор нейтрализуется в присутствия фенолфталеине 0,1н раствором серном кислоты. С последующим прибавлением 5 мл0,1н серном кислоты для создания слабокислой среды. Раствор фильтруется и в него из бюретки приливается 150 мл 0,25 раствора сульфата меди. Для достижение полного осаждения **образовавшейся** соли Си-КМК система хранится при 22°C в течение 20 минут. Затем Си-КМК отделяется фильтрованием и многократной декантацией 20% раствором этилового спирта до полного удаления ионов сульфата. Затем сушится в течение 20 минут при 40°C. После этого определяется в нем содержание меди.

Определение содержания меди. В коническую колбу объемом 250 мл помещается 0,6 г медной соли КМК и заливается 100 мл дистиллированной воды. В результате образуется суспензия медной соли КМК в воде. В содержимое колбы прикапывается 10 мл 5% водного раствора аммиака. При этом раствор начинает светлеть. Затем в раствор добавляется 5 мл бн

раствора уксисной кислоты и раствор иодиедого калия спустя 2 минут раствор титруется 0,1 н раствором тиосульфата.

Содержание меди в Си-КМК вычисляется по формуле

$$\text{Содержание Си} = \frac{a * 0,006357 * 100}{в}$$

Здесь: а-количество мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия израсходованного при титровании. в- абсолютно сухая масса КМК г; 0,006357- количество меди, г, соответствующее 1мл 0,1н раствора тиосульфата натрия

$$\gamma = \frac{\text{Си} * 100}{12,67}$$

Здись: Си- количество меди,%; 12,67- содержание меди в моноэфире КМК [61].

2.4. Методы исследования свойств карбоксиметилкрахмала

В работе, прежде всего, проводили ИК-спектроскопическое и микроскопическое исследования и изучали такие свойства КМК как: степень растворимости КМК в пересчете на абсолютно сухое вещество при комнатной температуре; вязкость растворов, а также клеящая способность на «условную полоску».

ИК-спектроскопические исследования. ИК–спектры снимали на приборе Specord IR–75 в диапазоне частот 500–3800 см⁻¹. Образцы порошков КМК готовили прессованием с KBr по известной методике [67].

Микроскопические исследования. Размеры и формы частиц карбоксиметилкрахмала осуществляли на микроскопе МБИ-15, а микрофотографирование осуществляли с помощью микрофотонасадки МФН-5.

Растворимость. Степень растворимости КМК определяли в пересчете на абсолютно сухое вещество при 20°С. На листе фильтровальной бумаги взвешивали навеску карбоксиметилкрахмала массой 5 г с точностью не

более 0,05 г и осторожно переносили в фарфоровую ступку, наливали до 50 см³ дистиллированной воды и тщательно растирали образец с водой до полного исчезновения комков, фильтровали и сушили остаток до посоянного веса. Степень растворимости карбоксиметилкрахмала в процентах вычисляли по формуле:

$$X =$$

где: а - сухое вещество КМК; (100-W) - массовая доля сухих веществ в испытуемом КМК, %; 10 - коэффициент пересчета.

Вязкость. Условную вязкость растворов исходного и КМК определяли измерением продолжительности истечения 0,2 % растворов на производственном вискозиметре ВЗ–246 с диаметром отверстия 1,0 мм.

Клеящая способность на «условную полосу». Клеящую способность испытуемого КМК осуществляли следующим образом: условную полосу из ткани шириной 55 мм и длиной 550 мм вырезали по основе. Для каждой партии испытуемого раствора КМК готовили пять условных полосок. КМК в количестве 1 весовой части смешивали с 1 весовой частью дистиллированной воды при 20°С. Полученную смесь при непрерывном перемешивании нагревали на водяной бане до температуры смеси 78°С, при этой же температуре продолжали перемешивание до образования однородной массы. Не прекращая перемешивание, полученную массу, охлаждали до 20°С. Затем, приготовленные полоски ткани сгибали вдвое по длине, а линию сгиба отмечали карандашом и полосу, опять разравнивали. От линии сгиба по обе стороны на полоске отмечали участок длиной 100 мм каждый и на весь отмеченный участок полоски общей длиной 200 мм отвешивали на технических весах 5 г испытуемой массы КМК. С помощью фарфорового шпателя массу нанесенного ацетата крахмала разравнивали по всей поверхности отмеченного участка и полосу по линии сгиба складывали вдвое добиваясь точного совпадения обеих её плоскостей. Затем на склеенную полосу накладывали полосу чертежной кальки, и место склейки

слегка разравнивали стеклянной палочкой для равномерного распределения испытуемой массы КМК и прижима плоскостей полоски. Склеенную полоску сушили в сушильном шкафу при температуре $62 \pm 2,5$ °С в течение 1 ч, а затем охлаждали в течение 1 часа при комнатной температуре. Клеящую способность растворов КМК на «условную полоску определяли на разрывной машине FP–100/1. Расстояние между зажимами составлял 200 мм, а скорость опускания нижнего зажима 130 мм/мин. За результат испытания брали среднее арифметическое.

Глава 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Устройство для получения КМК упруго-деформационным способом

В работе для получения КМК нами было использовано измельчающее устройство, разработанное в НПП «Тегирмон», реконструированное Юлдашовым А.Р. для модификации свойств крахмала. Физическая сущность данного метода заключается в том, что давление, оказываемое на материал, позволяет ему запасти механическую энергию и под воздействием сдвиговой деформации происходит ее перераспределение по химическим связям «С–С» и «С–О» исходного материала. Исследования воздействия на вещество, в частности на крахмал высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига, на разработанной установке приводящие к модификации крахмалосодержащих продуктов (полисахаридов) легли в основу принципиально нового подхода в создании технологии модификации крахмала методом упруго-деформационного воздействия.

На рисунке 3.1.1 изображена схема использованного нами УД устройства для получения МК и КМК и ниже описан принципиальный способ его получения. Устройство содержит цилиндрический корпус 1 с загрузочным 2 и разгрузочным патрубками 3 соответственно с его торцов. В цилиндрическом корпусе 1 соосно ему расположен ротор 4 с образованием кольцевого зазора 5. Ротор 4 имеет расположенные последовательно по ходу сдвига материала участок загрузки 6 и участок модификации 7. На участке 6 загрузки на роторе 4 выполнен правозаходный транспортирующий спиральный паз 8, а на участке 7 модификации выполнены правозаходные спиральные пазы с изменяющимися шагами 9 и 10. На участке загрузки 6 выполнено шесть прямых канавок 11, ширина каждого паза (11) 3–3,5 см. В объемные торцевые крышки 12, 13 корпуса 1 смонтированы подшипники скольжения 14, 15, защищенные крышками 16, 17. Цапфы 18, 19 ротора 4 закреплены в подшипниках 14, 15 соответственно, при этом одна из них 18, сочленена с выходным валом привода вращения (на чертеже не показан). Устройство снабжено также датчиками температуры –

термопарами 20 для контроля температуры в устройстве. Для модификации материала температуру поддерживали в пределах 50–60° С.

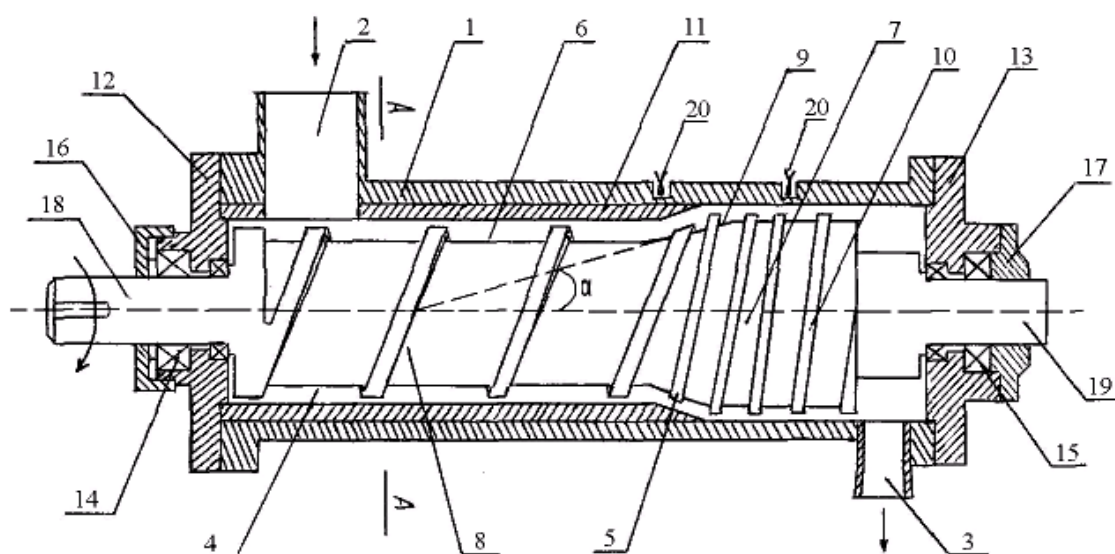


Рис.3.1.1. Принципиальная схема устройства для получения МК и КМК из крахмалосодержащих продуктов

Принципиально работа использованного нами устройства для получения МК и КМК происходит следующим образом. Подаваемый материал загружается через загрузочный патрубок 2 и при вращении ротора 4 правозаходными спиральными пазами 8 и 11 на внутренней цилиндрической поверхности корпуса 1, транспортируется вдоль оси устройства. Одновременно при продвижении на участке 6 загрузки (рис. 3.1.2.) ротора 4 благодаря наличию прямых канавок 11 на внутренней цилиндрической поверхности корпуса 1, происходит предварительное сжатие материала I – стадия начальной модификации. На этой стадии за счет подбора геометрии и параметров пазов 8, 11, в том числе и ширины пазов (11) создается высокое давление и деформация сдвига. На участке 6 загрузки происходит трение, сдавливание, сдвиг нагрев материала. Затем спрессованный материал входит в зону 7 модификации ротора 4, где происходит его дальнейший нагрев. Полученный материал выгружается через разгрузочный патрубок.

При проведении КМК на данной установке использовали

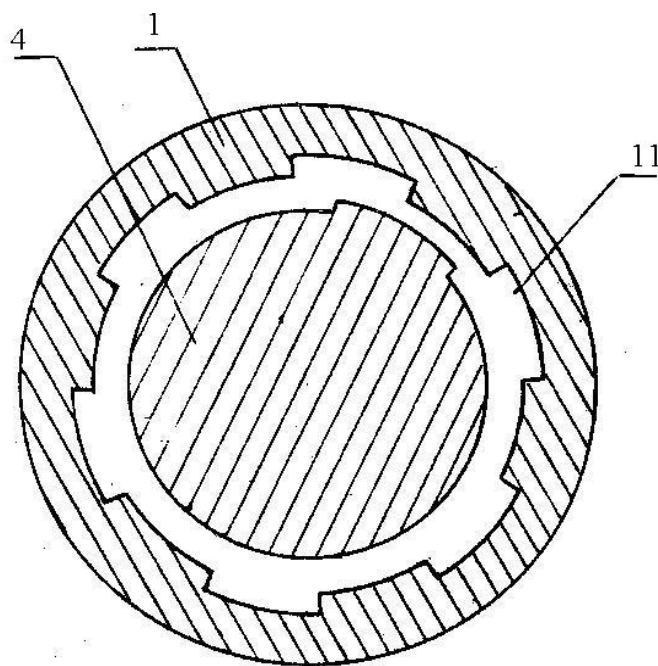


Рис.3.1.2. Разрез участка загрузки крахмала в устройство в проекции А–А.

соотношения длин зон «сжатия» и «измельчения или модификации» 50:150 см при 50-60°C. Величина зазора между цилиндрическим корпусом и ротором составлял 2 мм. Скорость вращения ротора составляла 65 об/мин, а подача образца в установке 0,16 г/сек.

3.2. Проведение процесса карбоксиметилирования крахмала

Крахмал относится к числу наиболее важных, ежегодно возобновляемых природных полимеров, которые имеют разные реакционноспособные функциональные группы, которые замещаются, т.е. модифицируется. Эта особенность крахмала способствует получению различных эфиров, у которых проявляются, нехарактерные для исходного и других модифицированных крахмалов, новые свойства,. Это позволяет расширять области их практического применения. В данной работе нами был синтезирован КМК на основе нативного и механо-химически модифицированного крахмала. Реакцию карбоксиметилирования на УД установке проводили при различных соотношениях исходных компонентов. Для этого, в частности, при постоянстве содержания

крахмала, температуры и др. меняли долю Na-MXУК и гидроокиси натрия. Перед проведением процесса карбоксиметилирования крахмала, т.е. перед загрузкой образцов крахмала в устройство, крахмал обрабатывали раствором NaOH в течение 5 мин., до образования кашицы, далее в смесь добавляли расчетное количество Na-MXУК и реакцию этерификацию проводили в течение 1-1,5 мин., при скорости вращения ротора 65 об/мин, а подачи образца в установку 0,16 г/сек в водной среде при поддержании температуры в реакторе установки в пределах 50- 60°C. Выгружаемая из выпускного патрубка кашеобразный продукт представлял из себя КМК. . Образовавшийся Na-КМК очищали из непрореагировавших реагентов экстракцией водно- этанольным (соотношение 1:1 по объему) раствором, при этом полученный продукт выпадает в осадок. Полученный Na-КМК сушили при комнатной температуре до постоянной массы и затем определяли степень замещения функциональных групп, некоторые результаты которых представлены в таблицах 3.2.1 и 3.2.2.

Прежде всего, изучали влияние концентрации Na-MXУК на реакцию карбоксиметилирования крахмалов. Для этого концентрации реагирующих компонентов в граммах брали в следующих соотношениях: Кр: NaOH: NaMXУК: 1,0:1,0:1,0; 1,0:1,0:1,25; 1,0:1,0:1,50; 1,0:1,0:1,75; 1,0:1,0:2,0. Исследование показали, что увеличение доли NaMXУК в реакционной среде приводит к возрастанию степени замещения (табл. 3.2.1.). Установлено, что при соотношении Кр: NaOH: NaMXУК равном 1:1:2 степень замещения достигает 26,1 при использовании нативного крахмала и от 32,7 при использовании механо-химически модифицированного крахмала, в качестве исходного материала. Дальнейшее увеличение концентрации натриевой соли монохлоруксусной кислоты не приводит заметному повышению степени замещения крахмала (табл. 3.2.1.). Такое изменение степени замещения нативного и модифицированного крахмалов в зависимости от доли добавленного Na-MXУК, в процессе этерификации, наглядно представлены на рис.3.2.1.

Таблица 3.2.1.

Влияние доли добавленного Na-MХУК, при постоянстве содержаний крахмала и NaOH, на степень замещения нативного и механо-химически модифицированного крахмалов

№	Нативный крахмал				Модифицированный крахмал			
	Крахмал	NaOH	ClCH ₂ COONa	α, %	Крахмал	NaOH	ClCH ₂ COONa	α, %
1	48,6	18	35,00	16.8	48,6	18	35,00	23,8
2	48,6	18	43.75	18.1	48,6	18	43.75	24,8
3	48,6	18	52.50	21,0	48,6	18	52.50	27,6
4	48,6	18	61.25	22.7	48,6	18	61.25	29,3
5	48,6	18	70,00	26.1	48,6	18	70,00	32,7

Примечание: концентрации реагирующих компонентов приведены в граммах.

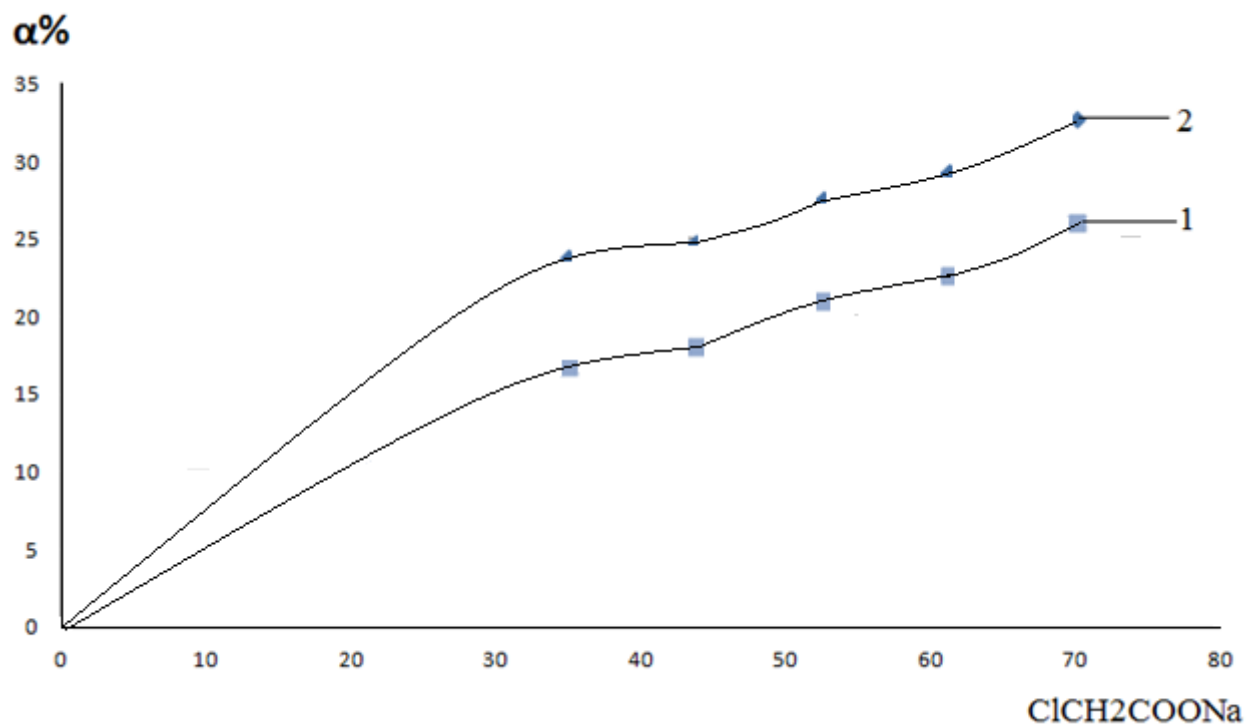
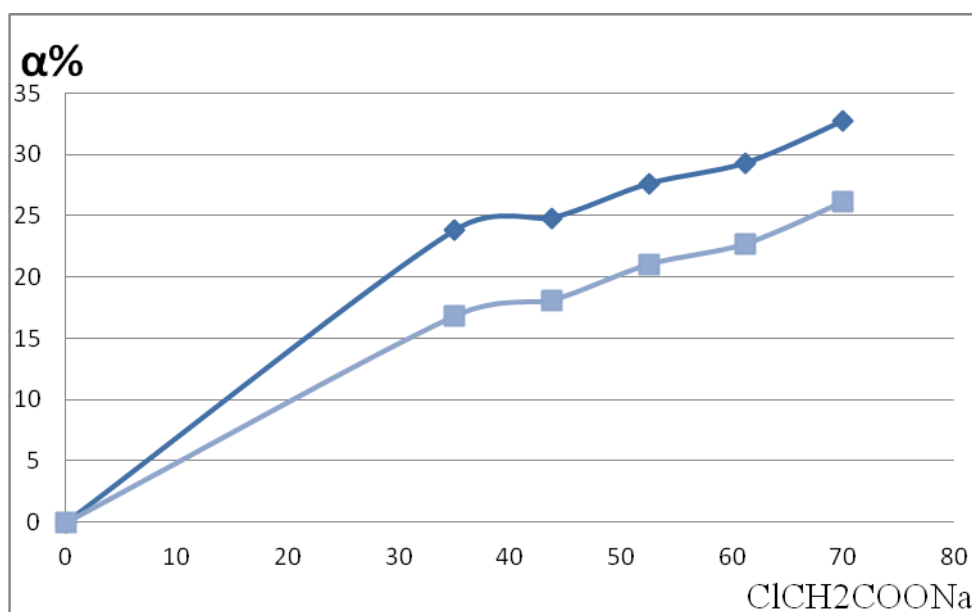


Рис.3.2.1. Кинетические кривые степени замещения функциональных групп нативного и механо-химически модифицированного крахмалов в зависимости от доли добавленного Na-MХУК.

Далее изучали влияние гидроокиси натрия на реакцию карбоксиметилирования. С этой целью соотношение концентрации реагирующих компонентов, участвующих в реакции этерификации, брали в граммах в следующих пропорциях: Кр: NaOH : NaMXUK : 1,0:1,0:1,0; 1,0:1,25:1,0; 1,0:1,50:1,0; 1,0:1,75:1; 1,0:2,0:1. Исследованиями

установлено, что увеличение доли гидроокиси натрия в реакционной среде приводит к возрастанию степени замещения, но несколько ниже, чем при случае с Na-МХУК (табл. 3.2.2.). При соотношении Кр: NaOH : NaМХУК равном 1,0 : 2,0 : 1,0 степень замещения достигает 17,8 при использовании нативного крахмала и от 23,1 при использовании механо-химически модифицированного крахмала, в качестве исходного материала. Дальнейшее увеличение концентрации гидроокиси натрия не приводит заметному повышению степени замещения крахмала (табл. 3.2.2.). Более наглядное представление можно получить из представленных кривых на рис.3.2.2, где показана зависимость изменения степени замещения функциональных групп

Таблица 3.2.2.

Влияние доли добавленного NaOH, при постоянстве содержаний крахмала и Na-МХУК, на степень замещения функциональных групп нативного и модифицированного крахмалов

№	Нативный крахмал				Модифицированный крахмал			
	Крахмал	NaOH	ClCH ₂ COONa	α %	Крахмал	NaOH	ClCH ₂ COONa	α %
1	48,6	12	35	8,1	48,6	12	35	12,1
2	48,6	15	35	14,7	48,6	15	35	19,7
3	48,6	18	35	19,1	48,6	18	35	24,6
4	48,6	21	35	19	48,6	21	35	24,1
5	48,6	23	35	17,8	48,6	23	35	23,1

Примечание: концентрации реагирующих компонентов приведены в граммах.

нативного и модифицированного крахмалов в зависимости от доли добавленного гидроокиси натрия при карбоксиметилировании. Как видно из рис. 3.2.2., с увеличением концентрации добавляемой щелочи в соотношении 1,0 : 2,0 : 1,0 степень замещения крахмала растет, после которого наблюдается его уменьшение. Полученный таким образом КМК в работе, представлял собой порошок матового цвета, хорошо растворим в воде при комнатной температуре, устойчив при длительном хранении.

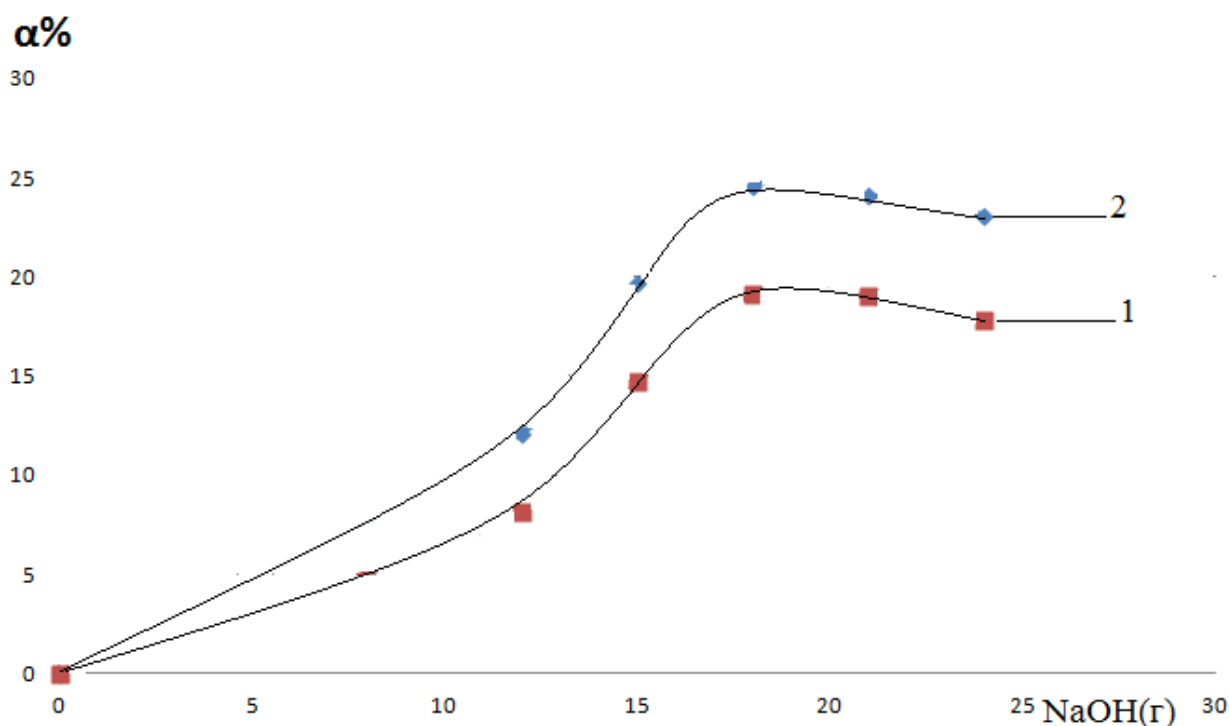


Рис.3.2.2. Степень замещения функциональных групп нативного и механо-химически модифицированного крахмала в зависимости от доли добавленного NaOH.

Таким образом, в процессе выполнения настоящей работы, впервые нами был получен КМК в УД-устройстве, разработанном в НПП «Тегирмон», реконструированном Юлдашовым А.Р. для модификации свойств крахмала. Упруго-деформационным способом, путём воздействия натриевой солью монохлоруксусной кислоты на нативный и механо-химически модифицированный крахмал синтезирован КМК, со степенью замещения от 8,1 до 32,7%. Изучено влияние соотношений крахмалов, Na-МХУК, гидроокиси натрия на степень замещения при получении КМК упруго-деформационным способом.

3.3. ИК-спектроскопическое исследование карбоксиметилкрахмала

Для определения характеристических частот функциональных групп провели ИК-спектроскопическое исследование как исходных крахмалов, так и КМК. На рис. 3.3.1 и 3.3.2 представлены картины ИК-спектров исходного и КМК.

Прежде всего следует отметить, что на инфракрасных спектрах КМК появляются новые полосы в области частот $1650-1700\text{ см}^{-1}$ и $1700-1750\text{ см}^{-1}$. При анализе инфракрасных спектров КМК обнаруживается уширение интенсивности полос поглощения OH – группами. При анализе ИК-спектров частот в области $600-1500\text{ см}^{-1}$ обнаружено, что в области частот $1200-1500\text{ см}^{-1}$ проявляются внутренние деформационные колебания групп $-CH_2$, $-CH$, $-COH$ и она является чувствительной по отношению к изменению конформации группы $-CH_2OH$. Ослабление полос поглощения с максимумом при $1420-1430\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что в молекулах КМК уже имеется небольшое количество звеньев цепи макромолекулы с измененной конформацией группы $-CH_2OH$. В процессе ацетилирования крахмала вторичные и от части первичные спиртовые группы крахмалов подвергаются этерификации с образованием ацетильных групп, и происходит частичный разрыв гликозидных связей приводящий к уменьшению молекулярной массы крахмала. Об этом свидетельствует явное увеличение интенсивности пика в области частот $1650-1700\text{ см}^{-1}$ и появление нового пика в области частот $1700-1750\text{ см}^{-1}$ характеризующие образование сложноэфирной связи.

3.4. Микроскопическое исследование карбоксиметилкрахмала

Прежде чем анализировать результаты микроскопических исследований КМК следует отметить, что зёрна крахмалов у различных видов растений различаются по размерам (наиболее крупные у картофеля, их средний диаметр около 33 мкм , наиболее мелкие у риса, около 15 мкм .) и формам. По характеру строения они имеют слоистую структуру. Частицы исходного крахмала имеют сферическую форму и обладают плотной светонепроницаемой структурой. В нашем случае частицы исходного крахмала, также независимо от их полидисперсности обладали такой же

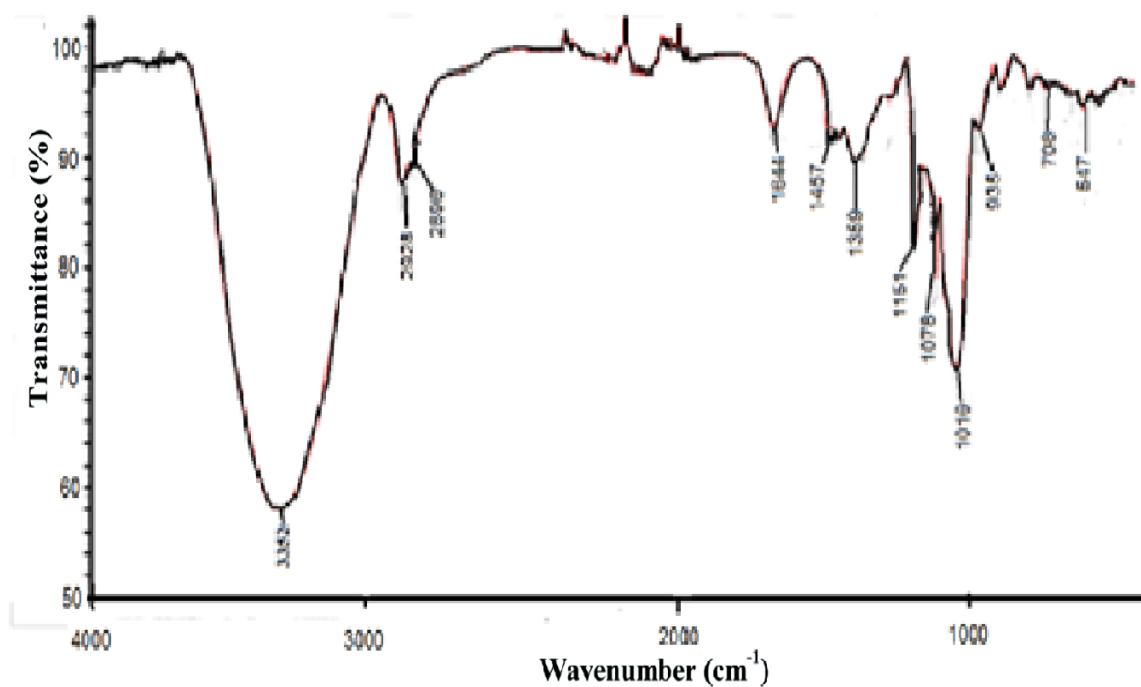


Рис.3.3.1. ИК спектры исходного нативного рисового крахмала

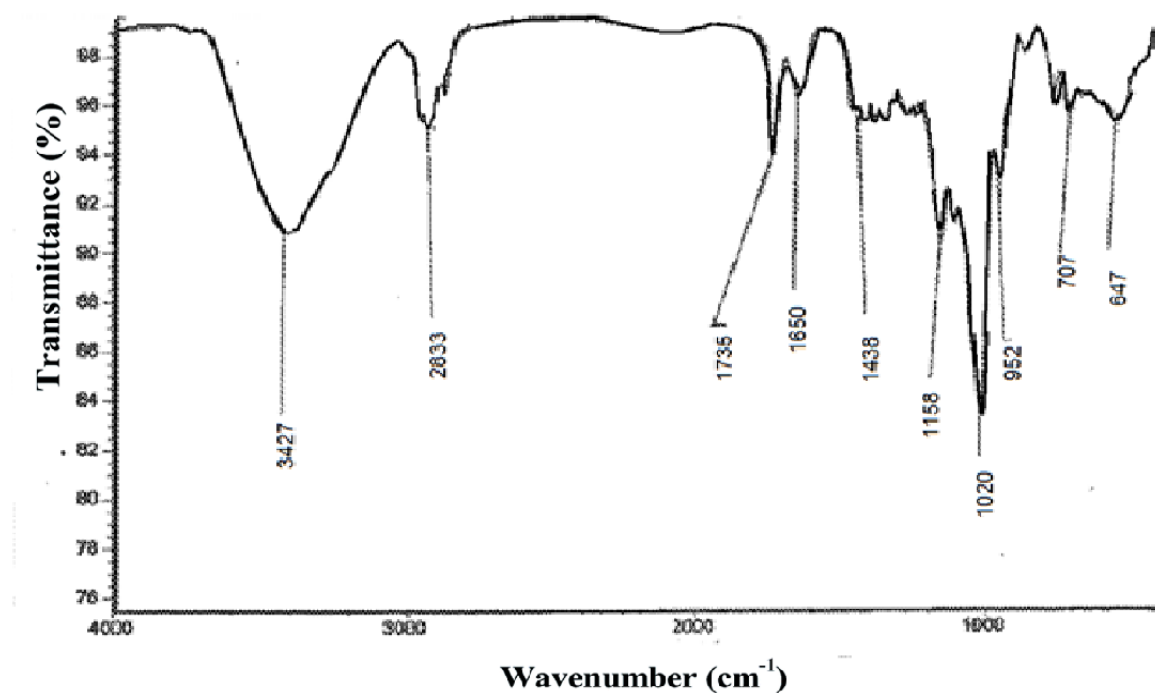


Рис. 3.3.2 ИК-спектры карбоксиметилкрахмала. оптической плотностью. По мере проведения карбоксиметилирования оптическая плотность КМК частиц увеличивается независимо от их размеров. Они становятся более прозрачными (рис. 3.4.1. а - г). В работе

просмотру подвергали частицы порошков как исходного нативного крахмалов и КМК, полученных на их основе. Из представленных

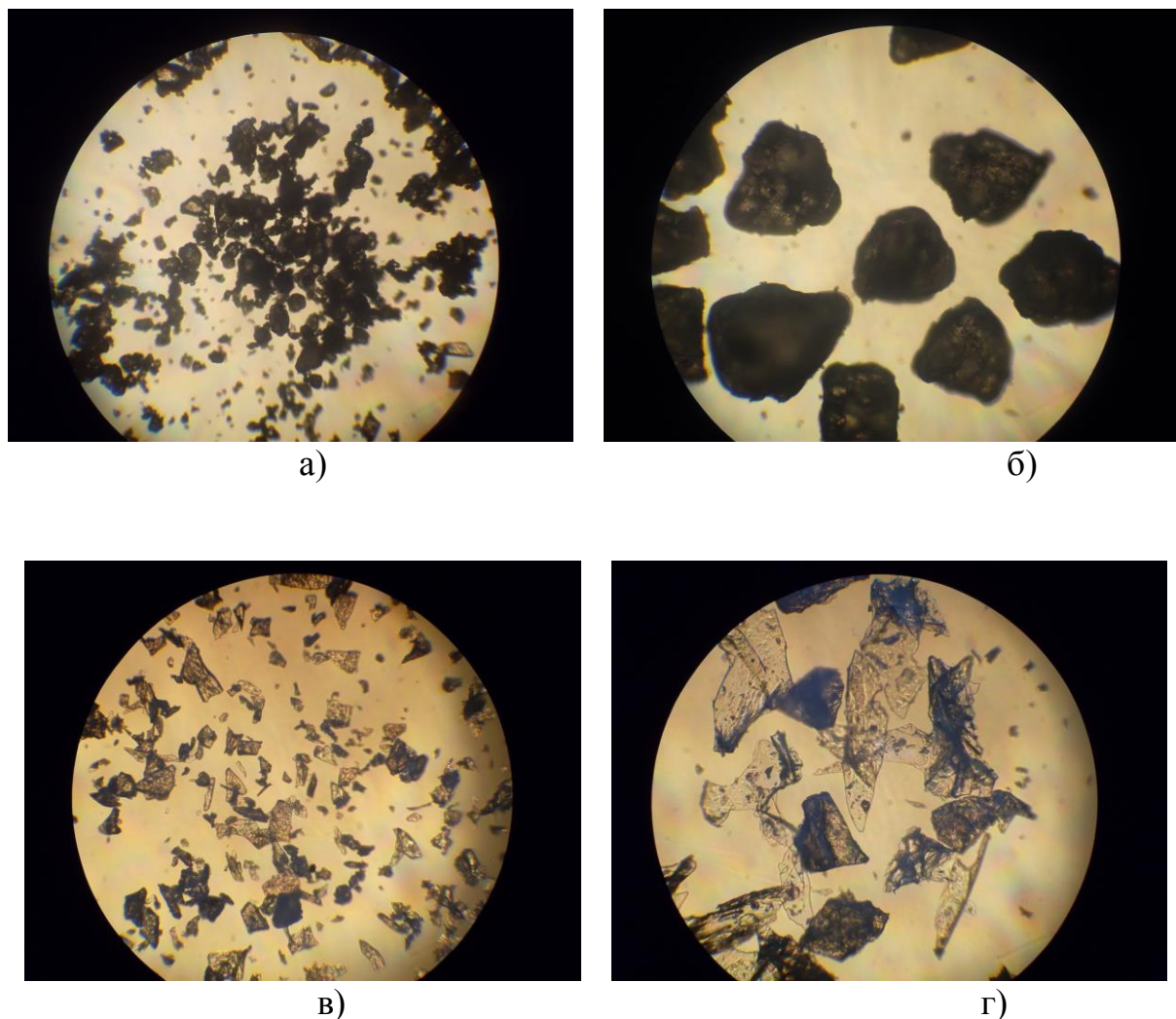


Рис. 3.5.1. Микрофотографии частиц порошков исходного нативного крахмала (а, б) и КМК (в, г), отсеянные на сите с различными размерами отверстий, мкм: а, в – 160 и б,г – 315. Увеличение $250\times$.

микрофотографий видно, что частицы порошков исходного крахмала обладают светонепроницаемой структурой. По мере карбоксиметилирования крахмала частицы резко просветляются. Этому, по-видимому, способствует расслоение зёрен крахмала как под действием высокой температуры и высокого давления, создаваемых на установках, так и проведением процесса этерификации. Необходимо отметить, что формы, размеры и

просветленность частиц КМК крахмала аналогичны УД модифицированным крахмалам.

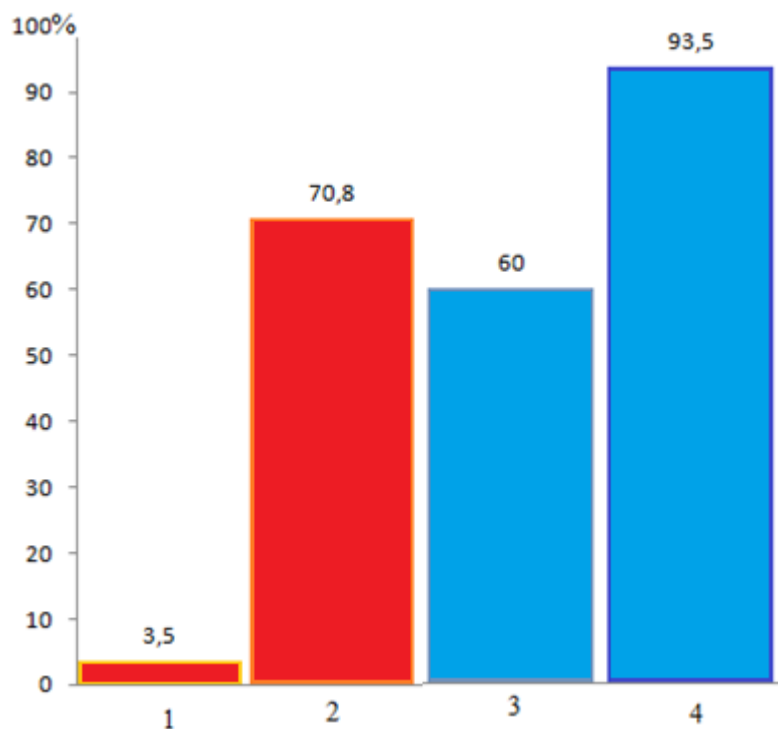
3.5. Изучение свойств полученного карбоксиметилкрахмала

Нами были изучены некоторые свойства КМК в зависимости от степени замещения (α). На рис.3.5.1. и в таблице 3.5.1 приведены полученные результаты опытов по влиянию степени замещения (α) крахмала, при этерификации УД установке, на растворимость, вязкость и клеящую способность полученных декстринов.

3.5.1. Растворимость карбоксиметилкрахмала

Полученный в работе КМК представлял собой порошок светло желтоватого цвета, при растворении его в воде образует однородный прозрачный высоковязкий раствор.. Исследование воздействия воды на крахмал и его эфира позволяет получить дополнительную информацию об изменениях, происходящих в их структуре. Следует отметить, растворение крахмала в воде является сложным процессом, на который влияет степень замещения функциональных групп.

На рис.3.2.1. а-б представлены гистограммы сравнительной оценки растворимости исходного модифицированного крахмала и полученного в работе КМК при различных температурах. Известно, что в достаточных количествах воды при комнатной температуре набухание крахмала приводит к образованию клейстера. Полного растворения крахмала при этом не происходит, но при увеличении количества воды в системе возрастает подвижность молекул крахмала и линейная составляющая полимера - амилоза - образует с водой истинный раствор. При этом формируется двухфазная система набухший гель - раствор. Тем не менее,



3.4.2.1. Гистограммы сравнительной оценки растворимости исходного нативного и модифицированного крахмалов (1) и полученного на их основе КМК (2) при комнатной температуре.

мы проводили сравнительное изучение растворимости исходного модифицированного крахмала и полученного в работе КМК. Установлено, что растворимость порошков ацетата крахмала, при разных температурах несколько ниже, чем у исходного модифицированного крахмала.

3.5.2. Условная вязкость карбоксиметилкрахмала

Следует отметить, что на вязкостные свойства и на клеящую способность КМК большое влияние оказывает вид исходного крахмала. Показано влияние исходного крахмала на вязкость и прочность клеевого шва при отслаивании. КМК с наибольшими вязкостью, клеящей способностью водных растворов (гелей) получены из картофельного крахмала, а с наименьшими – из зерновых крахмалов. Сшитые амфотерные крахмалы, содержащие четвертичные аммониевые катионные группы и карбоксиметильные анионные группы, а также сшитые катионные крахмалы с различной степенью сшивки эпихлоргидрином использовали для адсорбции ионов Cr^{6+}

из водных растворов. Исследовано влияние различных факторов на процесс адсорбции и определены оптимальные параметры адсорбции ионов хрома

[36-37] 36. Glenn G.M., Klamczynski A.K. et al. Lightweight Concrete Containing an Alkaline Resistant, Starch-Based Aquagel // J. Polym. Environment. 2004. V. 12. №3. pp. 189–196.

37. Xu S.-M., Zhag Sh. et al. Study on Adsorption Behavior Between Cr (VI) and Crosslinked Amphoteric Starch // J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 89. Pp. 263–267.

Уникальные свойства крахмала и крахмалопродуктов привлекает внимание исследователей и многих крупных компаний в плане производства самых разнообразных продуктов на его основе. Крахмалсодержащим продуктам предъявляются все более жесткие требования. Так, в частности, основными требованиями предъявляемыми к ним являются: высокое клейстер образование при низких температурах; эффективное набухание и связывание воды, и, удерживание её на протяжении использования и хранения продуктов; необходимость придания им высокой пленкообразующей и клеящей способности и др.. Вышеуказанными свойствами обладают ацетатные и фосфатные эфиры крахмалов. Ацетаты крахмалов находят широкое применение в текстильной промышленности для шлихтовки пряжи, образуют на ошлихтованной нити прочное эластичное покрытие. Они также используются в производстве бумаги для её поверхностной проклейки, в результате чего образуется твердая гладкая плёнка, которая закрывает поры и улучшает качество написания и печати. Следует отметить, что в отличие от клейстера, в суспензиях зёрна крахмала присутствуют в твердом состоянии в виде сферических частиц размером 20-30 мкм. Поэтому нами, была сравнительно изучена вязкость водных суспензий исходного модифицированного крахмала и полученного в работе ацетата крахмала (рис. 3.2.2.а-б). Установлено, что на вязкостные свойства большое влияние оказывает вид исходного крахмала, при ацетилировании же крахмала вязкость растворов повышается. Это видимо, связано с тем, что

при крахмала происходит некоторое замещение гидроксильных групп в ацетатные группы. При сравнительном изучении вязкости водных

Таблица 3.5.1.

Влияние степени замещения (α) на условную вязкость и клеящую способность растворов КМК

№	Степень замещения (α), %	Условная вязкость по Энглеру (E)	Клеящая способность, кг
КМК, полученный из нативного крахмала			
1	0	1,90	2,0
2	8,1	1,81	2,7
3	14,7	1,55	3,7
4	19,1	1,32	4,0
КМК, полученный из модифицированного крахмала			
5	0	1,77	3,4
6	12,1	1,60	3,8
7	19,7	1,43	3,9
8	24,6	1,21	4,3

суспензий исходного модифицированного крахмала (1) и полученного в работе ацетата крахмала (2) установлено, что при постоянной концентрации крахмалов в дисперсионной фазе, у ацетатов крахмала вязкость увеличивается. Аналогичная зависимость обнаружена при исследовании вязкости водных суспензий и при температуре 40⁰С (рис. 3.2.2.б).

3.4.4. Клеящая способность карбоксиметилкрахмала

Клеящую способность КМК определяли согласно описанной методике в главе 2, т.е. испытание склеенной условной полоски на расслаивание проводили на разрывной машине FP 100/1. Расстояние между зажимами 200 мм., скорость опускания нижнего зажима 130 мм/мин. За результат испытания брали среднее арифметическое. Установлено, что наряду с увеличением вязкости водных суспензий и растворимости КМК повышается его клеящая способность (табл. 3.4.1.1.). Так, если клеящая способность

образцов исходного нативного крахмала клейщая способность составляет 2,0 кг, то у образцов КМК, полученных на их основе она варьирует от 2,7 до 4,0 кг. Несколько высшие показатели у образцов полученных на основе модифицированного крахмала в качестве исходного образца. Так, если клейщая способность исходного модифицированного крахмала на «условную полоску» составляет 3,4 кг, то для образцов КМК она составляет от 3,8 до 4,3 кг. Эти результаты свидетельствуют о том, что при карбоксиметилировании в молекулах крахмала происходят существенные изменения в зависимости от вида и структуры исходных крахмалов.

Таким образом, в данной работе упруго-деформационным способом, путём воздействия натриевой солью монохлоруксусной кислоты на нативный и механо-химически модифицированный крахмал синтезирован КМК. Изучено влияние концентраций Na-МХУК, гидроокиси натрия на степень замещения его получения, а также изучены такие физико-химические свойства полученного КМК, как: растворимость, вязкость, клейщая способность. Достигнуто повышение клейщей способности КМК, при относительно низкой вязкости растворов КМК.

ВЫВОДЫ

1. Упруго-деформационным способом, путём воздействия натриевой солью монохлоруксусной кислоты на нативный и механо-химически модифицированный крахмал синтезирован КМК, со степенью замещения от 8,1 до 32,7%.

2. Изучено влияние соотношений крахмалов, Na-MХУК, гидроокиси натрия на степень замещения при получении КМК упруго-деформационным способом.

3. Используя методы кислотно-основного титрования, ИК-спектроскопии и световой микроскопии определены образование КМК и степень замещения функциональных групп крахмалов.

4. Изучены такие физико-химические свойства полученного КМК, как: растворимость, вязкость, клеящая способность. В частности показано повышение клеящей способности КМК от 2,0 до 4,0 кг при использовании нативного крахмала и от 3,4 до 4,3 кг при использовании механо-химически модифицированного крахмала, в качестве исходного материала, при относительно низкой вязкости растворов КМК.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамин Д.С. Общий обзор крахмалопаточной отрасли РФ и мирового производства крахмала и продуктов его переработки // Вестник СамГУ. – 2007. №5/2 (55). – С.252–260.
2. А.С. 1165683 СССР, Способ получения модифицированного окисленного крахмала / И.И.Кузнецова, В.А.Коваленок и Н.Н.Трегубов. Бюл. 25. 07.07.1985 г.
3. Думитраш П. Х., Пауков Ю. Н. Опытнo-промышленное испытание процесса получения шлихты в поле упругих колебаний // Тез. докл. конф. по текст. и коже. 14–16 мая 1992 г. – Яссы. Румыния, 1992. – С. 19.
4. Rokita B., Biskup R., Ulanski P., Rosiak J.M. Modification of polymers by ultrasound treatment in aqueous solution // J. E-polymers. – 2005. – No 024.
5. Pruzinek J., Hola O. Starch degradation by irradiation. // J. Radioanal and Nucl. Chem. – 1987. – 118. №6. – P.427–431.
6. Bachman S., Witkowski S., Pietka H. Effect of ^{60}Co radiation on some chemical changes in potato starch pastes and gels // J. Radioanal and Nucl. Chem. – 1987. – 118. №3. P.185–191.
7. Ghall Y., Ibrahim N., Gabz S. Модификация кукурузного крахмала и муки кислотой и γ -облучением. Ч.1. Химические исследование модифицированных крахмалов // Stärke. – 1979. – 31. №10. – С.325–328.
8. Panda H. The Complete Technology Book on Starch and Its Derivatives. New-Delhi.: Asia Pacific Business Press Inc. – 2004. – 465 p.

9. Gao J.P., Yu J.G., Wang W. Graft copolymerization of starch-AN initiated by potassium permanganate // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – 68. – P.1965–1972.
10. Меньшова И.И. Разработка окисленных модификаций крахмала, пригодных для печатания активными красителями: Дисс. ... канд. техн. наук. – М., 1989. – 163 с
11. Пат. 2159252 РФ, МПК С 08 В 30.12, С 08 В 31.18. Способ производства модифицированного крахмала / А. И. Жушман, Р. И. Векслер, В. Г. Карпов и др. Заявлено 20.10.99. Оpubл. 20.11.2000.
12. Пат. 5,565,556 US, C6/C2-C3 oxidized starch as detergent ingredients / Stephen W.G. Heinzman. // Jeffery S Dupont, Ohio, Assignors to the Proctor & Gamble Company. – Cincinnati. Заявлено 16.11.94. Оpubл. 15.10.96.
13. Широков В.А., Кряжев В.Н. Химическая модификация крахмала и ее перспективы // Сб. тезисов IV Всеросс. Каргинского конф. «Полимеры-2007». 29 янв.-2-февр. 2007 г. Книга I, – С.233–236.
14. Шарипов М.С. Крахмални оксидлаш усулида модификациялаш ва унинг хоссаларини ўрганиш // Кимё ва кимё технологияси, – 2007. – 2, – С. 25–27.
15. Forssell P., Hamunen A., Autio K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch // Starch Stärke. – 1995. – 47. – P.371–377.
16. Abdel-Hafiz S.A. Accelerated oxidation of maize starch using the sodium chlorite / thioruea system. // Polym. Degrad. Stab. – 1995. – 47. – P.275–283.
17. Пат.2078087 РФ, С 08 В 30/12. Способ получения модифицированного крахмала / Е.П. Тюрёв, С.В.Зверёв (РФ). – 94037748/04; Заявлено 05.10.94; Оpubл. 27.04.97. – 5 с.
18. Меньшова И.И. Окислительная метод модификации крахмала пригодных для активными красителями // Вестник ДИТУД. – 2005. № 3. – С. 45–48.

19. Крахмал и крахмалопродукты / Н.Г.Глюк, А.И.Жушман, Т.А.Ладур, Е.А.Штыркова. – М.: Агропромиздат, 1985. – 236 с.
20. Жушман А.И. Модифицированные крахмалы // Пищепромиздат. 2007. – 236 с.
21. Lu Dongmei, Yang Liansheng. Effects of varying moisture contents on crystallized granule state of tapioca starch modified by microwave // Chem. Ind. And Eng. 2005/ – 26. № 4. – С. 10-12.
22. Пат. 6746705 США, МПК⁷ А 23 L 1/238. / Термически модифицированные крахмалы и способ их получения. Altieri Paul A., Ricketts Faith L., Solarek Daniel B. Заявлено 03.08.01; Опубл.08.08.04.
23. Горжанов В.В., Темрук В.И., Соловьева Т.В. Использование ферментированного крахмала для поверхностной проклейки при производстве печатных видов бумаги. // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докладов 7 Международн. научно-техн. конф. 27-28 сентября 2007 г. – Гродно, 2007. – С.142–143.
24. Patel K.F., Mehta H.U., Srivastava H.C. Kinetics and Mechanism of Oxidation of Carbohydrates with Chlorine and its Derivatives // Starch-Stärke. – 1973. – Vol. 25. – P.266–271.
25. Szymanski C.D. Ozone oxidation of corn starch // Journal of Applied Polymer Science. – Vol. 8, July-August. – 1964. – P.1597–1606.
26. Laude M., Meuser F. Weizenprimastärke auf deren Oxidierbarkeit mit Natriumhypochlorit // Starch-Stärke. – 1995. – Vol. 47. – P.174–181.
27. Wang Y.J., Wang L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite // Carbohydr. Polym. – 2003. – 52. – 3. – P.207–217.
28. Gumul D., Gambus H., Gibinski M. Air oxidation of potato starch over zinc (II) catalyst // Electron J. of Polish Agricult. Universities. – 2005. – Vol. 8 Iss. 4. – P.85. <http://www.eipau.media.pl/volume8/issue4/art-85.html>.

29. Bala-Piasek A., Tomasik T. Air oxidation of potato starch over vanadium (V) catalyst // Carbohydr. Polym. – 1999. – 38. – P.41–45.
30. Conca E., Brussani G. Oxidizing polycarbohydrates with molecular oxygen in alkaline media // Patent PCX Int. Appl. WO 92, 18, 542, 1993; Chem. Abstr. – 118, – 132155u.
31. Achremowicz B., Gumul D., Bala-Piasek A., Tomasik T., Haberko K. Air oxidation of potato starch over Cu(II) catalyst // Carbohydr. Polym. – 2000. – 42. – P.45–50.
32. Harmon R.E., Gupta S.K., Johnson J. Oxidation of Starch Catalyzed by Persulfate // Starch-Stärke. – 1971. – Vol. 23. (6), – P.197–199.
33. Tomasik P. Skrobie modyfikowane I ich zastosowanie [Modified starches and their applications] // Przem. Spoz. – 2000. – 4. – P.16–18.
34. Hebeish Ali, Abdel-Rahman Amal, El-Hilw Zeinb, Hashem Mohamed. Cationized Starch Derived From Pre-Oxidized Starch For Textile Sizing and Printing // Starch-Stärke. – 2005. – Vol. 57 (12). – No. 12. December, – P.616–623.
35. Gonzalez Z.M., Perez E.E. A proposed method to modified rice starch with hydrogen peroxide. – 2001. AACC Annual Meeting, Charlotte, USA.
36. Lukasiewicz M., Achremowicz B., Bednarz Sz. Microwave-Assisted Oxidation of Starch using Hydrogen Peroxide // International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. ECSOC-9. 1 -30 November – 2005.
37. Harmon Robert E., Gupta S.K., Johnson J. Oxidation of Starch by Hydrogen Peroxide in the Presence of UV Light-Part II // Starch-Stärke. – 1972. –Vol. 24, (1), – P.8–11.
38. Cao Y.F., Yang J.Z., Liu Z.L. Effect of oleates as emulsifiers on graft copolymerization of AM-AA on starch in inverse emulsion // Journal of Chemical Industry and Engineering. – 1993, – 55. – P.325–327.

39. Khalil M.I., Mustafa Kh.M., Hebeish A.. Graft polymerization of acrylamide onto maize starch using potassium persulfate as initiator // *Die Angewandte Macromolecular Chemie.* – 1993. – 213, – P.14.
40. Gao J.P., Tian R.C., Yu J.G., Duan M.L. Graft copolymers of methyl methacrylate onto canna starch using manganic pyrophosphate as an initiator // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1994. – 53. – P.1091–1102.
41. Liu M.Z., Cheng R.S., Wu JJ. Graft copolymerization of methyl acrylate onto potato starch initiated by ceric ammonium nitrate // *Journal of Polymer Science.* – 1993. – Part A, 31. – P.3181–3186.
42. Brozowski Z.K., Pupinski S. Modification of starch with acrylamide and chlorpropandiol // *The 3rd International meeting "Starch-2004: Structure and Functionality"*, 29-31 Book of abstracts. – P.26.
43. Mostafa Kh.M. Graft polymerization of acrylic acid onto starch using potassium permanganate acid (redox system) // *Appl. Polym. Sci.* – 1995. – 56. – P.263.
44. Mostafa Kh.M, El-Sanabary A.A. Graft Polymerization of Different Monomers onto Carbamated Starches Derived from Native and Hydrolyzed Starches // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2003. – 88. – P.959–965.
45. Mostafa Kh.M., Samarkandy A.R., El-sanabay A.A. Modification of Carbohydrate Polymers Part 2: Grafting of Methacrylamide onto Pregelled Starch Using Vanadium-mercaptosuccinic Acid Redox Pair // *J. Appl. Sci. Res.* – 2007, – 3(8). – P.681–689.
46. Okieimen F.E., Grafting ethyl methacrylate onto partially hydrolyzed starch using ceric ion as initiator // *Indian Journal of Chemical Technology.* – 2003. – 10. – P.197–200.
47. Mostafa Kh.M., Samarkandy A.R. Synthesis of new polymeric starch composite as a sizing agent for cotton textiles // *Journal of Applied science Research.* – 2005. – 1. – P.335–340.

48. Song H., Ma X.C. Synthesis of strong anionic flocculent by grafting starch with acrylonitrile and subsequent treatments // Specialty petrochemicals. – 2003. – 20. – P.30–33.
49. Hebeish A., Beliakova M.K., Bayazeed A. Improved synthesis of poly (MAA)- starch graft copolymers // J. Appl. Polym. Sci. – 1998, – 68. – P.1709–1715.
50. Патент РФ. №2006103320037/04. Ярулин Р.Н., Супырёв А.В. и др. Способ получения технической натриевой соли карбоксиметилрахмала опубл. 10.04.2008.
51. Meiezinger M., Dencs J., Marton G., Dencs B. Investigations of reactions occurring at starch phosphorylation. Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – 44(25). – P.9581–9585.
52. Sang Y., Seib P.A. Resistant starches from amylase mutants of corn by simultaneous heat-moisture treatment and phosphorylation // Carbohydr. Polym. – 2006. – 63. – P.167–175.
53. Muhammad K., Hussin F., Man Y.C., Chazali H.M., Kennedy J.F. / Effect of pH on phosphorylation of sago starch // Carbohydr. Polym. – 2000. – 42(1), – P.85–90.
54. Lapasin R. Carboxymethylstarch: rheological study // J. Appl. Polym. Sci. | 1992.-№46.-P. 1713-1722.
55. BeMiller J.N. Starch modification: challenges and prospects // Starch-Stärke. – 1997. – 49(4), – P.127–131.
56. Jansson A., Järnström L. Barrier and mechanical properties of modified starches. // Cellulose, – 2005. – 12. – C. 423–433.
57. Kiatkamjornwong S. et al. Synthesis and Property Characterization of Cassava Starch Grafted Poly [acrylamide-co(maleic acid)] Superabsorbent via γ -Irradiation // JAERI-Conf. 2004. Pp. 166–177.
58. Легонькова О., Мелицкова Е., Пешехонова А. Будущее за биоразложением // Тара и упаковка. 2003. №2. С. 62-63.

59. Данилов В. Г., Яценкова О. В., Ибрагимова Е. Ф., Кузнецов Б. Н. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы 4 Всероссийской конференции, Барнаул, 21-23 апр., 2009. Кн. 1. Барнаул: АлтГУ. 2009, с. 146-148. Библ. 5. Рус.
60. Г.А. Ихтиярова. Докторская диссертация. «Научные аспекты создания высокоэффективных загусток на основе карбоксиметилкрахмала и полиакрилатов» Бухара -2010 г.
61. У.Н.Мусаев, Т.М.Бобоев, Ш.А.Кудратов, Б.Ш.Хакимжонов, М.Мухамедиев, „ ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИДАН ПРАКТИКУМ " Тошкент „ Унверситет" 2001 с. 127-128
62. Жушман А. И., Коптёлова В. Г. Экструзионного обработка крахмалосодержащего сырья. – М.: НИИТЭИпищепром. 1980. – вып. 3.
63. Fengwei Xie, Long Yu, Hongshen Liu, Ling Chen. Starch Modification Using Reactive Extrusion // Starch-Stärke. – 2006. – Vol.58. – No. 3–4 April. – P.131–139.
64. Липатова И.М., Падохин В.А. и др. Механохимические технологии получения модифицированных крахмальных загусток // Текстильная химия. –1997. № 3(12). – С. 60–61.
65. Липатова И.М., Юсова А.А., Ермолева Н.А., Морыганов А.П. Влияние интенсивных механических воздействий на скорость реакции окисления полисахаридов перманганатом калия // Текстильная химия. – 1995. № 2(7). – С. 85–89.
66. Lipatova I.M., Padokhin V.F., Moryganov A.P. Mechano-Chemical of polysaccharide solutions and gels combined with processes of textile polysaccharide preparations production // V Int. Conf. The problems of solvation and complex formation in solutions. June 29 - July. 1998. Ivanovo. Russia, – P. 397.
67. Липатова И.М., Нуждина И.В. и др. Новые загущающие и шлихтующие препараты на основе механохимические

модифицированного крахмала // Вестник МГТА. – 1994. –2, – С. 107–111.

68. Enikolopyan N.S., Akopyan E.L., Nikolskii V.G.//J.Polym.Sci, Polym. Phys. – 1987. – v.25. – 6. – P.129.

69. А.с. 1511916 РФ, Устройство для измельчения материалов / М.Бахрамов, В.Г.Никольский, А.Ф.Князев, А.Абдукадиров и др. (РФ) – 4325711; Заявлено 11.08.87; Оpubл. 01.06.89. ДСП.

67.Жбанков Р.Т. Инфракрасные спектры целлюлозы и её производных –

Минск, 1964. – 348 с.