ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ В ЛЕГКОЙ И ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННОСТЯХ

DOI 10.31554/978-5-7925-0601-5-2020-28-34

УДК 675.024.4: 547.458.83: 541.64

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МАЛЬТОДЕКСТРИНА

Чурсин В.И.¹, Борисов А.А.²

*Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина
(Технология. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия*

Экспериментально показано, что при обработке мальтодекстрина различными окислителями происходит раскрытие углеводного цикла полисахарида, сопровождающееся образованием новых функциональных групп (альдегидных и карбоксильных). Окисление мальтодекстрина приводит к деструкции полимерной цепи, причем наиболее резкое снижение вязкости полисахарида происходит в присутствии пероксида водорода. Полученные результаты являются предпосылкой для синтеза реакционноспособных дубителей и применения их в технологии экологически чистого дубления без использования соединений хрома.

Ключевые слова: мальтодекстрин, окисление, полисахариды, вязкость, пероксид водорода, бесхромовое дубление

OXIDATIVE MODIFICATION OF MALTODEXTRIN

V.I. Chursin¹, A.A. Borisov²

Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art)

It was experimentally shown that, when maltodextrin is treated with various oxidizing agents, the poly-saccharide carbohydrate cycle opens, accompa-

¹ Чурсин Вячеслав Иванович – д.т.н., заведующий кафедрой «Технология кожи и меха», тел: +7(495) 938-28-36, e-mail: mars8848@rambler.ru
Chursin Vyacheslav Ivanovich - Dr. of Tech.Science Head of the Department «Leather and Fur Technology». Phone: +7(495) 938-28-36, e-mail: mars8848@rambler.ru

² Борисов Антон Александрович - студент кафедры «Технология кожи и меха», тел: +8(965)130-06-39, e-mail: toni.borisov.98@mail.ru
Borisov Anton Aleksandrovich - student of the Department «Leather and Fur Technology», Phone: +8(965)130-06-39, e-mail: toni.borisov.98@mail.ru

nied by the formation of new functional groups (alde-hyde and carboxyl). Oxidation of maltodextrin leads to degradation of the polymer chain, with the most dramatic decrease in polysaccharide viscosity occurring in the presence of hydrogen peroxide. The results obtained are a prerequisite for the synthesis of re-active tanning agents and their applica-tion in environmentally friendly tanning technology without the use of chromium compounds.

Keywords: maltodextrin, oxidation, polysaccharides, viscosity, hydrogen peroxide, chromium-free tanning

Жесткие требования к экологической безопасности кожевенного производства, вынуждают предприятия отказываться от использования традиционных химических материалов и технологий. Одним из перспективных направлений кожевенной технологии является использование природных соединений, в частности растительных дубильных экстрактов и близких им по химическому составу полисахаридов и других веществ, обладающих дубящими свойствами. Полисахариды, получаемые из возобновляемого растительного сырья, характеризуются отсутствием токсичности, биоразлагаемости и находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Диальдегидные производные полисахаридов получают путем окисления их различными окислителями [1-3]. Все продукты окисления характеризуются высокой реакцион-носпособностью и находят применение для структурирования желатиновых пленок и криогелей коллагена, поскольку альдегидные группы способны взаимодействовать с аминокруппами белка с образованием поперечных сшивок [4,5]. Можно предположить, что продукты окисления полисахаридов также будут себя вести и при обработке голя в процессе дубления.

Настоящая работа является продолжением исследований кафедры технологии кожи и меха по окислительной модификации полисахаридов и их практическому применению [1,3,5]. Целью настоящей работы является исследование кинетики окисления мальтодекстрина в присутствии пероксида водорода и перйодата натрия и оценка свойств модифицированных продуктов, что позволит выбрать наиболееоптимальные условия их модификации, и обеспечит синтез продуктов, которые могут быть использованы в качестве дубящих соединений в производстве кож бесхромового дубления. Достоинством этих продуктов является их полная биоразлагаемость.

Выбор объекта исследования определялся, исходя из значительных ресурсов растительного сырья, относительно простым способом модификации, что позволит обеспечить экономическую эффективность применения получаемых целевых продуктов. В качестве объекта

исследования выбран мальтодекстрин, являющийся продуктом переработки крахмала. Мальтодекстрин содержит в своем составе, как простые сахара, так и полимеры сахаридов. Ниже представлена структурная формула мальтодекстрина.

Полисахариды не содержат заместителей, поглощающих в УФ области, поэтому кинетику окисления мальтодекстрина оценивали по результатам измерения электропроводности, вязкости и показателю преломления. Количество образовавшихся альдегидных групп в полисахариде определяли химическим анализом по йодному числу. В качестве окислителей применяли перйодат натрия и пероксид водорода.

Окисление мальтодекстрина проводили при комнатной температуре. Через определенные промежутки времени из реакционной системы отбирали аликвотные пробы растворов и определяли вязкость, показатель преломления и электропроводность исследуемых растворов. Изменение исследуемых показателей 10%-го раствора мальтодекстрина в процессе окисления представлено на рисунке 1

Из представленных на рисунке 1 зависимостей видно, что выбранные окислители по-разному влияют на определяемые показатели. Можно отметить более интенсивное снижение вязкости раствора мальтодекстрина при окислении пероксидом водорода. При этом показатель преломления изменяется в небольших пределах. При окислении перйодатом натрия зависимость вязкости проходит через максимум через 60 минут обработки, а значения показателя преломления раствора продолжает увеличиваться.

Выявленный характер изменения показателя преломления раствора при обработке перйодатом натрия во времени позволяет говорить о существенных превращениях, происходящих в структуре мальтодекстрина и связанных с процессом окисления гидроксильных в другие функциональные группы. Такими группами могут быть альдегидные и карбоксильные группы [3,6]. Правомoрность утверждения о последующей трансформации альдегидных групп продуктов окисления полисахарида в карбоксильные по значениям показателя преломления основано на

том, что значение этой характеристики увеличивается при переходе от альдегида к соответствующей кислоте [7]. Волнообразная зависимость показателя преломления раствора мальтодекстрина во времени позволяет предположить, что на первом этапе происходит окисление гидроксильных групп в альдегидные и только затем возможно дальнейшее их превращение в карбоксильные. Причем, первая стадия заканчивается через 30 минут после введения в раствор окислителя, а вторая - через 60 минут.

Рисунок 1 – Изменение вязкости (1,2) и показателя преломления (3,4) 10%-го раствора мальтодекстрина в процессе окисления: перйодатом натрия (1,3) и пероксидом водорода (2,4) при расходе окислителей 6 %

Известно, что важными факторами альдегидного дубления являются молекулярная масса реагента, расход и значение pH. В работе [8] показано, что диальдегидные производные полисахаридов с низкой молекулярной массой позволяют достичь более высоких значений температуры сваривания дубленого полуфабриката. С учетом результатов, представленных на рисунке 1, предпочтение следует отдать получению диальдегидных производных мальтодекстрина с использованием в качестве окислителя перйодата натрия, обеспечивающего более высокую функционализацию этого полисахарида.

На рисунке 2 представлены результаты эксперимента по исследованию влияния расхода перйодата натрия на кинетику окисления 40%-го раствора мальтодекстрина.

Рисунок 2 - Влияние расхода периодата натрия (%) на вязкость (а) и показатель преломления (б) раствора мальтодекстрина: 3 - 1; 6 - 2; 9 -3

Как видно из представленных на рисунке 2а зависимостей в концентрированных растворах мальтодекстрина в процессе окисления вязкость увеличивается с увеличением расхода периодата натрия. Если при расходе 3 и 6% окислителя от массы раствора максимум вязкости достигается через 60 минут, то при расходе 9% вязкость увеличивается сразу и достигает максимальных значений уже через 30 минут обработки. Изменение значений коэффициента преломления растворов (рисунок 2б) наблюдается при расходе окислителя 6 и 9% и также достигают максимума через 60 минут обработки. Это в свою очередь свидетельствует о существенных изменениях в полимерной цепочке мальтодекстрина. Известно [1], что периодаты вызывают разрушение углеводной цепи, в которой имеются две или более гидроксильные группы. Изменение показателя преломления исследуемых растворов во времени позволяет говорить о существенных превращениях, происходящих в структуре мальтодекстрина и связанных с процессом окисления гидроксидов в другие функциональные группы. О влиянии окисления мальтодекстрина на образование диальдегидных производных можно судить по значениям йодного числа, определенных аналитически и представленных в таблице 1.

Йодное число, определенное йодометрическим методом, позволяет определить количество альдегидных групп в продуктах окисления. Исходя из данных, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что степень окисления мальтодекстрина возрастает с увеличением расхода периодата натрия. Периодат натрия при равных расходах более эффективен, чем пероксид водорода.

Таблица 1 - Влияние вида и расхода окислителя на выход диальдегидных производных мальтодекстрина

Окислитель	Концентрация мальтодекстрина, %	Расход окислителя, %	Йодное число
Пероксид водорода	10	6	0.23
Периодат натрия	10	6	0.84
	40	3	3.32
	40	6	3.70
	40	9	5.72

Таким образом, экспериментально показано, что при окислении мальтодекстрина различными реагентами происходит раскрытие углеводного цикла полисахарида, сопровождающееся образованием новых функциональных групп (альдегидных и карбоксильных). Введение окислителей в раствор мальтодекстрина приводит к деструкции полимерной цепи, причем наиболее резкое снижение вязкости полисахарида происходит в присутствии пероксида водорода. Полученные результаты являются предпосылкой для синтеза реакционноспособных дубителей и апробации их в технологии экологически чистого дубления без использования соединений хрома.

Список использованных источников

- 1 Чурсин В. И. Окислительная модификация хитозана// Пластические массы. – 2011. – №5. – С.35-39.
- 2 Klein-Koerkamp, C. et al. Efficient oxidative modification of polysaccharides in water using H_2O_2 activated by iron sulfophthalocyanine.// Carbohydrate Polymers. – 2009 – V. 78. – P.938–934.
- 3 Чурсин В.И. Особенности окислительной деструкции гидроксипропилцеллюлозы//Журнал прикладной химии. – 2007. – Т.80, – В.4. – С.670-675
- 4 Changdao Mu, Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films./ Changdao Mu, Jimin Guo, Xinying Li, Wei Lin, Defu Li.// Food Hydrocolloids. – 2012. – V. 27. – N. 1. – P. 22-29
- 5 ./ Чурсин В. И., Чиркова Н. А. Дубящая способность окисленной гидроксипропилцеллюлозы//Известия вузов Химия и химическая технология. – 2007. – Т.50. – Вып.10. – С.132-135
- 6 Изучение химического строения диальдегиддекстранов, полученных периодатным окислением в различных условиях/В.И. Гумникова [и др.] // Пластические массы. – 2013. – № 6. – С. 44-50

7 Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: – Химия, 1983. – 352 с.

8 Preparation of a Highly Effective Organic Tanning Agent with Wide Molecular Weight Distribution from Bio-Renewable Sodium Alginate./, Ding, W., Yi, Y. D., Wang, Y. N.// Chem-istryselect. – 2018. – V.43. – P.12330-12335.

References

1 Chursin V.I. Oxidative modification of chitosan. // Plastics. - 2011. - N. 5. - P.35-39

2 Klein-Koerkamp, C. et al. Efficient oxidative modification of polysaccharides in water using H₂O₂ activated by iron sulfophthalocyanine.// Carbohydrate Polymers. - 2009 - V. 78. - P.938–934.

3 Chursin V.I. Features of oxidative degradation of hydroxyethyl cellulose // Journal of Applied Chemistry. - 2007. - V.80, - N.4. - P.670-675

4 Changdao Mu, Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films./ Changdao Mu, Jimin Guo, Xinying Li, Wei Lin, Defu Li.// Food Hydrocolloids. - 2012. - V. 27. - N. 1. - P. 22-29

5 Chursin V.I., Chirkova N.A Tanning ability of oxidized hydroxyethyl cellulose // University News Chemistry and chemical technology. - 2007.-- V.50. - N. 10. - P.132-135

6 Study of the chemical structure of dialdehydedextrins obtained by periodical oxidation under various conditions / V.I. Gumnikova// Plastics. - 2013. - № 6. - P.44-50

7 Ioffe B.V. Refractometric chemistry methods. - L. : - Chemistry. - 1983. - 352 p.

8 Preparation of a Highly Effective Organic Tanning Agent with Wide Molecular Weight Distribution from Bio-Renewable Sodium Alginate./, Ding, W., Yi, Y. D., Wang, Y. N. // Chemistryselect.-2018 .-- V.43. - P.12330-12335.