



УКРАЇНА

(19) UA (11) 10817 (13) C1(51) C 08 B 31/06, 31/18ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРИЛОВОГО КРОХМАЛЮ

1

(21) 93101041
(22) 19.03.93
(24) 30.10.98
(31) 5057650
(32) 04.08.92
(33) RU
(46) 30.10.98. Бюл. № 5
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1514748, кл. C 08 B 31/06, 1989.
(72) Козлова Нелі Яківна, Мельниченко Ірина
Володимирівна, Жуковський Віктор Мико-
лайович, Атаманов Віктор Францевич
(73) Козлова Нелі Яківна, Жуковський Віктор
Миколайович

2

(57) Способ получения фосфорилированного крахмала, включающий обработку крахмала мочевиной и фосфорным ангидридом, о т - л и ч а ю щ и й с я тем, что крахмал сначала обрабатывают мочевиной при 80-90°C в течение 4-4,5 ч, затем охлажденный до комнатной температуры продукт смешивают с водным раствором перекиси водорода, смесь нагревают 1-2 ч при 60-70°C с последующим охлаждением до комнатной температуры и обрабатывают фосфорным ангидридом при 20-70°C в течение 1-7 ч, при этом молярное соотношение крахмал:мочевина:перекись водорода:фосфорный ангидрид выбирают в диапазонах 1:(0,048-0,435):(0,0046-0,0483):(0,0013-0,161).

Изобретение относится к способу получения фосфорилированного крахмала, применяемого в качестве добавки, повышающей прочностные свойства бумаги и картона, изготавливаемых из древесной массы, макулатуры и целлюлозы. Фосфорилированный крахмал широко применяется также к текстильной, пищевой промышленности и других отраслях народного хозяйства.

Известен способ фосфорилирования крахмала в водной среде хлорокисью фосфора [1]. Однако получение целевого продукта при этом связано с потерей крахмала за счет растворения, наличием большого количества сточных вод, а также с трудоемкими операциями фильтрации суспензии крахмала в воде и сушки его.

Кроме того процесс фосфорилирования по этим методам проводится при строгом

pH среды, что также усложняет технологию производства.

Известен способ фосфорилирования крахмала тетраполифосфорной кислотой. Однако этот способ связан с применением дорогостоящих реактивов (диметилформамид, трибутиламин, спирт) [2].

Известен способ фосфорилирования крахмала фосфорным ангидридом в водной среде [3], в котором к суспензии крахмала в воде добавляют раствор соды и фосфорного ангидрида, смесь нагревают при 60-70°C, подкисляют, фильтруют, полученный продукт промывают и сушат. Так как фосфорный ангидрид энергично взаимодействует с водой, фосфорилирующим агентом в данном случае по сути дела является продукт взаимодействия фосфорного ангидрида с водой, который является значительно более слабым фосфорилирующим агентом, чем

(19) UA (11) 10817 (13) C1

фосфорный ангидрид, и не может обеспечить полноты фосфорилирования. Кроме того, получение целевого продукта по этому способу связано с потерями крахмала и фосфорилирующего агента за счет растворения в воде, наличием большого количества сточных вод, а также с трудоемкими операциями фильтрации суспензии крахмала в воде и сушки его.

Известен способ получения фосфорилированного крахмала обработкой крахмала фосфорным ангидридом и щелочным агентом при нагревании. Сухой крахмал сначала обрабатывают сухим щелочным агентом 0,5–2,0 ч при 30–100°C, затем постепенно вводят фосфорный ангидрид и смесь выдерживают 0,5–2,0 ч при 80–100°C при мольном соотношении крахмала, щелочного агента и фосфорного ангидрида, равном 0,023–15,4:0,007–1,2:0,004–0,57. В качестве щелочного агента используют едкий калий или соду.

Образующийся при взаимодействии крахмала с щелочным агентом алкоголь крахмала, являясь высокореакционным соединением, энергично взаимодействует с фосфорным ангидридом, обеспечивая исчерпывающее фосфорилирование.

Проведение фосфорилирования крахмала в вышеуказанных условиях позволяет исключить: потери крахмала при растворении, сточные воды, трудоемкие операции и сушки, а также позволяет получать продукты с высокой степенью фосфорилирования.

Экспериментально установлено, что растворы заваренного фосфорилированного крахмала, полученного по этому способу, не выдерживают режим автоклавирования 20 мин при 1 атм.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения фосфорилированного крахмала путем обработки сухого крахмала смесью фосфорного ангидрида и мочевины при их массовом соотношении 1:1–2 в течение 50–90 мин [4].

Задача изобретения – создание способа получения модифицированного крахмала, заваренные растворы которого выдерживают режим автоклавирования и могут быть использованы как гелирующие агенты.

Гелирующие агенты широко используются как в бумажной промышленности при изготовлении бумаги, а также в сельском хозяйстве для проращивания семян различных растений и как заменители дорогостоящего и труднодоступного агара.

Задача достигается способом получения фосфорилированного крахмала, включающим обработку крахмала мочевиной и

фосфорным ангидридом, в котором крахмал сначала обрабатывают мочевиной при 80–90°C в течение 4–4,5 ч, затем охлажденный до комнатной температуры продукт смешивают с водным раствором перекиси водорода, смесь нагревают 1–2 ч при 60–70°C с последующим охлаждением до комнатной температуры и обрабатывают фосфорным ангидридом при 20–70°C в течение 1–7 ч, при этом мольное соотношение крахмал:мочевина:перекись водорода:фосфорный ангидрид выбирают в диапазонах 1:(0,048–0,435):(0,0046–0,0483):(0,0013–0,161).

Придание модифицированному крахмалу свойств гелирующего агента удается достичь, вводя в крахмал мочевины, затем окисляя его перекисью водорода и только потом модифицируя его фосфорным ангидридом. Так как мочевина имеет несколько нуклеофильных центров, то она легко реагирует с остатками глюкозы в крахмале, образуя обычные аддукты взаимодействия карбонильных соединений с аминами, а также с молекулами крахмала, что значительно облегчает процесс окисления. Введение фосфатной группы после окисления позволяет увеличить дисперсность продукта заваривания.

Предлагаемый способ прост в осуществлении, не требует применения дорогостоящих реактивов и сложного оборудования. Весь технологический процесс проводят в одном агрегате, представляющем собой емкость с мешалкой. Он может служить основой для создания непрерывного процесса производства модифицированных крахмалов. Процесс является безотходным. В качестве исходного сырья можно использовать крахмал различного происхождения (картофельный, кукурузный и др.), так как свойства полученных по предлагаемому способу модифицирования крахмалов одинаковы.

Предлагаемый способ позволяет вводить в молекулу крахмала различные количества органически связанного фосфора и таким образом получать модифицированные крахмалы с различными свойствами, отвечающие потребностям различных отраслей народного хозяйства.

Пример 1. 250 г (1,5 моля) крахмала помещают в реактор, добавляют 20 г (0,3 моля) мочевины и выдерживают смесь 4,5 ч при 85°C. К охлажденному до комнатной температуры продукту добавляют 50 мл 5%-ной перекиси водорода (0,07 моля). Нагревают 1 ч при 70°C. К охлажденному продукту добавляют при перемешивании пятиокись фосфора 3,7 г (0,04 моля). Реакционную смесь нагревают 1 ч при 70°C. Выход

245 г (98%); содержание связанного фосфора 1%; вязкость продукта (1%-ного раствора) 3 пас/с).

Пример 2. В реактор загружают 100 г (0,62 моля) кукурузного крахмала и при перемешивании добавляют 2 г (0,03 моля) мочевины. Реакционную смесь выдерживают при 80°C в течение 4 ч и охлаждают до комнатной температуры. К полученному продукту прибавляют 20 мл 4%-ной перекиси водорода (0,023 моля), нагревают 1 ч при 70°C. К охлажденному продукту прибавляют 1,2 г (0,008 моля) пятиоксида фосфора при перемешивании. Полученную смесь выдерживают 1,5 ч при 60°C. Выход 96 г (96%); содержание связанного фосфора 0,5%; вязкость 1%-ного раствора 4 пас/с.

Пример 3. В реактор помещают 1000 г (6,2 моля) картофельного крахмала и 80 г (1,3 моля) мочевины. Нагревают в течение 4,5 г при 80°C. Затем охлаждают до комнатной температуры и к продукту добавляют 200 мл 3%-ной перекиси водорода (0,2 моля), греют 1 ч при 70°C. После окисления добавляют 68 г (0,48 моля) фосфорного ангидрида, нагревают 2,5 ч при 50°C. Выход 960 г (98%); вязкость 1%-ного раствора 1,9 пас/с; содержание связанного фосфора 2,8%.

Пример 4. 100 г кукурузного крахмала (0,62 моля) помещают в реактор и добавляют 16 г (0,27 моля) мочевины. Смесь нагревают 4 ч при 80°C. К охлажденному до комнатной температуры продукту прибавляют 20 мл 3% (0,02 моля) перекиси водорода и нагревают 2 ч при 60°C. Затем добавляют 2,5 г P_2O_5 (0,02 моля) при перемешивании. Смесь выдерживают 5 ч при 35°C. Выход 97 г (98%); содержание связанного фосфора 1%; вязкость 1%-ного раствора 2,5 пас/с.

Пример 5. В реакторе 100 г картофельного крахмала (0,62 моля) смешивают с 8 г (0,13 моля) мочевины. Смесь нагревают при 85°C 4,5 ч. К охлажденному до комнатной температуры продукту добавляют 20 мл 5%-ной перекиси водорода (0,03 моля). Смесь нагревают при перемешивании 1 ч при 70°C. Продукт охлаждают до комнатной температуры и прибавляют при перемешивании 2,5 г P_2O_5 (0,017 моля). Смесь нагревают 2 ч при 50°C; выход 95 г (95%); содержание связанного фосфора 1%; вязкость 1%-ного раствора 3 пас/с.

Пример 6. В реактор загружают 25 г кукурузного крахмала (0,15 моля), добавляют 1,5 г (0,025 моля) мочевины. Смесь нагревают при 90°C в течение 4 ч. Затем к охлажденному до комнатной температуры продукту добавляют при перемешивании 5 мл

5%-ной (0,007 моля) перекиси водорода. Смесь нагревают 1,5 ч при 60°C. Охлаждают до комнатной температуры и прибавляют при перемешивании 0,3 г P_2O_5 (0,002 моля). Смесь оставляют при комнатной температуре на 7 ч. Выход 23 г (92%); вязкость 1%-ного раствора 2,5 пас/с; содержание связанного фосфора 0,5%.

Пример 7. В реактор помещают 10 г (0,062 моля) кукурузного крахмала и 0,8 г (0,013 моля) мочевины. Смесь нагревают при перемешивании в течение 4 ч при 90°C. К охлажденному до комнатной температуры продукту добавляют 2 мл 5%-ной перекиси водорода (0,003 моля). Нагревают смесь 1,5 ч при 60°C. Охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 0,75 г (0,005 моля) P_2O_5 при перемешивании. Выдерживают продукт при 30°C в течение 5 ч. Выход 95 г (95%); содержание связанного фосфора 9%; вязкость 1%-ного раствора 1,5 пас/с.

Пример 8. К 100 г (0,62 моля) картофельного крахмала прибавляют 16 г (0,27 моля) мочевины и нагревают смесь в течение 4,5 ч при 85°C. К охлажденному до комнатной температуры продукту прибавляют 20 мл 2%-ной (0,01 моля) перекиси водорода при перемешивании и выдерживают 1 ч при 70°C, охлаждают и вводят при перемешивании 15 г (0,1 моля) P_2O_5 . Нагревают при 50°C в течение 2,5 ч. Выход 98 г (98%); содержание связанного фосфора 18%; вязкость 1%-ного раствора 1,5 пас/с.

Данные о мольном соотношении компонентов представлены в таблице.

Пример 9. Проводились лабораторные испытания применения модифицированного крахмала, полученного по предлагаемому способу, как гелирующего агента при проращивании семян, на капсуле табака, картофеля, растущего на среде РМКИ при общей концентрации гелирующего агента 0,8%, т.е. если на 1000 мл среды берется 0,8 г агара, то, используя модифицированный крахмал при приготовлении среды, берется 0,2 г агара, 0,6 г крахмала, т.е. соотношение агар:модифицированный крахмал равно 1:3. При этом были получены следующие результаты:

1. Содержание Р – 1%. Гелирующие свойства удовлетворительные. Прирост биомассы нормальный.

2. Содержание Р – 2,8%. Каллус картофеля *Solanum tuberosum*. Сорт "Зарево". Отмечается хороший рост каллуса – светлый, плотный. Консистенция среды удовлетворительная.

3. Содержание Р – 9%. Консистенция среды хорошая. Каллус растет хорошо.

Пример	Компоненты			
	крахмал	мочевина	перекись водорода	фосфорный агент
1	1,0	0,2	0,047	0,027
2	1,0	0,048	0,037	0,0013
3	1,0	0,21	0,03	0,077
4	1,0	0,435	0,0322	0,0322
5	1,0	0,209	0,048	0,27
6	1,0	0,166	0,0046	0,0133
7	1,0	0,209	0,0483	0,0806
8	1,0	0,435	0,016	0,161

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор М.Керецман

Замовлення 4575

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101