10. Dyakonov V.P., Abramenkov I.V. Mathcad 7.0 in mathematics, physics and in the Internet. M.: Knowledge, 1998. – 345 p. [In Russian]

11. Petropavlovsky I.A., *et al.* // Works of Moscow Chemical-Technological Institute after D.I. Mendeleev. Issue. 132. 1984. PP. 38-43. [In Russian]

УДК 541.64+678.744
МРНТИ61.59.37

МОДИФИКАЦИЯ КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.Ш. ЗАЙНУЛЛИНА,[1]Э.П. КУРБАШЕВ[1]

([1]Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан)
E-mail: zash1953@mail.ru

Целью данной работы является подготовка и исследование карбоксиметилированного кукурузного крахмала (КМКК) для потенциального применения в качестве буровых растворов. Кукурузный крахмал модифицировали монохлорацетатом натрия. Структура кукурузного крахмала и КМКК была установлена с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Степень карбоксиметилирования кукурузного крахмала, определенная с помощью ЯМР-спектроскопии, была равна 80%. Морфологические свойства кукурузного крахмала и КМКК были изучены сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Определены структурно-механические, фильтрационные и коркообразующие свойства буровых растворов и показатели потери жидкости КМКК. Проведенные исследования показали, что предложенный новый состав бурового раствора превосходит по качеству буровой раствор на основе немодифицированного кукурузного крахмала.

Ключевые слова: кукурузный крахмал, модификация, карбоксиметилированный кукурузный крахмал, степень замещения, средневязкостная молекулярная масса, вязкость, реология, буровые растворы.

ЖҮГЕРІ КРАХМАЛЫНЫҢ МОДИФИКАЦИЯСЫ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

А.Ш. ЗАЙНУЛЛИНА[1], Э.П. КУРБАШЕВ[1]

([1]Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан)
E-mail: zash1953@mail.ru

Бұл жұмыстың мақсаты карбоксиметилденген жүгері крахмалын (КМЖК) алу, сипаттау және бұл үлгілерді су негізіндегі бұрғылау ерітінділерінде қолдану мүмкіндігін бағалау болып табылады. Жүгері крахмалын натрий монохлорацетатымен модификациялады. Жүгері крахмалы мен КМЖК құрылысы ЯМР және ИҚ-спектроскопия көмегімен анықталды. ЯМР-спектроскопиясы көмегімен анықталған жүгері крахмалының карбоксиметилдену дәрежесі 80% тең болды. Жүгері крахмалы мен КМЖК морфологиялық қасиеттері сканирлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) арқылы зерттелді. Бұрғылау ерітінділерінің құрылымдық – механикалық, фильтрациялық және қабат түзу қасиеттері, КМЖК фильтрация көрсеткіші табылды. Жүргізілген зерттеулер бұрғылау ерітіндісінің ұсынылған жаңа құрамы модифицирленген жүгері крахмалының негізінде бұрғылау ерітіндісінен асып түсетінін көрсетті.

Негізгі сөздер: жүгері крахмалы, модификация, карбоксиметилденген жүгері крахмалы, орынбасу дәрежесі, ортатұтқырлық молекулалық масса, тұтқырлық, реология, бұрғылау ерітінділері.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBOXYMETHYLATED CORNSTARCH

A.SH. ZAINULLINA[1], E.P. KURBASHEV[1]

([1]Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan)
E-mail: zash1953@mail.ru

The aim of this study is preparation and characterization of carboxymethylated cornstarch (CMCS) for potential application as water based drilling fluids. The cornstarch was modified by sodium monochloroacetate. The structure of cornstarch and CMCS was established by H^1 NMR and FTIR spectroscopy. The degree of carboxymethylation of cornstarch determined by H^1 NMR spectroscopy was equal to 80%. The morphological properties of cornstarch and CMCS were studied by scanning electron microscopy (SEM). The structural-mechanical, filtration and filter cake forming properties of drilling fluids and fluid loss indicators of CMCS were found. Studies have shown that the proposed new composition of drilling mud is superior in quality to drilling mud based on unmodified corn starch.

Keywords: cornstarch, modification, carboxymethylated cornstarch, degree of substitution, viscosity-average molecular weight, viscosity, rheology, drilling fluids.

Введение

Крахмал, являющийся природным полисахаридом, характеризуется уникальными характеристиками, такими как высокая биосовместимость и ежегодная возобновляемость сырьевых ресурсов (картофельное растение, кукуруза.), которые отличают его от целлюлозы, полученной из древесины. Период созревания составляет 18 - 20 лет для быстрорастущей древесины. Кроме того, еще одним очевидным преимуществом крахмала является способность контролировать свойства полисахарида химическим, физическим, бактериологическим, биотехнологическим или смешанным воздействием.

Благодаря своим уникальным характеристикам в качестве натурального полимера крахмал используется в качестве основы для производства широкого спектра продуктов. Химически модифицированный крахмал выпускается крупными компаниями, такими как Akzo Nobel и Avebe (Нидерланды), Raisio Chemical, Grain Processing Corp. (США), INQUIL® (Бразилия), Henkel (Германия), Rolnas (Польша) и др. Все они изготовили широкий ассортимент крахмала. Одним из основных направлений применения их химически модифицированного производства крахмала является нефтяная промышленность [1-2].

Объекты и методы исследований

В настоящей работе объектом исследования является кукурузный крахмал. Кукурузный крахмал фирмы ТОО «Жаркентский крахмальный комбинат», монохлорацетат натрия (Na-MCA) $ClCH_2COONa$ фирмы Merck-Schuchardt (Хоэнбрунн, Германия) марки (ХЧ), химические реагенты: NaOH, CH_3CH_2OH, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, HCl, LiBr, d6-ДМСО и d1-ТФКфирмы Sigma Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Методика синтеза карбоксиметилированного кукурузного крахмала (КМКК) ^{1}H ЯМР кукурузного крахмала и КМКК регистрировали на спектрометре Bruker 500 МГц Avance III при 70ºС в соответствии с методикой [3].

Вязкость растворов кукурузного крахмала и КМКК измеряли вискозиметром Уббелоде при 25±0,1°С. Средневязкостные молекулярные массы кукурузного крахмала и КМКК были определены по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, $[\eta] = K\eta \bullet Ma$, где Mη - средневязкий молекулярный вес, а параметры Ka связаны с локальная жесткость полимера и зависят от природы полимера, растворителя и температуры.

Инфракрасные спектры Фурье-преобразования (FTIR) образцов крахмала регистрировали на спектрометре FTIR Carry 660 (Agilent, США).

Реологическое поведение растворов КМКК контролировали с помощью Rheolab QC, Anton Paar (Австрия).

Тепловые характеристики образцов определяли с помощью (ДСК) 131 EVO Setaram и (ТГА) «Labsys EVO» Setaram (Франция). Образцы нагревали от 25 до 500ºС при скорости нагрева 10ºС / мин.

Размер и ζ-потенциал КМКК определяли с помощью устройства динамического

рассеяния света (ДРС) Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Великобритания).

Сканирующие электронные микрофотографии были получены с помощью СЭМ (Jeol JSM-6490LA, Япония).

Измерения статического напряжения сдвига (СНС) через 1 мин и 10 мин (СНС1 и СНС10) выполнялись с помощью прибора SNS-2 (Россия).

Выход воды из буровых растворов (W) определяли прибором VM-6 (Россия). Толщину фильтрационной корки (δ) измеряли прибором WIKA IV-2 (Россия).

Синтез карбоксиметилированного кукурузного крахмала (КМКК).

Модификацию кукурузного крахмала проводили в два этапа. На первой стадии проводили подщелачивание путем смешения 0,4 г кукурузного крахмала с 1,2 мл этанола и 0,28 мл 11,5 М водного раствора NaOH при 25 °С, после чего смесь перемешивали в течение 20 мин. На второй стадии к смеси добавляли 0,28 г Na-МХА и реакционную смесь нагревали до 58ºС, затем перемешивали в течение 100 минут. Затем полученную смесь осаждали в 96% этаноле. Полученный КМКК фильтровали и сушили в вакууме при 50ºС.

Результаты и их обсуждение

Модификация кукурузного крахмала.

Карбоксиметилирование кукурузного крахмала протекает в две стадии, согласно схеме:

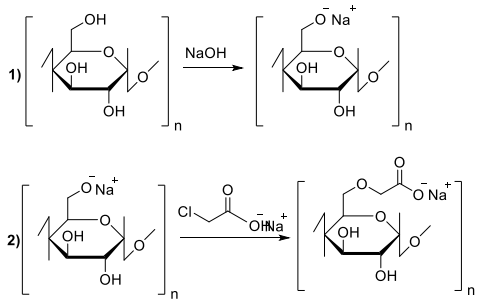

Рисунок 1 - Модификация кукурузного крахмала монохлорацетатом натрия

На первом этапе 1) ОН-группы преобразуются в O^-Na^+, затем на втором этапе 2) ионы Na^+ удаляются хлором монохлорацетата натрия по следующей реакции:

$$—O^-Na^+ + Cl\text{-}CH_2COONa \rightarrow —O\text{-}CH_2COONa + NaCl$$

В результате был получен полностью растворимый в воде карбоксиметилированный кукурузный крахмал (КМКК) с DS = 80%

Идентификация структуры карбоксиметилированного кукурузного крахмала с помощью ЯМР ^1H и FTIR спектроскопии.

На рисунке 2 приведен ^1H ЯМР спектр КМКК, зарегистрированный при 70 ºС.

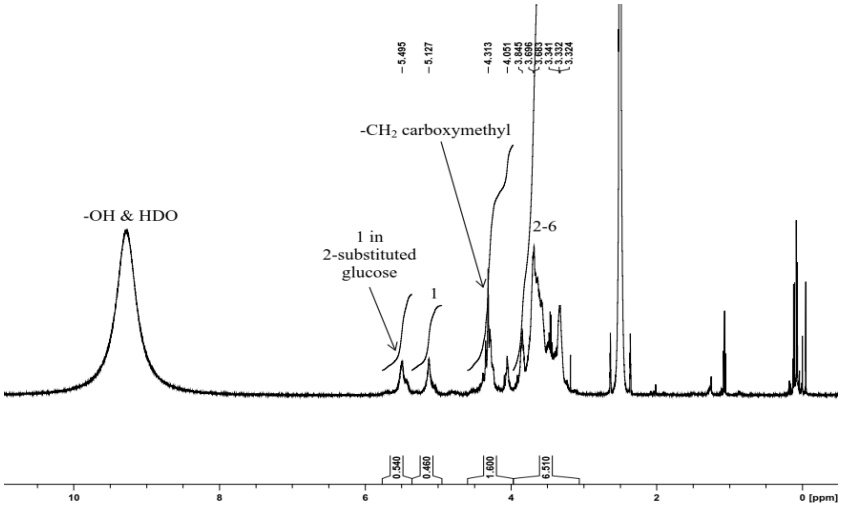

Рисунок 2 - ^1H ЯМР-спектр КМКК в d6-ДМСО.

Степень замещения КМКК, определенная по метиленовому сигналу карбоксиметильного заместителя (4,31 ppm) и аномерных протонов глюкозы (5,13 и 5,50 $^{1}/_{млн}$), была равна 80%.

На рисунке 3 приведены FTIR-спектры чистого и модифицированного кукурузного крахмала.

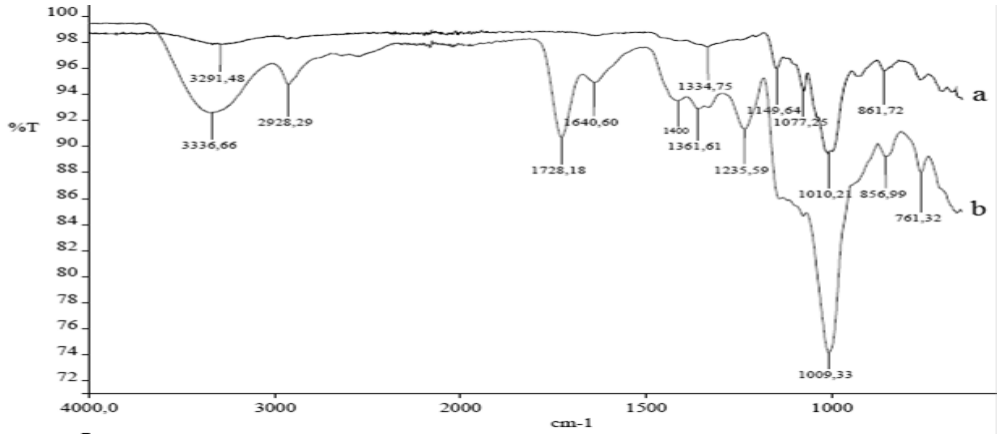

Рисунок 3 - FTIR-спектры кукурузного крахмала (а) и CMCS (б).

Широкие полосы между 3336 и 3291 $см^{1}$ относятся к валентным колебаниям ОН из-за водородных связей между гидроксильными группами. Полоса около 2928 $см^{-1}$ относится к симметричным валентным колебаниям CH_2. Новый пик при 1728 $см^{-1}$ специфичен для сложноэфирных групп, полосы при 1640 и 1400 $см^{-1}$ связаны с асимметричными и симметричными колебаниями карбоксилат-ионов (COO^{-}). При 1200-1360 $см^{-1}$ наблюдаются колебания групп CH_2, CH и C-OH. Полоса поглощения при 1009 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям эфирных групп -OCH-O-CH_2. Низкие интенсивные полосы в диапазоне 860-760 $см^{-1}$ соответствуют неплоским колебаниям ОН-группы глюкопиранозного кольца. Таким образом, как H^{1} ЯМР, так и FTIR спектры КМКК показывают, что модификация Na-МСА происходит для получения водорастворимых производных кукурузного крахмала.

Свойства буровых растворов.

Структурно-механические, фильтрационные иформирование фильтрационной корки свойства модельной системы, состоящей из 0,1% геллана, 0,2% ксантана, 0,25-0,35% КМКК в интервале pH 9,2-10,0 суммированы в таблице 1.

Таблица 1 - Состав и характеристики буровых растворов

№	СоотношениеБР *, %						pH	ρ, $г/см^3$	$\eta_{вяз}$, сек	ДНС, Па	W, $см^3$	δ, мм	$СНС_1/СНС_{10}$, дПа
	геллан	ксантан	КМКК	ПАЦ	KCl	бентонит							
1	0.1	0.2	1**	0.5	0	*	10	1.03	54	1.2	5	0.4	8/15
2	0.1	0.2	1**	0.5	*	4	9.8	*	52	*	5	0.4	7.5/14
3	0.1	0.2	1**	0.5	3	4	9.6	1.05	52	1.7	5	*	7/13
4	0.1	0.2	0.25	0.5	*	1	9.2	1.02	33.6	1.7	6	0.4	3.3/5.3
5	0.1	*	0.25	*	0	*	9.4	1.06	*	1.7	5.5	0.4	5/7
6	**0.1**	**0.2**	**0.25**	*****	**1**	**4**	**9.6**	**1.08**	*****	**1.6**	**5**	**0.5**	**9.8/11.5**
7	**0.1**	**0.2**	*****	**0.5**	**2**	*****	**9.7**	*****	**35.3**	**1.5**	**5**	**0.5**	**12.3/13.9**
*Ост.вода													
** Промышленный КМКК													

Анализ показывает, что все буровые растворы на основе КМКК обладают хорошими структурно-механическими и фильтрационными характеристиками. Толщина фильтрационной корки может быть увеличена путем добавления 4 мас.% бентонита. Тиксотропные характеристики буровых растворов улучшаются с увеличением концентрации КМКК. Кроме того, КМКК с высоким DS из-за хорошей растворимости в воде и высокой вязкости является более выгодным, чем промышленный крахмал, который применяется для приготовления буровых растворов.

Образцы № 6 и 7, содержащие геллан, ксантан, КМКК и ПАЦ в присутствии 4% бентонита, показывают лучшие характеристики CHC1/CHC10, которые применимы в качестве буровых растворов.

Заключение

Синтезированы новые водорастворимые КМКК карбоксиметилированием кукурузного крахмала. Введение карбоксиметильных групп в структуру кукурузного крахмала доказано методами ИК-Фурье-спектроскопии и ИК-спектроскопии H^1. Исследование показали, что удалось значительно увеличить средневязкостную молекулярную массу КМКК по сравнению с немодифицированным кукурузным крахмалом. Исследование показало, что водные растворы КМКК имеют высокую вязкость, которая уменьшается при повышении температуры и добавлении соли. Оценены термические, морфологические и реологические свойства КМКК. Был разработан и предложен новый оптимальный состав буровых растворов на водной основе, состоящий из различных полисахаридов, соли и бентонита. Показано, что предложенный новый состав бурового раствора превосходит по качеству буровой раствор на основе немодифицированного кукурузного крахмала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кряжев В. Н., Романов В. В., Широков В. Н. // Химия Растительного Сырья 2010. №1. – С.5.

2. Юоу, С .; Чен, Х .; Myung, S .; Сатитсуксанох, Н.; Ма, Х.; Чжан, Х.-Z.; Ли, Дж.; Чжан, Ю.-Л.П. (15 апреля 2013 г.). Ферментативное превращение непищевой биомассы в крахмал. /Труды Национальной академии наук. 110(18): 7182–7187.

3. Morgan J. T., Michael C. S., Daniel T., Christian S., Robert G. G. (2011) New 1H NMR Procedure for the Characterization of Native and Modified Food-Grade Starches, J. Agric. Food Chem, 59:6913–6919.

УДК 665.6.035
МРНТИ 61.51.81

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИГЛИДИЛАНИЛИНА И БЕНЗИЛАМИНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

А.Ш. ЗАЙНУЛЛИНА[1], Е.А. МЕЛЬНИКОВ[1], Д.А. МАНАШЕВ[1]

([1]Алматинский технологический университет)
E-mail: zash1953@mail.ru

В данной статье авторы приводят результаты синтеза ионообменных материалов на основе различных азот- и кислородсодержащих соединений и некоторых полиаминов, изучение сорбционных свойств, получение на их основе ионообменных сорбентов, а также нахождение наиболее перспективных областей их применения. В настоящей работе были синтезированы иониты на основе полиэтиленполиамина и диглицидиланилина, а также полиэтиленимина и диглицидиланилина. Исследование сорбционных свойств ионитов по катионам меди показало, что они по своим сорбционным свойствам в 2-4 раза превосходят промышленные анионообменники макропористой и гелевой структуры, что способствует лучшей очистке сточных вод.

Ключевые слова: анилин, бензиламин, эпихлоргидрин, полиэтиленполиамин, полиэтиленимин.