

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy I

škrob

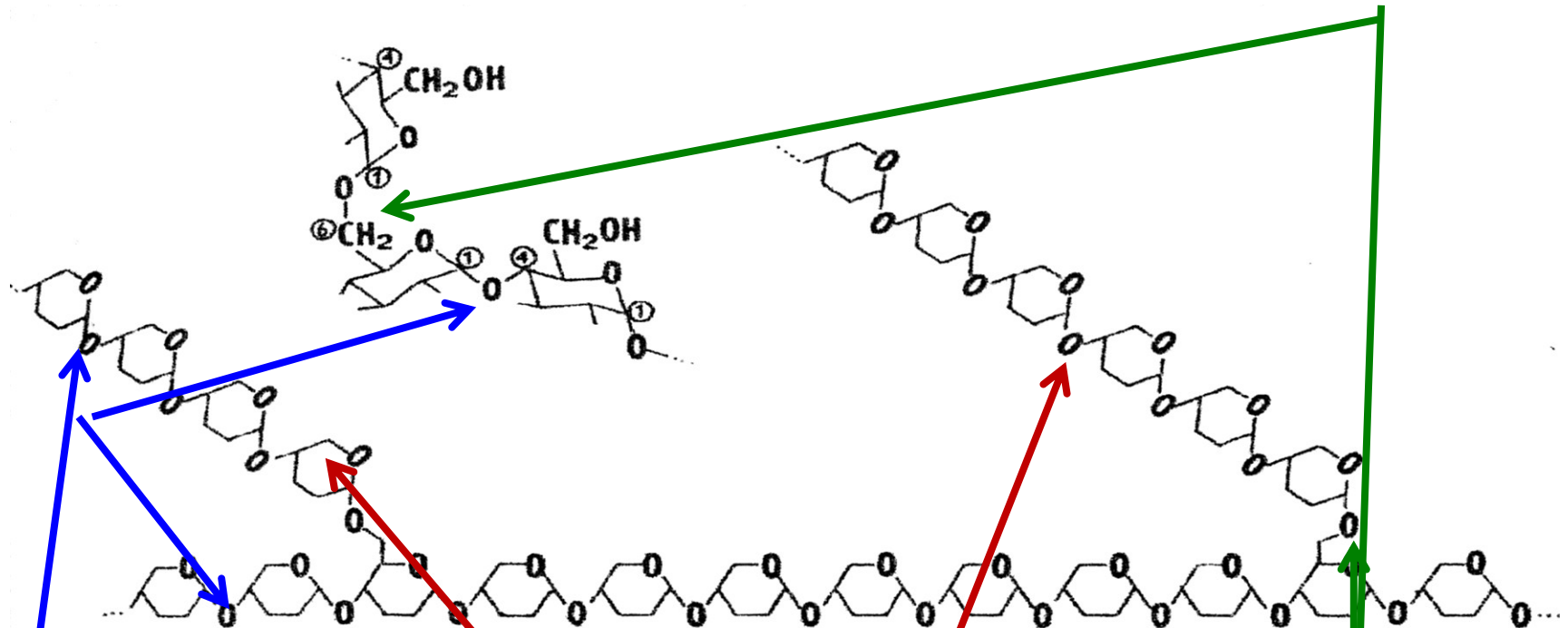
MODIFIKACE

ŠKROBU

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

Proč modifikujeme škrob

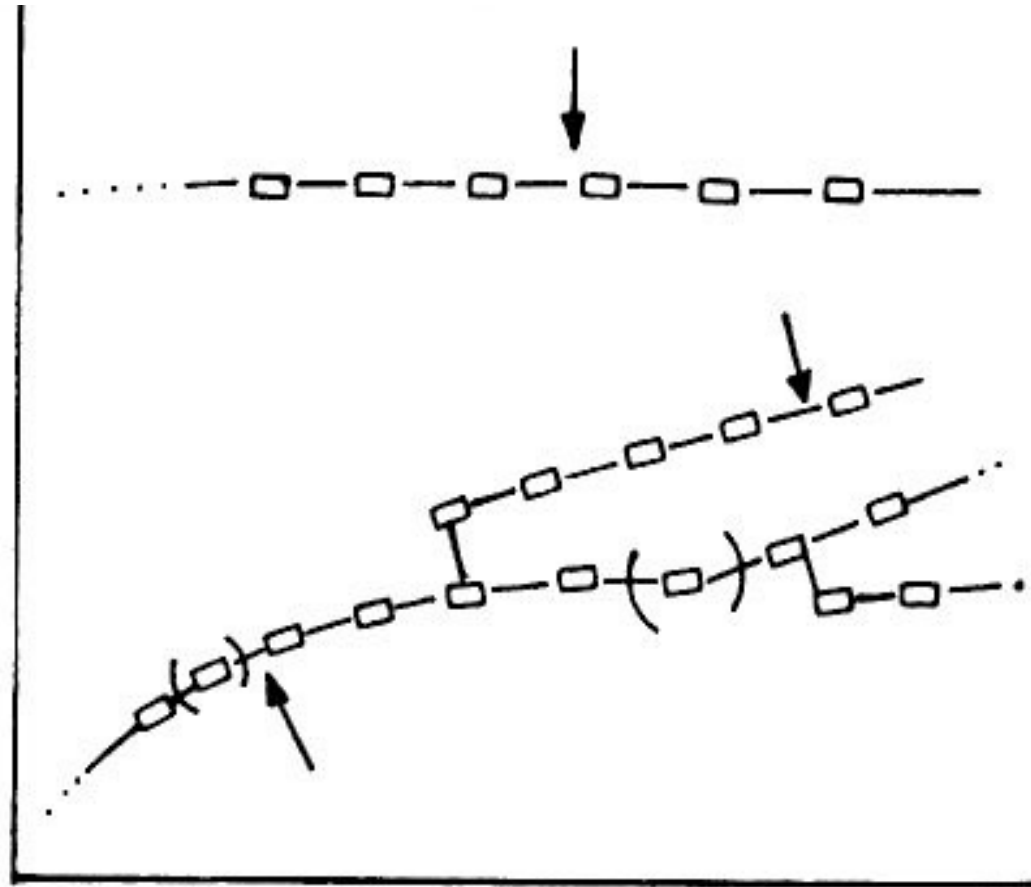
- **Vysoká viskozita i při nízkých koncentracích**
- **Nízká dispergovatelnost a rozpustnost škrobových zrn**
- **Silná tendence vytvářet tuhý, trojrozměrně provázaný gel (někdy je toto ale výhodné > PUDINK)**



AMYLOPEKTIN

- **NEVYTVÁŘÍ ŠROUBOVICI** neboli **HELIX**
- **Vazba 1 → 6 přes -OH a přes -CH₂OH v místě rozvětvení**
- **Vazba 1 → 4 přes -OH v hlavním i bočních řetězcích**
- **15 - 25 jednotek ve větvích**

Postupy ENZYMATICKÉ modifikace škrobu



**PRUDKÝ
POKLES
VISKOZITY
ROZTOKU
(MAZU)**

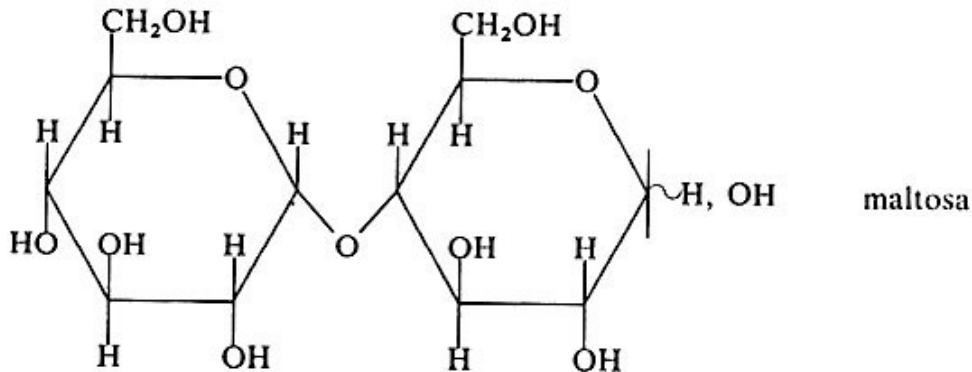
Obr. 13. Štěpení škrobu

amylázou

ENZYM

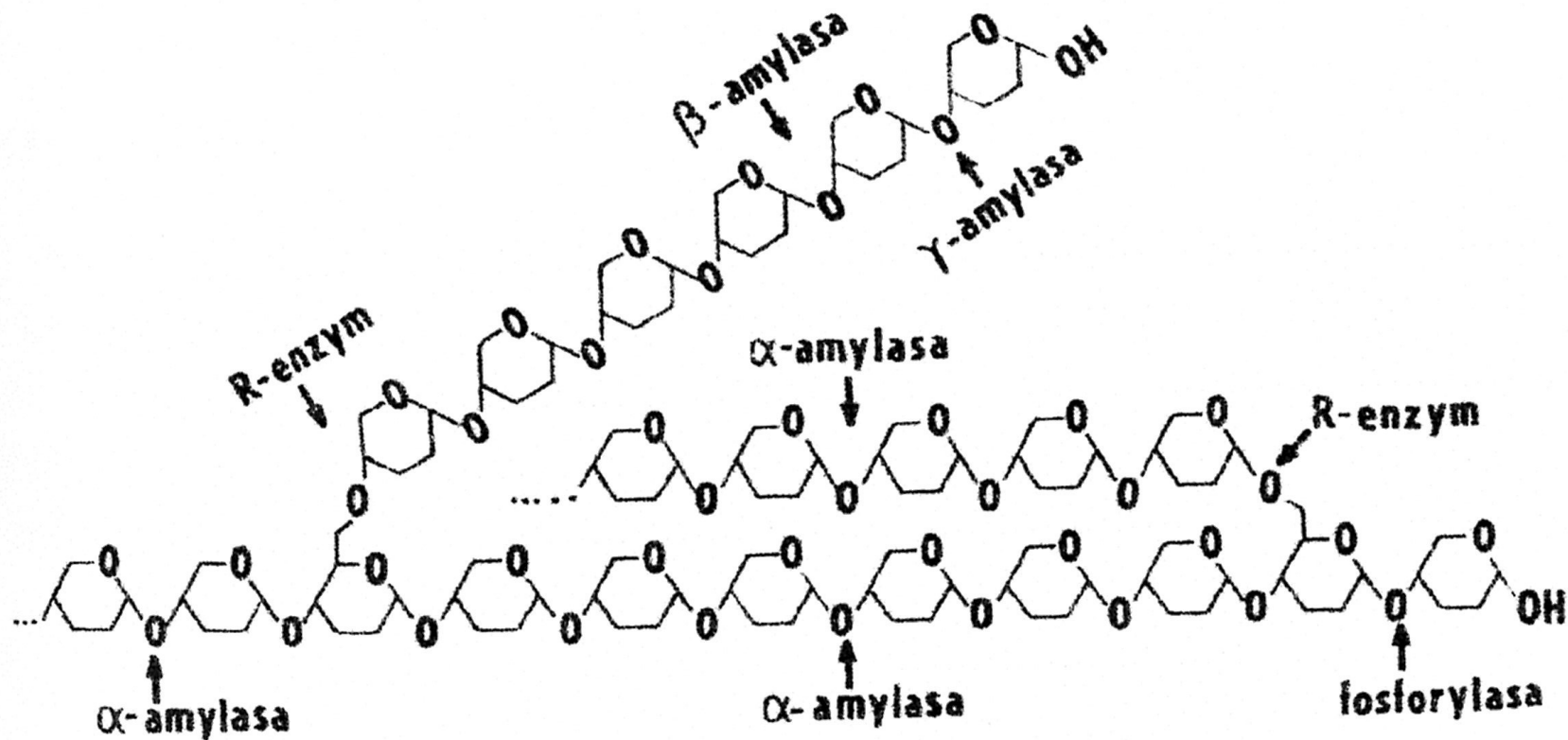
Postupy ENZYMATICKÉ modifikace škrobu

Štěpení na **MALTÓZU** enzymy α a β **AMYLÓZAMI**



MALTÓZU lze dále rozštěpit
enzymem **MALTÁZOU** na
GLUKÓZU

- Podle stupně
konverze
dělíme
produkty na:
1. **Kapalné
sirupy**
 2. **Sušené
nebo
zahuštěné
sirupy**
 3. **Glukózu**

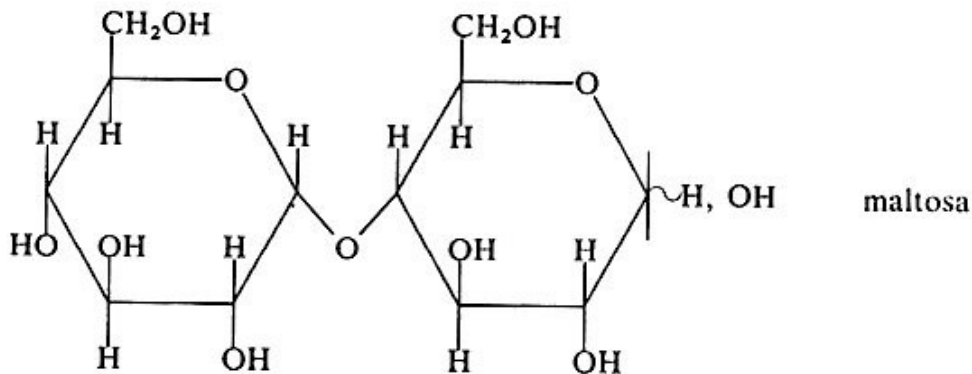


Obr. 5.3

Schema štěpení amylosy a amylopektinu jednotlivými enzymy

Postupy **HYDROLYTICKÉ** modifikace škrobu

Katalýza pomocí HCl nebo H₂SO₄ s
neutralizací na konci procesu

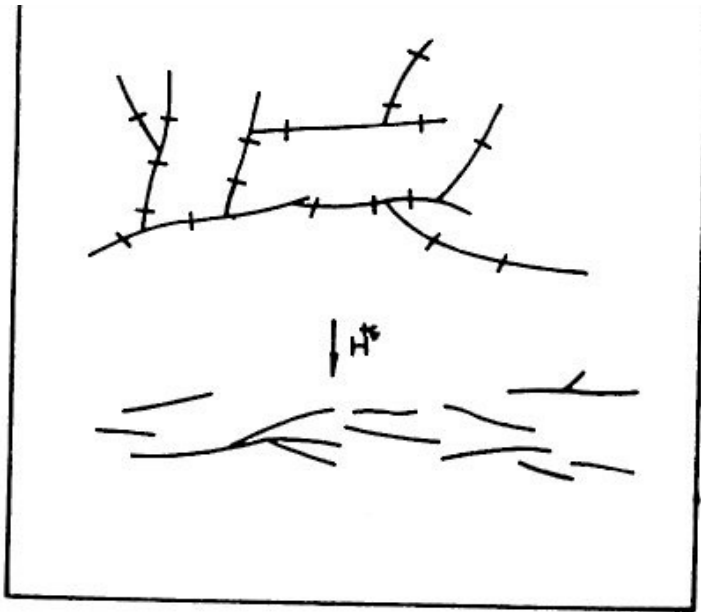


Lze kombinovat s
enzymatickým procesem a
dostat se na **GLUKÓZU**

Podle stupně
konverze
dělíme
produkty na:

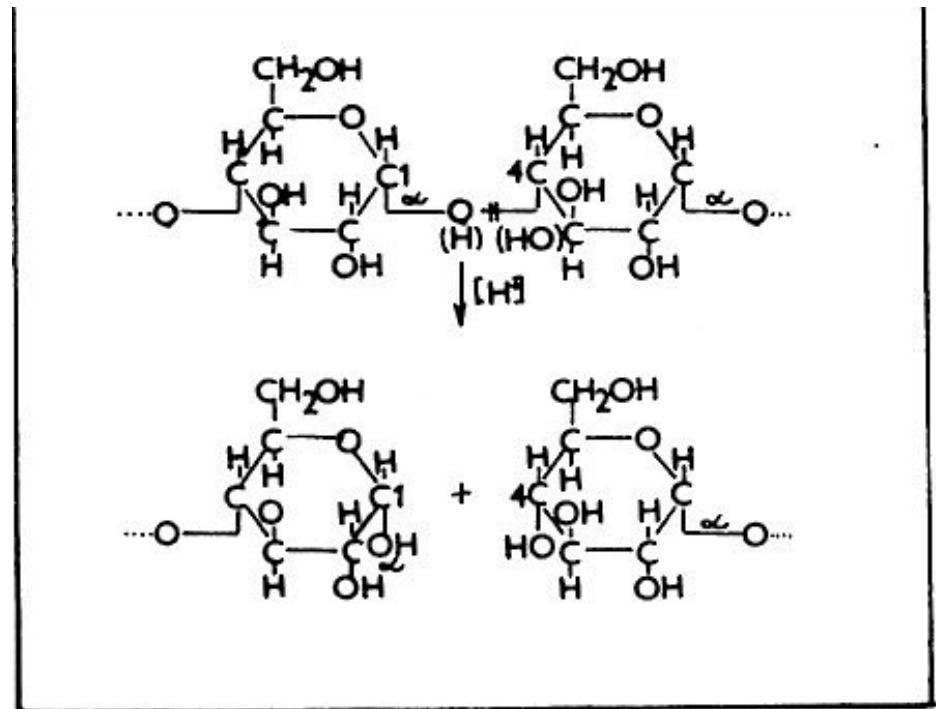
1. **Kapalné
sirupy**
2. **Sušené
nebo
zahuštěné
sirupy**
3. **Glukózu**

Postupy **HYDROLYTICKÉ** modifikace škrobu



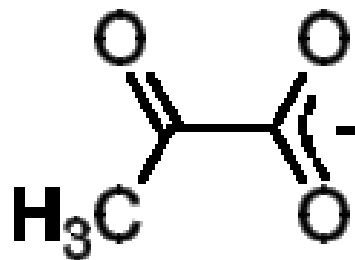
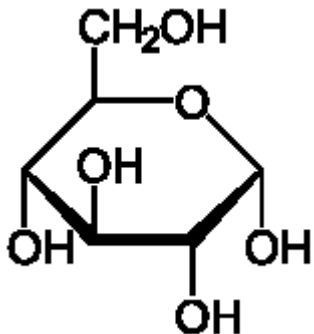
Obr. 12. Štěpení amylopektinu chemickou katalýzou

Nejsou informace o tom, zda proces probíhá náhodně či zda je některé místo v řetězci při hydrolýze preferováno

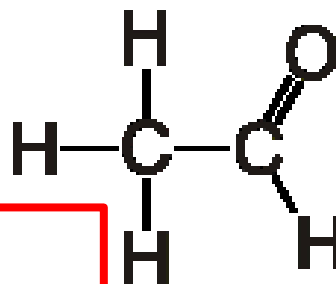


Obr. 11. Štěpení škrobu protonovou katalýzou

ENZYMATICKÉ VYUŽITÍ GLUKÓZY



Pyruvát konjugovaná báze
od kyseliny pyrohroznové



Vodka (RUSKY)

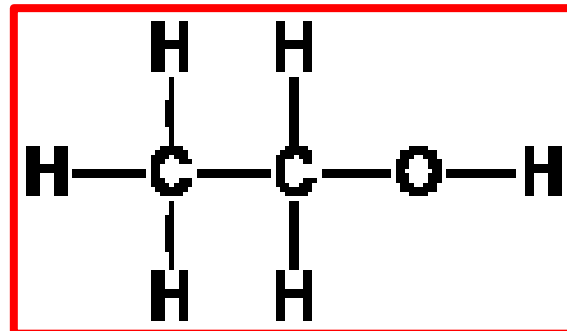
Gorilka (UKRAJINSKY)

Schnaps (NĚMECKY)

Prostějovská starorežná (ŽITNÁ)

Whisky (ANGLICKY)

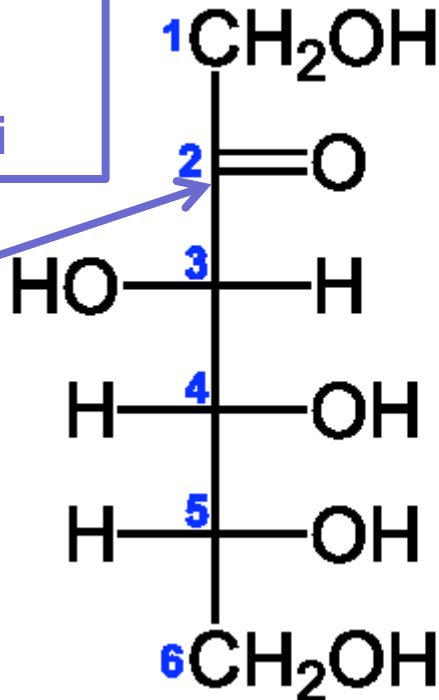
Bramborový líh > TUZEMSKÝ RUM



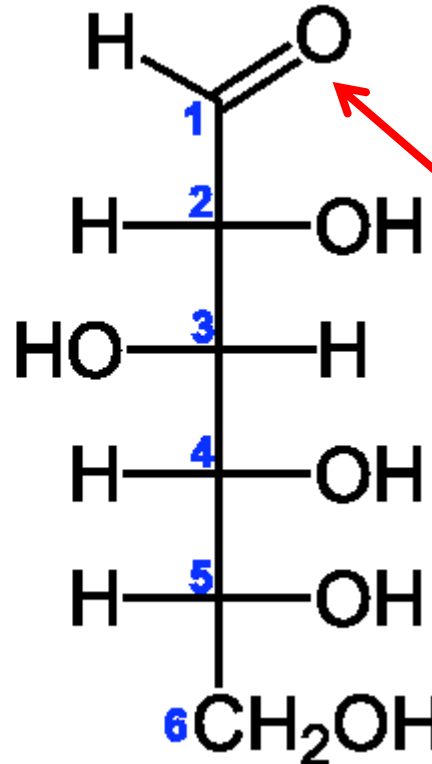
ENZYMATICKÁ (Xylose isomerase) izomerizace **GLUKÓZY** na **FRUKTÓZU**

Fruktóza je asi o
1/5 sladší než
GLUKÓZA
Vyskytuje se
hlavně v ovoci

FRUKTÓZU
(KETÓZA)



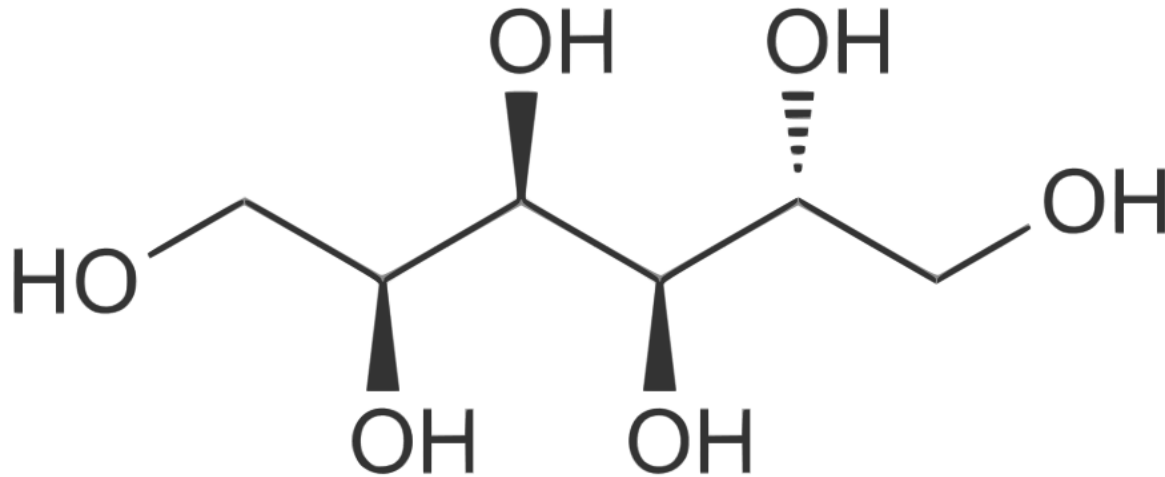
GLUKÓZY
(ALDÓZA)



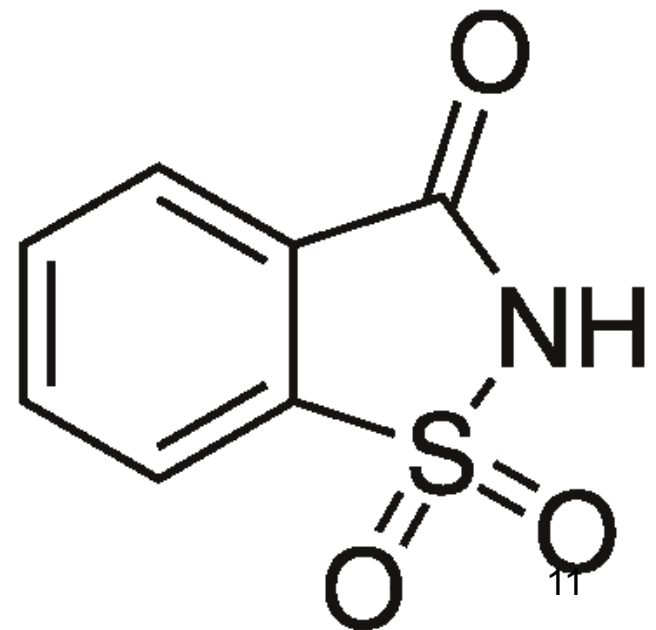
D-xylose aldose-ketose-isomerase

Sorbitol **NENÍ** sacharin!

Sorbitol



Sacharin



Ani jedna z těchto
látek **NENÍ**
klasifikována jako
RAKOVINOTVORNÁ

OBEČNÉ ROZDĚLENÍ REAKCÍ POLYMERŮ

- **POLYMERANALOGICKÉ**
 - Nedochází ZÁMĚRNĚ ke štěpení hlavního řetězce
- **DESTRUKČNÍ**
 - Dochází ZÁMĚRNĚ ke štěpení hlavního řetězce

U POLYSACHARIDŮ jsou obvyklé oba typy reakcí

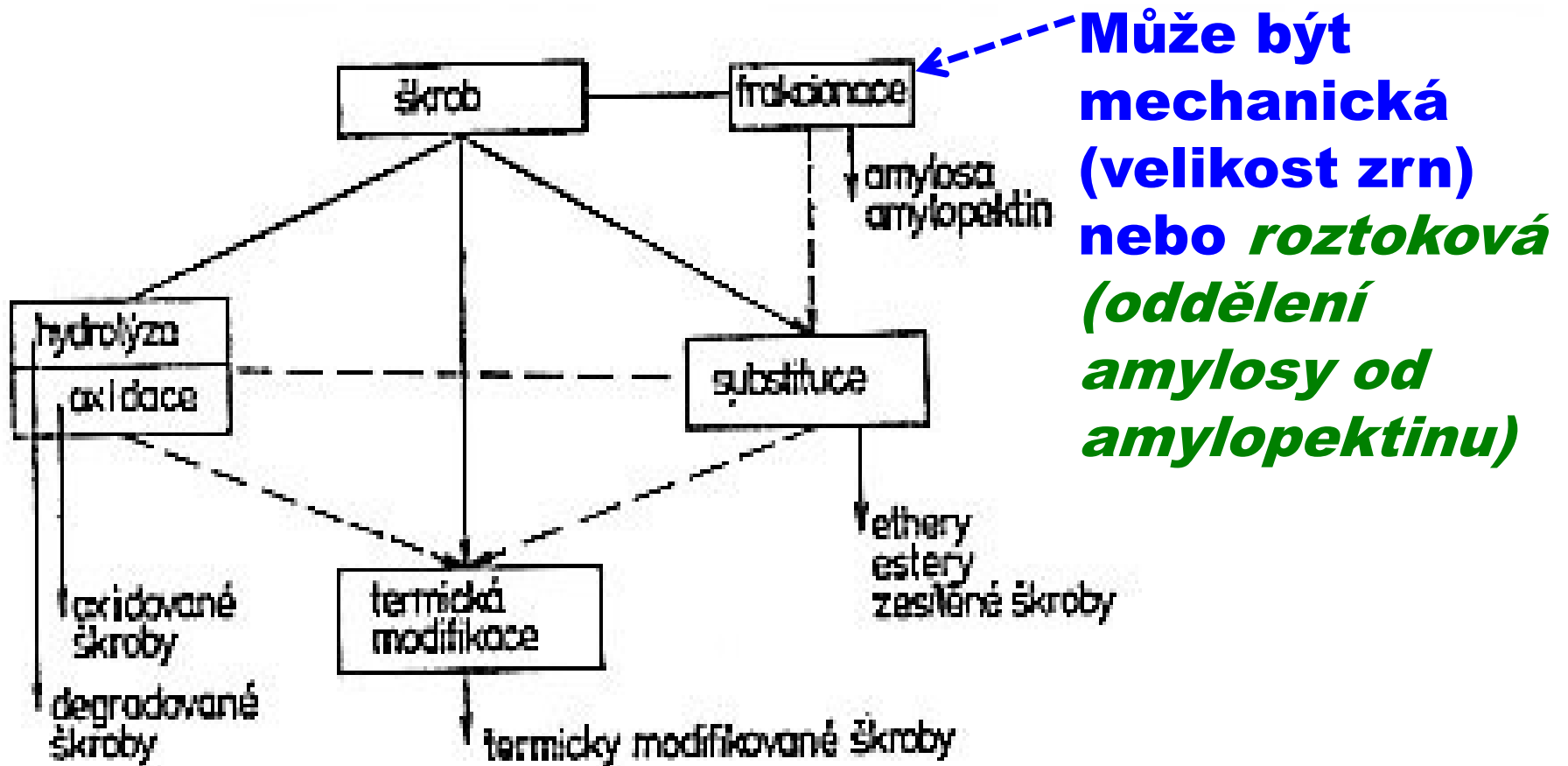
PŘEHLED modifikace škrobu

- **Enzymatický**
- **Termický**
- **Chemický**
 - **Hydrolýza**
 - **Oxidace**
 - **Esterifikace (několik variant)**
 - **Xantace**
 - **Karbamace**
 - **Škrobové étery**
- **Sít'ování**
- **Roubování**

POUŽITÍ ŠROBU

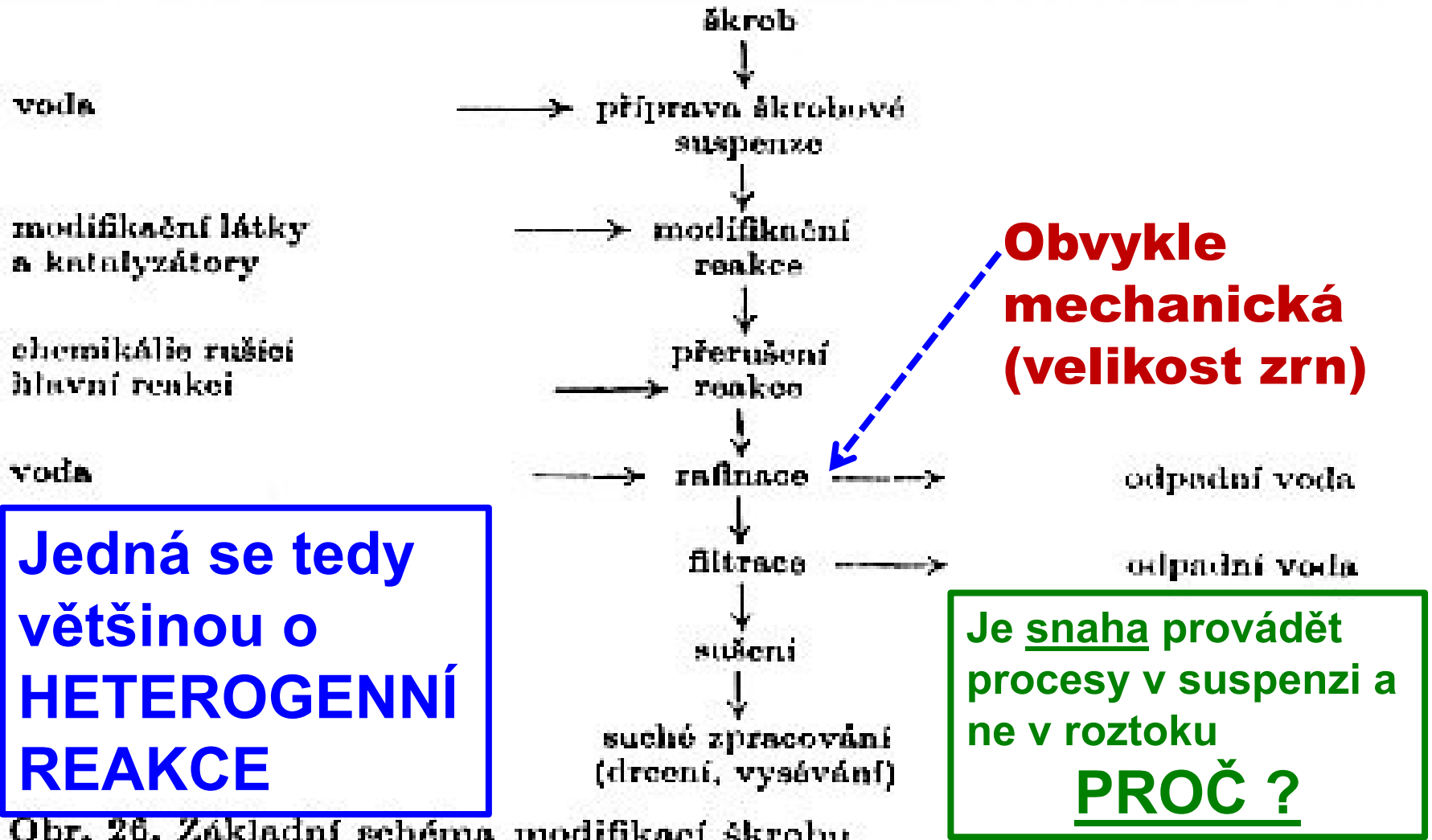
Vlastnost škrobu	Průmyslové odvětví
Zvyšování viskozity	Potravinářský průmysl
Tvorba gelu	
Vaznost vody	
Adhesivní vlastnosti	Výroba papíru
Tvorba filmů	Textilní průmysl
Schopnost odbourání	Výroba biodegradabilních produktů
Tvorba ochranných koloidů	Výroba polymerních disperzí

MODIFIKACE ŠKROBU 1



Obr. 25. Členění technologie modifikovaných škrobů podle chemických souvislostí

MODIFIKACE ŠKROBU 2



Obr. 26. Základní schéma modifikací škrobu

MODIFIKACE ŠKROBU 3

PREFEROVÁNO

I. *Chemická modifikace ve vodné suspenzi*

- hydrolyzované škroby
- oxidované škroby
- škrobové othery
- škrobové estery
- zesítené škroby

II. *Chemická modifikace v roztoku škrobu*

- hydrolyzované škroby
- oxidované škroby
- škrobové ethery

III. *Chemická modifikace škrobu suspendovaného v organickém rozpouštědle*

- škrobové ethery
- škrobové estery

IV. *Termochemická modifikace na suché cestě*

- odbourané škroby
- oxidované škroby
- škrobové estery
- zesítené škroby

V. *Termická modifikace v přítomnosti vody*

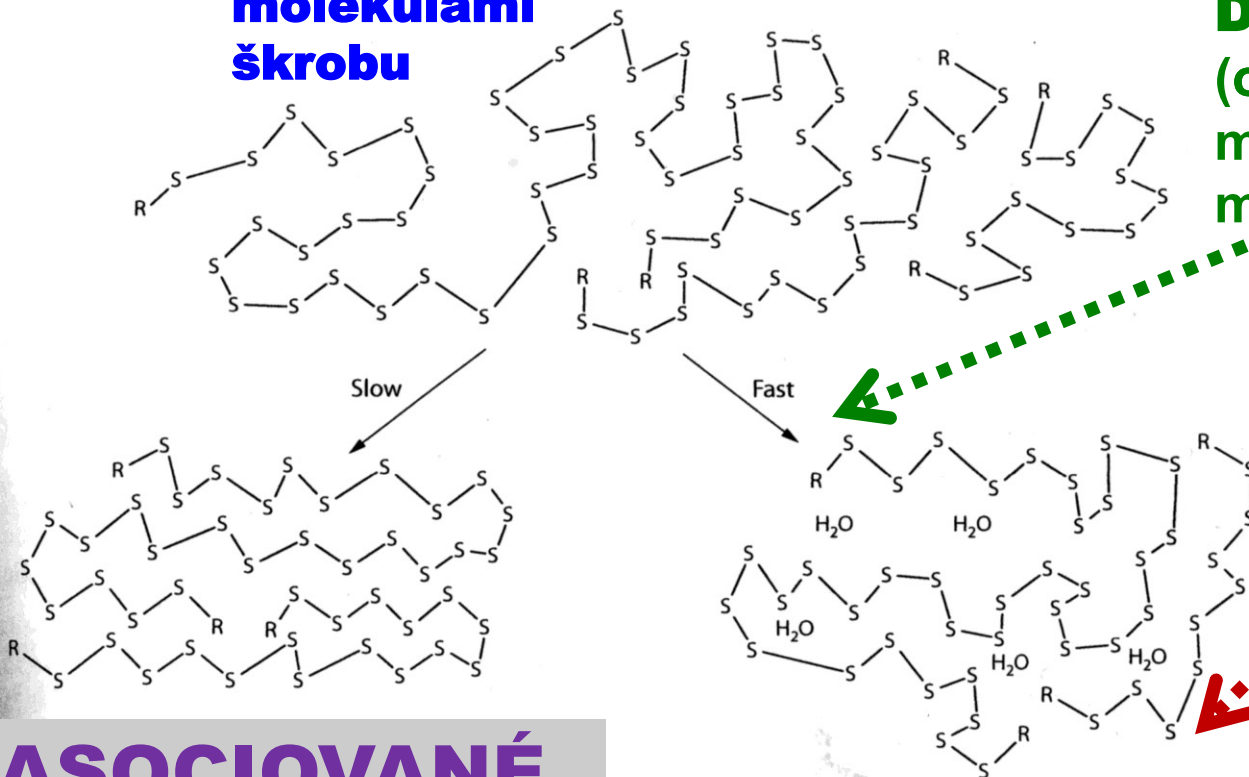
Termická modifikace škrobu 1

- Nános škrobové suspenze na vyhřívaný válec
- Vznik mazu a rozrušení vodíkových můstků mezi molekulami škrobu
- Voda se **ČÁSTEČNĚ** tak rychle odsuší, že nestačí dojít ke vzniku (obnovení) vodíkových můstků mezi molekulami škrobu
- Suchý škrob je složený z neasociovaných molekul, ale část molekul vody tam zůstane
- Snadná rozpustnost i ve studené vodě

Termická modifikace škrobu 2

Vznik mazu
a rozrušení
vodíkových
můstků mezi
molekulami
škrobu

Voda se tak rychle
odsuší, že **NESTAČÍ**
DOJÍT ke vzniku
(obnovení) vodíkových
můstků mezi
molekulami **ŠKROBU**



Suchý škrob
složený z
NEASOCIOVANÝCH
MOLEKUL a proto
může být rychleji
znovu dispergován
ve vodě

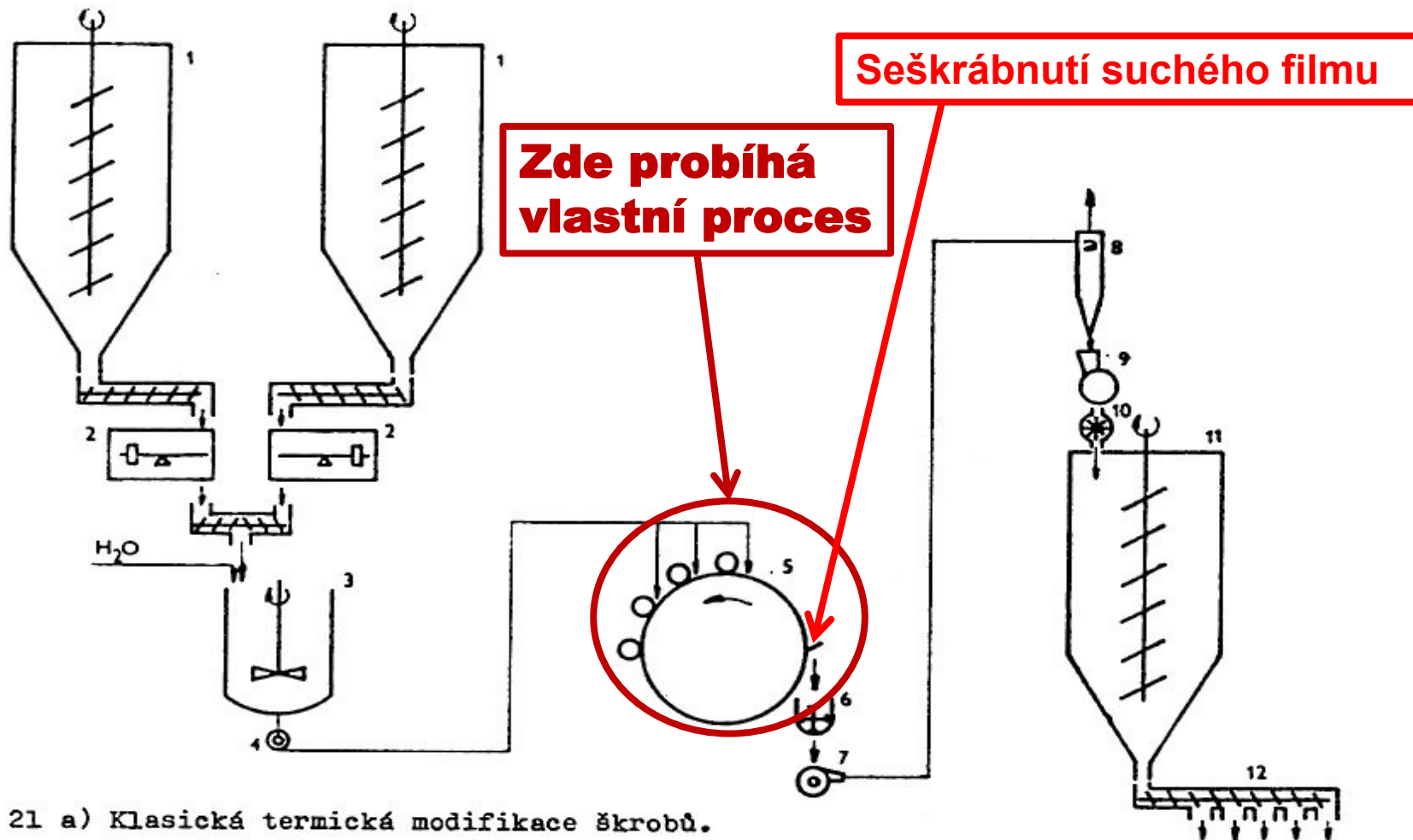
ASOCIOVANÉ
MOLEKULY ŠKROBU

aqueous solution as a function of cooling rate.

ACE ŠKROBU PŘF MU

Rapid cooling of starch allows some inter- and intrachain hydrogen bonding, but also allows water molecules to be captured within the precipitating starch allowing it to be more easily redispersed.

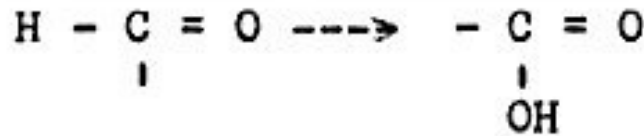
Termická modifikace škrobu 3



Obr. 21 a) Klasická termická modifikace škrobů.

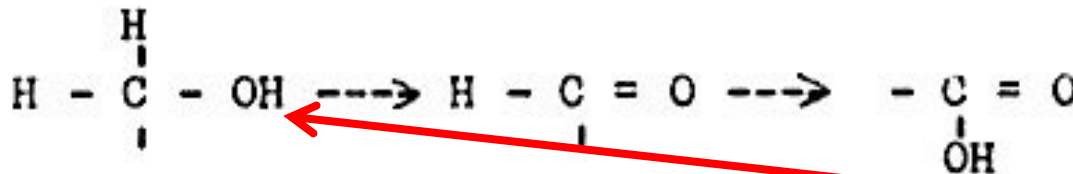
1 - zásobníky na suchý škrob; 2 - průtočná váha; 3 - míchačka; 4 - dávkovací čerpadlo; 5 - sušicí válec; 6 - předrtič; 7 - ventilátor; 8 - cyklón; 9 - úderový mlyn; 10 - turniket; 11 - zásobník na suchý výrobek

NESELEKTIVNÍ Oxidace škrobu



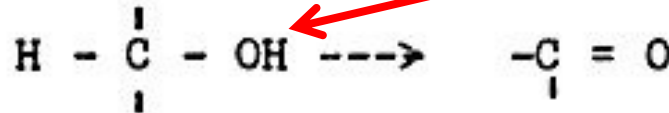
Oxidace aldehydových skupin na karboxylové

Oxidace
KARBONYLU v
otevřené formě
glukózy

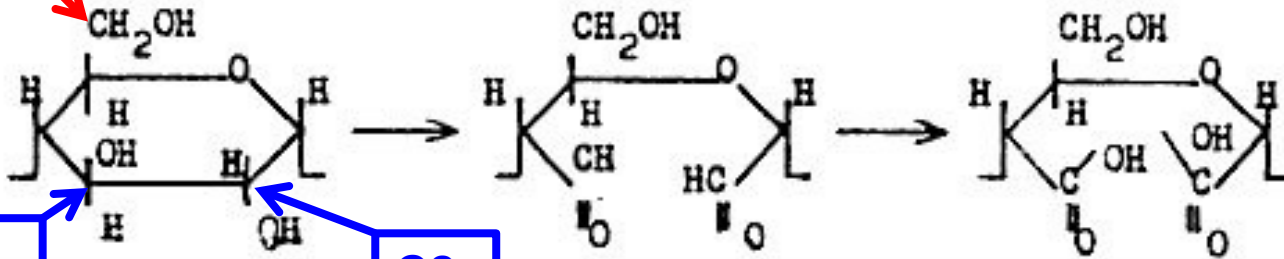


Oxidace primárních alkoholických skupin

Oxidace - OH v
CYKLICKÉ formě
glukózy



C6 Oxidace sekundárních alkoholických skupin



Oxidace v
CYKLICKÉ formě
glukózy
otevřením mezi
C2 a C3

Oxidace škrobu

- Nejdůležitější z modifikačních reakcí
- **CÍLE JSOU:**
 - **Stabilita roztoků (odolnost proti RETROGRADACI)**
 - **nižší viskozita roztoků**
- Může probíhat v oblasti nízkých nebo vyšších pH
- Nejdůležitější je **oxidace chlornanem sodným** v oblasti pH cca. 8 – 9 (mírně zásadité prostředí)

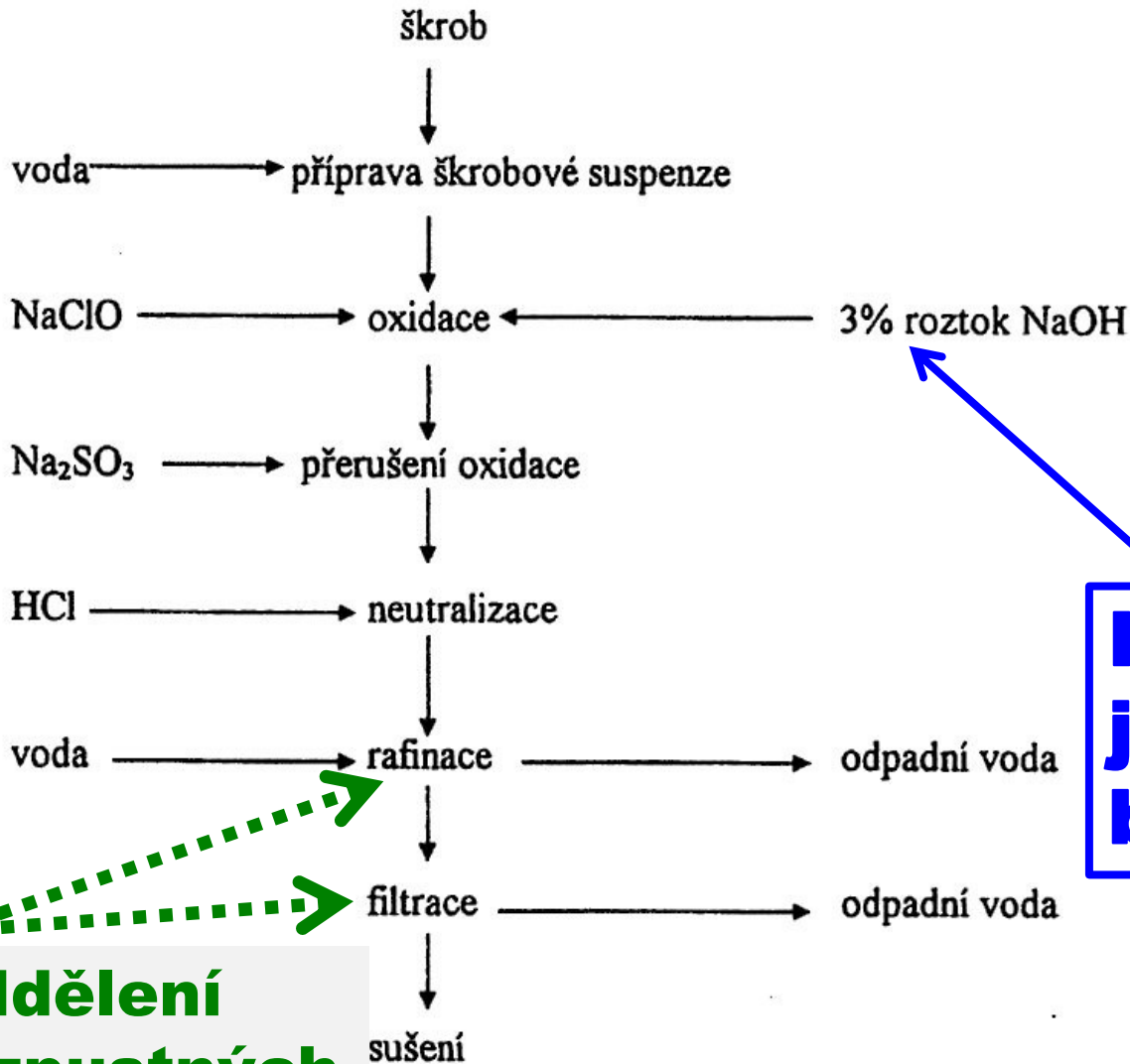
Oxidace škrobu - SHRNUTÍ

- Vyšší míra oxidace > vyšší je i míra štěpení řetězců > nižší viskozita
- Vyšší je míra štěpení řetězců > NIŽŠÍ POJIVÁ SCHOPNOST
- Vyšší míra oxidace > vyšší disperzní stabilita, tj. nižší sklon k RETROGRADACI
- Pro heterogenní reakci jsou vhodné škroby s velkým počtem kapilár > vyšší povrch

Používají se hlavně **bramborové škroby**
(*kapilarita zrna*), s malým sklonem k
RETROGRADACI

NEPOUŽÍVAJÍ SE: OBILNÉ ŠKROBY,
protože mají vyšší sklon k **RETROGRADACI**

NESELEKTIVNÍ Oxidace škrobu - schéma



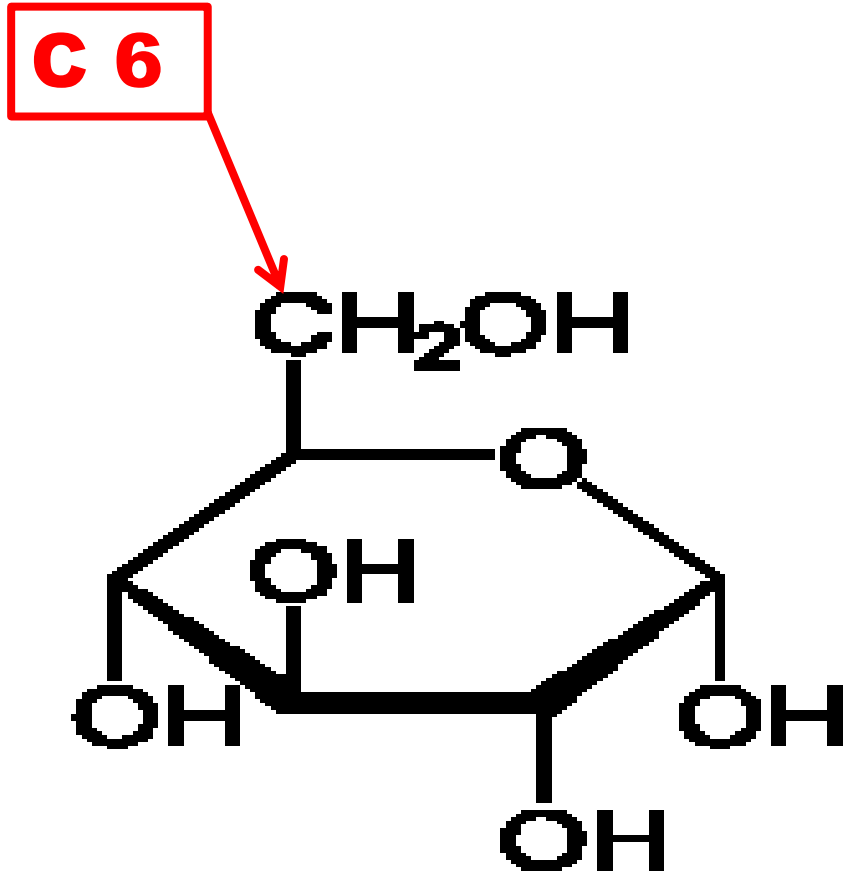
TYPICKÁ RECEPURA

- pH = 8 – 9
- Teplota = 35 – 43 °C
- reakční doba = 2 – 8 hodin
- aktivní chlór (NaClO) = 3 – 45 g/kg škrobu

Nastavení pH a jeho udržování během oxidace

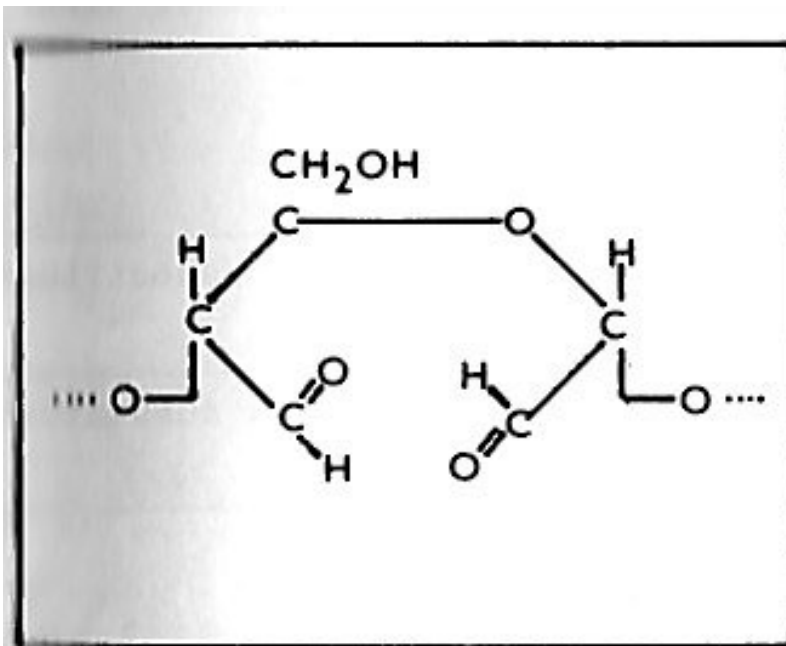
Oddělení rozpustných látek

SELEKTIVNÍ Oxidace škrobu na C 6 z -OH na -COOH pomocí HNO₃



Při takové oxidaci
se nemění
polymerační
stupeň > přeměna
polymeranalogická

SELEKTIVNÍ Oxidace škrobu na dialdehyd škrobu

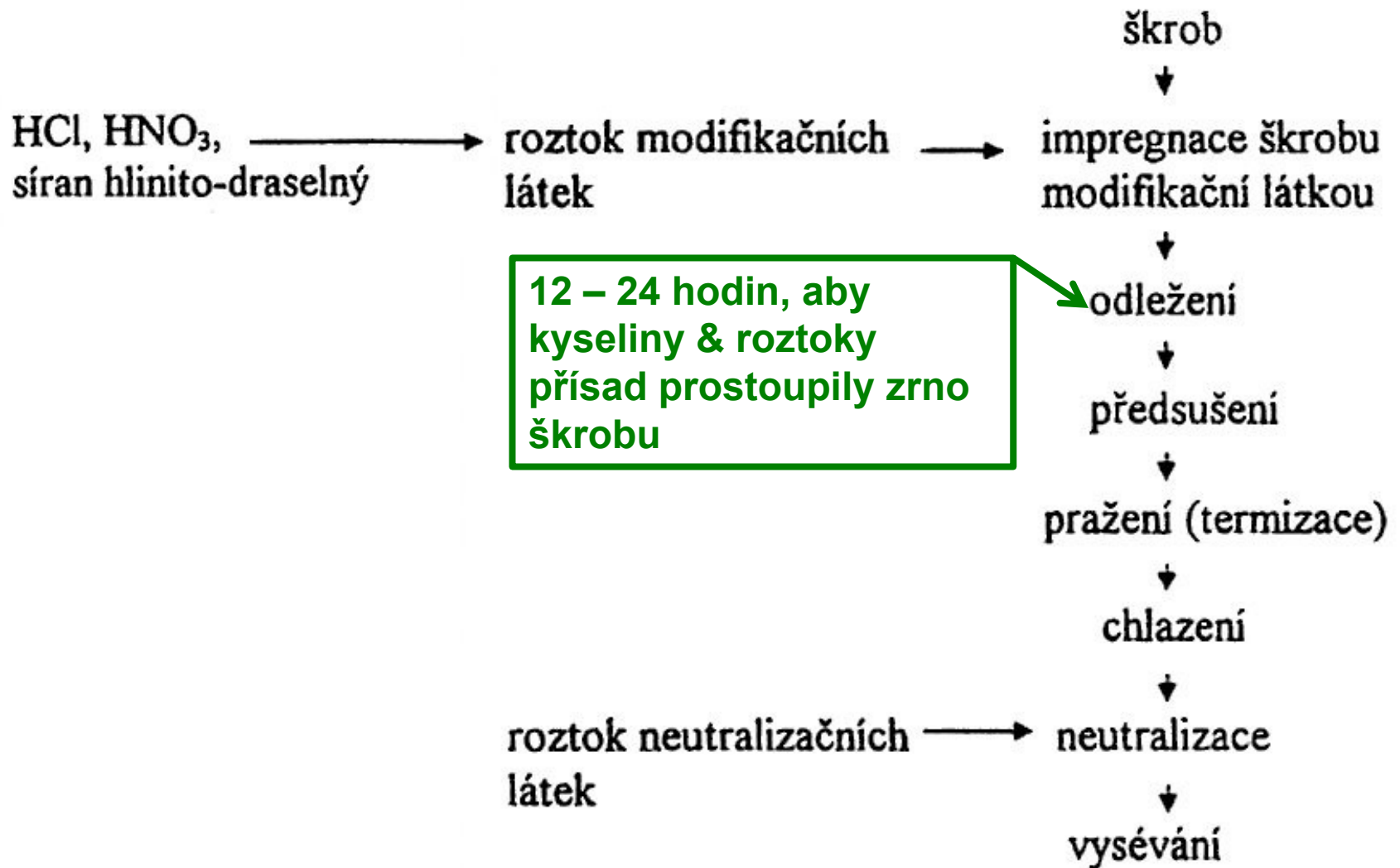


Obr. 14. Dialdehydový škrob

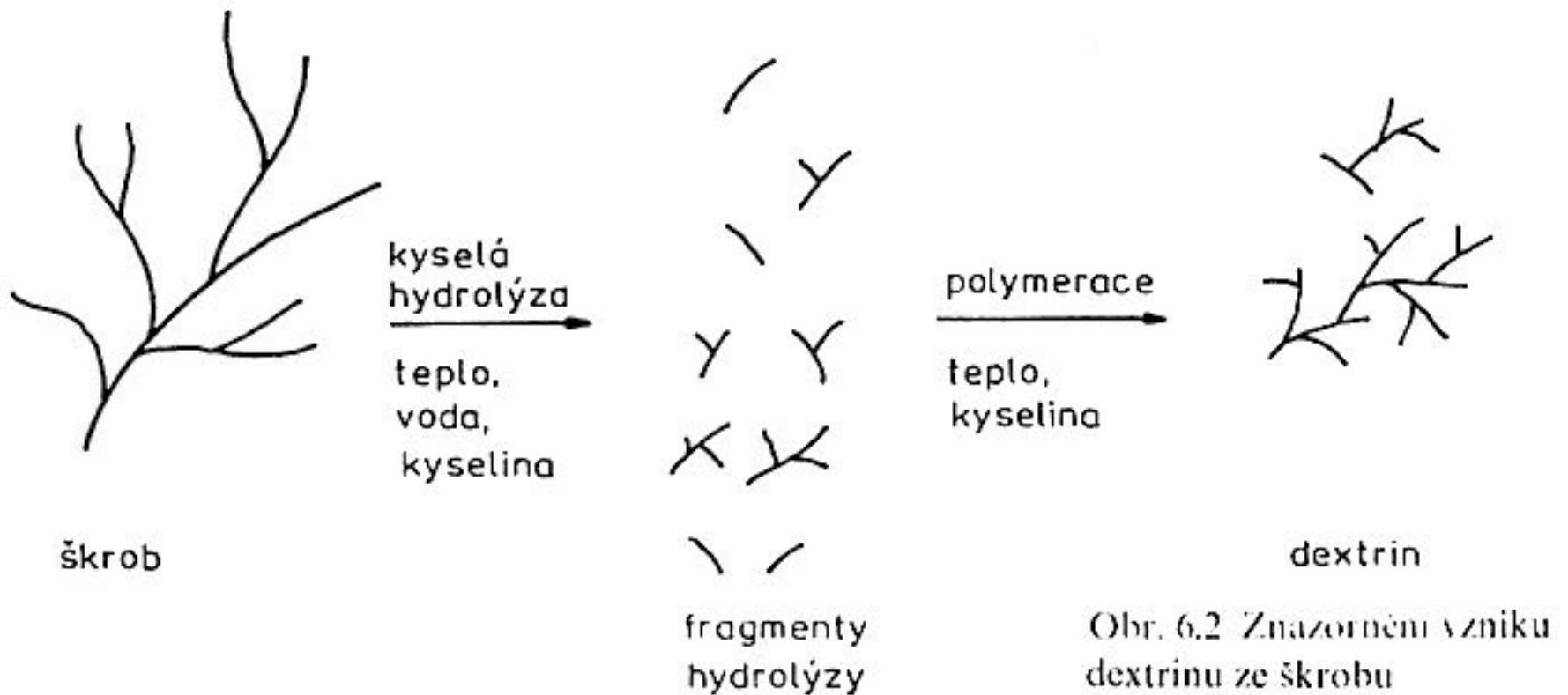
V praxi se oxidace škrobu kyselinou jodistou provádí ve speciálním uspořádání tak, že se vznikající kyselina jodičná regeneruje elektrolytickou reoxidací.

V IDEÁLNÍM
PŘÍPADĚ JE
MAKROMOLEKULA
ZACHOVÁNA

VÝROBA DEXTRINŮ 1

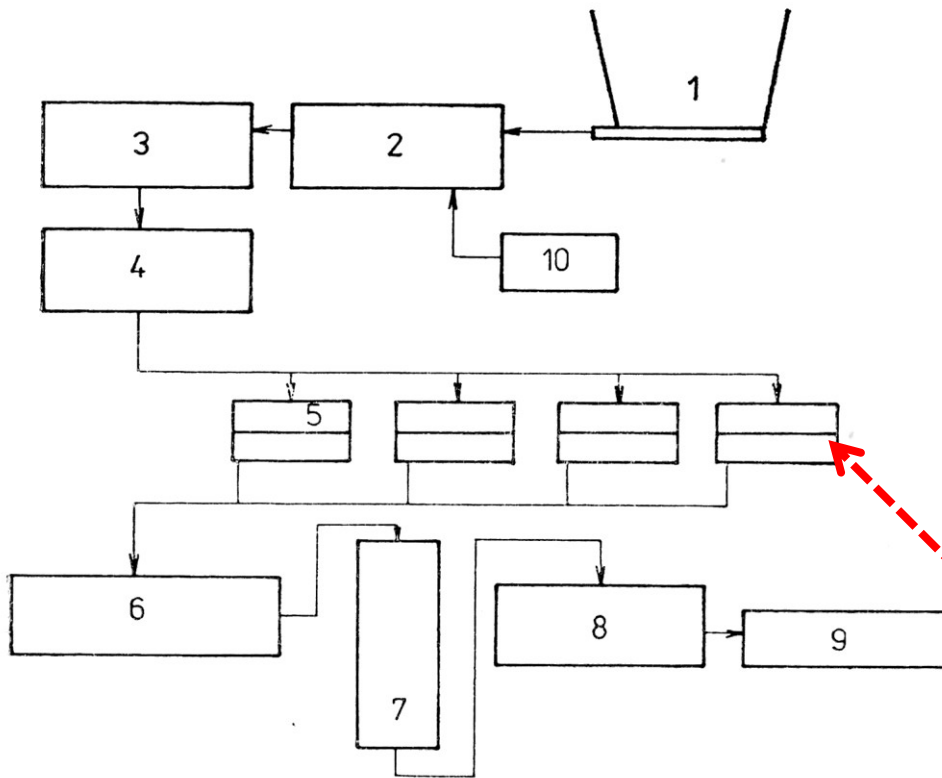


VÝROBA DEXTRINŮ 2



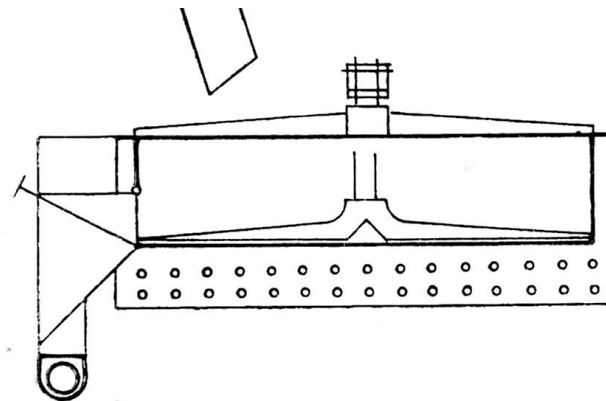
**Je to vlastně HYDROLÝZA ŠKROBU následovaná
POLYMERACÍ (KOMBINACÍ) FRAGMENTŮ**

VÝROBA DEXTRINU



Obr. 68. Schéma klasické dextringy

1 — zásobník nativního škrobu, 2 — nakyselování, 3 — odležení nakyseleného škrobu, 4 — předsoušení, 5 — pánve, 6 — chladič dextringy, 7 — vlhčicí věž, 8 — homogenizace a vysévání, 9 — balení dextringy a expedice, 10 — zásobník roztoku kyseliny nebo kamence



4.11.2022

PŘÍROU

Obr. 69. Klasická dextringační pánve vyhřívána plynem

Tabulka 34. Základní charakteristika technických dextransů

Charakteristika	Škrob	Dextriny			
		bílé	světle žluté	žluté	žlutohnědé
Přibližné podmínky výroby	—	$t = 135\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl	$t = 150\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl	$t = 165\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl	$t = 180\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl
Relativní molekulová hmotnost, přibližně	amylosa 30—160 amylopektin 100—1 000 (. 10 ³)	20—30 . 10 ³	15 000—2 000	8 000—3 000	2 000
Rozpustnost ve studené vodě	0	30—70 %	asi 95 %	asi 97 %	98—99 %
DE	0	2—3 %	2—5 %	2—8 %	2—5 %
Barva komplexu s jodem	modrá	modrofialová	červenofialová	červená	nebarví se
Viskozita	— — — — → klesající tendence — — — — →				

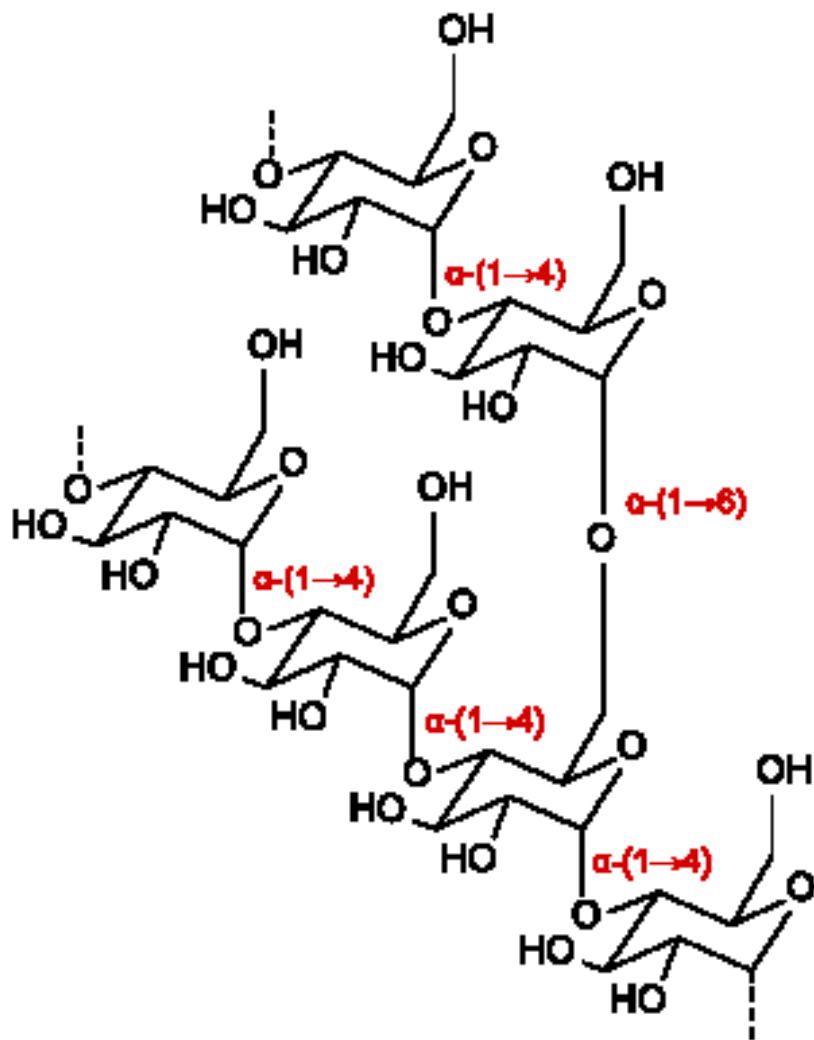
Pozn. t je teplota pražení

DE – Dextrose Equivalent = GLUKOZOVÝ EKVIVALENT = % hm. redukujících sacharidů v sušině dextransu
ŠKROB SAMOTNÝ NENÍ REDUKUJÍCÍ SACHARID

4.11.2022

STRUKTURA DEXTRINŮ

Proces
DEXTRINACE
nastává i při
pečení např.
chleba a je to
ona hnědá
kůrka



VLASTNOSTI DEXTRINŮ & DALŠÍ TYPY DEXTRINŮ

- Barva od bílé přes žlutou po hnědou
- Většinou zcela rozpustné ve vodě

Energetické gely a tyčinky

DALŠÍ TYPY DEXTRINŮ

Maltodextrin

is a shortchain starch sugar used as a food additive. It is produced also by enzymatic hydrolysis from gelled starch and is usually found as a creamy-white hygroscopic spraydried powder. Maltodextrin is easily digestible, being absorbed as rapidly as glucose, and might either be moderately sweet or have hardly any flavor at all.

Cyclodextrin

The cyclical dextrans are known as cyclodextrins. They are formed by enzymatic degradation of starch by certain bacteria, for example, *Bacillus macerans*. *Cyclodextrins have toroidal structures formed by 6-8 glucose residues.*

POUŽITÍ DEXTRINŮ

Yellow dextrins

- **water-soluble glues in remoistable envelope adhesives and paper tubes,**
- **in the mining industry as additives in froth flotation, in the foundry industry as green strength additives in**
- **sand casting, as printing thickener for batik resist dyeing, and as binders in gouache paint.**

White dextrins

- **a crispness enhancer for food processing, in food batters, coatings, and glazes, (E number 1400)**
- **a textile finishing and coating agent to increase weight and stiffness of textile fabrics**
- **a thickening and binding agent in pharmaceuticals and paper coatings.**
- **As pyrotechnic binder and fuel, they are added to fireworks and sparklers, allowing them to solidify as pellets or "stars."**
- **Due to the rebranching, dextrins are less digestible; indigestible dextrin are developed as soluble fiber supplements for food products.**

Maltodextrin v tuzemsku

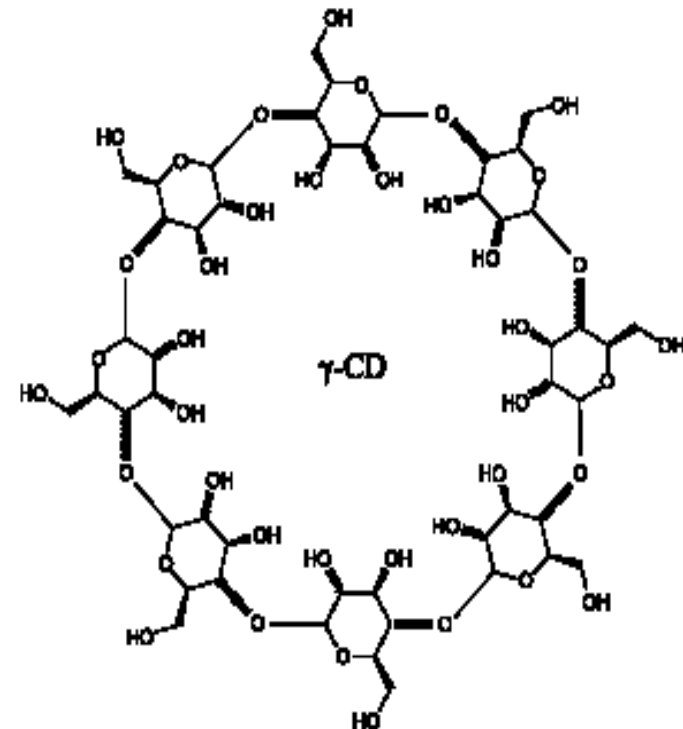
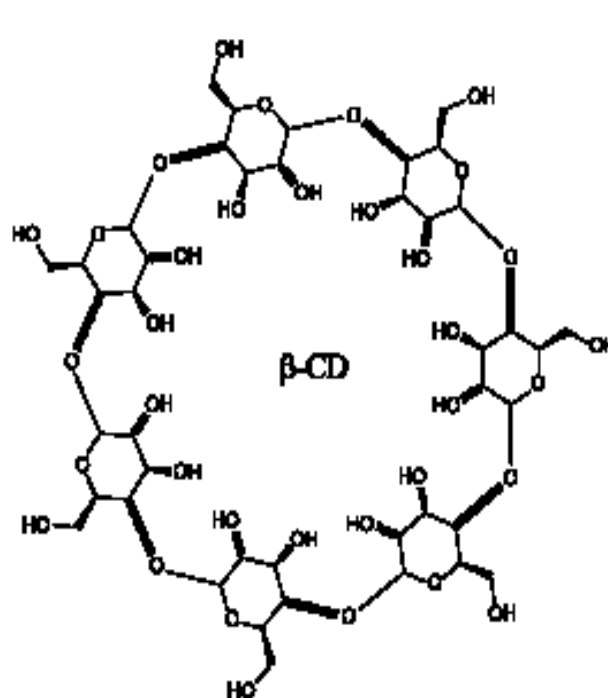
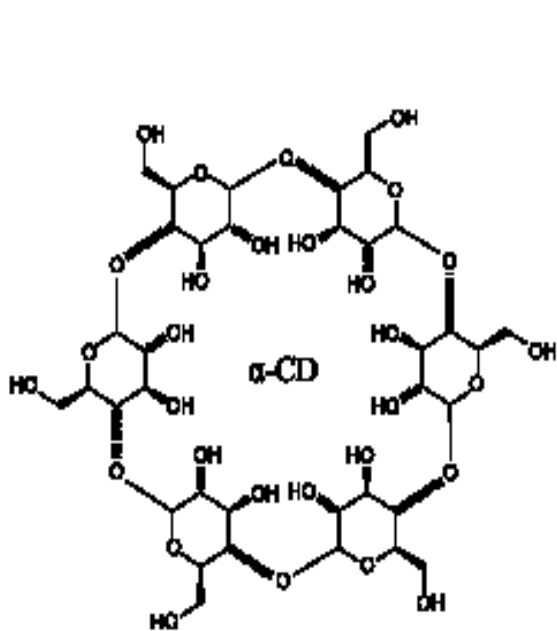
Jako složku energetických gelů pro sportovce to vyvinul

ing. Josef KODET, CSc.

Testovali to na hokejstech Kladna

CYKLODEXTRINY

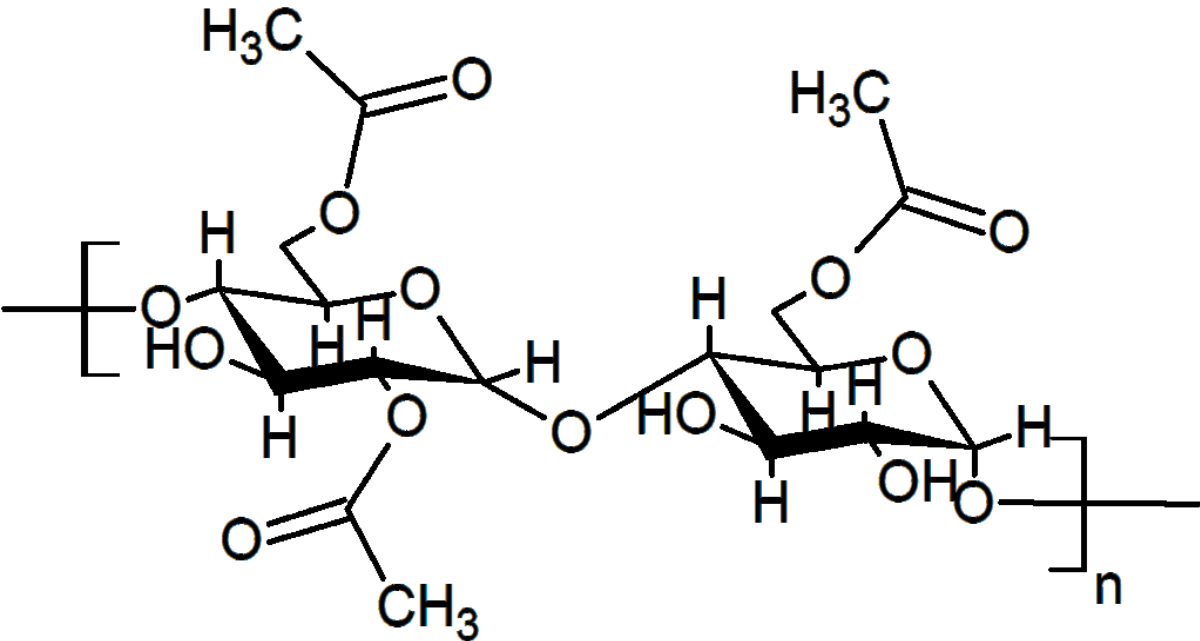
V molekule CYKLODEXTRINU může být absorbován ethanol (alkohol) a tak vzniká „alkohol v prášku“, který ve vodě uvolní alkohol



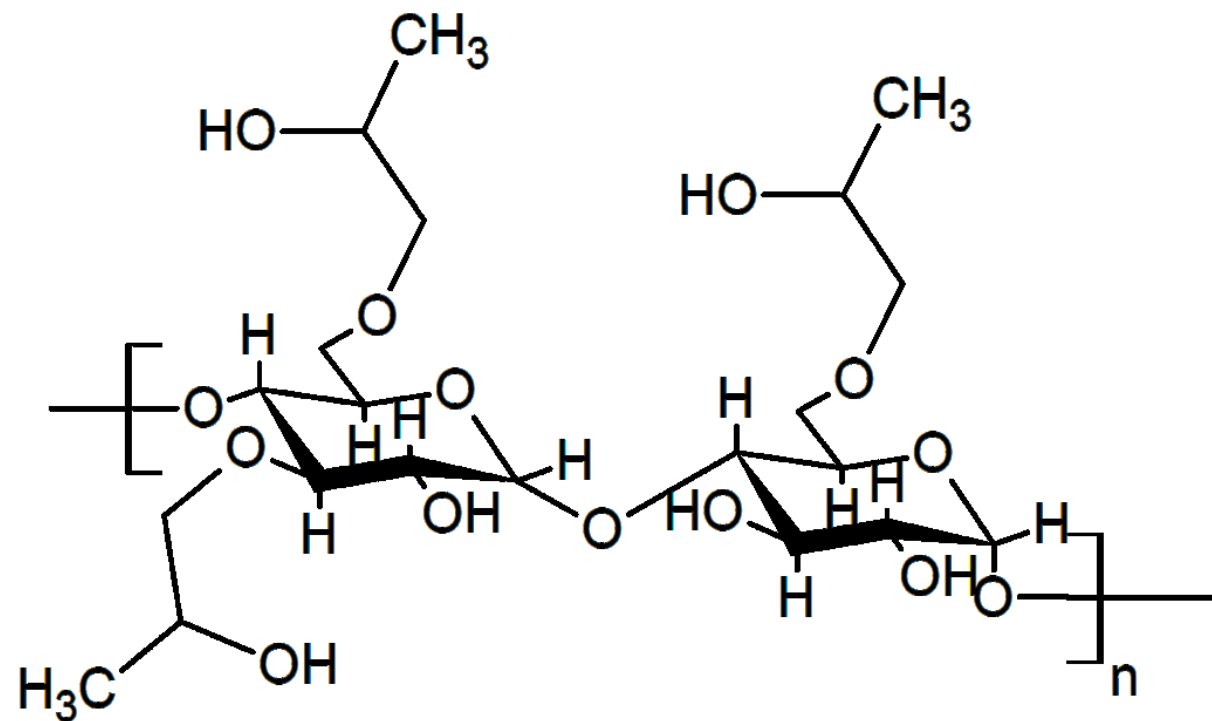
DEXTRINY - SHRNU TÍ

- **PATR N Ě nejrozšířenější produkt modifikace škrobu**
- **Hluboká chemická přeměna škrobu**
- **Široká škála typů a použití**
- **Dobře propracované kontinuální i diskontinuální technologie**
- **Proces je používáný již minimálně od 19. století**

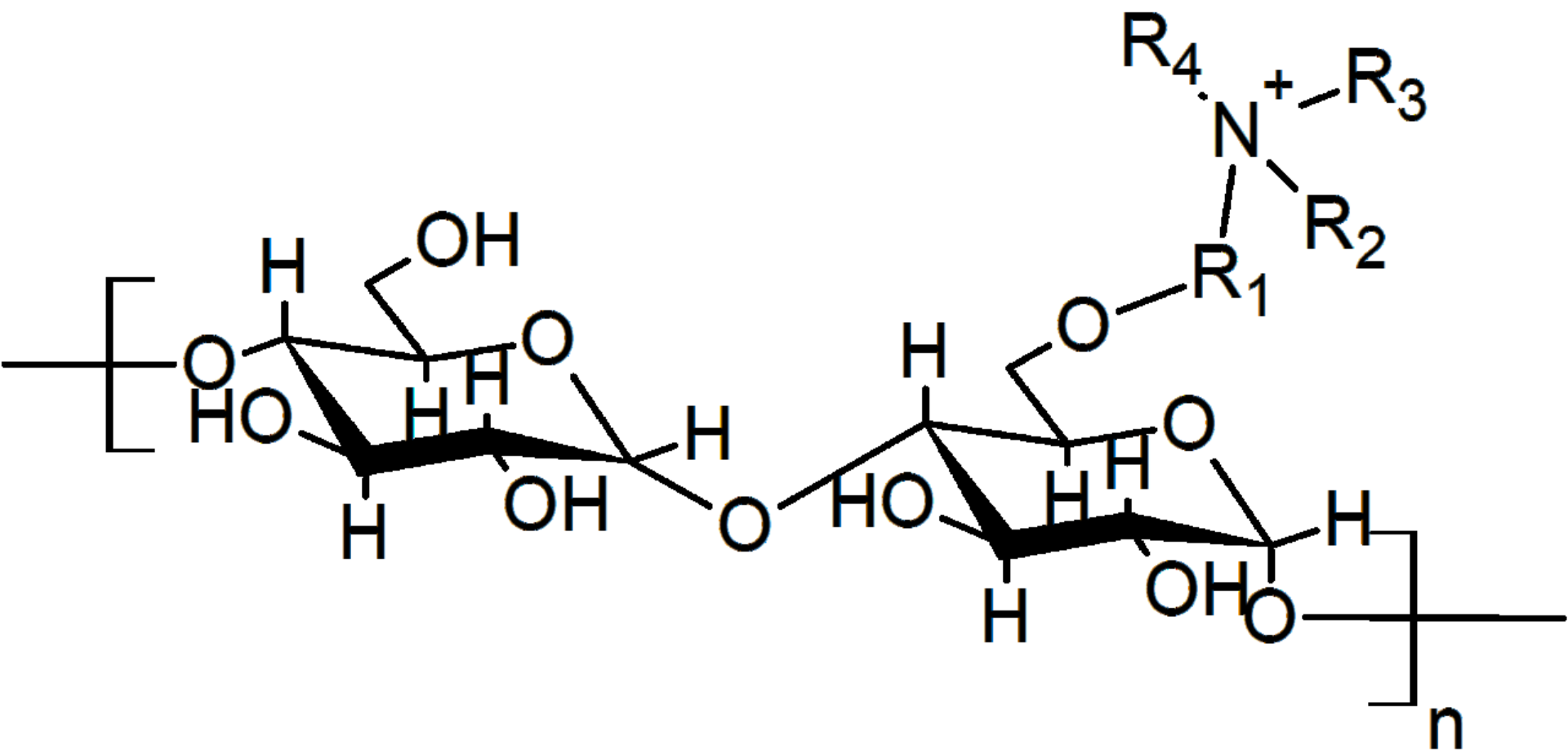
ACETÁT ŠKROBU



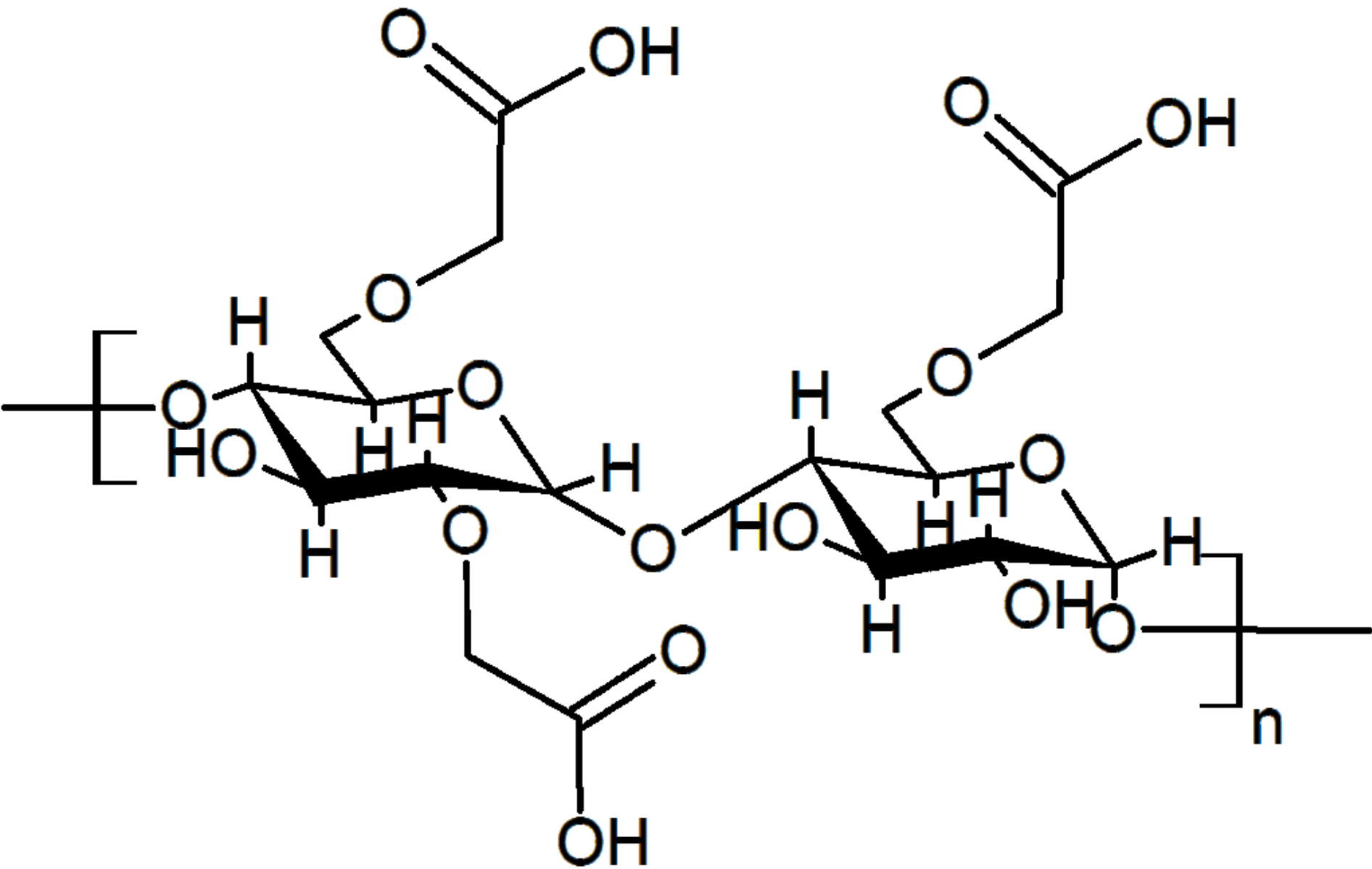
HYDROXY PROPYL ŠKROB



MODIFIKACE ŠKROBU PŘE MU



KATIONICKÝ ŠKROB

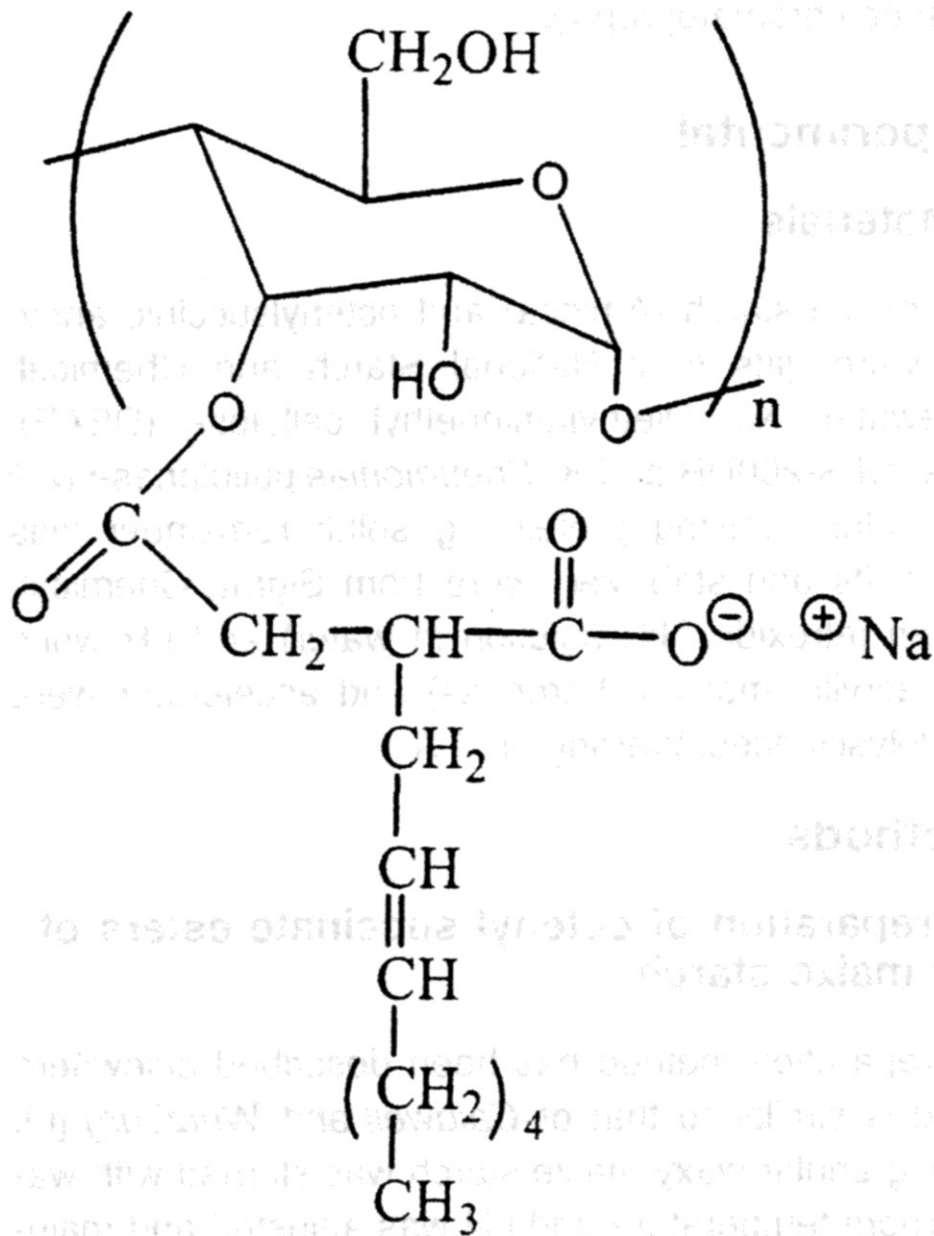


KARBOXYMETHYL ŠKROB

**OKTENYL pak
dává
modifikovanému
škrobu
HYDROFOBICITU,
tj. afinitu k tukům**



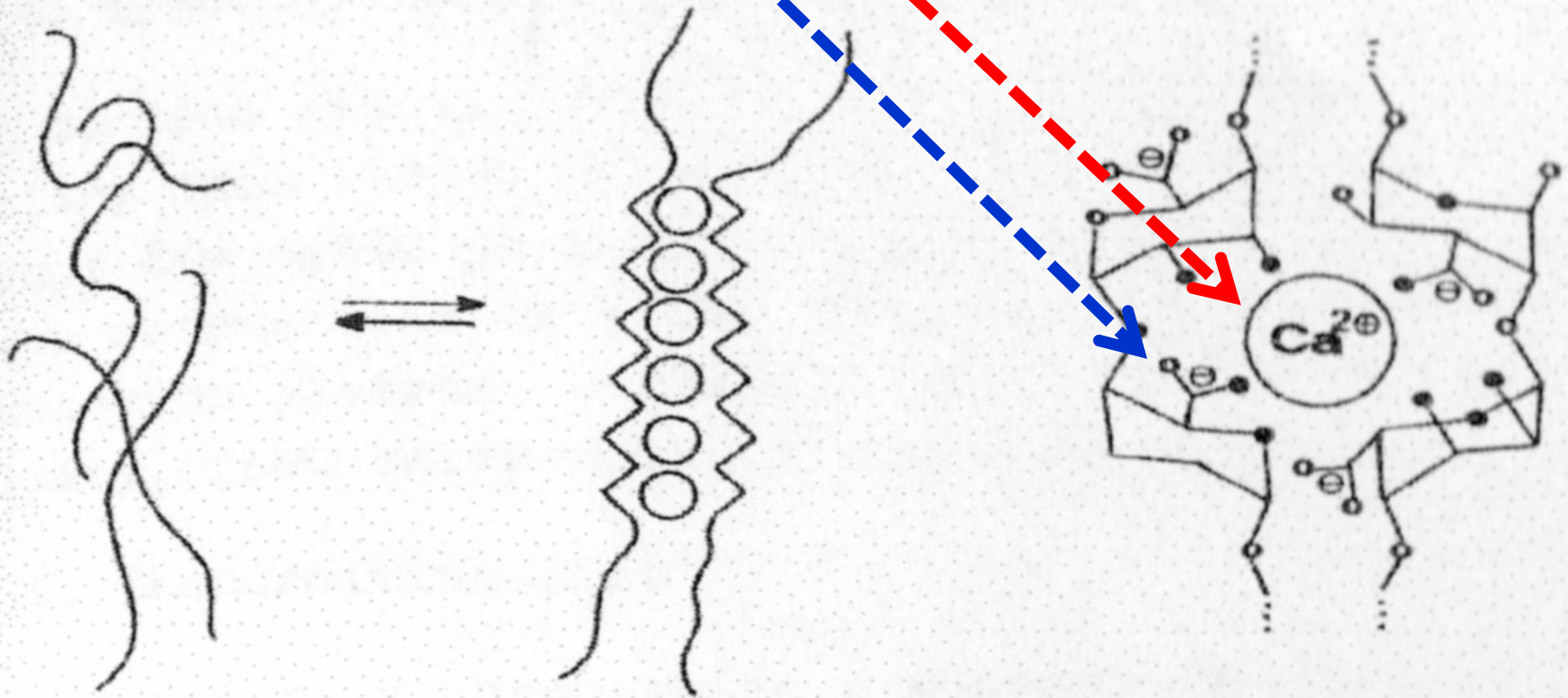
oktenyl anhydrid kyseliny jantarové



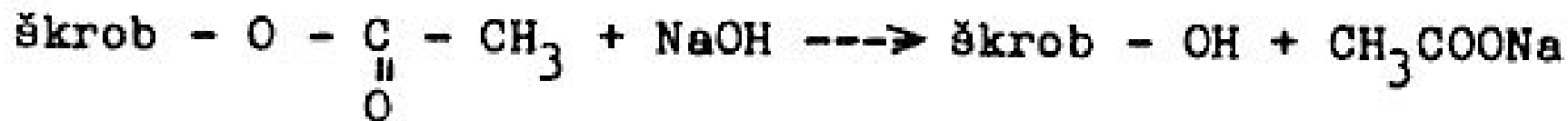
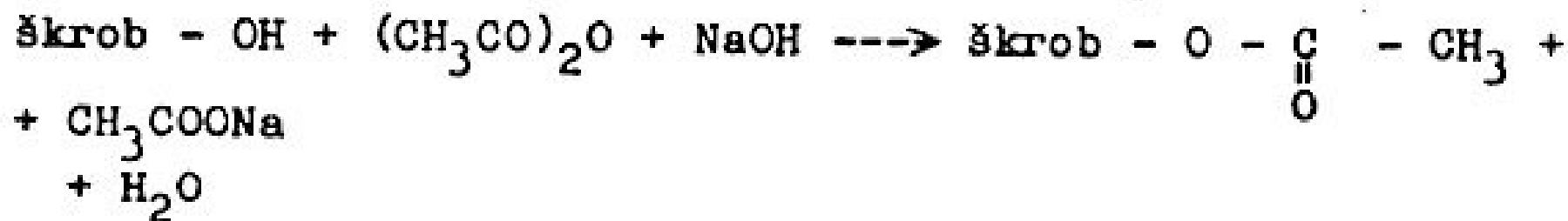
Sít'ování škrobu
 pak jde přes
 kationt Me^{+2} ,
 která interaguje
 se dvěma $-COO^-$
 skupinami dvou
 makromolekul
 škrobu

ŠKROB substituovaný oktenyl

Sít'ování škrobu pak jde přes kationt Ca^{+2} , která interaguje se dvěma $-COO^-$ skupinami dvou makromolekul škrobu



Acetylace škrobu



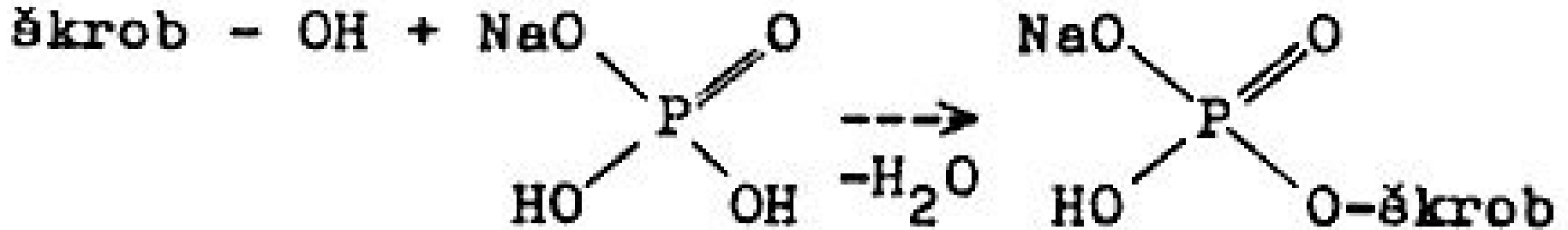
Vedlejší reakce snižující výtěžek

Monofosfát škrobu

Škrobový monofosfát

Zde je použit fosforečnan
MONOSODNÝ!

Škrobový monofosfát vzniká reakcí:



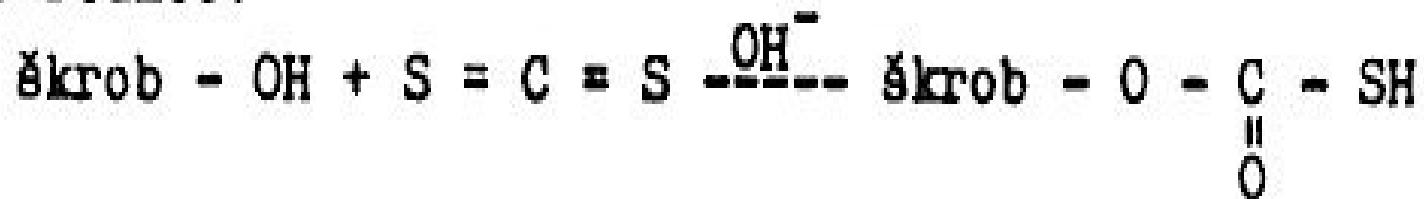
- Výsledkem je **ANIONICKÝ ŠKROB** s **NÍZKÝM STUPNĚM SUBSTITUCE** (0,02 – 0,1 g substitučního činidla na 1000 g suchého škrobu), což stačí na dobrou rozpustnost zastudena
- Souběžně může probíhat **SESÍŤOVÁNÍ ŠKROBU**, kde je ale vysoký **STUPEŇ SUBSTITUCE** (0,1 – 0,2 g substitučního činidla na 1000 g suchého škrobu), někdy až nad 1 (kukuřičné škroby nebotnající ani varem ve vodě)

Xantát škrobu

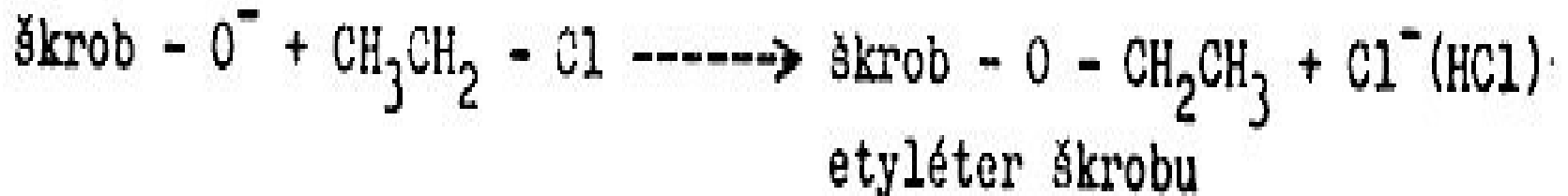
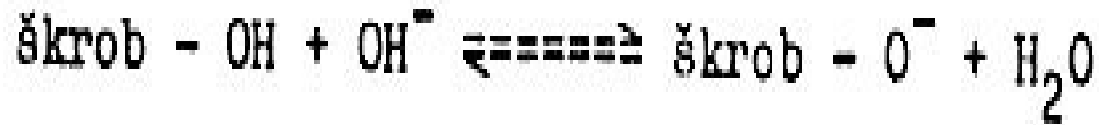
Škrobový xantát

Škrobový xantát vzniká reakcí mezi škrobem a sirouhlíkem

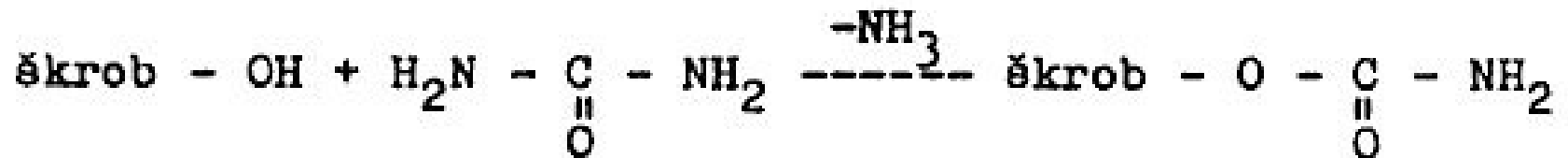
podle reakce:



Alkylétery škrobu



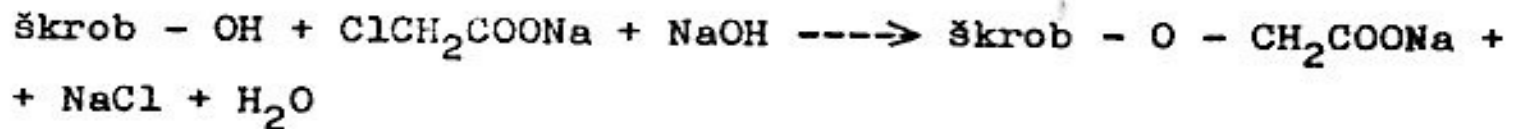
Karbamát škrobu



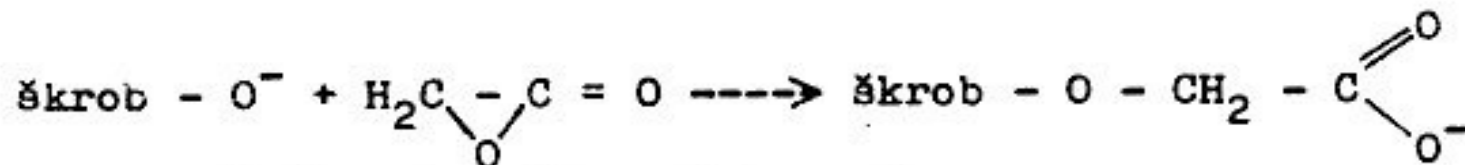
Hydroxymetyléter škrobu



Karboxymetyléter škrobu

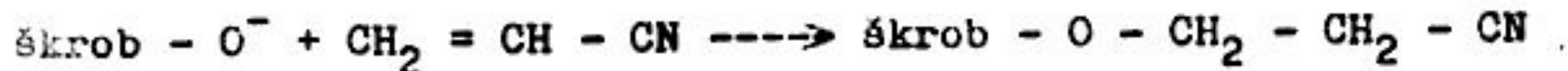


Mechanismus této reakce vystihuje rovnice:

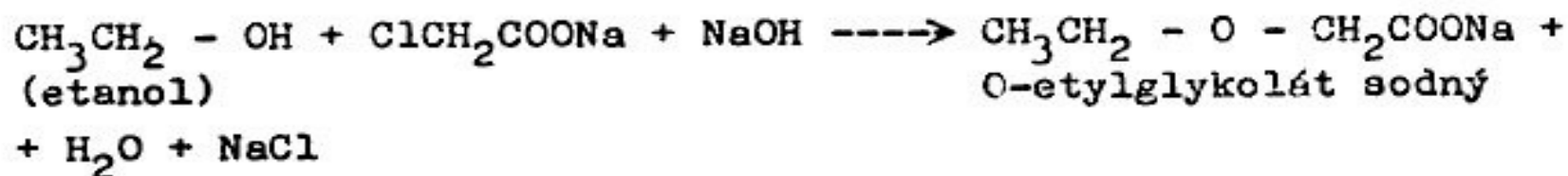


lakton kyseliny glykonové

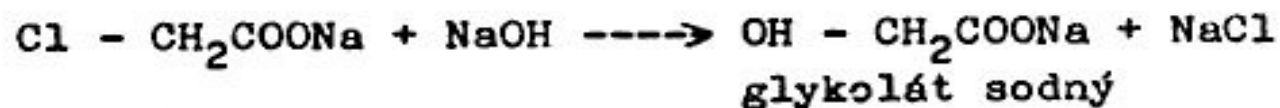
Kyanoéter škrobu



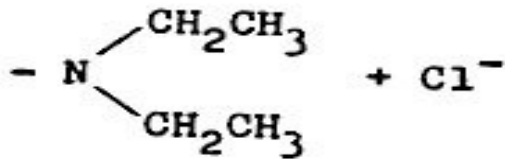
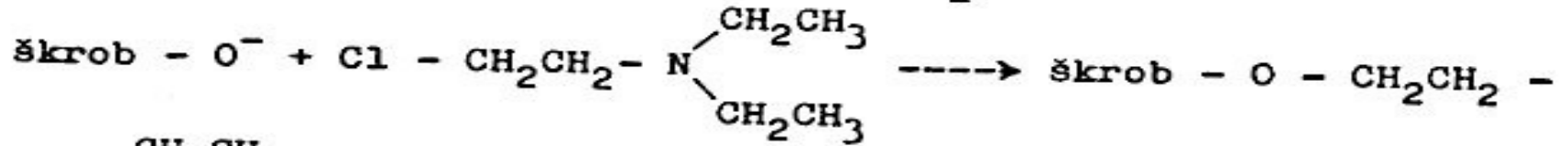
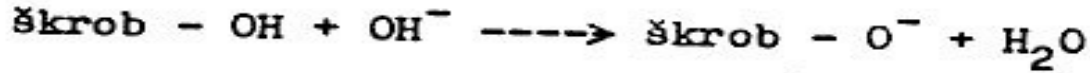
Karboxymetyléter škrobu – reakce v ethanolu



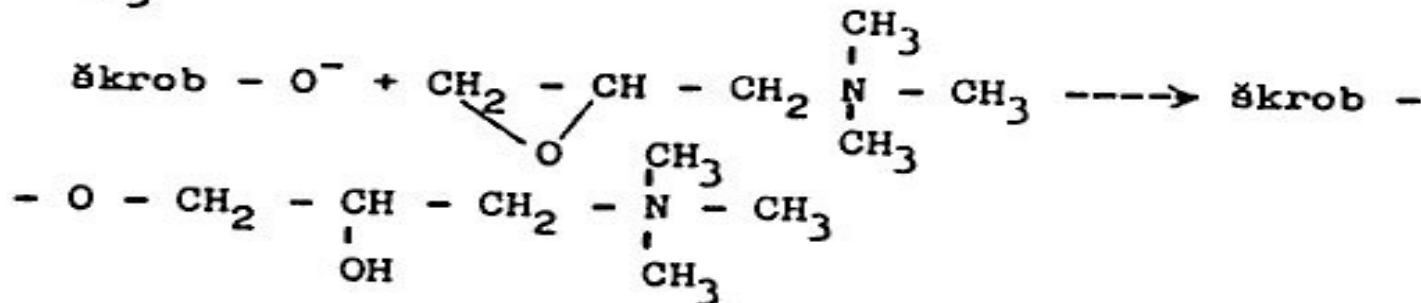
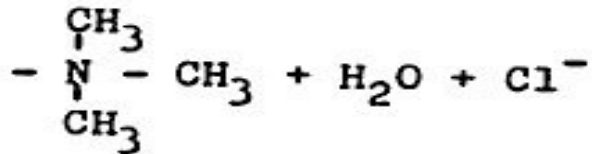
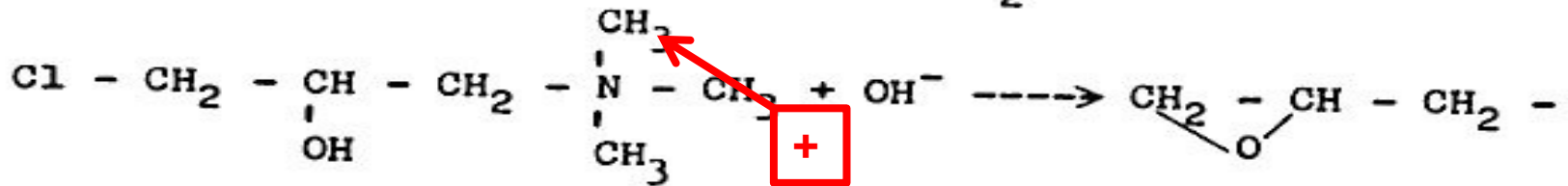
Tyto reakce spolu s další snižuje výtěžek éterifikace:



Kationtové škroby 1



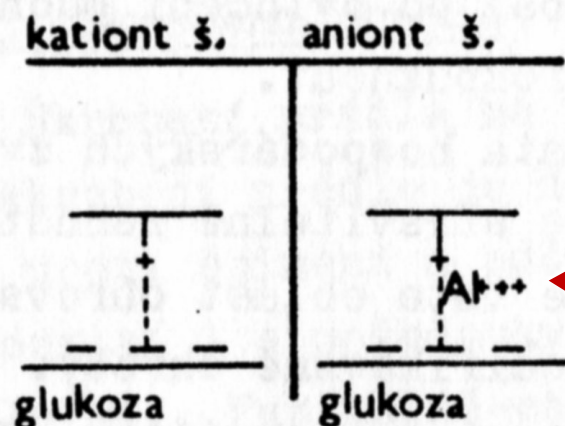
Kvartérní derivát škrobu vzniká reakcí mezi škrobem a halogenderivátem kvartérní amoniové zásady:



Kationtové škroby 2 - VÝROBA PAPIŘU

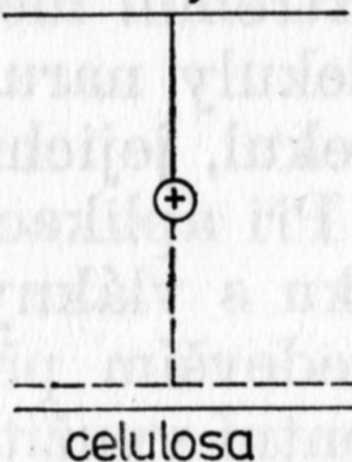
Přídavek **KATIONICKÉHO ŠKROBU** zlepšuje retenci tzv. **NULITNÍCH VLÁKEN**, která pocházejí jak ze sběrového papíru, tak z odpadu při výrobě

ANIONTOVÝ ŠKROB potřebuje k účinku kationt Al^{+++} , obvykle z ***KAl(SO₄)₄ (kamenec hlinitodraselný)***

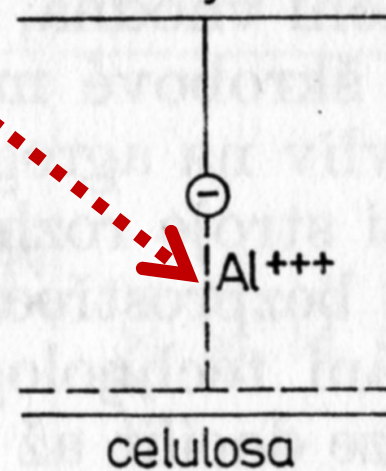


Z CELULÓZY!

kationický škrob

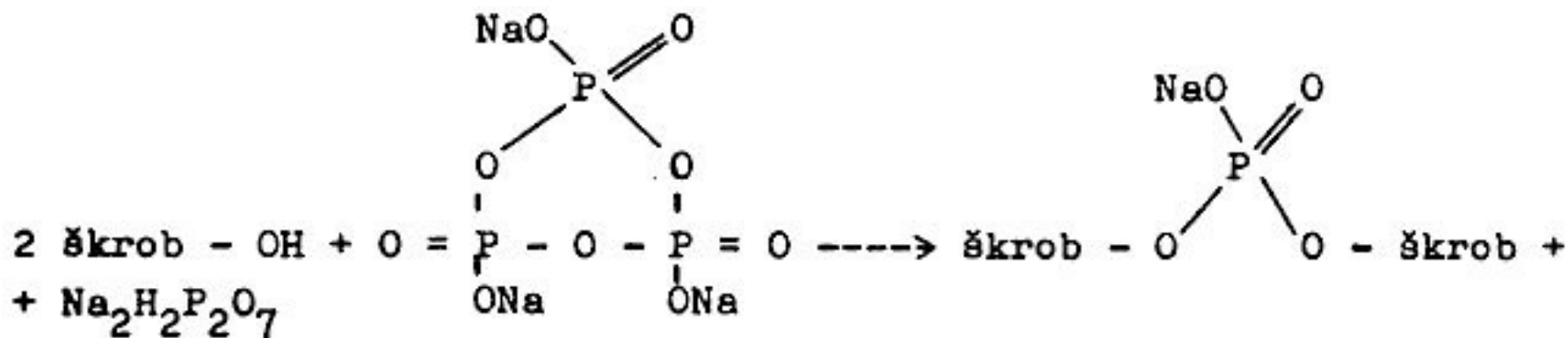


anionický škrob

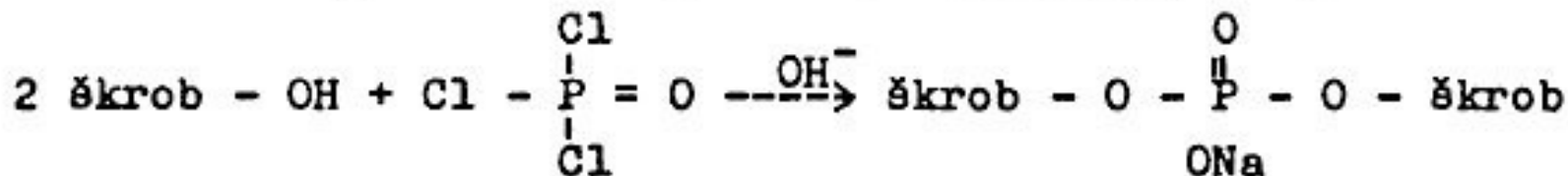


Obr. 50. Schéma působení ionogenních derivátů škrobu

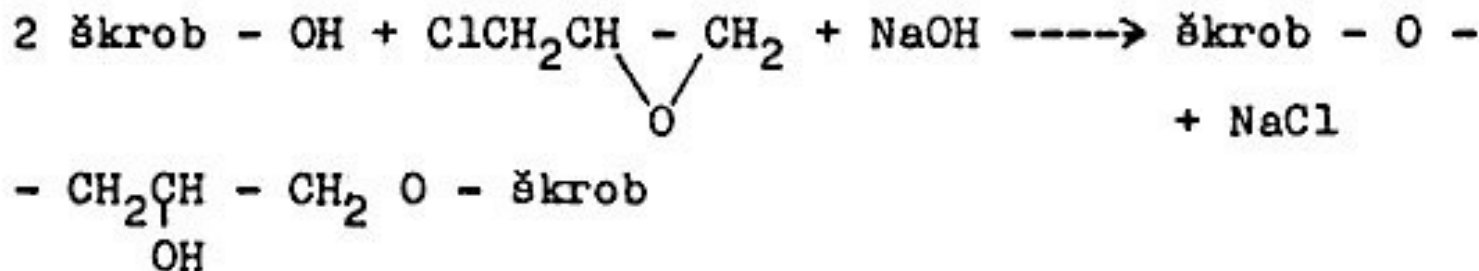
Sesít'ované škroby 1



Škrobový difosfát také může vzniknout reakcí:

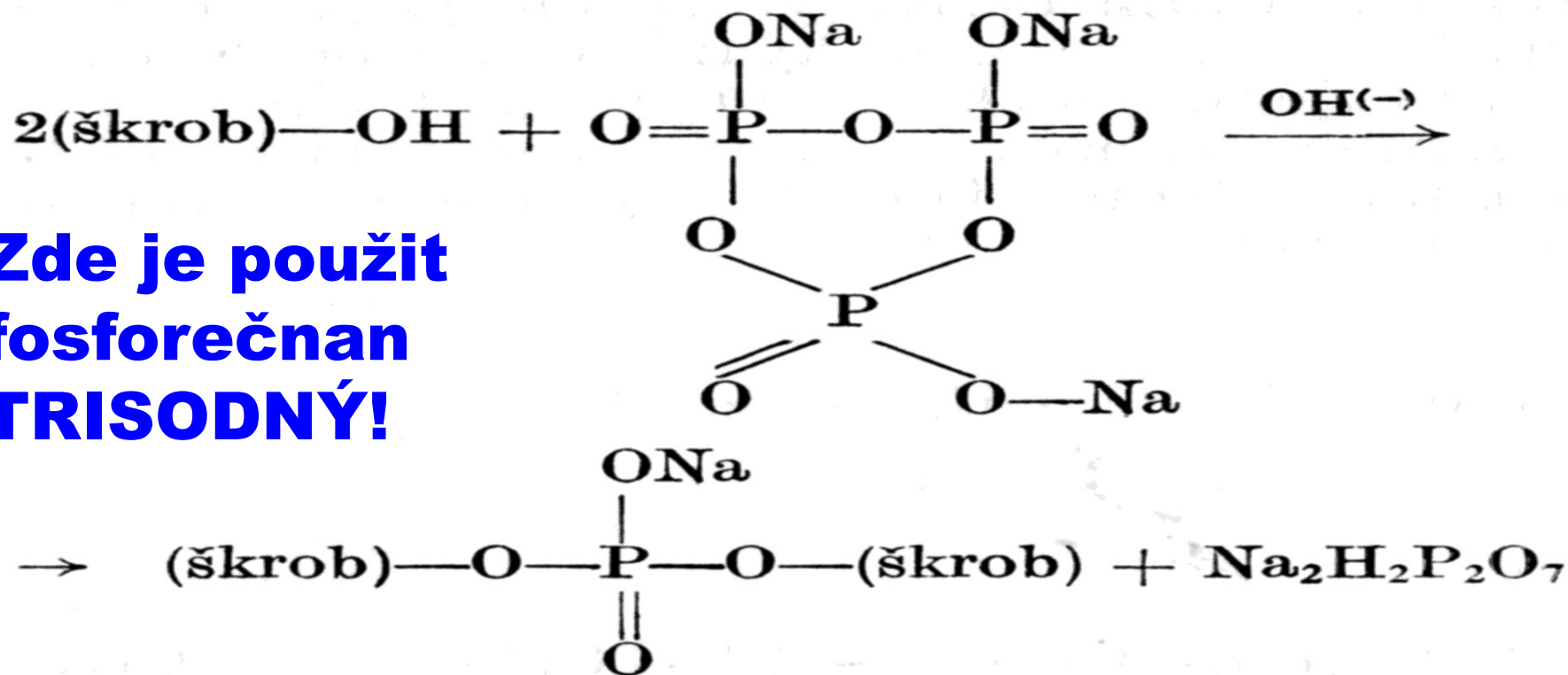


Škrobový diéter vytváří např. tato reakce mezi škrobem a epichlorhydrinem v alkalickém prostředí:



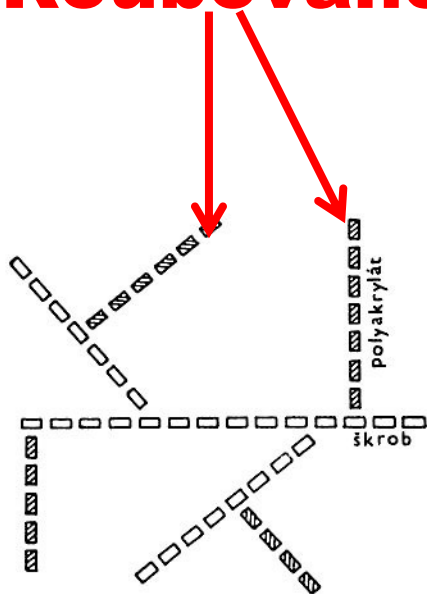
Sesít'ované škroby 2

- **Sesít'ované škroby mají VYSOKÝ STUPEŇ SUBSTITUCE** někdy až nad 1 (kukuřičné škroby nebotnající ani varem ve vodě) > zasypávací prášky
- Souběžně může probíhat **ANIONIZACE ŠKROBU**, kde je ale **NÍZKÝ STUPEŇ SUBSTITUCE** (0,02 – 0,1 g substitučního činidla na 1000 g suchého škrobu),

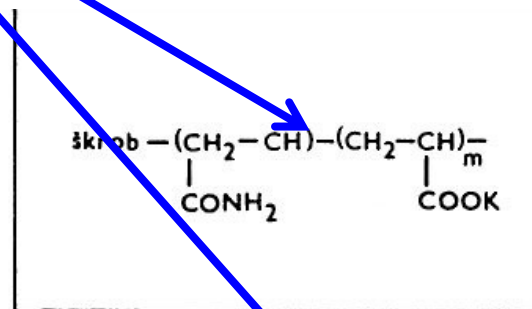


**Zde je použit
fosforečnan
TRISODNÝ!**

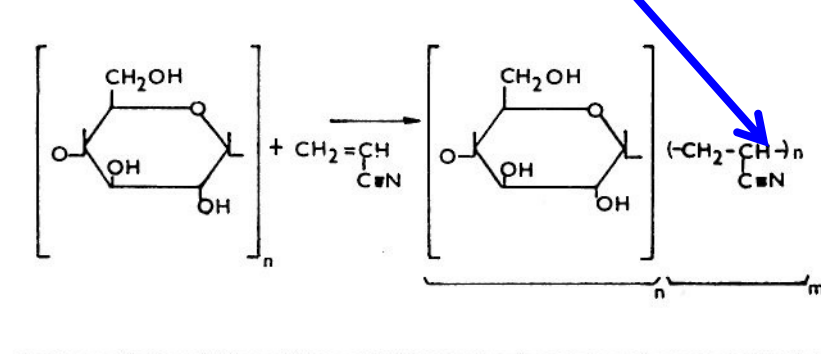
Roubované & blokové kopolymery škrobů



Obr. 16. Schéma roubovaného kopolymeru



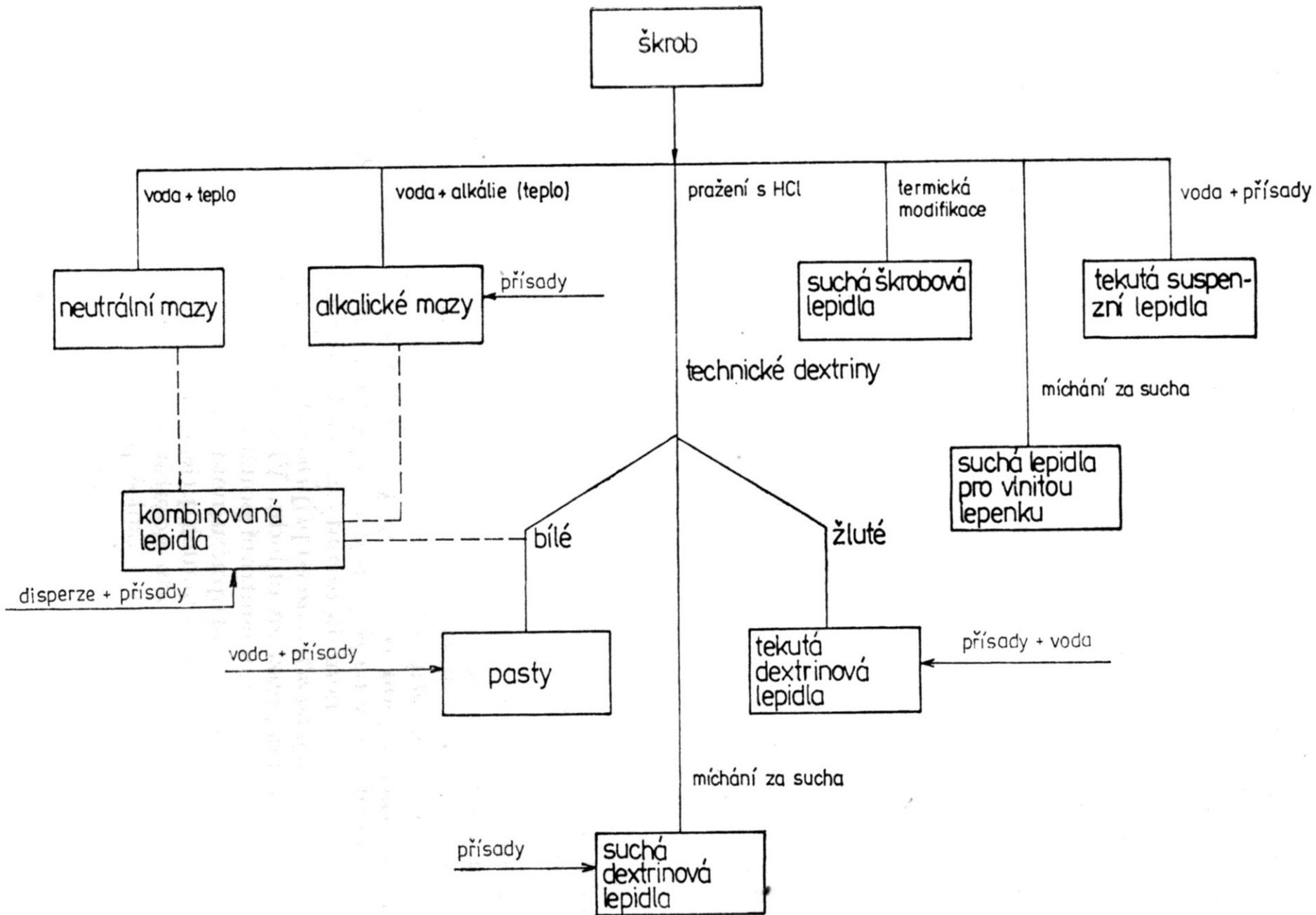
Obr. 18. Produkt "Super-Slurper"



Obr. 17. Schéma roubování škrobu

Použití modifikovaných škrobů

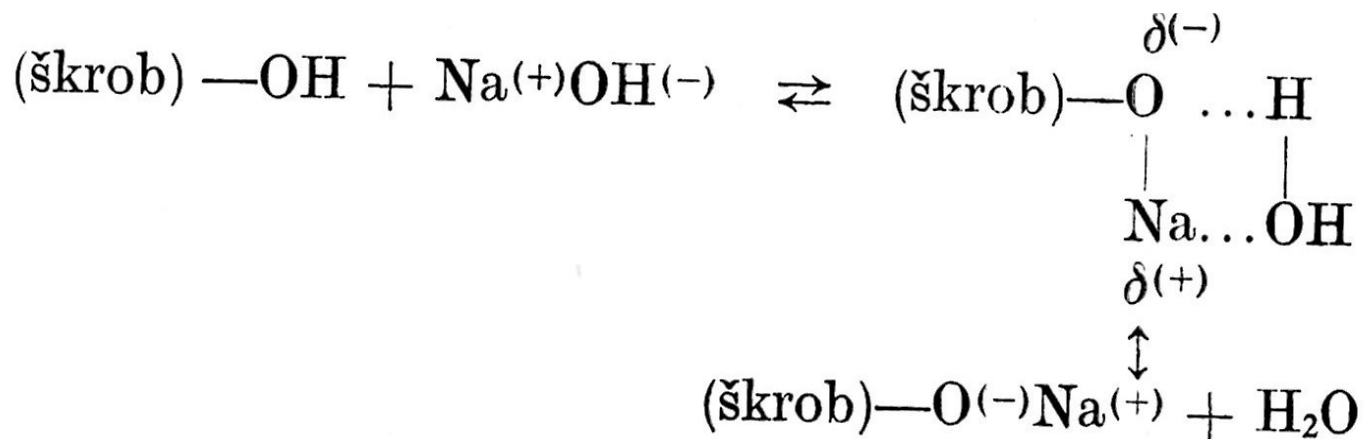
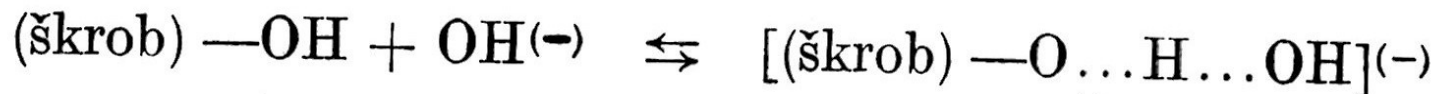
- **Výroba a úpravy papíru**
- **Potraviny**
- **Textilní průmysl**
- **Lepidla**
- **Farmacie**
- **Flokulanty při čištění vod**
- **.....**



Obr. 75. Schéma výroby různých typů lepidel ze škrobu

Lepidla ze škrobů

Všeobecného zvýšení reaktivity v nukleofilních substitucích se dosahuje aktivací škrobu působením alkálií za tvorby alkalické soli, resp. reaktivního aniontu škrobu, někdy formulovaného jako komplex škrobu s alkálií.



VYRÁBÍME LEPIDLO ZE ŠKROBU

Asi 20 g škrobu rozmícháme s 50 ml vody studené a vleje-
me do 200 ml vařící vody, v níž jsme rozpustili 5 g louhu
sodného, a vaříme za stálého míchání. Když škrob zhoustne
a zprůsvitní, je lepidlo hotové. Aby nezplesnivělo, přidáme
3–4 kapky formalinu.

**Obvykle se PRŮMYSLOVĚ používá směs
bramborového a kukuřičného škrobu**

**Výrobu dextrinů asi dám do
laborek**

**Výrobu ŠKROBOVÉHO
LEPIDLA asi také dám do
laborek**

Příklad technologie výrobku ze škrobu

ŠKROB NA PRÁDLO

Nativní škrob se musí vařit a proto jsou používány
MODIFIKOVANÉ ŠKROBY

škrob bramborový suchý	Modřidlo, pro potlačení žlutého odstínu	1 000 kg
borax		40 kg
síran sodný kalcinovaný		50 kg
polyethylenoxidový vosk		1 kg
ultramarin a aróma		× ×

BORAX – rozrušuje vodíkové můstky mezi makromolekulami a tak zvyšuje rozpustnost zastudena, vytváří **DIESTER ŠKROBU**

Na₂SO₄ – zvyšuje rozpustnost

PEO (polyethylenový oxidovaný) vosk – proti shlukování při rozpouštění, regulace lepivosti při žehlení

Může se přidat i **PARAFÍNOVÝ VOSK** > regulace lepivosti při žehlení

Ve studené vodě se rozpustí navážený borax a síran sodný. Do roztoku se suspenduje škrob tak, aby celková sušina směsi nepřesáhla 25 % hmotnosti. Do suspenze se dávkuje rozpuštěný vosk. Směs se napouští na sušicí válec a zpracovává obvyklým způsobem.

HEREROGENNÍ REAKCE > PROČ???

Parametry postupu

škrob : borax : síran	100 : 4 : 5
vosk	0,5 %/škrob
tlak na válci	0,6 MPa

Parametry výrobku

Běžná sušina škrobu

sušina v % nejméně

pH

chování ve studené vodě

velikost částic

použitelnost

86
9 - 11
během 20 min. přechází
v homogenní, čirý, na-
modralý roztok, disperzně
stabilní 25 h
propad sítem (0,25 mm) - 90 %
škrobení prádla v průmyslu
i domácnosti

BORAX – rozrušuje vodíkové můstky mezi makromolekulami a tak zvyšuje rozpustnost zastudena, vytváří **DIESTER ŠKROBU**

BORAX se proto přidává do lepidla při výrobě VLNITÉ LEPENKY

TERMOPLASTICKÉ ŠKROBY

- ZPRACOVÁNÍ TECHNOLOGIEMI PRO SYNTETICKÉ TERMOPLASTY, ale velmi náročné (zatím)
- Nutno ale použít změkčovadla – voda & glycerol
- Přidávají se i vazebné látky s více – COOH skupinami
- Výrobky jsou BIODEGRADOVATELNÉ
- Ve spojení s PŘÍRODNÍMI VLÁKNY (např. len) > BIODEGRADOVATELNÉ KOMPOZITY

Ewa Rudnik: Compostable Polymer Materials, ISBN: 978-0-08-045371-2

Journal of Macromolecular Science, Part C >

Polymer Reviews

Volume 44, 2004 - Issue 3

1435309

0



Views CrossRef citations Altmetric

Original Articles

Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review

Luc Avérous 

Pages 231-274 | Received 08 Apr 2003, Accepted 12 Feb 2004, Published online: 24 Aug 2007

 Download citation  <http://dx.doi.org/10.1081/MC-200029326>

Modification of Starch Properties with Plasticizers

K. Poutanen and P. Forsell

NEJBĚŽNĚJŠÍ jsou VODA & GLYCEROL

