

WPLYW OGRZEWANIA NA ODDZIAŁYWANIA W UKŁADACH SKROBIA – MOCZNIK ORAZ SKROBIA – BIURET

J. Jabłońska, J. Kapuśniak, J. J. Kozioł

Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, WSP w Częstochowie, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

WSTĘP

Skrobia w ostatnich latach cieszy się ogromnym zainteresowaniem ekologów, ekonomistów i technologów chemików. Zainteresowanie to wynika z faktu, że jest ona odnawialnym surowcem roślinnym oraz biopolimerem, substancją biodegradowalną. Już w chwili obecnej produkty reakcji skrobi z różnymi związkami organicznymi i nieorganicznymi znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki [1-4].

Współczesna chemia wciąż poszukuje nowych metod otrzymywania skrobi modyfikowanych. W literaturze znajduje się doniesienia na temat zastosowania produktów modyfikacji skrobi mocznikiem prowadzonej w roztworach [5].

Celem niniejszej pracy było poznanie charakteru oddziaływań skrobi z mocznikiem oraz skrobi z biuretem w fazie stałej, jak również określenie wpływu ogrzewania na zachodzące procesy.

MATERIAŁY I METODY

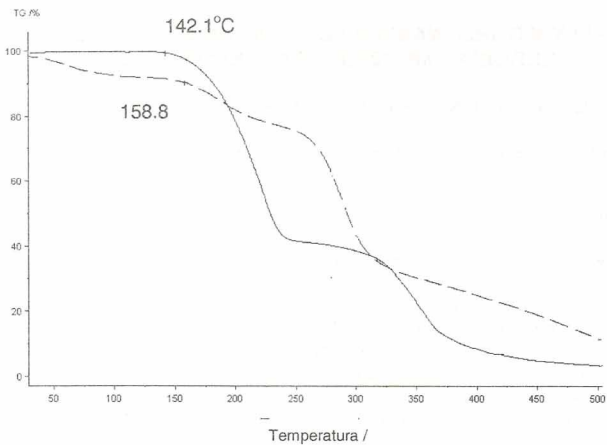
Do badań użyto skrobi ziemniaczanej produkcji Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego S. A. W Niechlowie (1999 r.), mocznik i biuret produkcji POCh w Gliwicach.

Krzywe DSC i TG zarejestrowano przy użyciu symultanicznego analizatora termicznego STA 409 C firmy Netzsch. Próbkę umieszczano w korundowych tyglach i ogrzewano w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 20 – 500 °C. Szybkość przyrostu temperatury wynosiła 5 °C/min.

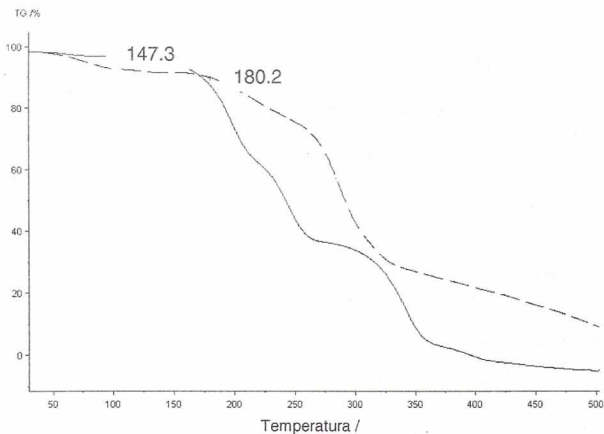
Widma w podczerwieni zarejestrowano w pastylkach z KBr przy użyciu spektrometru FT IR Nexus firmy Nicolet. Widma zarejestrowano przy rozdzielczości 4 cm⁻¹ w zakresie 4000 – 400 cm⁻¹.

Ogrzewanie prowadzono w piecu ELF 11/6 Eurotherm Carbolite.

Przygotowano mieszaniny fizyczne skrobi z mocznikiem oraz skrobi z biuretem w stosunku molowym 1 : 1. Reagenty ucierano w moździerzu agatowym w czasie 5 min. Na podstawie analizy krzywych TG czystych składników i mieszanin ustalono temperatury ogrzewania (Rys. 1 i 2).



Rys. 1. Krzywe TG mocznika (linia ciągła) i mieszaniny skrobi z mocznikiem (linia przerywana)



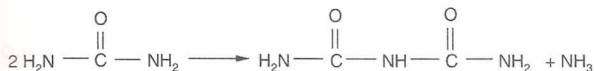
Rys. 2. Krzywe TG biuretu (linia ciągła), mieszaniny skrobi z biuretem (linia przerywana)

Kolejno: mocznik, biuret, skrobie z mocznikiem oraz skrobie z biuretem ogrzewano w czasie 1 godziny. Dla produktów procesu ogrzewania zarejestrowano krzywe DSC i TG oraz widma FT IR.

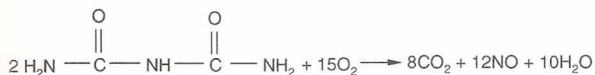
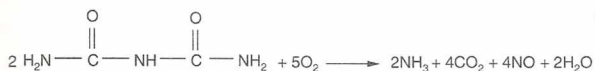
WYNIKI I DYSKUSJA

Ubytkom masy przedstawionym na krzywych TG dla mocznika i dla biuretu (Rys. 1 i 2) przypisano odpowiednie równania reakcji. Na krzywej TG dla mocznika obserwuje się dwa ubytki masy. Pierwszemu ubytkowi masy odpowiada proces rozkładu mocznika do biuretu, a drugiemu reakcja spalania biuretu do amoniaku i tlenku azotu co przedstawiają poniższe równania reakcji:

I ubytek masy (142,6 – 246,6 °C)



II ubytek masy (246,6 – 500 °C)



Prawdopodobnie reakcja spalania biuretu do amoniaku zachodzi w temperaturach niższych niż reakcja spalania do tlenku azotu.

Na krzywej TG dla biuretu obserwuje się trzy ubytki masy, którym można przypisać podane niżej równania reakcji:

I ubytek masy (147,3 – 226,7 °C)

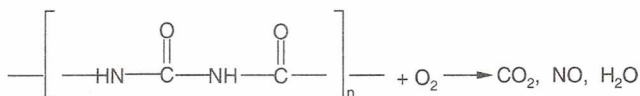


Sądzi się, że pierwszy ubytek masy odpowiada reakcji kondensacji biuretu w polibiuret. Drugi i trzeci ubytek masy odpowiada reakcji spalania kolejno: polibiuretu złożonego z mniejszej liczby merów, a w temperaturach wyższych polibiuretu o strukturze bardziej skomplikowanej co przedstawiają poniższe równania reakcji:

II ubytek masy (226,7 – 278,0 °C)

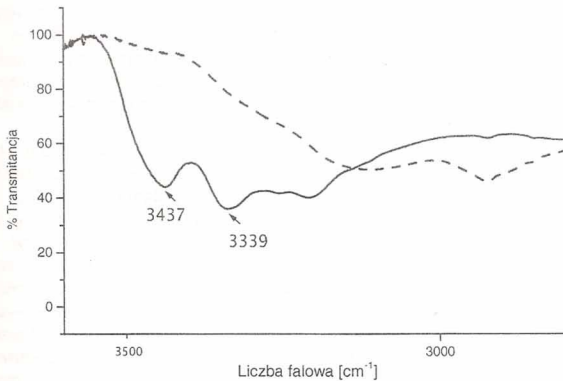


III ubytek masy (278,0 – 500 °C)

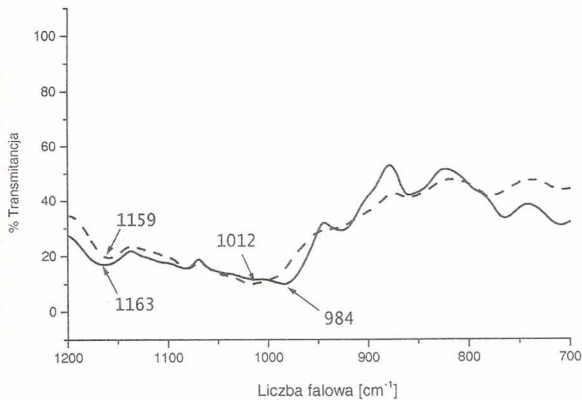


W celu prześledzenia i scharakteryzowania oddziaływań zachodzących podczas ogrzewania mieszanin skrobi z mocznikiem oraz skrobi z biuretem wykonano pomiary termogravimetryczne (TG), pomiary termiczne (DSC) oraz zarejestrowano widma FT IR.

W widmie dla mocznika (Rys. 3) obserwuje się dwa pasma (pasma wyższe asymetryczne i niższe symetryczne), które odpowiadają drganiom rozciągającym N – H. Pasma te są charakterystyczne dla amin pierwszorzędowych. W widmie dla produktu ogrzewania skrobi z mocznikiem (Rys. 3) nie obserwuje się pasma charakterystycznego dla amin pierwszorzędowych lub drugorzędowych. Na podstawie tego faktu można wnioskować, że zaszła reakcja skrobi z mocznikiem w wyniku, której powstała amina trzeciorzędowa.



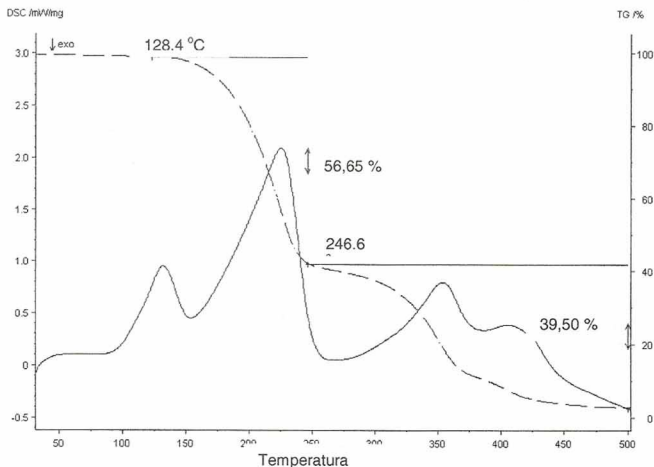
Rys. 3. Widmo FT IR mocznika (linia ciągła), produktu ogrzewania skrobi z mocznikiem (linia przerywana)



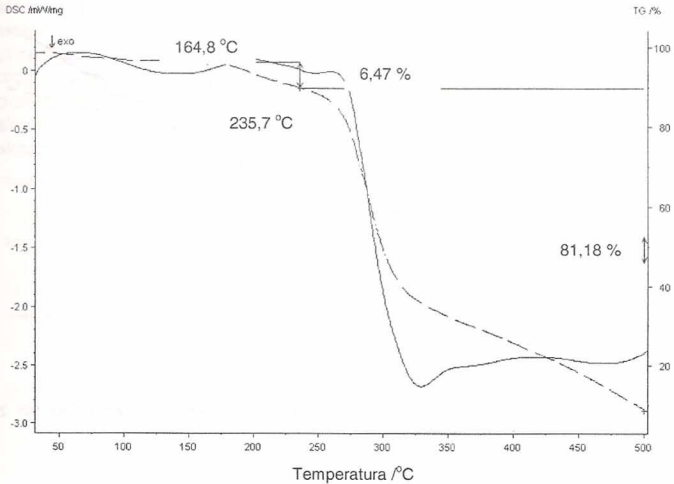
Rys. 4. Widmo FT IR skrobi (linia ciągła), produktu ogrzewania skrobi z mocznikiem (linia przerywana)

W widmie skrobi (Rys. 4) obserwuje się pasmo odpowiadające wiązaniu α - (1 \rightarrow 4) – glikozydowemu w pozycji 1163 cm^{-1} oraz pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających C – O przy 984 cm^{-1} . Odpowiednie pasma obserwuje się również w widmie dla produktu ogrzewania skrobi z mocznikiem (Rys. 4), ale pasma te ulegają przesunięciu. Przesunięcia te mogą świadczyć o zachodzącej reakcji skrobi z mocznikiem.

Na krzywej DSC dla mocznika (Rys. 5) obserwuje się trzy endotermiczne efekty cieplne, które odpowiadają kolejno procesowi topnienia, procesowi rozkładu oraz reakcji spalania mocznika. Na krzywej TG dla mocznika (Rys. 5) zaznaczono dwa ubytki masy. Na krzywej DSC dla produktu ogrzewania skrobi z mocznikiem (Rys. 6) obserwuje się pierwszy niewielki endotermiczny efekt cieplny, który odpowiada procesowi rozkładu mocznika. Biorąc pod uwagę zawartość mocznika w mieszaninie można zauważyć, że obserwowany endotermiczny efekt cieplny na krzywej DSC dla produktu ogrzewania mieszaniny (Rys. 7) jest mały w porównaniu do efektu rejestrowanego dla czystego mocznika. Również porównując ubytki masy przedstawione na krzywych TG dla mocznika i dla mieszaniny (Rys. 7) można sądzić, że pewna część mocznika przereagowała ze skrobią.

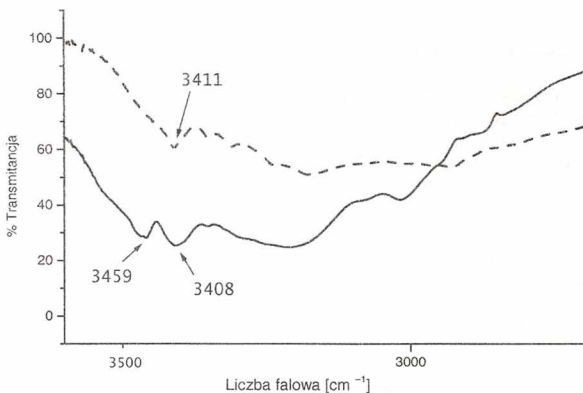


Rys. 5. Krzywe DSC (linia ciągła) i TG (linia przerywana) mocznika.

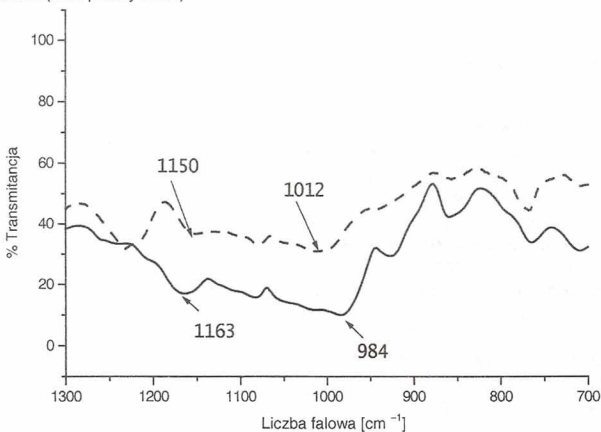


Rys. 6. Krzywe DSC i TG produktu ogrzewania skrobi z mocznikiem w $t = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$

W widmie biuretu (Rys.7) zarejestrowano jedno pasmo wyższe asymetryczne i niższe symetryczne odpowiadające drganiom rozciągającym N – H, charakterystyczne dla amin pierwszorzędowych. Natomiast w widmie dla produktu ogrzewania skrobi z biuretem zaznaczono pojedyncze pasmo przy 3411 cm^{-1} charakterystyczne dla amin drugorzędowych. Z analizy tych widm wynika, że skrobia reaguje z biuretem tworząc aminę drugorzędową. W widmie dla skrobi (Rys. 8) obserwuje się pasmo charakterystyczne dla wiązania $\alpha - (1\rightarrow4)$ – glikozydowego przy 1163 cm^{-1} oraz pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym C – O przy 984 cm^{-1} (pozycja charakterystyczna dla alkoholi I – rz.). Przesunięcia odpowiednich pasm obserwowanych w widmie dla produktu ogrzewania (Rys. 8) mogą sugerować, że skrobia reaguje z biuretem.



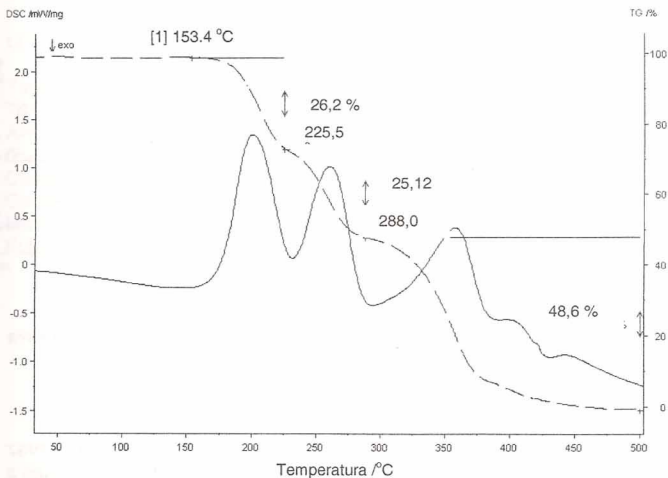
Rys. 7. Widmo FT IR biuretu (linia ciągła), produktu ogrzewania skrobi z biuretem (linia przerywana)



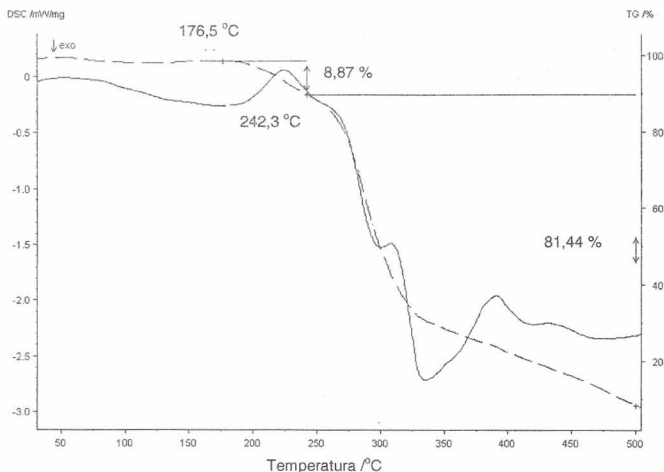
Rys. 8. Widmo FT IR skrobi (linia ciągła), produktu ogrzewania skrobi z biuretem (linia przerywana)

Na krzywej DSC biuretu widoczne są trzy endotermiczne efekty cieplne, którym odpowiadają trzy ubytki masy (Rys. 9). Na krzywej DSC dla produktu ogrzewania skrobi z biuretem (Rys. 10) obserwuje się

słaby endotermiczny efekt cieplny z minimum w $t = 223,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, któremu towarzyszy ubytek masy 8,87 %. Efekt ten jak i ubytek masy prawdopodobnie pochodzą od biuretu, gdyż głęboki rozkład skrobi rozpoczyna się w $t = 272\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z analizy porównawczej ubytków masy przedstawionych na krzywych TG dla biuretu i produktu ogrzewania skrobi z biuretem wynika, że pewna część biuretu przereagowała ze skrobią.



Rys. 9. Krzywe DSC (linia ciągła) i TG (linia przerywana) biuretu.



Rys. 10. Krzywe DSC (linia ciągła) i TG (linia przerywana) produktu ogrzewania skrobi z biuretem w temperaturze 180 °C

WNIOSKI

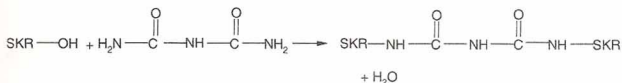
Z analizy widm FT IR oraz krzywych DSC i TG mocznika oraz produktu ogrzewania skrobi z mocznikiem wynika, że skrobia reaguje z mocznikiem dając aminę trzeciorzędową. Hipotetyczne równanie tej reakcji można przedstawić w następujący sposób:



Literatura podaje informacje na temat prawdopodobnych produktów reakcji skrobi z mocznikiem [6]. Jak przewiduje Mężyński w wyniku tych reakcji powstają karbaminiany [5].

Analiza wyznaczonych parametrów termogravimetrycznych (TG) i kalorymetrycznych (DSC) oraz widm FT IR biuretu, skrobi, produktu ogrzewania skrobi z biuretem sugeruje, że w wyniku ogrzewania skrobi

z biuretem powstaje amina drugorzędowa. Mechanizm tej reakcji prawdopodobnie przebiega w następujący sposób:



LITERATURA

Taudorachi – N, Cascaval – C, Polymer Testing 2000, Vol 19, Iss 7, pp 785 – 799

Akita Toshihiro, Kubota Satoshi, Terada Akitomo, Patent of Japan, 05230792 A

Chester G. Landes, New Canaan, US Patent, 2,399,489

George G. Rumberger, Kalamazoo, US Patent 3,293,057

Leonard Mężyński, Grzegorz Urbaniak, Pol Patent, 144543

Eugene F. Paschall, US Patent, 2,935,509