

**ПЕРАПРАЦОЎКА І ЗАХАВАННЕ СЕЛЬСКАГА СПАДАРЧАЙ ПРАДУКЦЫІ**  
**PROCESSING AND STORAGE OF AGRICULTURAL PRODUCTS**

УДК 664.282  
<https://doi.org/10.29235/1817-7204-2019-57-1-110-121>

Поступила в редакцию 08.11.2018  
Received 08.11.2018

**В. В. Литвяк**

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию,  
Минск, Беларусь*

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ**

**Аннотация:** Производные крахмала, содержащие эфирные катионные группы (амино-, аммониевые, сульфони-евые, фосфониевые и др.), являются важным коммерческим продуктом. Наибольшее применение нашли катионные крахмалы с третичными amino- и четвертичными аммониевыми эфирными группами. Статья посвящена актуальной проблеме – глубокой переработке растительного крахмалосодержащего сырья, в частности, получению отечественных химически модифицированных (замещенных) катионных крахмалов. Проведены сравнительные исследования кинетики реакции получения катионных эфиров картофельного и кукурузного крахмала с применением N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлорида в зависимости от мольного соотношения реагентов, температуры, концентрации крахмальной суспензии и природы нативного крахмала. Изучено влияние процесса катионизации крахмала на морфологические особенности крахмальных гранул, а также степень кристалличности. Установлено влияние процесса катионизации крахмала на структурные характеристики гранулы (степень кристалличности-аморфности) при общем сохранении крахмальных гранул и физико-химические свойства (реологические, термогравиметрические). Разработан научно обоснованный высокоэффективный метод катионизации крахмала N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлоридом в щелочной среде с применением ингибиторов клейстеризации, позволяющий получать катионный крахмал со степенью замещения 0,01–0,06 моль/моль. Полученный катионный крахмал предназначен для использования в бумажной, текстильной и других отраслях промышленности. Разработанная технология производства химически модифицированных катионных крахмалов успешно внедрена на отечественных предприятиях. **Благодарности.** Исследования проведены в рамках отраслевой научно-технической программы «Импортозамещающая продукция на 2011–2016 годы».

**Ключевые слова:** крахмал картофельный, крахмал кукурузный, крахмал катионный, крахмалсодержащее сырье, химическая модификация крахмала, катионизация, технология, кинетика, степень замещения, N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлорид, реагент, кристалличность, гранула, температура, вязкость, клейстер

**Для цитирования:** Литвяк, В. В. Научные основы технологии получения катионных крахмалов / В. В. Литвяк // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. аграр. навук. – 2019. – Т. 57, № 1. – С. 110–121. <https://doi.org/10.29235/1817-7204-2019-57-1-110-121>

**V. V. Litvyak**

*The Research and Practical Centre of the National Academy of Sciences of Belarus for Foodstuffs,  
Minsk, Belarus*

**SCIENTIFIC BASIS OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF CATIONIC STARCH**

**Abstract:** Starch derivatives containing ether cationic groups (amino-, ammonium, sulfonium, phosphonium, etc.) are vital commercial product. Cationic starches with tertiary amino- and quaternary ammonium ether groups have found the greatest use. The paper is devoted to sore problem – deep processing of vegetable starch-containing raw materials and in particular production of domestic chemically modified (substituted) cationic starch. Comparative studies of the kinetics of the reaction of obtaining cationic ethers of potato and corn starch using N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-N,N,N-trimethylammonium

chloride depending on the molar ratio of reagents, temperature, concentration of starch suspension and the nature of native starch. The effect of starch cationization process on the morphological peculiarities of starch granules, as well as degree of crystallinity, was studied. The effect of cationization of starch on the structural characteristics of granules (degree of crystallinity-and-amorphism) at the general preservation of starch granules and physical and chemical properties (rheological and thermogravimetric) has been determined. A scientifically based, highly efficient method for cationization of starch N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-N,N,N-trimethylammonium chloride in an alkaline medium with the use of gelatinization inhibitors was developed allowing to obtain cationic starch with substitution degree of 0.01–0.06 mol/mol. The obtained cationic starch can be used in the pulp and paper, textile and other industry. The developed technology for production of chemically modified cationic starch has been successfully implemented at local enterprises. **Acknowledgements.** The studies were conducted as part of the industry-specific scientific and technical program “Import Substitution Products 2011–2016”.

**Keywords:** potato starch, corn starch, cationic starch, starch containing raw materials, chemical modification of starch, cationization, technology, kinetics, degree of substitution, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-N,N,N-trimethylammonium chloride, reagent, crystallinity, granule, temperature, viscosity, paste

**For citation:** Litvyak V.V. Scientific basis of technology for production of cationic starch. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya agrarnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian series*, 2019, vol. 57, no 1, pp. 110-121 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1817-7204-2019-57-1-110-121>

Крахмал и крахмалопродукты имеют большое значение для современного хозяйственного комплекса в связи с появлением множества новых инновационных продуктов, в каждом из которых всегда используется крахмал с уникальными физико-химическими характеристиками [1–3]. Первенство в разработке инновационных технологий крахмалов принадлежит США, Германии, Франции, Голландии, Швеции, Китаю, Таиланду, Вьетнаму.

Среди крахмалов с целенаправленно измененными свойствами наибольшую актуальность имеют, прежде всего, химически модифицированные замещенные крахмалы, в частности катионные крахмалы [2–19].

Производные крахмала, содержащие эфирные катионные группы (амино-, аммониевые, сульфониевые, фосфониевые и др.), являются важными коммерческими продуктами, широко используемыми в качестве эффективных добавок в целлюлозно-бумажной, текстильной, косметической и других отраслях промышленности. Наибольшее применение нашли катионные крахмалы с третичными амино- и четвертичными аммониевыми эфирными группами [2, 3, 20]<sup>1</sup>, эффективно использующиеся в последние десятилетия в производстве бумаги и картона для повышения ретенции волокна и наполнителя, понижения процесса пыления, увеличения прочности поверхности и разрывной прочности бумаги, а также сопротивления излому [21].

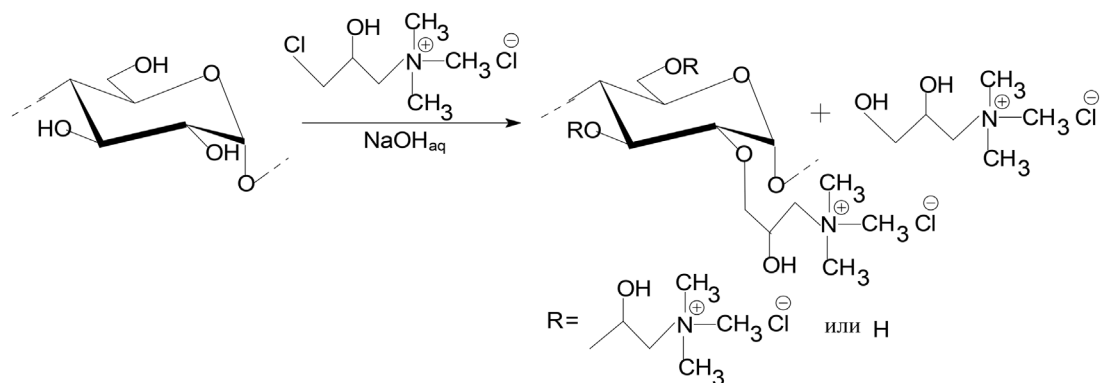
В настоящее время наиболее востребованным типом химически модифицированных крахмалов в Республике Беларусь являются катионные крахмалы.

В странах Западной Европы (Германии, Голландии, Франции, Швеции) технология производства катионных крахмалов давно существует, данный тип модифицированных крахмалов выпускается и хорошо продается. На постсоветском пространстве разработкой технологии катионных крахмалов начали активно заниматься после 2000 г. В России технологию катионных крахмалов разрабатывают сотрудники Всероссийского научно-исследовательского института крахмалопродуктов [4–6, 16–18], а в Республике Беларусь – сотрудники Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по продовольствию [22–25] и сотрудники Белорусского государственного университета [11–14].

Получать такие катионные крахмалы можно различными способами («сухим», «мокрым», экструзионным) путем введения в макромолекулу крахмала функциональных групп, несущих положительный заряд [26–28]. Среди достаточно широкого спектра реагентов наиболее часто для этих целей используется 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорид (ХГПТМАХ) или 2,3-эпоксипропилтриметиламмоний хлорид (ЭПТМАХ).

Катионные эфиры крахмала получают реакцией нативного крахмала с катионным реагентом (ХГПТМАХ или ЭПТМАХ), используя различные условия, согласно общей схеме:

<sup>1</sup> Морфология крахмала и крахмалопродуктов : атлас / В. В. Литвяк [и др.] ; Ин-т общей и неорганической химии. – Минск : Беларуская навука, 2013. – 215 с.; Атлас: морфология полисахаридов / В. В. Литвяк [и др.]. – Астана : [б. и.], 2016. – 335 с.



«Мокрые» методы катионизации включают гетерогенные реакции гранул крахмала в суспензии и гомогенные реакции желатинизированного крахмала в пасте [29]. Продукты этих процессов могут быть отмыты и высушены до использования. Основным качеством, которым должен обладать крахмал, используемый в бумажной промышленности, является хорошее удержание его волокном. В зависимости от степени замещения крахмалов катионными группами и его природной основы они удерживаются по-разному. В качестве исходного субстрата для катионизации лучше использовать картофельный крахмал, так как опытным путем было установлено, что при степени замещения от 0,030 до 0,040 картофельный крахмал удерживается на волокне более чем на 95 %, кукурузный – только на 60 %, а нативный еще меньше – 50 %. Катионный крахмал удерживается и закрепляет на волокне частицы клея, но только при степени замещения выше 0,020.

Цель работы – исследование особенностей процесса катионизации крахмала 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридом и создание научных основ технологии получения катионных крахмалов.

**Объекты и методы исследований.** Исследования проведены в отделе технологий продукции из корнеклубнеплодов Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по продовольствию в 2011–2018 гг.

Объектом исследований служили нативные крахмалы производства Республики Беларусь: картофельный – ОАО «Новая Друть» (крахмальный завод) и кукурузный – РУПП «Экзон-Глюкоза».

Для получения катионного крахмала в круглодонную колбу емкостью 500 мл, помещенную на водяную баню и снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, добавляли 81,0 г (0,50 моль) крахмала, 200 мл дистиллированной воды и 35 г натрия хлорида (антиклейстерезатор). Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре, и из капельной воронки медленно добавляли необходимое количество 10%-ного водного раствора NaOH, при этом температуру водяной бани повышали до заданной при постоянном перемешивании, после этого медленно добавляли рассчитанное количество катионного реагента. В качестве катионного реагента применяли 65%-ный водный раствор ХГПТМАХ (фирма Fluka, США). В ходе протекания реакции через определенные промежутки времени отбирали пробы суспензии объемом около 10 мл, помещали их в стакан с 200 мл дистиллированной воды, в которую предварительно было добавлено 0,2 мл 25%-ного раствора HCl. Затем осадок катионного крахмала отделяли декантацией и промывали на фильтре водно-изопропанольной смесью (1:1) до отсутствия качественной реакции на Cl<sup>-</sup> в промывных водах. Еще один раз промывали осадок 50 мл изопропанола и высушивали в сушильном шкафу при  $T = 50$  °С. Синтезированный катионный крахмал клейстеризуется в горячей воде. В образцах методом Кьельдаля определяли содержание азота (N, %), по увеличению содержания азота после катионизации рассчитывали степень замещения ( $CZ_{\text{кат}}$ ) и эффективность реакции ( $RE$ , %) по следующим формулам<sup>2</sup>:

<sup>2</sup> Крахмал катионный. Технические условия : ТУ ВУ 190239501.786-2011. – Введ. 01.06.11. – Минск : Науч.-практ. центр Нац. акад. наук Беларуси по продовольствию, 2011. – 12 с.

$$CЗ_{кат} = \frac{N_{кат} \times 162,1}{1401 - N_{кат} \times 151,6}, RE = \frac{CЗ_{кат}}{CЗ_{теор}} \times 100, N_{кат} = N - N_{иск}, CЗ_{теор} = \frac{n_{ХГПТМАХ}}{n_{АГЗ}},$$

где  $N_{нат}$  – содержание азота, введенное в крахмал с катионными группами, %;  $N$  – содержание азота в катионном крахмале, %;  $N_{иск}$  – содержание азота в нативном крахмале, %;  $CЗ_{теор}$  – теоретическая степень замещения по катионным группам;  $n_{ХГПТМАХ}$  – количество ХГПТМАХ в модифицирующем агенте, добавленного в ходе реакции, моль; АГЗ – ангидрогликопиранозное звено;  $n_{АГЗ}$  – количество крахмала, взятого для катионизации, моль (АГЗ).

Запись дифракционных кривых проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4A (Carl Zeiss Jena). Осуществлялась поточечная запись с использованием  $CuK_{\alpha}$  излучение, Ni фильтра. Препарирование образцов осуществляли методом холодного прессования полимера в виде монолитных круглых таблеток толщиной 2 мм и диаметром 18 мм. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению интенсивностей  $I_k/I_o$ , где  $I_k$  – интенсивность дифракции рентгеновских лучей на кристаллических областях;  $I_o$  – общая интенсивность дифракции рентгеновских лучей.

Морфологию структурных элементов, составляющих частицы нативного картофельного крахмала и приготовленных образцов катионного крахмала, изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 (Германия).

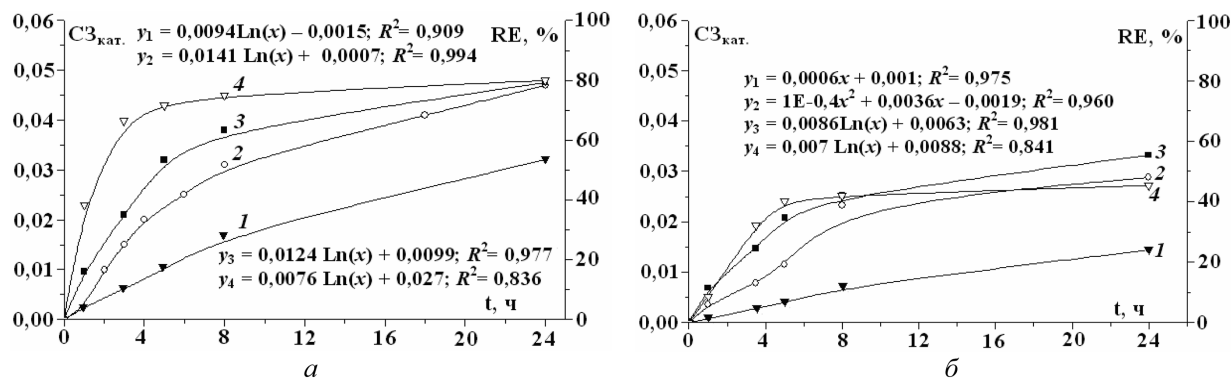
Гравиметрические исследования проведены с помощью прибора NETZSCH STA 409 PC/PG.

**Результаты и их обсуждение.** Нами разработана отечественная технология получения химически модифицированного крахмала (картофельного и кукурузного)<sup>3</sup>. Особенности процесса катионизации крахмала представлены на рис. 1–8, табл. 1, 2.

Исследование кинетики реакции получения катионных эфиров картофельного и кукурузного крахмалов проводили с использованием ХГПТМАХ в температурном интервале 25–55 °С при различном мольном соотношении компонентов и разным жидкостном модуле, используя в качестве антиклейстерезатора хлорид натрия в количестве 40 % от массы СВ крахмала.

На рис. 1 видно, что скорость этерификации картофельного и кукурузного крахмалов закономерно возрастает с увеличением температуры. Как показали предварительные исследования, катионизация крахмала при  $T > 45$  °С и использовании хлорида натрия в количестве меньшем, чем 40 % от массы СВ крахмала, приводит к желатинизации крахмала в щелочном растворе, что в значительной степени затрудняет выделение и очистку конечного продукта, хотя практически не влияет на содержание катионного азота. Как видно из приведенных данных, эффективность катионизации картофельного крахмала значительно выше, чем кукурузного. Так, например, при 45 °С для достижения  $CЗ_{кат} = 0,033$  при использовании в качестве исходного сырья кукурузного крахмала требуется 24 ч, в то же время катионизация картофельного крахмала завершается за 5 ч. Из представленных данных видно, что за 24 ч максимальная эффективность катионизации картофельного крахмала достигает 80 %, в то время как для кукурузного крахмала не превышает 56 %. Низкая скорость и эффективность этерификации кукурузного крахмала, вероятно, связаны с особенностями его молекулярной и надмолекулярной структуры (размеры гранул, степень кристалличности, содержание амилозы и др.), что, в свою очередь, определяет характер поведения крахмальных гранул в водно-щелочном растворе.

<sup>3</sup> Крахмал катионный. Технические условия : ТУ ВУ 190239501.786-2011. – Введ. 01.06.11. – Минск : Науч.-практ. центр Нац. акад. наук Беларуси по продовольствию, 2011. – 12 с.; Способ получения катионсодержащего крахмала : пат. ВУ 12797 / В. В. Литвяк, З. В. Ловкис, Е. В. Ребенок. – Оpubл. 28.02.2010; Способ получения катионного крахмала : пат. ВУ 17474 / В. В. Литвяк, З. В. Ловкис, Е. В. Ребенок. – Оpubл. 30.08.2013; Способ получения катионсодержащего сшитого крахмалопродукта : пат. ВУ 17557 / В. В. Литвяк, З. В. Ловкис, Е. В. Ребенок. – Оpubл. 30.10.2013; Реактор-смеситель для проведения процессов в гетерогенных средах : пат. RU 178404 / В. В. Литвяк, Д. И. Гоман, Ю. Ф. Росляков, М. С. Алексеенко. – Оpubл. 03.04.2018; Реактор-смеситель для проведения процессов в гетерогенных средах : пат. KZ 32621 / В. В. Литвяк, А. А. Бренч, Ю. Ф. Будека, Г. Х. Оспанкулова, Ю. Ф. Росляков, Д. И. Гоман, М. С. Алексеенко. – Оpubл. 22.01.2018; Реактор-смеситель для проведения процессов в гетерогенных средах : пат. RU 2621761 / С. И. Корзан, В. В. Литвяк, Ю. Ф. Росляков, И. М. Жаркова, Г. Х. Оспанкулова. – Оpubл. 07.06.2017; Реактор-смеситель : пат. ВУ 21965 / З. В. Ловкис, С. И. Корзан, В. В. Литвяк. – Оpubл. 30.06.2018.

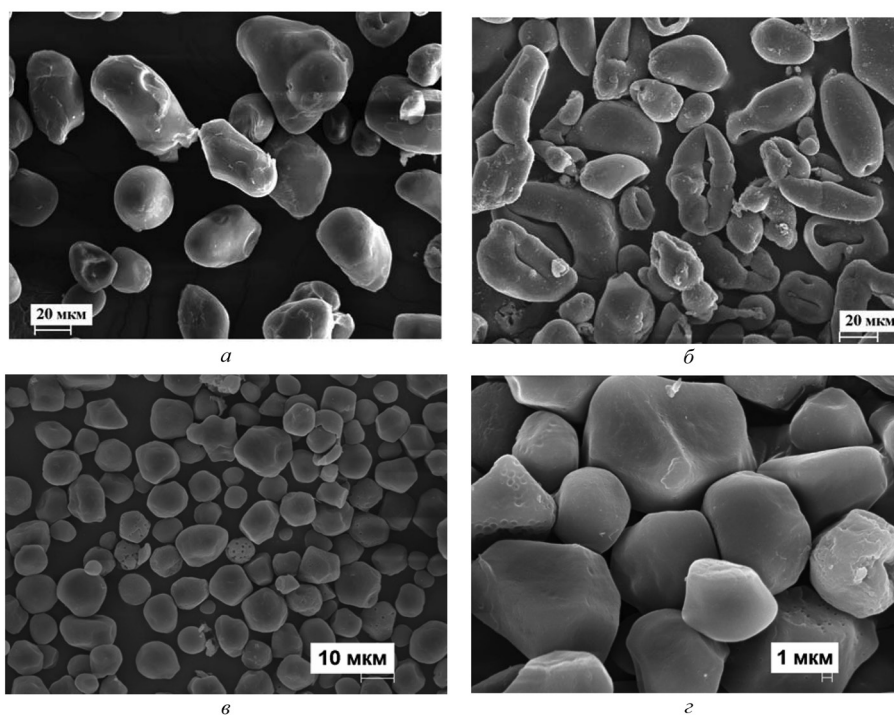


1 – 25 °C, 2 – 35 °C, 3 – 45 °C, 4 – 55 °C (концентрация водной суспензии крахмала 28 %, мольное соотношение NaOH/ XГПТМАХ = 2,8, мольное соотношение XГПТМАХ/крахмал = 0,06)

Рис. 1. Кинетические кривые катионизации картофельного (а) и кукурузного (б) крахмалов в зависимости от температуры реакционной среды

Fig. 1. Kinetic curves of cationization of potato (a) and corn (b) starches, depending on the temperature of the reaction medium

Невысокая активность гидроксильных групп при катионизации кукурузного крахмала может быть обусловлена их меньшей доступностью для катионного реагента в связи со слабым набуханием в водно-щелочном растворе небольших ( $d = 3,6\text{--}19$  мкм) кукурузных крахмальных гранул по сравнению с большими ( $d = 7,7\text{--}60$  мкм) картофельными крахмальными гранулами (рис. 2). Нужно отметить, что катионизация кукурузного крахмала при 55 °C приводит даже к снижению предельной степени замещения по катионным группам по сравнению с реакцией при более низких температурах (35–45 °C). Это может быть обусловлено более энергичным образованием в щелочной среде при более высокой температуре побочного продукта: 2,3-дигидро-ксипропилтриметиламмоний хлорида, который не катионизирует крахмал.



картофельные: а –  $T = 35$  °C,  $CЗ_{кат} = 0,035\%$ ; б –  $T = 45$  °C,  $CЗ_{кат} = 0,061$  %;  
кукурузные: в –  $T = 25$  °C,  $CЗ_{кат} = 0,025$ ; г –  $T = 55$  °C,  $CЗ_{кат} = 0,025$

Рис. 2. Морфологический анализ катионных крахмалов

Fig. 2. Morphological analysis of cationic starch

Следует отметить (рис. 3, *a*), что при использовании мольного соотношения NaOH/ХГПТМАХ в интервале 2,2÷3,3 скорость реакции на начальном участке (до 3 ч) практически одинакова. Видно также, что максимальные скорость и степень катионизации картофельного крахмала достигаются уже при мольном соотношении NaOH/ХГПТМАХ = 2,8, как следствие, дальнейшее увеличение избытка щелочи нерационально. Недостаток гидроксида натрия в реакционной системе, в свою очередь, не позволяет достичь желаемых результатов даже при проведении реакции в течение длительного времени.

Установлено, что в наименьшей степени на реакцию получения катионных эфиров оказывает концентрация суспензии крахмал. Так, изменяя данный параметр в интервале 21–42 %, при постоянной скорости перемешивания раствора каких-либо существенных отличий в скорости реакции и максимальной степени замещения по катионным группам мы не получили (рис. 3, *б*).

Существенное влияние как на скорость протекания процесса, так и на предельную степень замещения по катионным группам оказывает мольное соотношение ХГПТМАХ/крахмал (рис. 4, *a*). Как видно, более высокая концентрация в растворе ХГПТМАХ позволяет не только увеличить скорость катионизации крахмала, но и значимо повысить содержание катионного азота в образце.

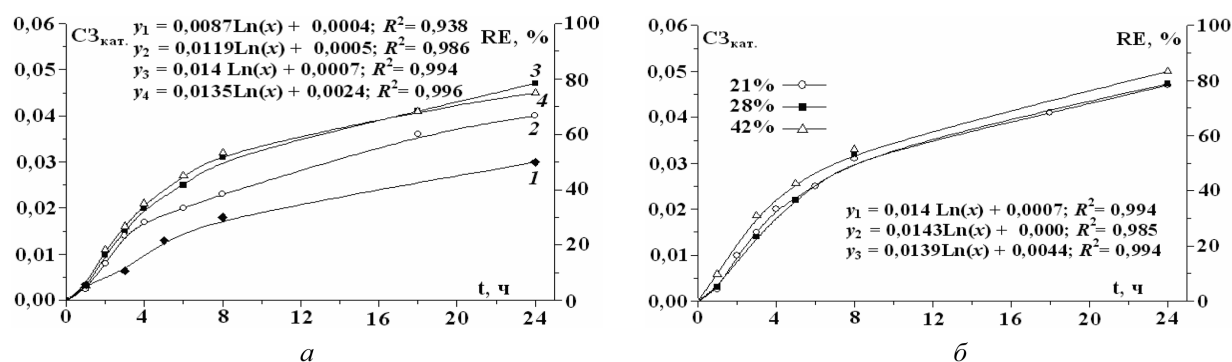
Как показали исследования, введение четвертичной аммониевой группы в ангидроглюкопиранозное звено значительно увеличивает вязкость крахмальных клейстеров (рис. 4, *a*) и снижает температуру клейстеризации крахмала. При этом характер изменения динамической вязкости клейстеров катионного крахмала в большей степени определяется температурой, при которой был получен катионный крахмал, нежели содержанием катионных групп. Приготовленные клейстеры модифицированного крахмала являются стабильными в широком интервале рН, что является важным при их дальнейшем практическом использовании.

Как видно на рис. 1, при моделировании процесса катионизации картофельного и кукурузного крахмалов обнаруживается отличие кукурузного крахмала от картофельного крахмала при температурах среды 25 и 35 °С. При других вариантах исследований процесс описывается логарифмической моделью при высокой степени аппроксимации.

Катионизация картофельного крахмала при различном мольном соотношении NaOH/ХГПТМАХ описывается логарифмическими моделями при высокой степени аппроксимации (рис. 3, *a*).

При различной концентрации водной суспензии крахмала катионизация картофельного крахмала описывается логарифмическими моделями при высокой степени аппроксимации (рис. 3, *б*).

Существенное влияние как на скорость протекания процесса, так и на предельную степень замещения по катионным группам оказывает мольное соотношение ХГПТМАХ/крахмал (рис. 4). Как видно, более высокая концентрация в растворе ХГПТМАХ позволяет не только увеличить скорость катионизации крахмала, но и значимо повысить содержание катионного азота как в картофельном, так и в кукурузном крахмале.

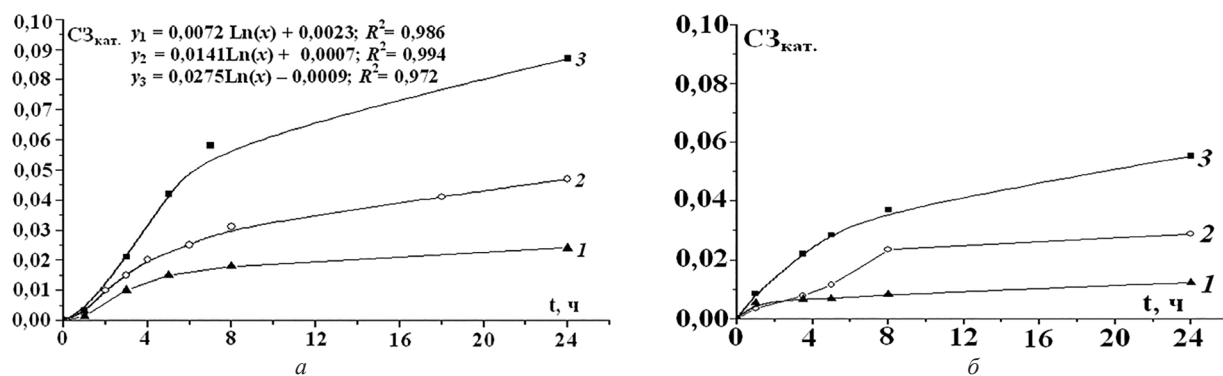


*l* – 1,6, 2 – 2,2, 3 – 2,8, 4 – 3,3; концентрация водной суспензии крахмала 28%,  $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$ , мольное соотношение ХГПТМАХ/крахмал = 0,06

$T = 35\text{ }^\circ\text{C}$ , мольное соотношение NaOH/ХГПТМАХ = 2,8, мольное соотношение ХГПТМАХ/крахмал = 0,06

Рис. 3. Кинетические кривые катионизации картофельного крахмала в зависимости от мольного соотношения NaOH/ХГПТМАХ (*a*) и концентрации водной суспензии крахмала (*б*)

Fig. 3. Kinetic curves of cationization of potato starch depending on (*a*) the molar ratio of NaOH/cationic reagent (*a*) the concentration of starch aqueous suspension (*b*)



1 – 0,03, 2 – 0,06, 3 – 0,12;  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , концентрация водной суспензии крахмала 28 %, мольное соотношение  $\text{NaOH}/\text{ХГПТМАХ} = 2,8$

1 –  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4 –  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , от содержания катионных групп; скорость сдвига  $5,6\text{ c}^{-1}$ ,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

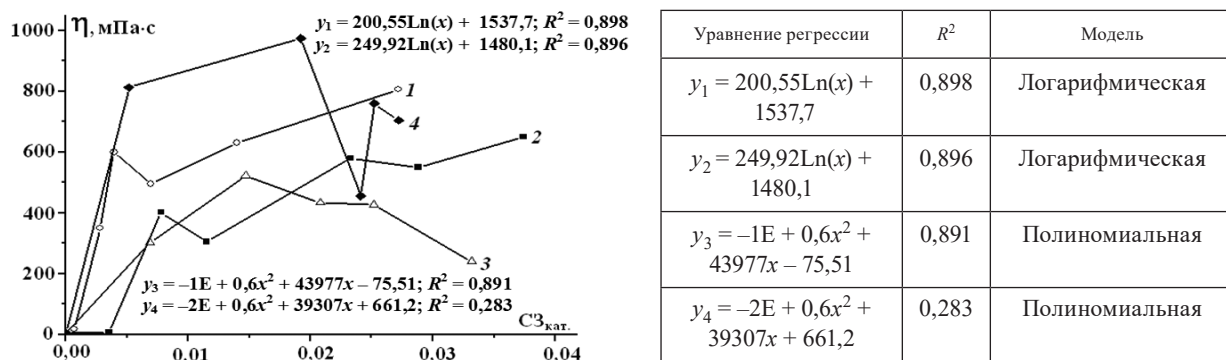
Рис. 4. Кинетические кривые катионизации картофельного (a) и кукурузного (b) крахмалов при различном мольном соотношении ХГПТМАХ/крахмал

Fig. 4. Kinetic cationization curves of potato (a) and corn (b) starch at different molar ratios of cationic reagent/starch

Катионизация картофельного крахмала при различном мольном соотношении ХГПТМАХ/крахмал является логарифмическими моделями, но при этом модель 2 подобна модели 1 при концентрации водной суспензии крахмала 21 % (рис. 4, a).

Как показали исследования, введение четвертичной аммониевой группы в ангидроглюкопиранозное звено значительно увеличивает вязкость крахмальных клейстеров (рис. 5). При этом характер изменения динамической вязкости клейстеров катионного крахмала в большей степени определяется температурой, при которой был получен катионный крахмал, нежели содержанием катионных групп. Приготовленные клейстеры модифицированного крахмала являются стабильными в течение длительного времени в широком интервале pH, что является важным при их дальнейшем практическом использовании.

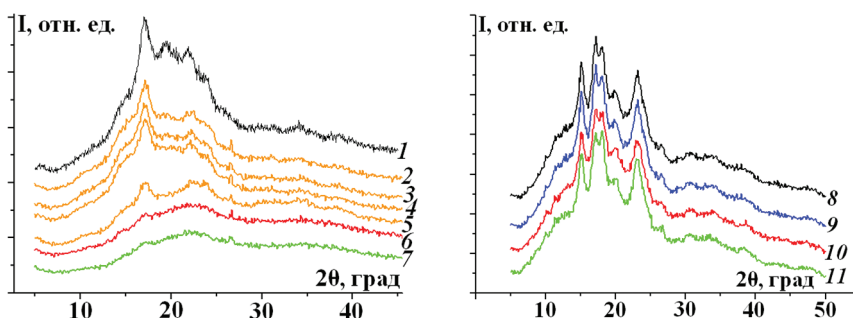
В ходе проведения алкилирования крахмала ХГПТМАХ в щелочной среде может происходить существенное изменение надмолекулярной структуры полисахарида, прежде всего в зависимости от температурного режима процесса и вида используемого крахмала. Так, дифрактограммы, представленные на рис. 6 (кривые 6, 7), свидетельствуют о существенном уменьшении степени кристалличности картофельного крахмала после его катионизации при температурах, приводящих к сильному набуханию крахмальных гранул в реакционной смеси, причем эти изменения тем значительнее, чем выше температура реакции. Видно, что основные рефлексы, характерные для нативного картофельного крахмала ( $2\theta = 17,0, 19,5$  и  $22,1^{\circ}$ ), практически



1 – 0,03, 2 – 0,06, 3 – 0,12;  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , концентрация водной суспензии крахмала 28 %, мольное соотношение  $\text{NaOH}/\text{ХГПТМАХ} = 2,8$

Рис. 5. Зависимость динамической вязкости 2%-ных клейстеров катионного кукурузного крахмала, полученного при различных температурах

Fig. 5. Correlation of dynamic viscosity of 2% paste of cationic corn starch obtained at different temperatures



Нативный крахмал: 1 – картофельный, 8 – кукурузного; катионные крахмалы: 2–7 – картофельные, 9–11 – кукурузные с различным содержанием катионных групп, полученных при разных температурах: 9 – 25 °С, 2–5 – 35 °С, 6 и 10 – 45 °С, 7 и 11 – 55 °С

Рис. 6. Дифрактограммы нативных и химически модифицированных катионных крахмалов  
Fig. 6. Diffraction patterns of native and chemically modified cationic starches

не выражены в образцах катионного крахмала (рис. 6, кривые 6, 7), синтезированных при  $T \geq 45$  °С. Так как при таких условиях модификации крахмала затрагиваются не только аморфные, но и кристаллические участки структуры, то, очевидно, введенные в образец 2-гидроксипропил-триметиламмоний хлоридные группы распределяются достаточно равномерно.

Дифрактограммы образцов катионного картофельного крахмала с различной степенью замещения (рис. 6, кривые 2–5), полученных при 35 °С, характеризуются отсутствием рефлекса при  $2\theta = 19,5^\circ$  и наличием четких полос с максимумами около  $2\theta = 17,0$  и  $22,1^\circ$ . Однако расчет относительной степени кристалличности (СК) этих катионных крахмалов показывает, что СК для образцов № 2 и № 3 выше, а для образцов № 4 и № 5 ниже, чем у нативного картофельного крахмала (табл. 1). Такой характер изменения степени кристалличности у образцов катионного картофельного крахмала может быть связан с тем, что при отмывке водно-изопропанольной смесью более растворимая (аморфная) часть модифицированного полисахарида остается в фильтрате. Поэтому доля кристаллических областей в выделенном и исследованном нами катионном крахмале иногда возрастает, что и приводит к некоторому увеличению СК.

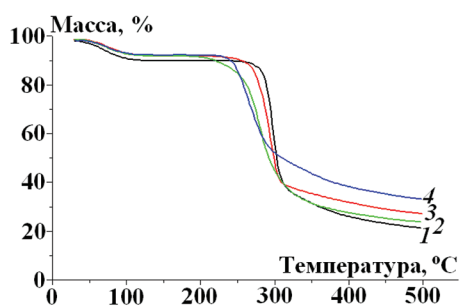
Кроме того, как видно из приведенных данных, изменяя температуру реакции катионизации, можно получить катионные крахмалы с близким содержанием 2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридных групп, но с различной степенью кристалличности (рис. 6, кривые 4, 7), что в конечном итоге может привести к различию их физико-химических свойств. Как видно на рис. 6, в меньшей степени затрагиваются кристаллические области при катионизации кукурузного крахмала даже при высоких температурах, что не позволяет достигать сопоставимых степеней замещения и приводит к более низкой эффективности реакции по сравнению с картофельным крахмалом.

Таблица 1. Степень кристалличности исследованных образцов катионных картофельных крахмалов, %

Table 1. Crystallinity degree of studied samples of cationic potato starch, %

Образец	Степень кристалличности	Степень аморфности
1. Нативный картофельный крахмал	33,2	66,8
2. Катионный картофельный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,0041$ )	39,5	60,5
3. Катионный картофельный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,021$ )	36,5	63,5
4. Катионный картофельный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,047$ )	32,4	67,6
5. Катионный картофельный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,035$ )	28,0	72,0
6. Катионный картофельный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,061$ )	0,0	100,0
7. Катионный картофельный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,045$ )	0,0	100,0
8. Нативный кукурузный крахмал	38,8	61,2
9. Катионный кукурузный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,007$ )	38,8	61,2
10. Катионный кукурузный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,025$ )	32,3	67,7
11. Катионный кукурузный крахмал ( $CZ_{\text{кат}} = 0,025$ )	36,3	63,7





картофельный крахмал: 1 – нативный;  
2, 3, 4 – катионный, полученный  
при различных температурах: 2 – 35 °С  
( $CZ_{\text{кат}} = 0,035$ ); 3 – 45 °С ( $CZ_{\text{кат}} = 0,061$ );  
4 – 55 °С ( $CZ_{\text{кат}} = 0,045$ )

Рис. 7. Термогравиметрические кривые  
картофельного нативного (1) и катионного  
крахмалов (2–4), полученных  
при различных температурах

Fig. 7. Thermogravimetric curves of potato  
native (1) and cationic starch (2–4), obtained  
at different temperatures

Неизотермические термогравиметрические кривые нативного картофельного крахмала и трех образцов катионного картофельного крахмала приведены на рис. 7. Как видно, введение в макромолекулу крахмала катионных групп оказывает существенное влияние на термические характеристики крахмала, главным образом на начальную температуру и механизм деградации. Все исследованные образцы теряют массу в два этапа: первый (70–100 °С) связан с удалением адсорбированной влаги, а второй (220–287 °С) обусловлен непосредственно деградацией и распадом полимера (карбонизация), при этом карбонизация всех образцов катионного крахмала начинается при более низких температурах (табл. 2), чем для нативного.

Анализ табл. 2 показал, что для всех катионных крахмалов масса образовавшегося карбонизованного остатка при 500 °С выше, чем у нативного крахмала, при этом с увеличением содержания катионных групп температура карбонизации уменьшается. В то же время температура, при которой образцы теряют 50 % массы, не зависит от степени замещения катионного крахмала.

Таблица 2. Количественные характеристики температурной деградации исследованных образцов катионных картофельных крахмалов

Table 2. Quantitative characteristics of temperature degradation of the studied samples of cationic potato starch

Полисахарид	$CZ_{\text{кат}}$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	Остаток при 500 °С, %
Крахмал картофельный	0	287	303	21,0
Катионный картофельный крахмал	0,035	267	300	26,7
Катионный картофельный крахмал	0,045	244	313	33,1
Катионный картофельный крахмал	0,061	220	292	23,1

Примечание.  $T_{\text{нач}}$ ,  $T_{50\%}$  – температуры начала деградации (карбонизации) и потери 50 % массы полимера соответственно.

Полученный катионный крахмал предназначен для использования в целлюлозно-бумажной промышленности (введение внутрь целлюлозно-бумажной массы и поверхностная проклейка бумаги), в легкой промышленности (шлихтование хлопчатобумажных и смешанных нитей), для химических исследований (в качестве реагента), для агломерации руд в качестве флотореагента, при производстве клейких лент и для склейки гофрированных материалов (картона), а также для других технических целей.

Разработанная технология производства химически модифицированных катионных крахмалов успешно внедрена на отечественных предприятиях. В зависимости от массовой доли связанного азота выделяют три марки крахмала катионного:

- марка «КАТ-1»: массовая доля N = 0,16–0,27 %,  $CZ_{\text{кат}} = 0,021–0,033$ ;
- марка «КАТ-2»: массовая доля N = 0,28–0,38 %,  $CZ_{\text{кат}} = 0,034–0,046$ ;
- марка «КАТ-3»: массовая доля N = более 0,38 %,  $CZ_{\text{кат}} = \text{более } 0,046$ .

По требованию потребителей (под заказ) выпускается катионный картофельный и катионный кукурузный крахмал.

## Выводы

1. Разработан высокоэффективный метод катионизации крахмала N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлоридом в щелочной среде с применением ингибиторов клейстеризации, позволяющий получать катионный крахмал со степенью замещения 0,01–0,06 моль/моль.

2. Исследована кинетика реакции получения катионных эфиров крахмала в зависимости от мольного соотношения реагентов, температуры, концентрации крахмальной суспензии и природы

нативного крахмала. Показано, что с увеличением температуры от 25 до 55 °С возрастает скорость реакции этерификации, при этом ее эффективность практически не изменяется. Установлено, что увеличение мольного соотношения NaOH/катионный реагент от 1,6 до 2,8 увеличивает как скорость реакции катионизации, так и ее эффективность при катионизации картофельного и кукурузного крахмалов. При этом сравнительное изучение реакции катионизации картофельного и кукурузного крахмалов показало, что при прочих равных условиях эффективность катионизации картофельного крахмала значительно выше, чем кукурузного крахмала. Показано, что изменение концентрации исходной крахмальной суспензии в интервале 21–42 % практически не влияет на содержание катионного азота в конечном продукте. Установлено, что введение катионных групп в макромолекулу крахмала (на примере кукурузного) в значительной степени увеличивает динамическую вязкость его клейстеров по сравнению с вязкостью клейстера нативного крахмала. При этом влияние условий получения катионного кукурузного крахмала на вязкость клейстеров имеет сложный и неоднозначный характер.

3. Крахмальные гранулы при катионизации у картофельного и кукурузного крахмала сохраняются. Установлено, что степень кристалличности зависит от вида крахмала (картофельный, кукурузный и т. д.), температуры катионизации (с повышением температуры катионизации кристалличность уменьшается) и мало зависит от количества катионирующего агента (N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлорид). На кристалличность готового катионного крахмала влияет наличие в технологическом процессе стадии отмывки и условия ее проведения.

4. Введение в макромолекулу крахмала катионных групп оказывает существенное влияние на термические характеристики крахмала, в основном на начальную температуру и механизм деградации.

Полученные научные данные имеют фундаментальное и прикладное значение, так как позволяют понять основные закономерности химической модификации крахмала, в частности катионизации крахмала, а также организовать на отечественном крахмальном предприятии импортозамещающее производство химически модифицированных катионных крахмалов.

**Благодарности.** Исследования выполнены в рамках отраслевой научно-технической программы «Импортозамещающая продукция 2011–2016 годы».

#### Список использованных источников

1. Андреев, Н. Р. Основы производства нативных крахмалов: научные аспекты / Н. Р. Андреев. – М. : Пищепромиздат, 2001. – 282 с.
2. Жушман, А. И. Модифицированные крахмалы / А. И. Жушман. – М. : Пищепромиздат, 2007. – 234 с.
3. Углеводы в пищевых продуктах / М. О. Полумбрик [и др.] ; Науч.-практ. центр Нац. акад. наук Беларуси по продовольствию, Нац. ун-т пищевых технологий. – Минск : ИВЦ Минфина, 2016. – 591 с.
4. Винокуров, А. Ю. Влияние солей-антиклейстеризаторов на процесс получения катионного крахмала / А. Ю. Винокуров, Н. Д. Лукин, Е. К. Коптелова // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2015. – № 12. – С. 11–16.
5. Исследование кинетики сорбции красителя Кислотного Алого наноккомпозитом на основе катионного крахмала и монтмориллонита / Н. Е. Кочкина [и др.] // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2014. – № 12. – С. 23–27.
6. Коптелова, Е. К. Получение и свойства катионного крахмала низкой вязкости / Е. К. Коптелова, Р. И. Векслер // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2012. – № 9. – С. 17–20.
7. Куценко, С. А. Пути улучшения показателей технологии катионного крахмала / С. А. Куценко, А. Ю. Винокуров, Ю. А. Седов // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2010. – № 10. – С. 13–15.
8. Катионные крахмалы – перспективные модификаторы аминокислотных олигомеров / С. М. Тарасов [и др.] // Лес. вестн. – 2010. – № 5. – С. 152–156.
9. Тарасов, С. М. Влияние различных видов катионных крахмалов на свойства бумажно-картонных материалов из вторичного волокнистого сырья / С. М. Тарасов // Лес. вестн. – 2007. – № 4. – С. 120–122.
10. Флокулирующие и связующие свойства высокозамещенных катионных крахмалов / С. Ю. Братская [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т. 81, № 5. – С. 825–829. <https://doi.org/10.1134/s1070427208050273>
11. Получение катионных крахмалов полусухим методом и их применение / С. М. Бутрим [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56, № 3. – С. 83–88.
12. Получение и флокуляционные свойства высокозамещенных катионных крахмалов различного ботанического происхождения / С. М. Бутрим [и др.] // Коллоид. журн. – 2016. – Т. 78, № 3. – С. 298–302. <https://doi.org/10.7868/S0023291216030022>
13. Синтез и изучение физико-химических свойств катионных крахмалов / С. М. Бутрим [и др.] // Химия природных соединений. – 2011. – № 2. – С. 172–175. <https://doi.org/10.1007/s10600-011-9877-5>

14. Получение новых флокулянтов на основе высокозамещенных катионных крахмалов / С. М. Бутрим [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61, № 1. – С. 89–95. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186101.5538>
15. Куценко, С. А. Оптимизация технологических параметров производства катионного крахмала / С. А. Куценко, А. Ю. Винокуров, Ю. А. Седов // Фундам. и приклад. проблемы техники и технологии. – 2010. – № 5 (283). – С. 20–24.
16. Коптелова, Е. К. Сухой способ катионирования крахмала / Е. К. Коптелова, С. М. Ахаева, Н. Д. Лукин // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2015. – № 12. – С. 23–26.
17. Коптелова, Е. К. Совершенствование сухого способа катионирования крахмала / Е. К. Коптелова, Н. Д. Лукин, С. М. Ахаева // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2018. – № 2. – С. 48–52.
18. Морфологические, структурные и реологические свойства катионированного в водной суспензии крахмала / А. Ю. Винокуров [и др.] // Вестн. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 19. – С. 135–140.
19. Chang, S.-Y. Effect of trisodium citrate on swelling property and structure of cationic starch thin film / S.-Y. Chang, H.-M. Lai // Food Hydrocolloids. – 2016. – Vol. 56. – P. 254–265. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.12.029>
20. Solarek, D. B. Cationic starches / D. B. Solarek // Modified starches: properties and uses / ed. O. B. Wurzburg. – Boca Raton, 1986. – P. 113–129.
21. Nachtergaele, W. The benefits of cationic starches for the paper industry / W. Nachtergaele // Starch/Stärke. – 1989. – Vol. 41, N 1. – P. 27–31. <https://doi.org/10.1002/star.19890410108>
22. Реактор-смеситель периодического действия для проведения процессов в гетерогенных средах / В. В. Литвяк [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Пищевая технология. – 2015. – № 5–6. – С. 87–90.
23. Литвяк, В. В. Механизм химической модификации крахмала / В. В. Литвяк, Ю. Ф. Росляков // Изв. высш. учеб. заведений. Пищевая технология. – 2013. – № 2–3. – С. 31–35.
24. Реактор-смеситель для производства химически модифицированного крахмала сухим способом / С. И. Корзан [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Пищевая технология. – 2017. – № 4. – С. 80–84.
25. Литвяк, В. В. Особенности катионизации  $\alpha$ -D-глюкопиранозы крахмала в положении 3C-атома N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлоридом / В. В. Литвяк, А. В. Канарский // Пласт. массы. – 2016. – № 7–8. – С. 27–31.
26. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes / S. Radosta [et al.] // Starch/Stärke. – 2004. – Vol. 56, N 7. – P. 277–287. <https://doi.org/10.1002/star.200300210>
27. Starch modification using reactive extrusion / F. Xie [et al.] // Starch/Stärke. – 2006. – Vol. 58, N 3–4. – P. 131–139. <https://doi.org/10.1002/star.200500407>
28. Hellwing, G. Production of cationic starch ethers using an improved dry process / G. Hellwing, D. Bischoff, A. Rubo // Starch/Stärke. – 1992. – Vol. 44, N 2. – P. 69–74. <https://doi.org/10.1002/star.19920440210>
29. Rutenberg, M. W. Starch derivatives: production and uses / M. W. Rutenberg, D. Solarek // Starch: chemistry and technology / ed.: R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall. – 2nd ed. – Orlando, 1984. – P. 311–388. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746270-7.50016-1>

## References

1. Andreev N. R. *Bases for the production of native starches: scientific aspects*. Moscow, Pishchepromizdat Publ., 2001. 282 p. (in Russian).
2. Zhushman A. I. *Modified starches*. Moscow, Pishchepromizdat Publ., 2007. 234 p. (in Russian).
3. Polumbrik M. O., Litvyak V. V., Lovkis Z. V., Kovbasa V. N. *Carbohydrates in food*. Minsk, IVTs Minfina Publ., 2016. 591 p. (in Russian).
4. Vinokurov A. Yu., Lukin N. D., Koptelova E. K. Effect of salts-antipasterisators on the process of producing cationic starch. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya = Storage and Processing of Farm Products*, 2015, no. 12, pp. 11–16 (in Russian).
5. Kochkina N. E., Khokhlova Yu. V., Skobeleva O. A., Andreev N. R., Lukin N. D. Investigation of the Kislotny Aliy dye kinetics sorption by nanocomposites based on cationic starch and montmorillonites. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya = Storage and Processing of Farm Products*, 2014, no. 12, pp. 23–27 (in Russian).
6. Koptelova E. K., Veksler R. I. Production and properties of low-viscosity cationic starch. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya = Storage and Processing of Farm Products*, 2012, no. 9, pp. 17–20 (in Russian).
7. Kutsenko S. A., Vinokurov A. Yu., Sedov Yu. A. Ways of improvement of indicators of technology of cationic starch. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya = Storage and Processing of Farm Products*, 2010, no. 10, pp. 13–15 (in Russian).
8. Tarasov S. M., Azarov V. I., Kononov G. N., Ivanova A. M. Cationic starches – prospective modifiers of amine-aldehydic oligomers. *Lesnoi vestnik = Forestry Bulletin*, 2010, no. 5, pp. 152–156 (in Russian).
9. Tarasov S. M. Influence of various kinds of cationic starch on properties of paper and cardboard from secondary fibrous raw material. *Lesnoi vestnik = Forestry Bulletin*, 2007, no. 4, pp. 120–122 (in Russian).
10. Bratskaya S., Schwarz S., Liebert T., Heinze T. Flocculation and binding properties of highly substituted cationic starches. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 5, pp. 862–866. <https://doi.org/10.1134/s1070427208050273>
11. Butrim S. M., Bil'dyukevich T. D., Butrim N. S., Yurkshtovich T. L. Obtaining cationic starches by semi-dry method and their application. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2013, vol. 56, no 3, pp. 83–88 (in Russian).
12. Butrim S., Bil'dyukevich T., Butrim N., Yurkshtovich T. Preparation and flocculating properties of highly substituted cationic starches of different vegetable origin. *Colloid Journal*, 2016, vol. 78, no. 3, pp. 310–314. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16030029>

13. Butrim S. M., Bil'dyukevich T. D., Butrim N. S., Yurkshtovich T. L. Synthesis and physic-chemical properties of cationic starches. *Chemistry of Natural Compounds*, 2011, vol. 47, no. 2, pp. 185–189. <https://doi.org/10.1007/s10600-011-9877-5>
14. Butrim S. M., Bil'dyukevich T. D., Butrim N. S., Yurkshtovich T. L., Kaputskii F. N. Obtaining new flocculants based on high-substituted cationic starches. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2018, vol. 61, no 1, pp. 89–95 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/tcct.20186101.5538>
15. Kutsenko S. A., Vinokurov A. Yu., Sedov Yu. A. Optimization of technological parameters of the cationic starch production. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii = Fundamental and Applied Problems of Technics and Technology*, 2010, no. 5 (283), pp. 20–24 (in Russian).
16. Koptelova E. K., Akhaeva S. M., Lukin N. D. Dry method of starch cationization. *Khranenie i pererabotka sel'khoz-syr'ya = Storage and Processing of Farm Products*, 2015, no. 12, pp. 23–26 (in Russian).
17. Koptelova E. K., Lukin N. D., Akhaeva S. M. Perfection of dry cationing of starch. *Khranenie i pererabotka sel'khoz-syr'ya = Storage and Processing of Farm Products*, 2018, no. 2, pp. 48–52 (in Russian).
18. Vinokurov A. Yu., Koptelova E. K., Lukin N. D., Kanarskii A. V., Vodyashkin A. A., Zabolotskii A. I. Morphological, structural and rheological properties of starch cationized in aqueous suspension. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the University of Technology]*, 2015, vol. 18, no. 19, pp. 135–140 (in Russian).
19. Chang S.-Y., Lai H.-M. Effect of trisodium citrate on swelling property and structure of cationic starch thin film. *Food Hydrocolloids*, 2016, vol. 56, pp. 254–265. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.12.029>
20. Solarek D. B. Cationic starches. Wurzburg O. B. (ed.). *Modified starches: properties and uses*. Boca Raton, 1986, pp. 113–129.
21. Nachtergaele W. The benefits of cationic starches for the paper industry. *Starch/Stärke*, 1989, vol. 41, no. 1, pp. 27–31. <https://doi.org/10.1002/star.19890410108>
22. Litvyak V. V., Roslyakov Yu. F., Goman D. I., Alekseenko M. S. Reactor-amalgamator of periodic action for carrying out processes in heterogeneous environments. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaya tekhnologiya = News of Institutes of Higher Education. Food Technology*, 2015, no. 5–6, pp. 87–90 (in Russian).
23. Litvyak V. V., Roslyakov Yu. F. Starch chemical modification mechanism. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaya tekhnologiya = News of Institutes of Higher Education. Food Technology*, 2013, no. 2–3, pp. 31–35 (in Russian).
24. Korzan S. I., Litvyak V. V., Roslyakov Yu. F., Kochetov V. K. Reactor-amalgamator for the production of chemical-ly modified starch by dry method. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaya tekhnologiya = News of Institutes of Higher Education. Food Technology*, 2017, no. 4, pp. 80–84 (in Russian).
25. Litvyak V. V., Kanarskii A. V. Features of cationization of  $\alpha$ -D-glucopyranose of starch in the position of 3C-atom N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-N,N,N-ammonium chloride. *Plasticheskie massy [Plastics]*, 2016, no. 7–8, pp. 27–31 (in Russian).
26. Radosta S., Vorweg W., Ebert A., Begli A. H., Grölc D., Wastyn M. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes. *Starch/Stärke*, 2004, vol. 56, no. 7, pp. 277–287. <https://doi.org/10.1002/star.200300210>
27. Xie F., Yu L., Liu H., Chen L. Starch modification using reactive extrusion. *Starch/Stärke*, 2006, vol. 58, no. 3–4, pp. 131–139. <https://doi.org/10.1002/star.200500407>
28. Hellwing G., Bischoff D., Rubo A. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. *Starch/Stärke*, 1992, vol. 44, no. 2, pp. 69–74. <https://doi.org/10.1002/star.19920440210>
29. Rutenberg M. W., Solarek D. Starch derivatives: production and uses. Whistler R. L., BeMiller J. N., Paschall E. F. (eds.). *Starch: chemistry and technology*. 2nd ed. Orlando, 1984, pp. 311–388. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746270-7.50016-1>

### Информация об авторе

Литвяк Владимир Владимирович – доктор технических наук, кандидат химических наук, доцент, главный научный сотрудник отдела технологий продукции из корнеклубнеплодов, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию (ул. Козлова, 29, 220037, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [info@belproduct.com](mailto:info@belproduct.com)

### Information about the author

Litvyak Vladimir V. – D. Sc. (Engineering), Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. The Research and Practical Centre of the National Academy of Sciences of Belarus for Foodstuffs (29 Kozlova Str., Minsk 220037, Republic of Belarus). E-mail: [info@belproduct.com](mailto:info@belproduct.com)