



Wydział Chemii



UNIWERSYTET  
MIKOŁAJA KOPERNIKA  
W TORUNIU

# Skrobia dialdehydowa –synteza i charakterystyka nowych czynników sieciujących dla powłok polimerowych



KATARZYNA WĘGRZYNOWSKA-DRZYMALSKA  
KATEDRA CHEMII I FOTOCHEMII POLIMERÓW

Toruń 01.04.2017 r.

# Plan prezentacji

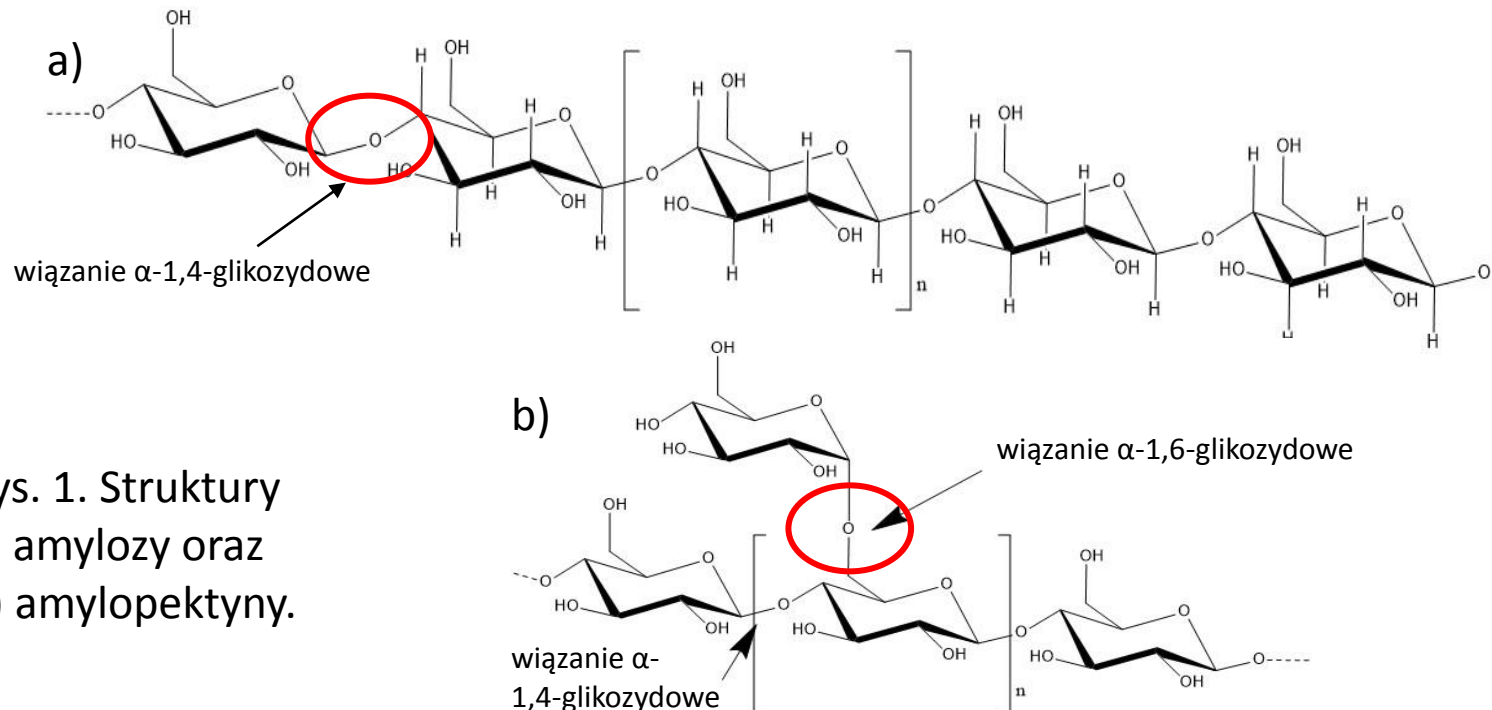
---

- skrobia i jej właściwości,
- modyfikacja chemiczna skrobi,
- proces sieciowania,
- skrobia dialdehydowa,
- cel pracy badawczej,
- poszczególne wyniki badań,
- podsumowanie,
- literatura.



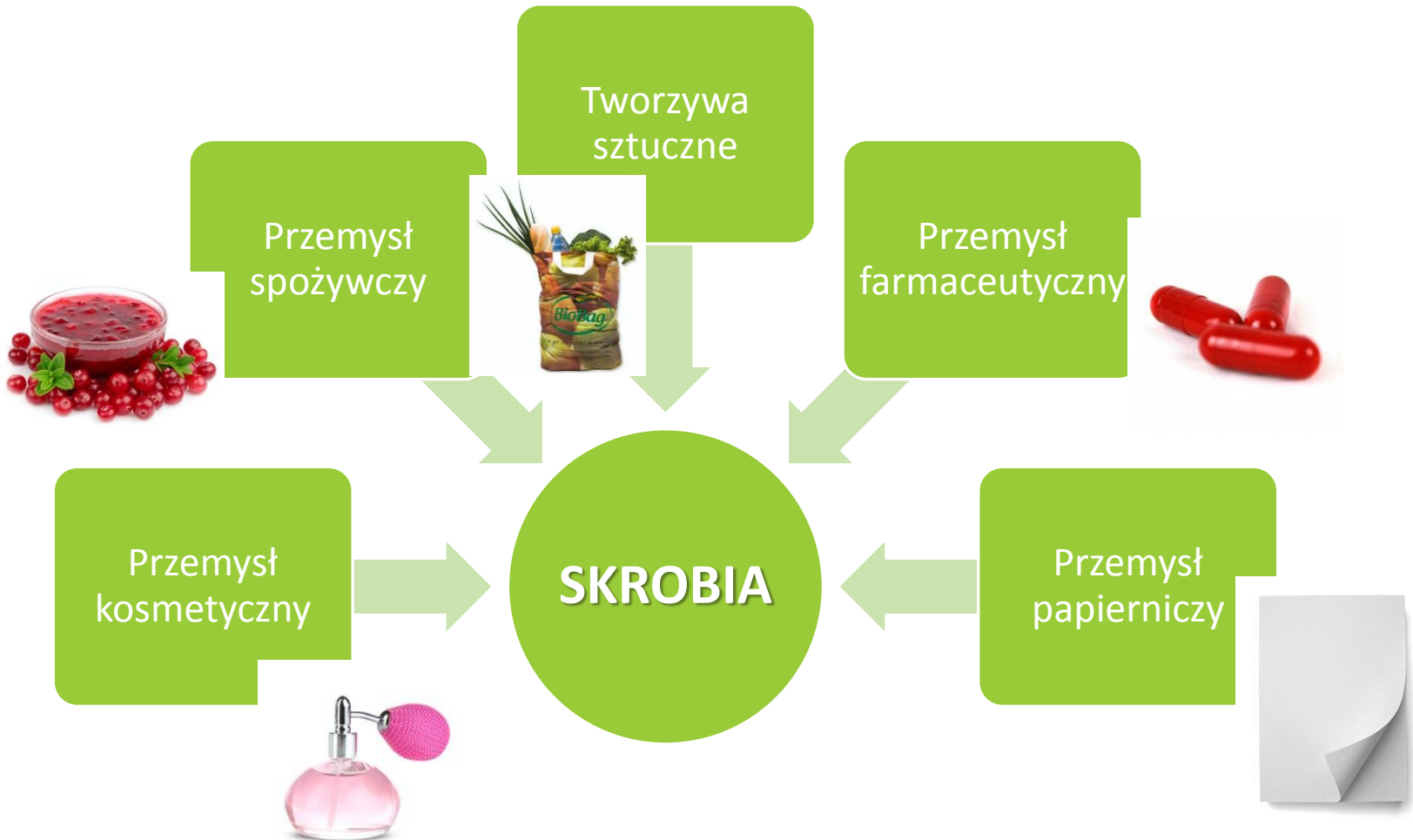
# Skrobia

Skrobia jest polisacharydem składającym się z jednostek D-glukozy połączonych ze sobą wiązaniami glikozydowymi.



Rys. 1. Struktury  
a) amylozy oraz  
b) amylopektyny.

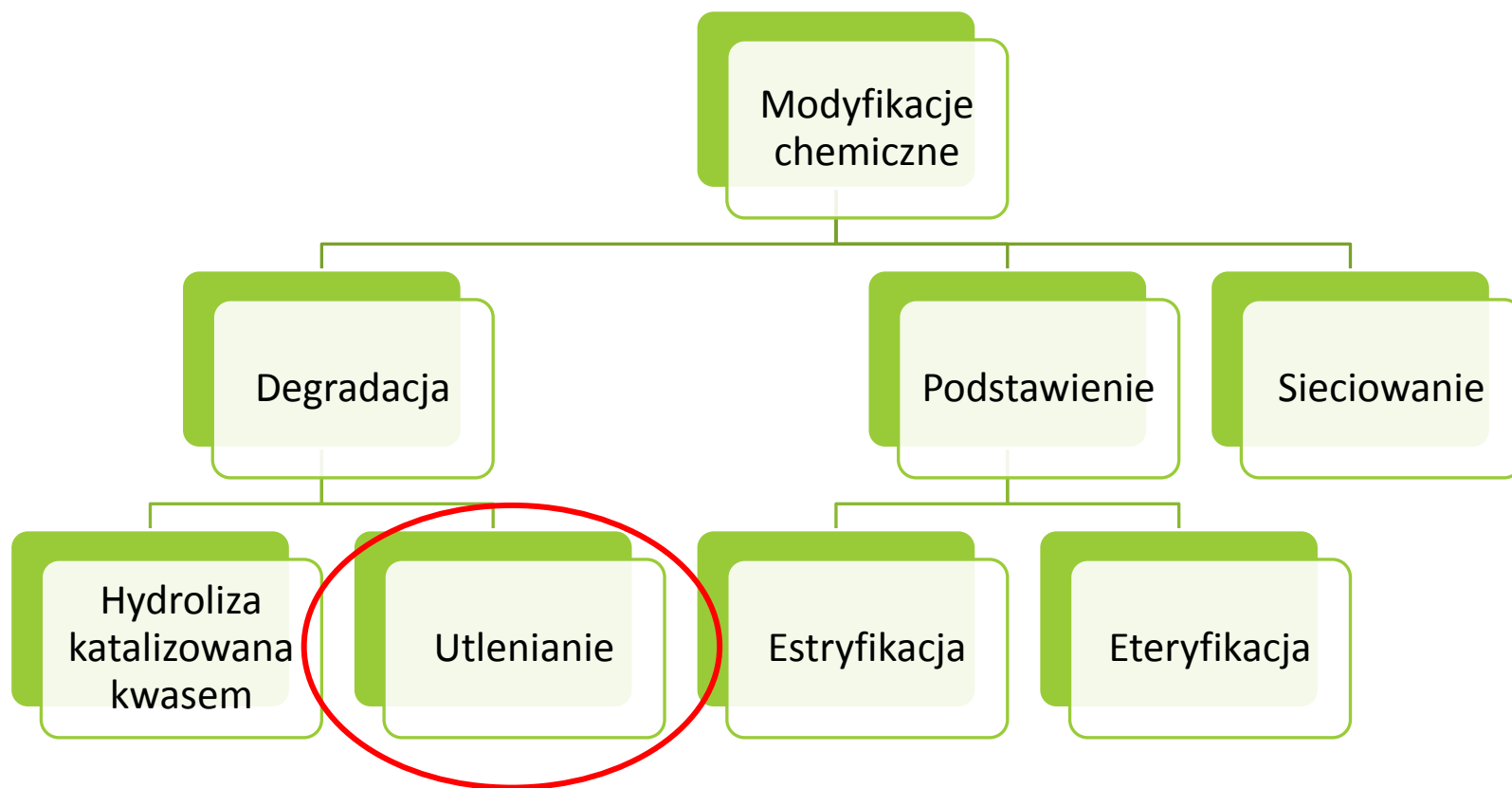
# Zastosowanie skrobi



Rys.2. Schemat przedstawiający zastosowanie skrobi.

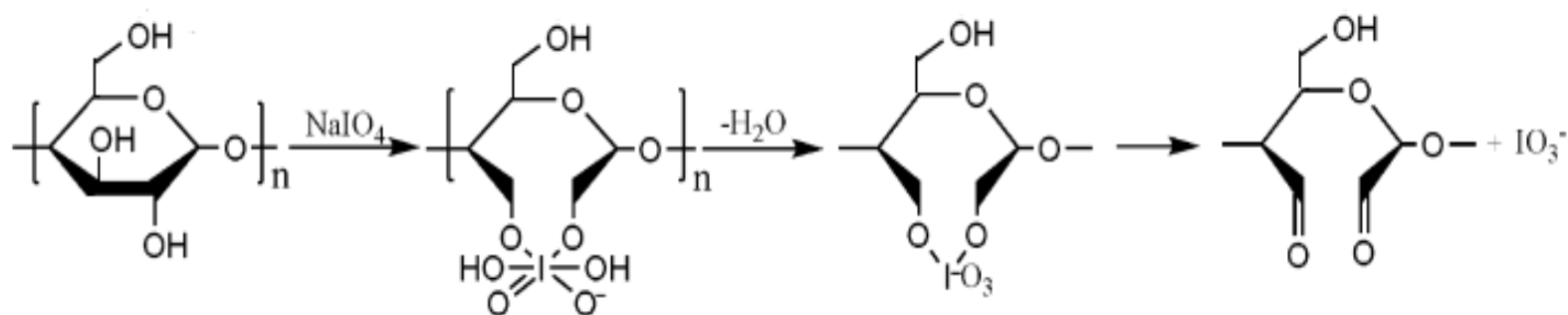
# Rodzaje modyfikacji chemicznych

---



# Utlenianie

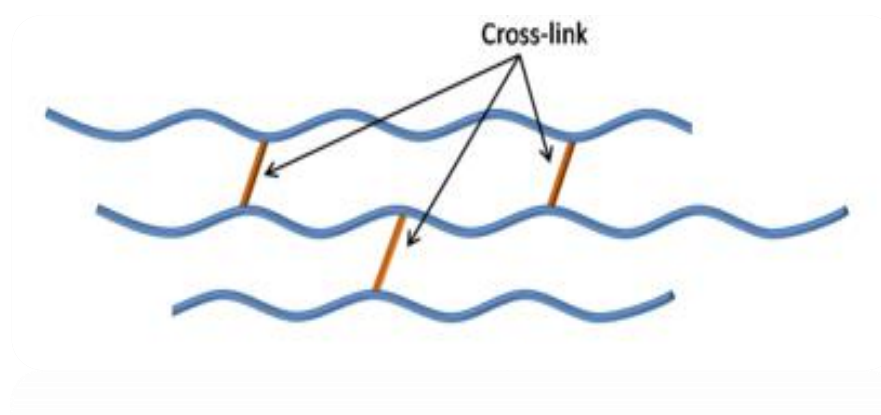
Najbardziej popularnym procesem chemicznej modyfikacji skrobi jest jej utlenianie. Reakcja ta polega na utlenianiu pierwszorzędowych i drugorzędowych grup hydroksylowych w jednostkach glukozowych.



Rys. 3. Mechanizm utleniania skrobi przy użyciu nadjodanu sodu.

# Proces sieciowania

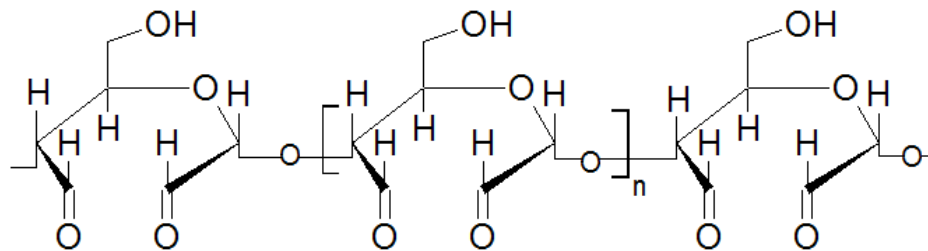
Sieciowanie jest procesem łączenia ze sobą makrocząsteczek w trójwymiarową sieć o nieskończenie dużych wymiarach. Proces ten prowadzi do utworzenia stabilnych połączeń w postaci poprzecznych wiązań kowalencyjnych.



Rys. 4. Przykładowe wiązanie sieciujące między łańcuchami polimerów.

# Skrobia dialdehydowa

Skrobia dialdehydowa stanowi polimeryczny dialdehyd wytwarzany na skutek selektywnego utleniania skrobi nadjodaniem, który rozszczepia wiązanie C2-C3 łańcucha polisacharydowego skrobi z utworzeniem dwóch grup aldehydowych.



Rys. 5. Fragment struktury skrobi dialdehydowej.



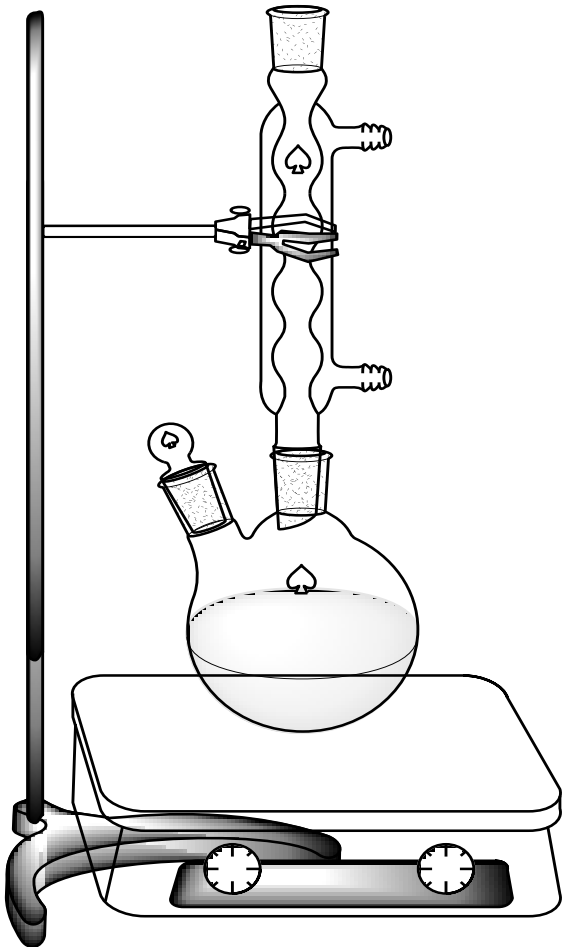
# Cel pracy badawczej

---

Celem pracy było otrzymanie szeregu czynników sieciujących różniących się ilością grup aldehydowych oraz ich botanicznym pochodzeniem, uzyskanie nowatorskich czynników sieciujących wzbogaconych w reaktywne ugrupowania aldehydowe oraz określenie właściwości otrzymanych związków.



# Synteza skrobi dialdehydowej



Rys. 6. Ilustracja przebiegu syntezy skrobi dialdehydowej.

# Legenda

Tabela 1. Zestawienie pełnych nazw i skrótów całej serii pomiarowej.

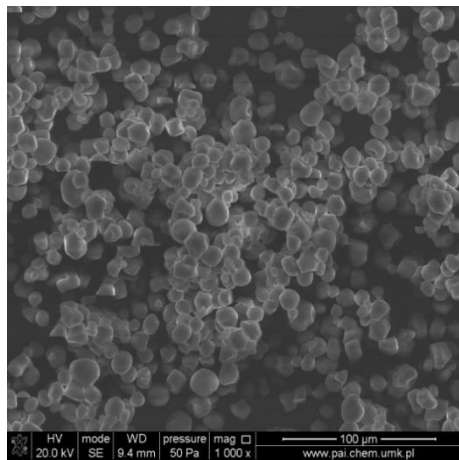
Próbka	Skrót	Próbka	Skrót
Skrobia kukurydziana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:0,5	DAS-K <sub>1</sub>	Skrobia ziemniaczana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:0,5	DAS-P <sub>1</sub>
Skrobia kukurydziana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:0,7	DAS-K <sub>2</sub>	Skrobia ziemniaczana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:0,7	DAS-P <sub>2</sub>
Skrobia kukurydziana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:0,9	DAS-K <sub>3</sub>	Skrobia ziemniaczana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:0,9	DAS-P <sub>3</sub>
Skrobia kukurydziana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:1,0	DAS-K <sub>4</sub>	Skrobia ziemniaczana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:1,0	DAS-P <sub>4</sub>
Skrobia kukurydziana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:1,1	DAS-K <sub>5</sub>	Skrobia ziemniaczana utleniana nadjodanem sodu w stosunku 1:1,1	DAS-P <sub>5</sub>

# Określenie ilości grup aldehydowych

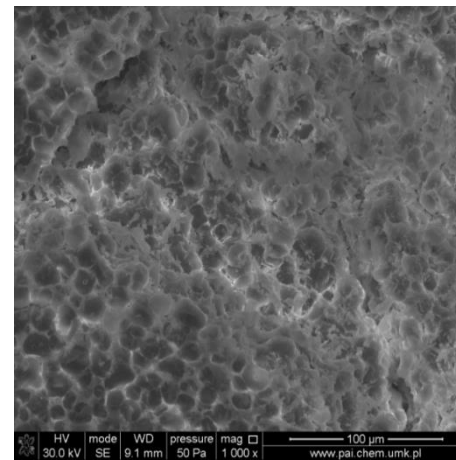
Tabela 2. Zestawienie ilości grup aldehydowych w próbkach różnego pochodzenia botanicznego

Próbka	Ilość grup aldehydowych [%]	Próbka	Ilość grup aldehydowych [%]
DAS-K <sub>1</sub>	25	DAS-P <sub>1</sub>	21
DAS-K <sub>2</sub>	29	DAS-P <sub>2</sub>	25
DAS-K <sub>3</sub>	37	DAS-P <sub>3</sub>	29
DAS-K <sub>4</sub>	67	DAS-P <sub>4</sub>	33
DAS-K <sub>5</sub>	45	DAS-P <sub>5</sub>	33

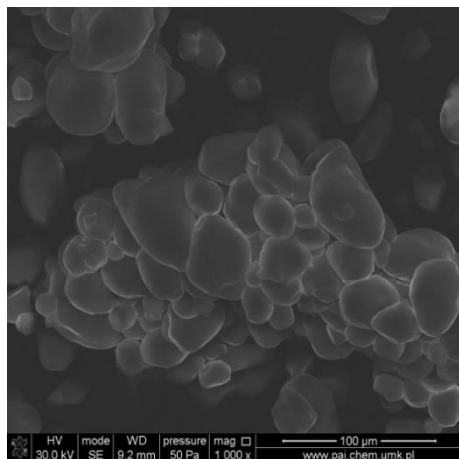
# Skaningowa mikroskopia elektronowa



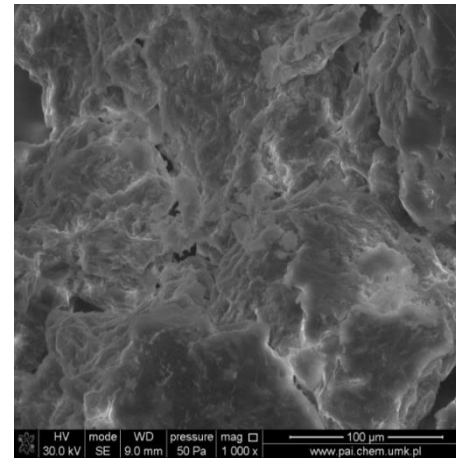
**a) skrobia kukurydziana**



**b) DAS-K<sub>1</sub>**

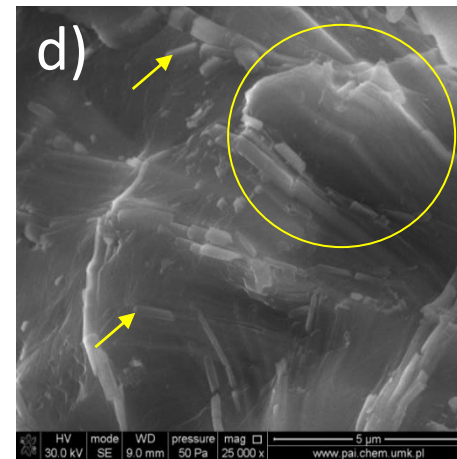
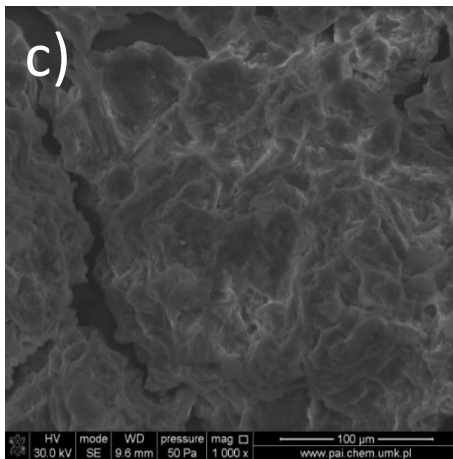
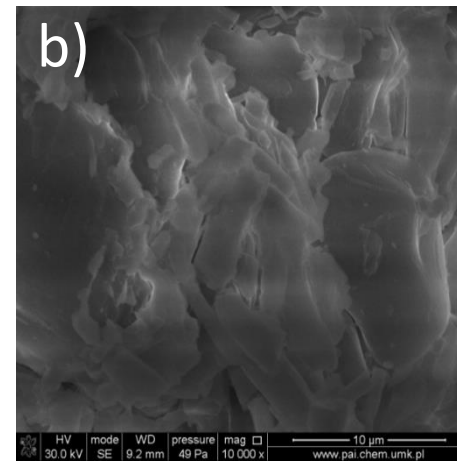
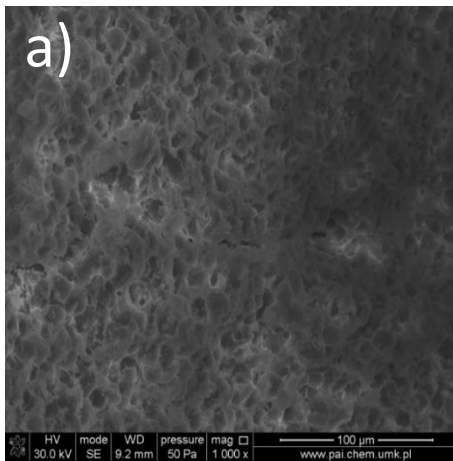


**c) skrobia ziemniaczana**



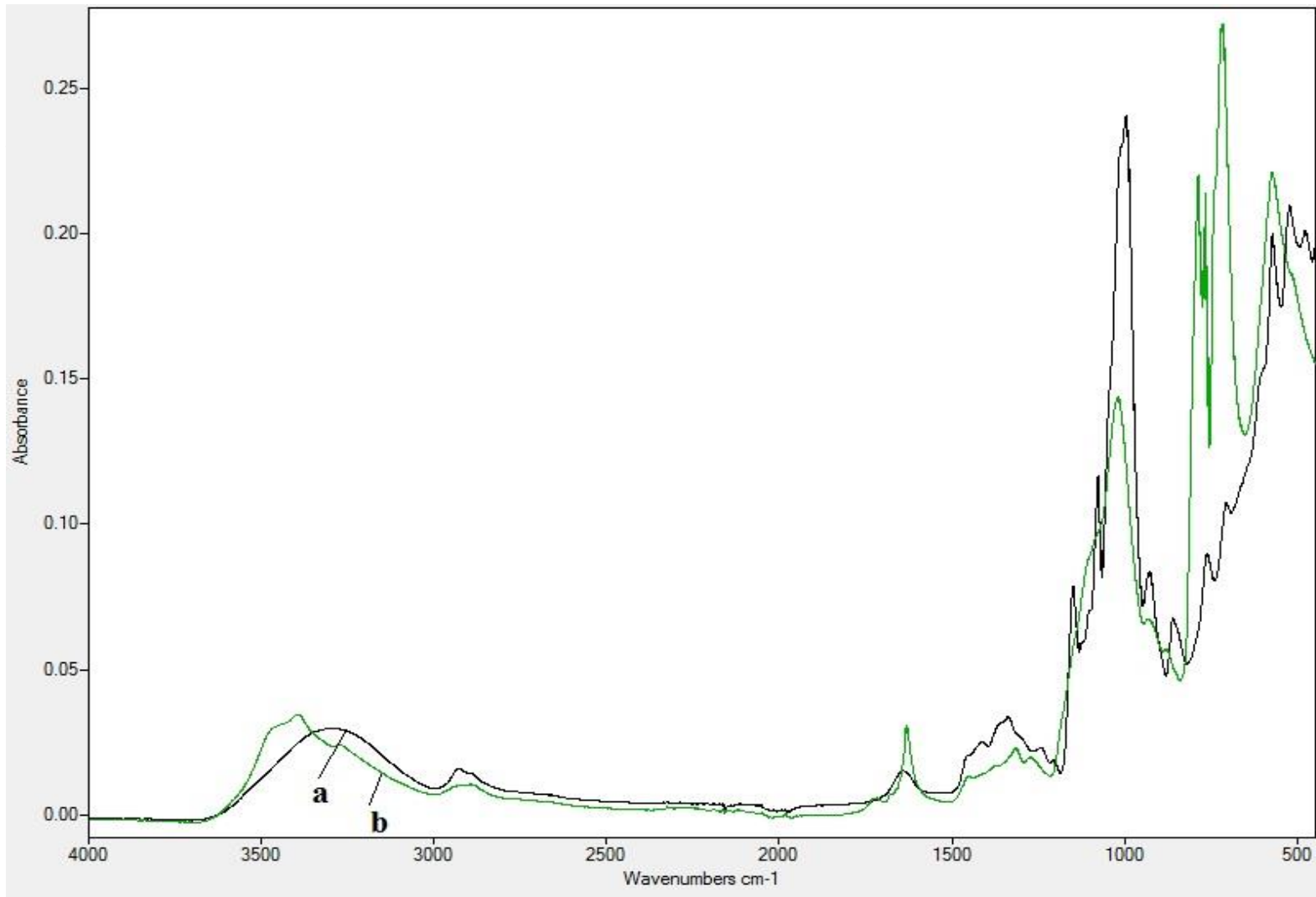
**d) DAS-Z<sub>1</sub>**

# Skaningowa mikroskopia elektronowa



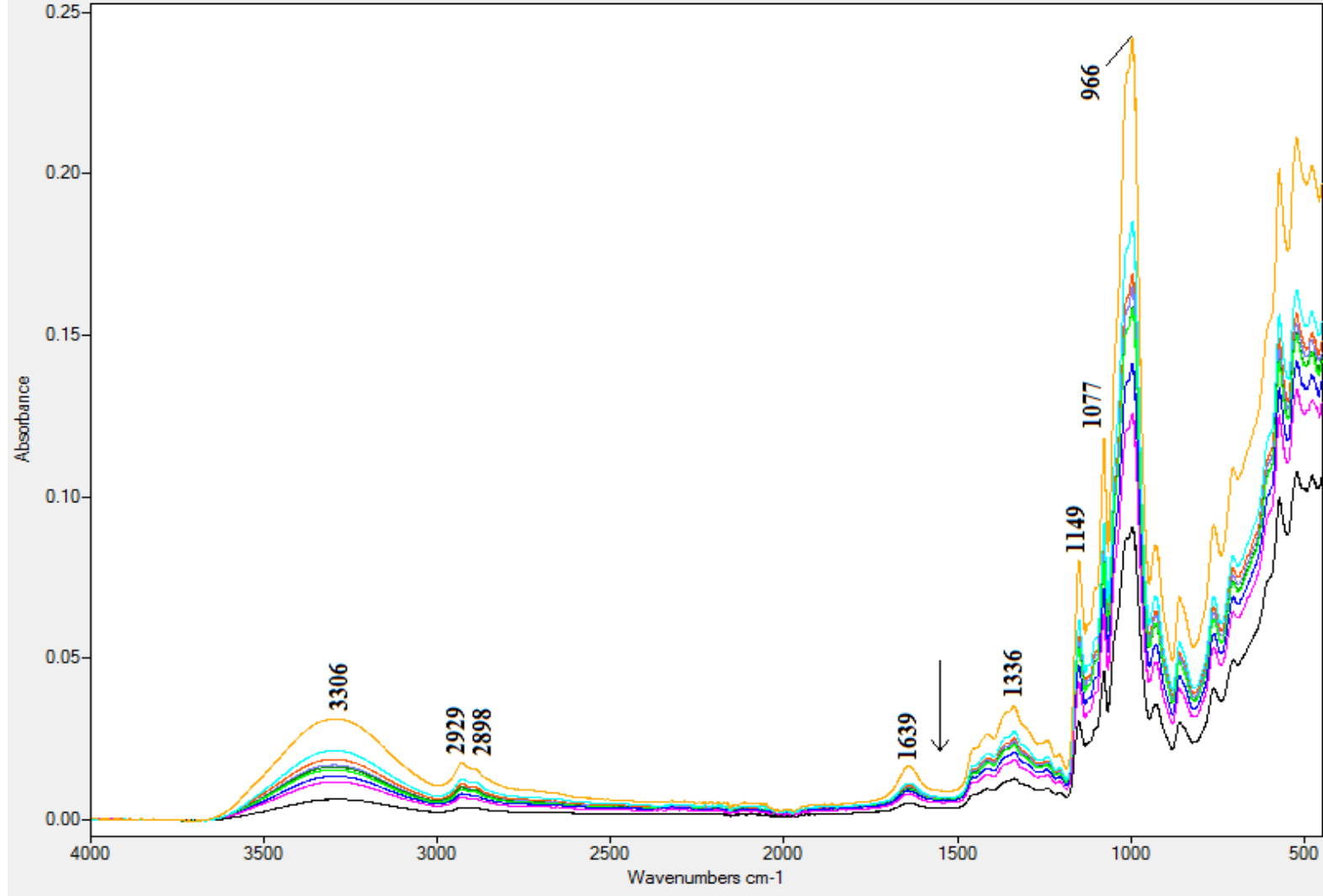
Rys. 7. Zdjęcia SEM naświetlanej przez 8h a,b) DAS-K<sub>1</sub> oraz c,d) DAS-Z<sub>1</sub>.

# Widma ATR-FTIR



Rys. 8. Porównanie widm ATR-FTIR a) skrobi kukurydzianej b) DAS-K<sub>3</sub>.

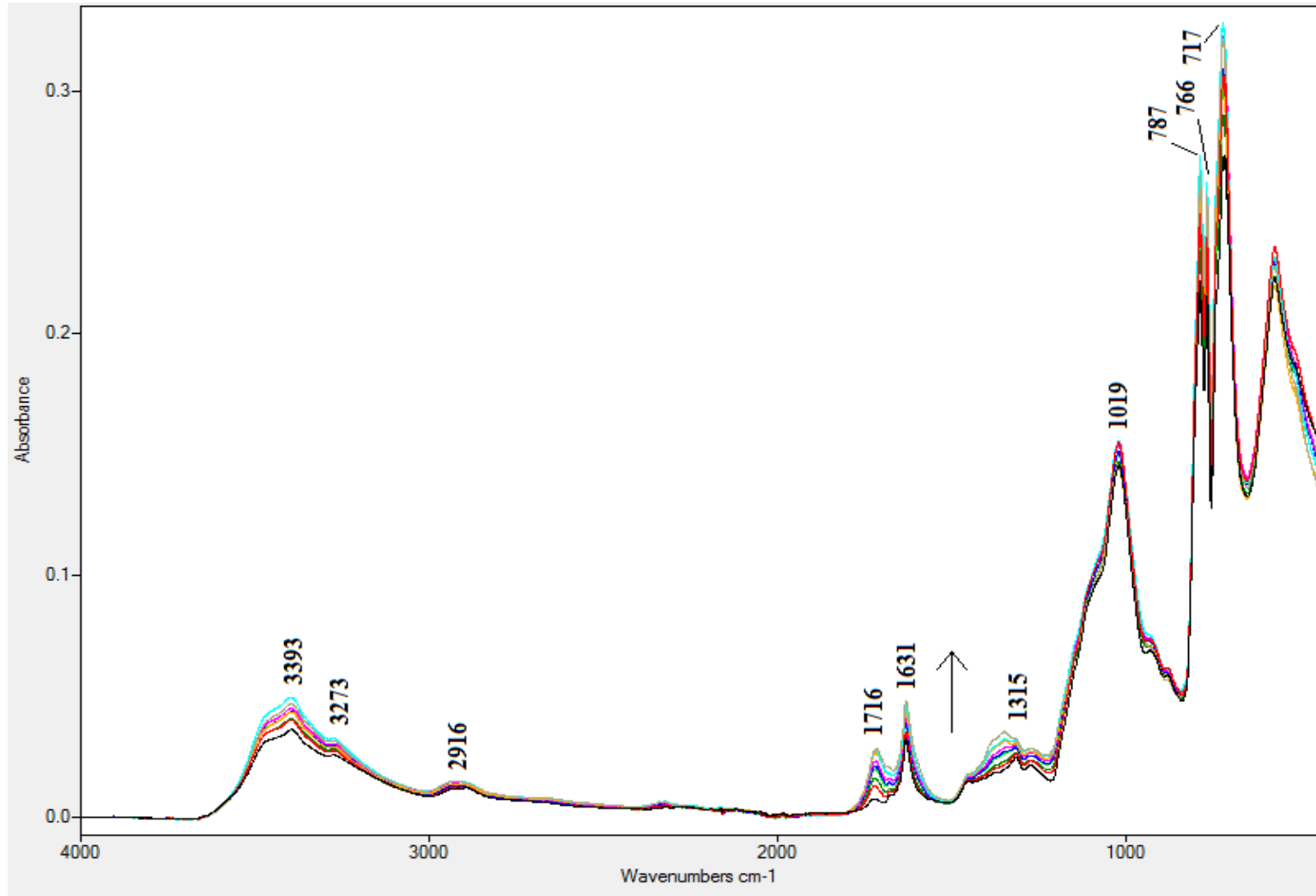
# Widma ATR-FTIR



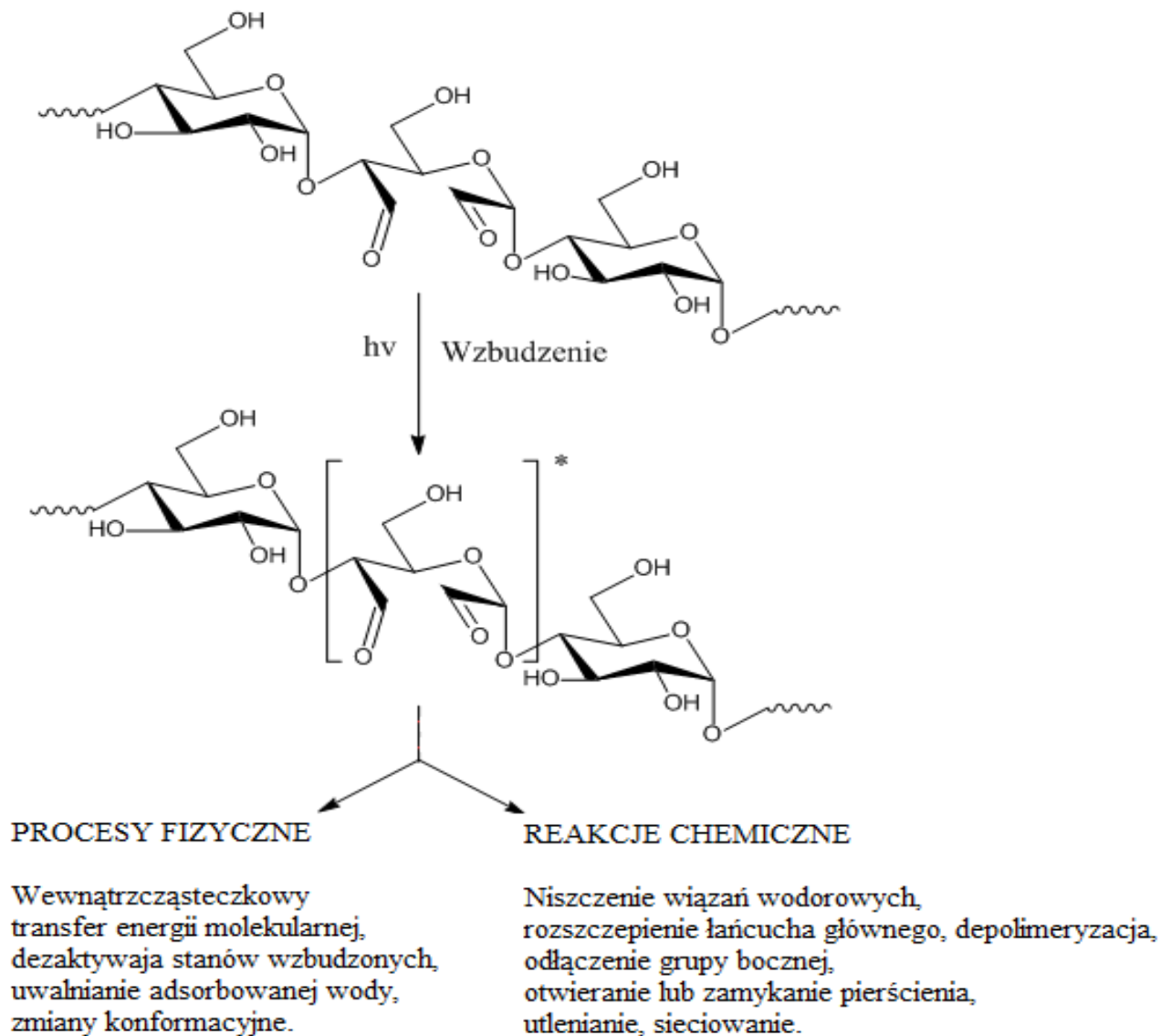
Rys. 9. Widma ATR-FTIR skrobi kukurydzianej naświetlane promieniowaniem UV.



# Widma ATR-FTIR



Rys. 10. Widma ATR-FTIR DAS-K<sub>3</sub> naświetlanej promieniowaniem UV.



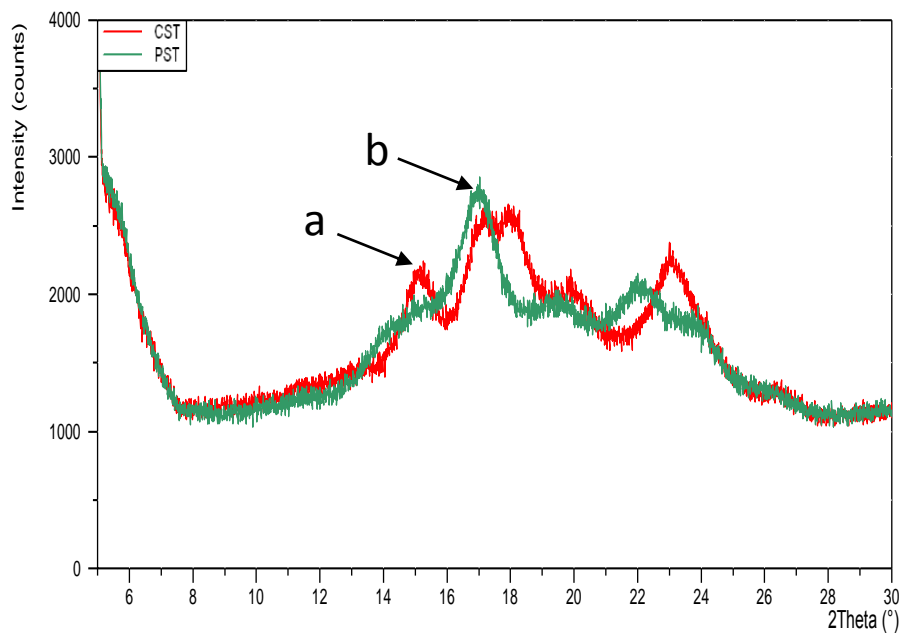
Schemat 1. Fotoproceny zachodzące w strukturze skrobi dialdehydowej naświetlanej promieniowaniem UV.

# Charakter powierzchni skrobi dialdehydowej

Tabela 3. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_t$ ), jej składowej dyspersyjnej ( $\gamma_d$ ) oraz polarnej ( $\gamma_p$ ) dla badanych materiałów.

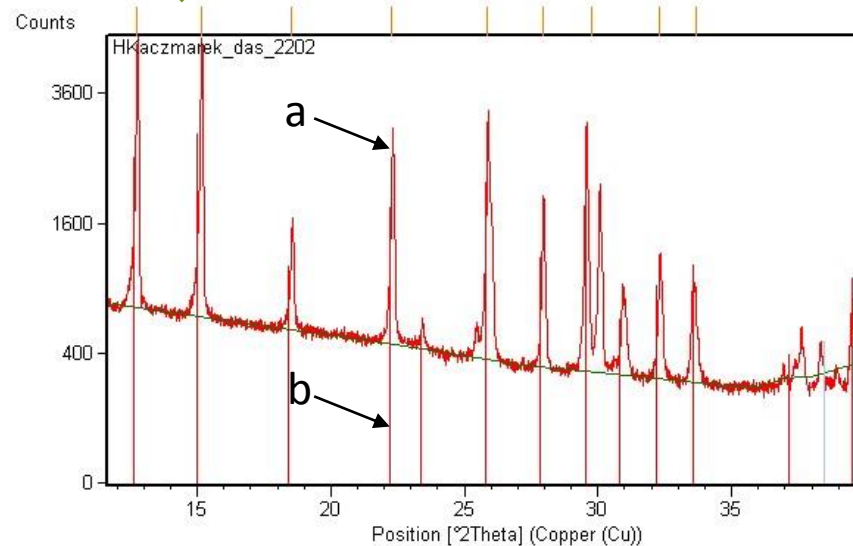
Próbka	Przed naświetlaniem			Po 8h naświetlania		
	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]					
	$\gamma_t$	$\gamma_d$	$\gamma_p$	$\gamma_t$	$\gamma_d$	$\gamma_p$
Skrobia kukurydziana	34,4	28,8	5,6	19,5	6,2	13,3
Skrobia ziemniaczana	40,6	26,7	13,9	20,7	14,2	6,5
DAS-K <sub>1</sub>	37,3	20,5	16,9	32,2	27,8	4,4
DAS-K <sub>3</sub>	37,3	20,5	16,9	33,0	27,0	6,1
DAS-K <sub>4</sub>	42,6	22,9	19,7	41,1	34,8	6,3
DAS-Z <sub>1</sub>	42,3	23,9	18,5	36,2	30,5	5,7
DAS-Z <sub>3</sub>	42,9	21,5	21,4	28,1	12,8	15,3
DAS-Z <sub>5</sub>	43,9	20,1	23,8	32,4	21,0	11,4

# Analiza XRD



Rys. 11. Dyfraktogram rentgenowski a) skrobi kukurydzianej oraz b) skrobi ziemniaczanej.

Rys. 12. Dyfraktogram rentgenowski a) DAS-K<sub>1</sub> oraz b) NaIO<sub>3</sub>.



# Podsumowanie

---

- ❑ w wyniku reakcji utleniania skrobi handlowej nadjodanem sodu otrzymano skrobię dialdehydową, której zawartość grup karbonylowych jest zależna od ilości użytego utleniacza do reakcji,
- ❑ skrobia kukurydziana poddana reakcji utlenienia wykazuje większą ilość grup aldehydowych niż skrobie dialdehydowe, otrzymane ze skrobi ziemniaczanej,
- ❑ po reakcji utlenienia można zauważyć zmianę kształtu kulistych ziaren w zwartą strukturę, z licznymi wgłębieniami i porami, co może być związane z utworzeniem grup aldehydowych,
- ❑ pomiary kąta zwilżania wykazały, że swobodna energia powierzchniowa we wszystkich przypadkach zmniejszyła po naświetleniu,
- ❑ analiza XRD wykazała, że skrobia dialdehydowa wraz z jodanem (V) tworzy trwałe kompleks wykazujący strukturę krystaliczną.

# Literatura

---

Fiedorowicz M., Para A., *Carbohydrate Polymers; Structural and molecular properties of dialdehyde starch* 2006 63(3), str 360-366,

Liber-Kneć A., Łagan S., *Polimery w Medycynie; Zastosowanie pomiarów kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni polimerów wykorzystywanych w medycynie* 2014 t.44 nr 1 str 29-34,

Moad G., *Progress in Polymer Science; Chemical modification of starch by reactive extrusion* 2011 36(2), str 218-237,

Salisu A. A., Musa H., Abba H., Kogo A. A., *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research; Preparation and characterization of dialdehyde starch and its` cross-linking with copper (II) ion* 2013 5(5), str 153-154,

Skopinska-Wisniewska J., Wegrzynowska-Drzymalska K., Bajek A., Maj M., Sionkowska A., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine; Is dialdehyde starch a valuable cross-linking agent for collagen/elastin based materials?* 2016 27 67,

Song L., Cruz C., Farrah S. R., Baney R. H., *Electronic Journal of Biotechnology; Novel antiviral activity of dialdehyde starch* 2009 t. 12 nr 2, str 1-2,

Yu J., Chang PR, Ma X., *Carbohydrate Polymers; The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch* 2010 79(2), str 296-300.

Dziękuję za uwagę.

---

