

Badania strukturalne (FTIR, DRIFT) skrobi eteryfikowanej CMS-Na_{0,6} pod kątem zastosowania w technologii mas formierskich

Structural studies (FTIR, DRIFT) of CMS-Na_{0,6} etherified starch for applications in moulding sands technology

Karolina Kaczmarek¹, Beata Grabowska¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

¹ AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, Department of Foundry Processes Engineering, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: karolina.kaczmarek@agh.edu.pl

Received: 17.10.2016. Accepted in revised form: 30.06.2017.

© 2017 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/ioid.2017.13

Streszczenie

Abstract

Do badań strukturalnych (FTIR) i termoanalitycznych (DRIFT) skierowano modyfikowaną skrobię w postaci soli sodowej karboksymetyloskrobi (CMS-Na_{0,6}) w formie wyjściowej stanowiącej roztwór koloidalny oraz w postaci usieciowanej na drodze fizycznej (temperatura, promieniowanie mikrofalowe). Zmodyfikowaną skrobię CMS-Na_{0,6} otrzymano na drodze eteryfikacji skrobi ziemniaczanej. W pierwszej części artykułu przedstawiono analizę strukturalną CMS-Na_{0,6} przed i po usieciowaniu czynnikami fizycznymi w oparciu o wyniki badań spektroskopii w podczerwieni (FTIR) uzyskanych techniką transmisyjną. W drugiej części ustalono zmiany strukturalne w eteryfikowanej skrobi, stosując technikę spektroskopii rozproszonego odbicia w zakresie średniej podczerwieni (DRIFT), rejestrując widma on-line w zakresie temperatury 25–500°C. Na podstawie przebiegów otrzymanych widm IR stwierdzono, że podczas działania czynników fizycznych (temperatura, promieniowanie mikrofalowe) dochodzi do usieciowania koloidu CMS-Na_{0,6} wskutek całkowitego odparowania wody rozpuszczalnikowej, a dalej dehydratacji i utworzenia wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych sieciujących wiązań wodorowych. Metodą spektroskopową DRIFT ustalono postęp termicznego rozkładu, jakiego CMS-Na_{0,6} podlegał podczas kontrolowanego wzrostu temperatury w zakresie 25–500°C. Ustalono, że proces degradacji termicznej rozpoczyna się już w temperaturze 280°C. Przeprowadzona analiza otrzymanych wyników badań strukturalnych stanowi dopełnienie prac badawczych w zakresie

Structural (FTIR) and thermo-analytic (DRIFT) studies were conducted on modified starch in the form of sodium salt of carboxymethyl starch (CMS-Na_{0,6}) in the initial state, i.e. a colloidal solution, and in a cross-linked form prepared by physical means (temperature, microwave radiation). Modified starch CMS-Na_{0,6} was obtained by way of etherification of potato starch. The first part of the article presents the structural analysis of CMS-Na_{0,6} before and after cross-linking by means of physical factors based on the results of infrared spectroscopy tests (FTIR) obtained with the use of the transmission technique. The second part identifies the structural changes in the etherified starch with the use of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy (DRIFT), recording the spectra in the temperature range of 25–500°C. Based on the courses of the obtained IR spectra, it was established that during the operation of physical factors (temperature, microwave radiation), cross-linking of the colloid CMS-Na_{0,6} was observed as a result of total evaporation of the solvent water and next dehydration and formation of intra- and intermolecular cross-linking hydrogen bonds. The spectroscopic method DRIFT was applied to determine the progress of the thermal decomposition of CMS-Na_{0,6} during a controlled temperature increase in the range of 25–500°C. It was established that the process of thermal degradation begins already at 280°C. The performed analysis of the obtained structural test results constitutes a complementation of the research conducted in the scope

zastosowania eteryfikowanej skrobi jako spoiwa w technologii mas formierskich.

Słowa kluczowe: badania spektroskopowe, sieciowanie, spoiwo polimerowe, skrobia modyfikowana

of applying etherified starch as a binder in moulding sand technology.

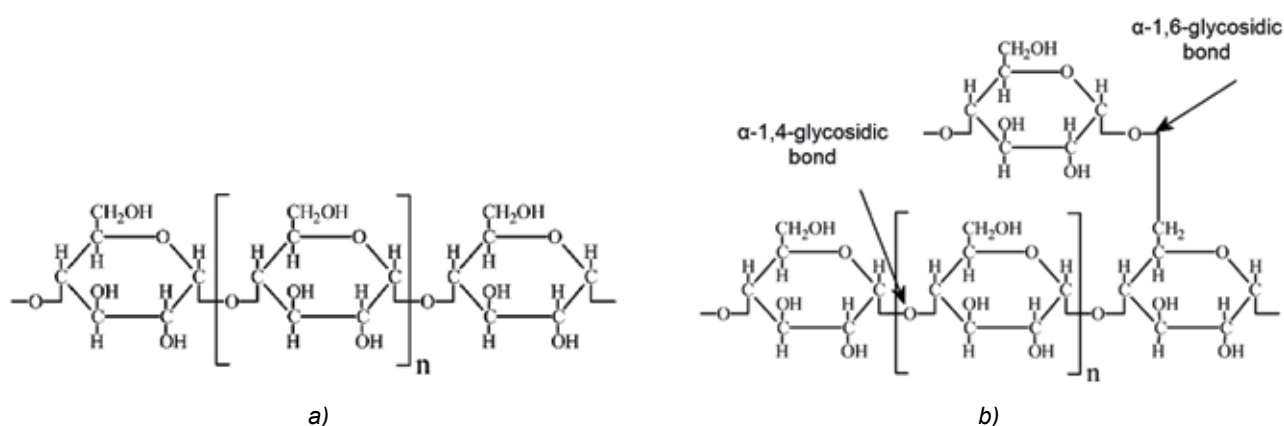
Keywords: spectroscopic studies, cross-linking, polymer binder, modified starch

1. Wstęp

Skrobia naturalna (natywna) jest powszechnie występującym w przyrodzie biopolimerem. Skrobia w postaci granul produkowana jest w roślinach przez absorpcję dwutlenku węgla w procesie fotosyntezy. Pod względem składu chemicznego nie jest jednorodna, a w jej skład wchodzi dwie główne frakcje: liniowa – amyloza oraz rozgałęziona – amylopektyna. Obie frakcje zbudowane są z merów glukozydowych stanowiących pierścienie cykliczne glukopyranozy, które są ze sobą połączone wiązaniami glikozydowymi: α -1,4-glikozydowymi w amylozie oraz α -1,4- i α -1,6-glikozydowymi w amylopektynie (rys. 1 a,b). Amyloza i amylopektyna wraz z lipidami, fosfolipidami oraz pochodnymi estrów fosforowych tworzą tzw. granulę skrobi [1].

1. Introduction

Natural (native) starch is a biopolymer which is commonly present in nature. Starch in the form of granules is produced in plants by way of carbon dioxide absorption in the process of photosynthesis. In respect of its chemical composition, it is not homogeneous, consisting of two main fractions: linear – amylose and branched – amylopectin. Both fractions consist of cyclic rings of glucopyranose, which are bound with glycosidic bonds: α -1,4-glycosidic in amylose as well as α -1,4- and α -1,6-glycosidic in amylopectin (Fig. 1 a,b). Amylose and amylopectin, together with lipids, phospholipids and derivatives of phosphorus esters, form the so-called starch granule [1].



Rys. 1. Fragment struktury: a) amylozy i b) amylopektyny

Fig. 1. Part of structure: a) amylose and b) amylopectin

W postaci naturalnej skrobia znajduje szereg zastosowań zarówno w przemyśle spożywczym, jak i farmaceutycznym, jednak znacznie większym zainteresowaniem cieszą się jej pochodne otrzymywane na drodze modyfikacji fizycznej lub chemicznej. Również w odlewnictwie znane są zastosowania skrobi jako składnika mas formierskich, chociaż stosuje się również zmodyfikowaną skrobię [2–4]. Stosowanie modyfikowanej skrobi związane jest głównie z potrzebą dostosowania jej właściwości fizykochemicznych do określonych warunków procesu technologicznego, tak by zapewnić powstanie produktu o określonych parametrach, dobrej trwałości i stabilności podczas przechowywania. Samą skrobię modyfikowaną według normy PN-A-74820:1987 definiuje się jako skrobię naturalną przetworzoną w sposób zmieniający jedną lub więcej jej wyjściowych właściwości fizycznych

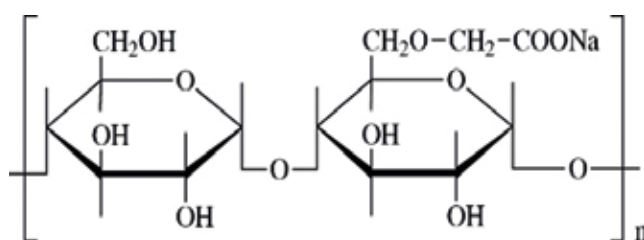
In its natural form, starch is commonly applied both in the gastronomic and pharmaceutical industry; however, its derivatives obtained by way of physical or chemical modification are much more popular. Also in foundry, starch is known to be applied as a component of moulding sands, although modified starch is used as well [2–4]. The application of modified starch is mainly connected with the need to adapt its physicochemical properties to the specific conditions of the technological process in order to ensure a product with specific parameters, as well as good durability and stability during storage. The modified starch according to the standard PN-A-74820:1987 is defined as natural starch processed in a way which changes its initial physical or chemical properties. An example of modified starch is the product of its etherification, during

lub chemicznych. Przykładem skrobi modyfikowanej jest produkt jej eteryfikacji, podczas której powstaje sól sodowa karboksymetyloskrobi (CMS-Na).

Od kilku dziesięcioleci optymalizacja reakcji otrzymywania skrobi eteryfikowanej ze skrobi naturalnych różnego pochodzenia biologicznego pozwala uzyskać produkt o właściwościach istotnych dla celowanych zastosowań przemysłowych [5–7]. Istotą tej modyfikacji jest wprowadzenie na drodze eteryfikacji do grupy bocznej cyklicznego pierścienia glukopiranozy hydrofilowej grupy (-CH₂-COONa) (rys. 2). Podczas eteryfikacji wprowadzanie grupy hydrofilowej można kontrolować ilościowo, a wydajność procesu charakteryzuje tzw. stopień podstawienia (DS). Stopień podstawienia również determinuje właściwości fizykochemiczne modyfikowanej skrobi. Obecność hydrofilowej grupy powoduje, że CMS-Na jest dość dobrze rozpuszczalna w zimnej wodzie, wpływa na klarowność filmów i past. Proces eteryfikacji ma również na celu ustabilizowanie roztworów wodnych skrobi i ograniczenie skłonności do jej retrogradacji, czyli całej grupy zjawisk zachodzących podczas przechowywania koloidów skrobi, a polegających na tworzeniu wiązań między cząsteczkami skrobi i prowadzących do wzrostu jej krystaliczności w niskiej temperaturze [8].

which sodium salt of carboxymethyl starch (CMS-Na) is formed.

For several decades, the optimization of the reaction of obtaining etherified starch from natural starch of various biological origins has made it possible to obtain a product with the properties important for dedicated industrial applications [5–7]. The essence of such a modification is the introduction, by way of etherification, of a hydrophilic group (-CH₂-COONa) into the pendant group of the cyclic glucopyranose ring (Fig. 2). During the etherification, the introduction of the hydrophilic group can be controlled in respect of quantity, and the efficiency of the process is characterized by the so-called degree of substitution (DS). The degree of substitution also determines the physico-chemical properties of the modified starch. The presence of the hydrophilic group causes CMS-Na to be quite soluble in cold water and it affects the clarity of films and pastes. The etherification process also aims at the stabilization of the starch water solutions and the limitation of the tendency for its retrogradation, which is a whole group of phenomena occurring during the storage of starch colloids, consisting in the formation of bonds between the starch molecules and leading to an increase of its crystallinity at low temperature [8].



Rys. 2. Fragment struktury soli sodowej karboksymetyloskrobi

Fig. 2. Part of structure of sodium salt of carboxymethyl starch

Sól sodowa karboksymetyloskrobi jest przedmiotem szerszych badań prowadzonych w zespole autorek związanych z zastosowaniem jej w technologii mas formierskich. CMS-Na charakteryzuje rozpuszczalność w zimnej wodzie, odpowiednia lepkość i stabilność termiczna roztworów koloidalnych, dobra adhezijność, zdolność do wymiany jonów. Między innymi dlatego może być stosowana jako dodatek do mas klasycznych, a ze względu na obecność grup polarnych można wykorzystać jej zdolność do sieciowania w różnych układach, w tym w układzie z osnową mineralną [9–11]. Jednak wyniki prac badawczych wskazują, że sposób prowadzenia eteryfikacji skrobi, a w tym stopień jej podstawienia mają w zakresie zastosowania CMS-Na w technologii mas formierskich kluczowe znaczenie [11].

W niniejszej pracy przeprowadzono szczegółową analizę struktury soli sodowej karboksymetyloskrobi o średnim stopniu podstawienia (DS) równym 0,6 (CMS-

Sodium salt of carboxymethyl starch has been the subject of more extensive studies conducted by the authors' team, related to its application in the moulding sand technology. In comparison with native starch, CMS-Na is characterized by solubility in cold water, higher viscosity and thermal stability of colloidal solutions, good adhesion and the ability of ion exchange. That is why it can be used as an addition to classical sands, and owing to the presence of polar groups, its ability of cross-linking can be applied in many systems, including one with a mineral matrix [9–11]. However, the results of the research suggest that the manner of performing starch etherification, including the manner of its substitution, are crucial in the application of CMS-Na in the moulding sand technology [11].

This paper performs a detailed analysis of the structure of sodium salt of carboxymethyl starch of the average degree of substitution (DS) equaling 0.6 (CMS-Na_{0.6}). It

-Na_{0,6}). Określono też zmiany zachodzące w CMS-Na_{0,6} na skutek oddziaływania czynników fizycznych. Analizy dokonano w oparciu o wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni (FTIR). Ponadto dla CMS-Na_{0,6} określono zmiany strukturalne, jakie zachodzą w zadanym zakresie temperatury (25–500°C), wykorzystując metodę DRIFT. Przeprowadzona analiza otrzymanych wyników badań strukturalnych stanowi dopełnienie prac badawczych w zakresie zastosowania eteryfikowanej skrobi jako spoiwa w technologii mas formierskich [11–15].

2. Proces modyfikacji skrobi

Skrobię modyfikowaną, skierowaną do badań, otrzymano metodą półsuchą w mieszalniku Henschela. Odważoną i przesianą skrobię umieszczono w reaktorze i nawilżono wodą destylowaną przez spryskiwanie. Całość mieszano przez kilkadziesiąt minut w temperaturze pokojowej. Po tym czasie do reaktora wprowadzono wodorotlenek sodu w postaci mikrogranulek i ustawiono temperaturę prowadzenia procesu na 40°C. Po zakończeniu procesu alkalizacji dodano sól sodową kwasu chlorooctowego w postaci proszku i znów mieszano. Kolejno zwiększono temperaturę procesu do 45°C oraz szybkość obrotów mieszadeł. Proces eteryfikacji prowadzono przez 3 godziny. Otrzymany produkt odsączono, zobojętniono kwasem octowym, przemyto pięciokrotnie 80% wodnym roztworem metanolu, a następnie jeden raz czystym metanolem. Produkt suszono w temperaturze pokojowej [2,4,6].

Sposób otrzymywania modyfikowanej skrobi CMS-Na został opracowany i przeprowadzony w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie [2,4].

W procesie modyfikacji na drodze eteryfikacji otrzymano sól sodową karboksymetyloskrobi o stopniu podstawienia 0,6 (CMS-Na_{0,6}) w postaci ciała stałego barwy białej.

3. Metodyka

3.1. Przygotowanie próbek do badań

Z udziałem otrzymanej na drodze eteryfikacji CMS-Na_{0,6} sporządzono 3% wodny roztwór koloidalny o lepkości według Brookfielda 650 mPa·s i pH 9,6. Próbki CMS-Na_{0,6} w postaci roztworu poddano sieciowaniu.

3.2. Sieciowanie próbek

Sieciowanie próbek CMS-Na_{0,6} w postaci roztworu przeprowadzono przy użyciu czynników fizycznych:

- promieniowania mikrofalowego o mocy 800 W. Proces sieciowania prowadzono w urządzeniu mikrofalowym INOTEC MD 10940 z możliwością

also determines the changes occurring in CMS-Na_{0,6} as a result of the operation of physical factors. The analysis was performed based on the results of infrared spectroscopy tests (FTIR). Also, for CMS-Na_{0,6}, the structural changes taking place in the pre-set temperature range (25–500°C) were determined by means of the DRIFT method. The analysis of the obtained structural test results constitutes a complementation of the research conducted in the scope of the application of etherified starch as a binder in the moulding sand technology [11–15].

2. Process of starch modification

The modified starch assigned for the tests was obtained by the semi-dry method in a Henschel mixer. The weighed and sieved starch was placed in a reactor and wetted with distilled water by way of sprinkling. The whole was mixed for dozens of minutes at room temperature. After this time, sodium hydroxide in the form of micro-granules was introduced into the reactor and 40°C was set as the process temperature. After the end of the alkalization process, sodium salt of chloroacetic acid was added in the form of powder and the whole was mixed again. Next, the process temperature was raised to 45°C and the rotation speed of the stirrers was increased. The etherification process lasted 3 hours. The obtained product was filtered off, neutralized with acetic acid, rinsed five times with 80% methanol water solution and then once with pure methanol. The product was dried at room temperature [2,4,6].

The manner of obtaining the modified starch CMS-Na was developed and performed at West Pomeranian University of Technology in Szczecin [2,4].

In the process of modification by way of etherification, the product was sodium salt of carboxymethyl starch of the degree of substitution 0.6 (CMS-Na_{0,6}) in the form of a white solid.

3. Methodology

3.1. Test sample preparation

With the participation of CMS-Na_{0,6} obtained by way of etherification, a 3% colloidal water solution was prepared, with the Brookfield viscosity of 650 mPa·s and pH 9.6. The CMS-Na_{0,6} samples in the form of a solution underwent cross-linking.

3.2. Sample cross-linking

The cross-linking of the CMS-Na_{0,6} samples in the form of a solution was performed with the use of physical factors:

ustawienia mocy i czasu działania mikrofal. Czas napromieniowania próbek CMS-Na_{0.6} ustalono na 60 s, a temperatura w urządzeniu mikrofalowym wynosiła ok. 100°C;

- konwencjonalne wygrzewanie/suszenie w temperaturze 100°C. Proces sieciowania prowadzono w suszarce laboratoryjnej typu SUP-65 przez 1 h.

Po usieciowaniu próbki CMS-Na_{0.6}, już w postaci stałej, roztarto w moździerzu i skierowano do badań strukturalnych.

3.3. Badania strukturalne techniką transmisyjną (FTIR)

Badania strukturalne przeprowadzono techniką transmisyjną (FTIR) z wykorzystaniem spektrometru Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS. Dobrany zakres liczb falowych wynosił 4000–400 cm⁻¹, ustalono rozdzielczość na poziomie 4 cm⁻¹ przy wykonaniu 32 skanów próbki.

3.4. Badania spektroskopowe techniką rozproszonego odbicia w zakresie środkowej podczerwieni (DRIFT)

Rejestrowanie widm temperaturowych w zakresie 25–500°C techniką DRIFT (ang. *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) przeprowadzono na przystawce połączonej z urządzeniem do kontrolowania temperatury i systemem chłodzenia wodą. Widma dla wybranych próbek rejestrowano w zakresie liczb falowych 4000–600 cm⁻¹, przyjmując rozdzielczość 8 cm⁻¹ i liczbę skanów 64. Interferogramy z 64 skanów były uśrednione do jednego widma.

Dane skompletowano w warunkach wzrastającej temperatury w atmosferze tlenowej, zachowując reżim temperaturowy. Nagrzewanie próbki do zadanej temperatury trwało 3 min, a rejestrację widm rozpoczynano po 1 min po osiągnięciu zadanej temperatury. Normalizację widm wykonano przez porównanie widma otrzymanego z widmem tła (KBr).

Przygotowanie materiałów do pomiarów spektroskopowych DRIFT w przypadku CMS-Na wymagało zmieszania i roztarcia próbki w agatowym moździerzu ze sproszkowanym spektroskopowo czystym i suchym bromkiem potasu w dobranej empirycznie proporcji, a następnie umieszczenia mieszaniny w komorze próbki przystawki DRS/DRIFT. Rozcieńczenie próbki z nieabsorbującym związkiem, jak KBr umożliwiło w tym przypadku zmniejszenie intensywności pasm, a tym samym zredukowanie zniekształceń w przebiegu widm [16].

- Microwave radiation with the power of 800 W. The cross-linking process was conducted by means of the microwave device INOTEC MD 10940 with the option of power and microwave operation time control. The radiation time of the CMS-Na_{0.6} samples was set to 60 s, and the temperature in the microwave device was about 100°C;

- Conventional annealing/drying at 100°C. The cross-linking process was performed in the SUP-65 laboratory drier for 1 h.

After the cross-linking, the CMS-Na_{0.6} samples, already in their solid state, were ground in a mortar and then underwent structural tests.

3.3. Structural tests by the transmission technique (FTIR)

The structural tests were performed by the transmission technique (FTIR) with the use of the Digilab Excalibur FTS 3000 Mx spectrometer with the DTGS detector. The selected range of wavenumbers was 4000–400 cm⁻¹ and the set resolution was at the level of 4 cm⁻¹ with 32 recorded sample scans.

3.4. Spectroscopic tests with the Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transfer technique (DRIFT)

The recording of the temperature spectra in the range of 25–500°C by the DRIFT technique was performed on an attachment connected to the devices for temperature and water cooling system control. The spectra of selected samples were recorded in the wavenumber range of 4000–600 cm⁻¹, with the set resolution of 8 cm⁻¹ and the scan number of 64. The interferograms from the 64 scans were averaged to one spectrum.

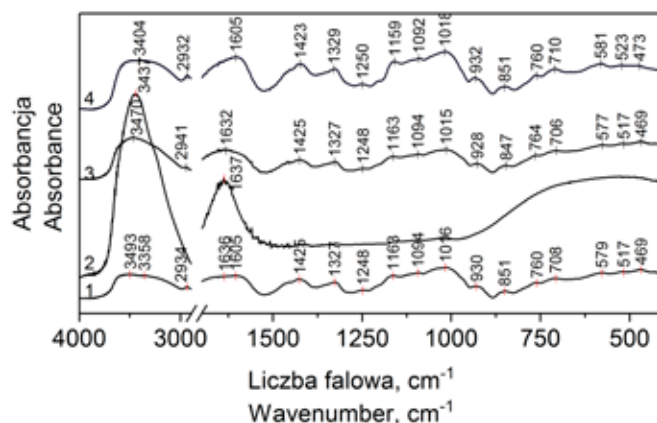
The data was completed under the conditions of increasing temperature in the atmosphere of oxygen, with the preservation of the temperature regime. The heating of the samples to the pre-set temperature lasted 3 min, and the recording of the spectra began 1 min after the pre-determined temperature was reached. The normalization of the spectra was performed by way of comparing the obtained spectrum with the background spectrum (KBr).

The preparation of the materials for the DRIFT spectroscopic tests, in the case of CMS-Na, required mixing and grinding of the sample in an agate mortar with powdered spectroscopically pure dry potassium bromide in an empirically selected proportion and next placing of the mixture in the chamber of the DRS/DRIFT attachment. Diluting the sample with a non-absorbing compound, such as KBr, in this case, made it possible to reduce the band intensity, thus reducing the distortions in the spectrum course [16].

4. Wyniki badań i ich analiza

4.1. Określenie wpływu czynników sieciujących na strukturę skrobi modyfikowanej

Na rysunku 3 zestawiono widma IR dla CMS-Na_{0,6} w postaci: stałej (wyjściowej, nieusieciowanej), roztworu wodnego oraz usieciowanej (podwyższona temperatura, promieniowanie mikrofalowe).



Rys. 3. Widma IR próbek CMS-Na_{0,6}: 1 – forma wyjściowa (nieusieciowana), 2 – roztwór wodny, 3 – forma usieciowana w podwyższonej temperaturze, 4 – forma usieciowana w polu mikrofal

Fig. 3. IR spectra of CMS-Na_{0,6} samples: 1 – initial form (non-cross-linked), 2 – water solution, 3 – cross-linked form at an elevated temperature, 4 – cross-linked form in the microwave field

Interpretację i charakterystykę kluczowych pasm przeprowadzono, wprowadzając podział przebiegów widma na cztery główne rejony liczb falowych:

- 1) poniżej 800 cm⁻¹,
- 2) 800–1500 cm⁻¹ (tzw. obszar „fingerprint”),
- 3) obszar 2800–3000 cm⁻¹ (obszar rozciągającego drgania C-H),
- 4) obszar 3000–3600 cm⁻¹ (rejon rozciągającego drgania O-H) [16,17].

Na widmach IR CMS-Na (rys. 3, widmo 1) przy niskich liczbach falowych (obszar poniżej 800 cm⁻¹) ujawniają się wibracje atomów w cząsteczkach związane z drganiami szkieletowymi glukopiranozy [16,18]. Na widmie próbki CMS-Na_{0,6} w postaci wyjściowej pasmom z maksimum przy 579 cm⁻¹, 517 cm⁻¹ oraz 469 cm⁻¹ przypisano szkieletowe drgania pierścienia piranozowego w jednostce glukozy. Pasma te widoczne są również na widmach IR dla próbek po usieciowaniu (rys. 3, widmo 3 i 4).

Maksima pasm przy 760 cm⁻¹, 851 cm⁻¹ i 930 cm⁻¹ potwierdzają obecność wiązania α-1,4-glikozydowego (C-O-C) typowego dla skrobi naturalnej [17]. Ponadto

4. Test results and analysis

4.1. Determination of the effect of cross-linking factors on the structure of modified starch

Figure 3 compiles the IR spectra for CMS-Na_{0,6} in the following forms: solid (initial, non-cross-linked), water solution and cross-linked (elevated temperature, microwave radiation).

The interpretation and characteristics of the key bands were performed by way of introducing a division of the spectrum courses into four main wavenumber regions:

- 1) below 800 cm⁻¹,
- 2) 800–1500 cm⁻¹ (the so-called “fingerprint” area),
- 3) area of 2800–3000 cm⁻¹ (area of C-H stretching vibration),
- 4) area of 3000–3600 cm⁻¹ (area of O-H stretching vibration) [16,17].

On the IR spectra of CMS-Na (Fig. 3, spectrum 1), with low wavenumbers (area below 800 cm⁻¹), the vibrations of the atoms in the molecules connected with the skeletal vibrations of glucopyranose are revealed [16,18]. On the spectrum of the CMS-Na_{0,6} sample in the initial form, the bands with a maximum at 579 cm⁻¹, 517 cm⁻¹ and 469 cm⁻¹ were assigned with the skeletal vibrations of the pyranose ring in a glucose unit. These bands are also visible on the IR spectra for the cross-linked samples (Fig. 3, spectra 3 and 4).

The maxima of the bands at 760 cm⁻¹, 851 cm⁻¹ and 930 cm⁻¹ confirm the presence of the α-1,4-glycosidic (C-O-C) bond, typical for natural starch [17]. Also, on

na widmach IR wykonanych dla próbek 1, 3 i 4 zaobserwowano istnienie pasm z maksimami przy liczbach falowych 1015 cm⁻¹, 1094 cm⁻¹ i 1163 cm⁻¹, których powstanie również dotyczy drgań charakterystycznych dla skrobi natywnej (drgania: C-O rozciągające, C-H zginające, C-O i C-C rozciągające). Natomiast charakterystyczne dla skrobi eteryfikowanej CMS-Na są pasma zlokalizowane przy maksimach w 1327 cm⁻¹, 1425 cm⁻¹ i 1605 cm⁻¹. Pasma te można przypisać obecności w strukturze grup karboksylowych (-COOH).

Porównując kształt widm IR dla próbki wyjściowej (widmo 1) i usieciowanej (widma 3 i 4), nie zauważono istotnej zmiany w intensywności zidentyfikowanych pasm. Pasma przy liczbach falowych 930 cm⁻¹ nie ulegają zmianom w przypadku sieciowania sypia zarówno w podwyższonej temperaturze (widmo 3), jak i w polu promieniowania mikrofalowego (widmo 4). Zatem na skutek dobranych czynników sieciujących nie zaobserwowano pęknięcia wiązań α -1,4-glikozydowych.

Na widmach 1, 3 i 4 odpowiednio próbki wyjściowej i próbek usieciowanych w rejonie poniżej 3000 cm⁻¹ nie odnotowano znaczących przesunięć maksimów pasm, a różnice są nieznaczne i zwykle mieszczą się w granicach błędów pomiarowego zastosowanej metody badawczej.

Przebiegi widm IR skrobi modyfikowanej w formie wyjściowej i usieciowanej fizycznie w zakresie liczb falowych 2800–3000 cm⁻¹ pozwalały zauważyć obecność pasm związanych z drganiami rozciągającymi grupy CH₂. Ponadto na wszystkich widmach IR w obszarze liczb falowych 3000–3600 cm⁻¹ stwierdzono obecność pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających O-H, choć przebiegi pasm (szerokość i intensywność pasm) różnią się w zależności od badanej próbki.

W zakresie liczb falowych 3600–3000 cm⁻¹ szerokie pasmo odpowiadające drganiom wolnej grupy O-H (H₂O) i wiązań wodorowych nie zanika po sieciowaniu. Na widmie IR dla próbki wyjściowej w rejonie powyżej 3000 cm⁻¹ zarejestrowano dwa maksima związane z obecnością wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych w skrobi modyfikowanej. Po usieciowaniu zmienia się przebieg widma i obserwuje się przesunięcia pasm w kierunku niższych liczb falowych (widmo 3: 3470 cm⁻¹; widmo 4: 3404 cm⁻¹). Świadczy to o zmianach zachodzących w obszarze wiązań wodorowych, również tych zachodzących w relacji skrobia – woda rozpuszczalnikowa, a obecność tego pasma i przesunięcia maksimów wynikają prawdopodobnie z obecności wiązań wodorowych w usieciowanej próbce CMS-Na_{0.6} oraz obecności wody związanej.

Szerokie pasmo z maksimum przy 1637 cm⁻¹ na widmie roztworu koloidalnego przypisano wodzie zaadsorbowanej w amorficznych regionach granuli skrobi ziemniaczanej [17]. Na widmach skrobi modyfikowanej w postaci wyjściowej i po usieciowaniu pasmo to jest również obecne, jednak nakłada się na inne pasmo pochodzące od grup karboksylowych. Stąd widoczne

the IR spectra made for samples 1, 3 and 4, the presence of bands with maxima wavenumbers of 1015 cm⁻¹, 1094 cm⁻¹ and 1163 cm⁻¹ were observed, the formation of which is also the case of vibrations characteristic of native starch (vibrations: C-O stretching, C-H bending, C-O and C-C stretching). In turn, for the etherified starch CMS-Na, the characteristic bands are localized with the maxima at 1327 cm⁻¹, 1425 cm⁻¹ and 1605 cm⁻¹. These bands can be attributed to the presence of carboxyl groups (-COOH) in the structure.

In the comparison of the shape of the IR spectra for the initial sample (spectrum 1) and the cross-linked sample (spectra 3 and 4), no significant change in the intensity of the identified bands was observed. The bands with the wavenumbers of 930 cm⁻¹ do not undergo changes in the case of cross-linking of the binder, either at an elevated temperature (spectrum 3) or in the microwave radiation field (spectrum 4). And so, as a result of the selected cross-linking factors, no breaking of the α -1,4-glycosidic bonds was observed.

On spectra 1, 3 and 4 of the initial sample and the cross-linked samples, respectively, in the region below 3000 cm⁻¹, no significant shifts of the band maxima were recorded, and the differences were small, usually within the measuring error of the applied research method.

The courses of the IR spectra of the modified starch in the initial form and after physical cross-linking, in the wavenumber range of 2800–3000 cm⁻¹, made it possible to notice the presence of bands connected with the stretching vibrations of the CH₂ group. Also, on all the IR spectra, in the wavenumber area of 3000–3600 cm⁻¹, the presence of bands characteristic of the stretching vibrations of O-H were recorded, although the band courses (band width and intensity) differed between the samples.

In the wavenumber range of 3600–3000 cm⁻¹, the wide band corresponding to the vibrations of the free O-H group (H₂O) and the hydrogen bonds do not fade after cross-linking. On the IR spectrum for the initial sample in the region above 3000 cm⁻¹, two maxima connected with the presence of intra- and intermolecular bonds in the modified starch were recorded. After cross-linking, the spectrum course changes and the bands shift towards lower wavenumbers (spectrum 3: 3470 cm⁻¹; spectrum 4: 3404 cm⁻¹). This proves the occurrence of changes in the area of hydrogen bonds, also those taking place in the relation: starch-solvent water, and the presence of these bands and the maximum shifts probably result from the presence of hydrogen bonds in the cross-linked CMS-Na_{0.6} sample as well as the presence of bound water.

The wide band with the maximum at 1637 cm⁻¹ on the spectrum of the colloidal solution was attributed to the water adsorbed in the amorphous regions of the potato starch granule [17]. On the spectra of the modified starch, in the initial form and after cross-linking, this band is also present; however, it overlaps with an-

szerokie „ramię” przy paśmie odpowiadającemu drganiom grupy -COO⁻.

Tabela 1 zawiera dane ze szczegółowej identyfikacji charakterystycznych pasm absorpcyjnych dla otrzymanych widm IR dla próbek CMS-Na w stanie wyjściowym oraz przed i po usieciowaniu czynnikami fizycznymi.

other band coming from the carboxyl groups. Hence the visible wide “arm” with the band corresponding to the vibrations of the -COO⁻ group.

Table 1 contains the data of detailed identification of the characteristic absorption bands for the obtained IR spectra of the CMS-Na samples, in the initial state as well as before and after the cross-linking performed by means of physical factors.

Tabela 1. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w widmach IR otrzymanych dla próbek CMS-Na_{0,6}: 1 – forma wyjściowa (nieusieciowana), 2 – roztwór wodny, 3 – forma usieciowana w podwyższonej temperaturze, 4 – forma usieciowana w polu mikrofal

Table 1. Characteristic absorption bands on the IR spectra for the obtained CMS-Na_{0,6} samples: 1 – initial form (non-cross-linked), 2 – water solution, 3 – cross-linked form at an elevated temperature, 4 – cross-linked form in the microwave field

| Widmo IR / IR spectrum | | | | Przypisanie drgania / Assigned vibrations | Literatura / References |
|------------------------|------|------|------|--|-------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | | |
| 469 | – | 469 | 473 | drgania szkieletowe pierścienia glukopiranozowego / skeletal vibrations of glucopyranose ring | [19,20] |
| 517 | – | 517 | 523 | | |
| 579 | – | 577 | 581 | | |
| 708 | – | 706 | 710 | v(C-C) pierścień glukopiranozy / v(C-C) glucopyranose ring | [21] |
| 760 | – | 764 | 760 | C-C rozciągające / C-C stretching | [21] |
| 851 | – | 847 | 851 | C-H, CH ₂ deformujące / C-H, CH ₂ deformation | [18,20] |
| 930 | – | 928 | 932 | szkieletowe drgania wiązania α-1,4-glikozydowego (C-O-C) / skeletal vibrations of α-1,4-glycosidic bond (C-O-C) | [16,20–23] |
| 1016 | – | 1015 | 1018 | C-O rozciągające, CH ₂ / C-O stretching, CH ₂ | [17,21] |
| 1094 | – | 1094 | 1092 | C-H zginające / C-H bending | [21] |
| 1163 | – | 1163 | 1159 | C-O, C-C rozciągające / C-O, C-C stretching | [17,19,21] |
| 1248 | – | 1248 | 1250 | CH ₂ -OH łańcuch boczny / CH ₂ -OH side chain | [21] |
| 1327 | – | 1327 | 1329 | C-O-H zginające, -COO ⁻ skręcające / C-O-H bending, -COO ⁻ twisting | [21] |
| 1425 | – | 1425 | 1423 | CH ₂ zginające, -COO ⁻ symetrycznie rozciągające / CH ₂ bending, -COO ⁻ symmetric stretching | [24] |
| 1605 | – | – | 1605 | -COO ⁻ asymetrycznie rozciągające / -COO ⁻ asymmetric stretching | [24,25] |
| 1636 | 1637 | 1632 | 1635 | deformujące H ₂ O / deformation H ₂ O | [19,21] |
| 2934 | – | 2941 | 2932 | CH ₂ deformujące / CH ₂ deformation | [26] |
| 3493 3358 | 3437 | 3470 | 3404 | O-H rozciągające / O-H deformation | [17,19,21] |

4.2. Określenie zmian zachodzących w strukturze spoiwa w warunkach wzrastającej temperatury

Określenie zmian strukturalnych zachodzących w otrzymanej na drodze modyfikacji CMS-Na_{0,6} wobec wzrastającej temperatury w zakresie 25–500°C przeprowadzono dzięki zarejestrowaniu w trybie on-line techniką spektroskopii rozproszonego odbicia serii widm IR w zakresie średniej podczerwieni 4000–600 cm⁻¹ (widma temperaturowe DRIFT).

Widma temperaturowe DRIFT zarejestrowane dla próbki CMS-Na_{0,6} zestawiono na rysunku 4. Ze względu na dużą ilość zarejestrowanych widm na zestawieniu,

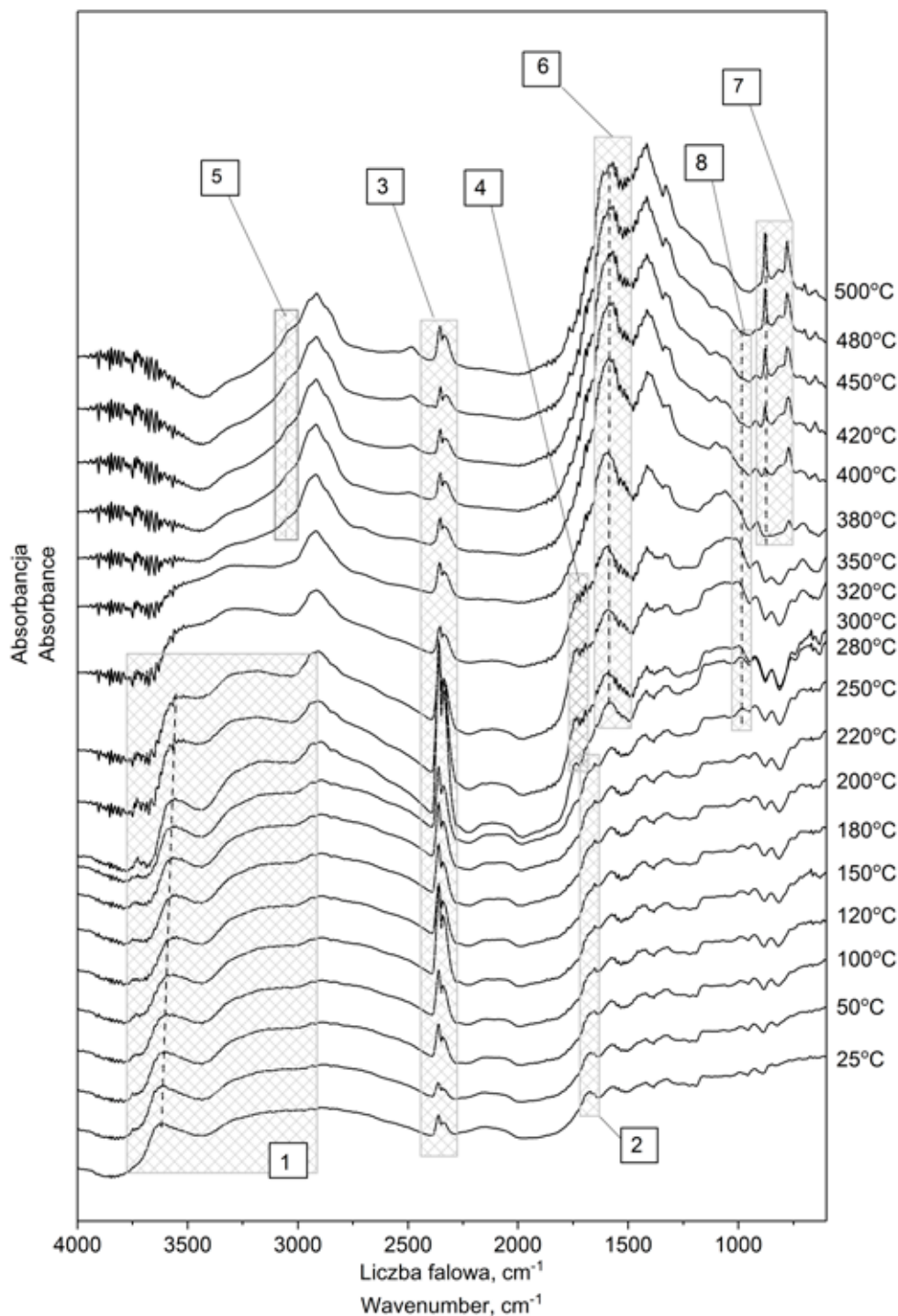
4.2. Determination of changes in the binder structure at increasing temperature

The determination of the structural changes occurring in CMS-Na_{0,6} obtained by way of modification under the conditions of increasing temperature in the range of 25–500°C was performed owing to the series of IR spectra in the middle infrared range of 4000–600 cm⁻¹ (DRIFT temperature spectra) recorded on-line by the technique of diffuse reflectance spectroscopy.

The DRIFT temperature spectra recorded for the CMS-Na_{0,6} sample have been compiled in Figure 4. Due to the large number of recorded spectra, the changes

zrezygnowano z omawiania zmian na poszczególnych widmach DRIFT. Analizę przeprowadzono z uwzględnieniem zanikania lub powstawania pasm, wyodrębniając przy tym na zestawieniu widm obszary temperatury występowania interpretowanych zmian.

on the particular DRIFT spectra were not identified. The analysis was performed with the consideration of the fading or forming bands, with the identification of the temperature areas of the interpreted changes, in the spectrum compilation.



Rys. 4. Widma temperaturowe DRIFT zarejestrowane dla próbki spoiwa skrobiowego z zaznaczonymi obszarami występowania zmian strukturalnych w zakresie temperatury 25–500°C

Fig. 4. DRIFT temperature spectra recorded for the starch binder sample with marked areas of structural changes at 25–500°C

W zakresie temperatury 25–320°C na widmach DRIFT obserwuje się obecność pasm odpowiadających przypuszczalnie drganiom grup hydroksylowych (obszar 1, rys. 4) [26]. W temperaturze 25°C w zakresie liczb falowych 3000–3800 cm⁻¹ występuje jedno pasmo z wyraźnym maksimum przy 3623 cm⁻¹ oraz drugie pasmo z maksimum w okolicy ~3119 cm⁻¹. Wraz ze wzrostem temperatury do 350°C na uzyskanych widmach DRIFT pasma w tym rejonie nie zanikają, ale ich maksima ulegają przesunięciu w kierunku niższych liczb falowych. Świadczy to o intensyfikacji procesu odparowania wody z próbki CMS-Na_{0,6}.

Proces uwalniania zaadsorbowanej wody z próbki w zakresie temperatury 120–150°C potwierdza również zmiana kształtu pasma w okolicy liczby falowej 1635 cm⁻¹ (obszar 2, rys. 4) [17,26].

Powyżej temperatury 280°C rozpoczyna się proces termicznego rozkładu CMS-Na_{0,6}.

Interesujące są dynamiczne zmiany strukturalne w zakresie liczb falowych 2800–2300 cm⁻¹, gdzie występują pasma związane z drganiami pochodzącymi od ditlenku węgla – CO₂ (obszar 3, rys. 4). Jak widać na zestawieniu zarejestrowanych widm DRIFT, przebieg tego pasma zmienia się wraz ze wzrostem temperatury od 25°C, osiągając największą intensywność w temperaturze powyżej 300°C. Zmiany strukturalne w temperaturze ok. 300°C są charakterystyczne dla grupy polisacharydów naturalnych i modyfikowanych (w tym skrobi modyfikowanej) i związane są z otrzymywaniem lotnych produktów w procesie degradacji termicznej, w tym również CO₂ [27]. Biorąc pod uwagę warunki prowadzenia pomiarów, nie można jednak jednoznacznie stwierdzić, czy zarejestrowane drgania pochodzące od CO₂ dotyczą cząsteczek zaadsorbowanych w procesie dekompozycji spoiwa czy zaadsorbowanych z otoczenia.

Powyżej temperatury 280°C na widmach pojawia się nowe pasmo w zakresie liczb falowych 1670–1820 cm⁻¹ (maksimum 1729 cm⁻¹) odpowiadające powstającej grupie karbonylowej C=O (obszar 4, rys. 4). Pasma to zanika powyżej temperatury 350°C. Jak wynika z danych literaturowych, pojawienie się grupy C=O w badanej próbce może być związane zarówno z obecnością ugrupowań aldehydowych, jak i estrowych [26,28,29].

Również powyżej temperatury 280°C obserwuje się pojawienie innych pasm. W obszarze 3000–3100 cm⁻¹ (maksimum ~3031 cm⁻¹) przypisano drganiom rozciągającym grupy C-H (obszar 5, rys. 4) oraz 1700–1500 cm⁻¹ (maksimum 1574 cm⁻¹) powiązano z drganiami C=C rozciągającymi w pierścieniu (obszar 6, rys. 4). Występowanie tych pasm wskazuje na postępujące tworzenie się związków aromatycznych [26]. Świadczą o tym również pasma pojawiające się w zakresie daktyloskopowym 900–650 cm⁻¹ (pasma: 876 cm⁻¹, 814 cm⁻¹, 777 cm⁻¹) zidentyfikowane jako drgania C-H zginające poza płaszczyznę (obszar 7, rys. 4) [26,28,29].

In the temperature range of 25–320°C, on the DRIFT spectra, the presence of bands probably corresponding to the vibrations of the hydroxyl groups can be observed (area 1, Fig. 4) [26]. At 25°C, in the wavenumber range of 3000–3800 cm⁻¹, one band with a clear maximum at 3623 cm⁻¹ is present as well as another band with a maximum near ~3119 cm⁻¹. Together with the temperature increase to 350°C, on the obtained DRIFT spectra, the bands in this region do not fade, yet their maxima are shifted towards lower wavenumbers. This proves the intensification of the process of water evaporation from the CMS-Na_{0,6} sample.

The process of releasing the adsorbed water from the sample at 120–150°C is also confirmed by the change in the band shape in the wavenumber vicinity of 1635 cm⁻¹ (area 2, Fig. 4) [17,26].

Above 280°C, the process of thermal decomposition of CMS-Na_{0,6} begins.

It is interesting to notice the dynamic structural changes in the wavenumber range of 2800–2300 cm⁻¹, where one can observe bands connected with the vibrations coming from carbon dioxide – CO₂ (area 3, Fig. 4). As can be seen in the compilation of the recorded DRIFT spectra, the course of this band changes with a temperature increase to 25°C, reaching the highest intensity above 300°C. The structural changes at about 300°C are characteristic of the group of natural and modified polysaccharides (including modified starch) and are connected with volatile products in the process of thermal degradation, including CO₂ [27]. Considering the measurement conditions, one cannot, however, explicitly state whether the recorded vibrations coming from CO₂ refer only to the molecules adsorbed in the process of the binder decomposition or the molecules adsorbed from the environment.

Above 280°C, on the spectra, a new band appears in the wavenumber range of 1670–1820 cm⁻¹ (maximum 1729 cm⁻¹), corresponding to the forming carbonyl group C=O (area 4, Fig. 4). This band fades above 350°C. As can be inferred from the literature data, the appearance of the C=O group in the examined sample can be connected with the presence of both aldehyde and ester groups [26,28,29].

Also above 280°C, one can observe the appearance of other bands. The area of 3000–3100 cm⁻¹ (maximum ~3031 cm⁻¹) was attributed with the stretching vibrations of the C-H group (area 5, Fig. 4), and 1700–1500 cm⁻¹ (maximum at 1574 cm⁻¹) was related to the vibrations of C=C stretching in the ring (area 6, Fig. 4). The presence of these bands points to the preceding formation of aromatic compounds [26]. This is also proved by the bands appearing in the fingerprint range of 900–650 cm⁻¹ (bands: 876 cm⁻¹, 814 cm⁻¹, 777 cm⁻¹) identified as C-H out-of-plane bending vibrations (area 7, Fig. 4) [26,28,29].

W obszarze niższych liczb falowych powyżej temperatury 250°C obserwuje się zmianę intensywności pasma odpowiadającego charakterystycznym wiązaniom C-O-C w skrobi modyfikowanej i przesunięcie jego maksimum (~930 cm⁻¹) w kierunku niższych liczb falowych (obszar 8, rys. 4). Pasma to zanika w temperaturze 480°C. Zmiany w tym zakresie liczb falowych związane są z pękaniem słabych wiązań glikozydowych w łańcuchach amylozy i amylopektyny obecnych w składzie modyfikowanej skrobi [30].

5. Podsumowanie

Otrzymane wyniki badań strukturalnych prowadzone techniką transmisyjną (FTIR) potwierdzają, że rodzaj zastosowanego czynnika sieciującego (mikrofała, temperatura), przebieg oraz warunki prowadzenia procesu wywierają wpływ na strukturę otrzymanej na drodze eteryfikacji soli sodowej karboxymetyloskrobi. Objawia się to przede wszystkim różną intensywnością pasm przypisanych drganiom O-H i może być związane z tworzeniem zarówno wewnątrz-, jak i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w usieciowanej próbce.

Natomiast dzięki zastosowaniu techniki DRIFT możliwe było rozpoznanie kolejnych etapów rozkładu termicznego otrzymanej na drodze eteryfikacji skrobi modyfikowanej (CMS-Na_{0.6}) w zakresie temperatury 25–500°C. Poniżej temperatury 280°C dochodzi do usieciowania CMS-Na przez dehydratację z utworzeniem nowych ugrupowań estrowych i karbonylowych oraz sieci wiązań wodorowych. Degradacja termiczna CMS-Na rozpoczyna się w temperaturze 280°C, powyżej której zachodzą już reakcje termicznego rozkładu związane też z tworzeniem się wiązań charakterystycznych dla ugrupowań aromatycznych. Dodatkowo dochodzi do wzmożonego powstawania związków lotnych, w tym również CO₂.

Podziękowania

Praca badawcza zrealizowana w ramach grantu dziekańskiego 2015–2016 nr 15.11.170.541.

Literatura/References

1. Buléon A., P. Colonna, V. Planchot, S. Ball. 1998. „Starch granules: structure and biosynthesis”. *International Journal of Biological Macromolecules* 23 (2) : 85–112.
2. Zhou X., J. Yang, G. Qu. 2007. „Study on synthesis and properties of modified starch binder for foundry”. *Journal of Materials Processing Technology* 183 (2–3) : 407–411, doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.11.001.
3. Yu W., H. He, N. Cheng, B. Gan, X. Li. 2009. „Preparation and experiments for a novel kind of foundry core binder made from modified potato starch”. *Materials and Design* 30 (1) : 210–213, doi:10.1016/j.matdes.2008.03.017.
4. Szychaj T., K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz. 2013. „Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application”. *Starch/Stärke* 65 (1–2) : 22–33, doi:10.1002/star.201200159.

In the area of lower wavenumbers, above 250°C, one can observe a change in the intensity of the band corresponding to the characteristic C-O-C bonds in the modified starch and a shift of its maximum (~930 cm⁻¹) towards lower wavenumbers (area 8, Fig. 4). This band fades at 480°C. The changes in this wavenumber range are connected with the breaking of weak glycosidic bonds in the amylose and amylopectin rings present in the composition of the modified starch [30].

5. Conclusions

The obtained results of structural tests performed by the transmission technique (FTIR) confirm that the type of the applied cross-linking factor (microwaves, temperature), as well as the course and conditions of the process, have an effect on the structure of the sodium salt of carboxymethyl starch obtained by way of etherification. This is manifested mainly by the different intensities of the bands attributed to the O-H vibration and can be connected with the formation of both intra- and intermolecular hydrogen bonds in the cross-linked sample.

Also, owing to the application of the DRIFT technique, it was possible to recognize the consecutive stages of thermal decomposition of the modified starch obtained by way of etherification (CMS-Na_{0.6}) at 25–500°C. Below 280°C, we observe cross-linking of CMS-Na by way of dehydration, with the formation of new ester and carbonyl groups as well as a network of hydrogen bonds. The chemical degradation of CMS-Na begins at 280°C, above which reactions of thermal decomposition occur, connected with the formation of bonds characteristic of aromatic groups. Additionally, one can observe an intensified formation of volatile compounds, including CO₂.

Acknowledgments

The research has been realized within the Dean's grant 2015–2016 no. 15.11.170.541.

5. Li H.P., S.S. Zhang, H. Jiang, B. Li, X. Li. 2011. „Effect of degree of substitution of carboxymethyl starch on diaspore depression in reverse flotation”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 21 (8) : 1868–1873, doi:10.1016/S1003-6326(11)60943-6.
6. Spychaj T., M. Zdanowicz, J. Kujawa, B. Schmidt. 2013. „Carboxymethyl starch with high degree of substitution: synthesis, properties and application”. *Polimery* 58 (7–8) : 501–630.
7. Nattapulwat N., N. Purkkao, O. Suwithayapan. 2009. „Preparation and application of carboxymethyl yam (*Dioscorea esculenta*) starch”. *American Association of Pharmaceutical Scientists* 10 (1) : 193–198, doi:10.1208/s12249-009-9194-5.
8. Tatongjai J., N. Lumdubwong. 2010. „Physicochemical properties and textile utilization of low- and moderate-substituted carboxymethyl rice starches with various amylose content”. *Carbohydrate Polymers* 81 (2) : 377–384, doi:10.1016/j.carbpol.2010.02.019.
9. Drożyński D., Z. Kurlęto, K. Kaczmarska, B. Grabowska. 2015. „Analysis of selected technological properties of green sands with starch-based additives”. *Metallurgy and Foundry Engineering* 41 (2) : 65–70.
10. Kaczmarska K., B. Grabowska, D. Drożyński, P. Łątka. 2014. „Analysis of the stability selected properties of polymeric binder on the example of an aqueous solution of the modified starches”. *Archives of Foundry Engineering* 14 (sp. is. 3) : 25–30.
11. Kaczmarska K., B. Grabowska. 2016. „Potential of the application of the modified polysaccharides water solutions as binders”. *Metallurgija* 55 (1) : 15–18.
12. Kaczmarska K., B. Grabowska, D. Drożyński, A. Bobrowski, Ž. Kurlęto, Ł. Szymański. 2016. „Modified polysaccharides as alternative binders for foundry industry”. *Metallurgija* 55 (4) : 839–842.
13. Kaczmarska K., B. Grabowska, D. Drożyński. 2014. „Analiza wybranych właściwości utwardzanych mikrofalowo mas formierskich wiązanych spoiwami na bazie skrobi”. *Archives of Foundry Engineering* 14 (sp. is. 4) : 51–54.
14. Grabowska B., M. Sitarz, E. Olejnik, K. Kaczmarska. 2015. „FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca²⁺ ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – Part I”. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135 (25 January 2015) : 529–535, doi:10.1016/j.saa.2015.06.084.
15. Grabowska B., M. Sitarz, E. Olejnik, K. Kaczmarska, B. Tyliczszak. 2015. „FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca²⁺ ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – In moulding sands, Part II”. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 151 (5 December 2015) : 27–33, doi:10.1016/j.saa.2015.06.084.
16. Dębczak A., J. Ryczkowski. 2012. Spektroskopia IR w badaniach adsorbentów i katalizatorów. W *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko*, 175–203. Rzeszów: Uniwersytet Rzeszowski.
17. Kizil R., J. Irudayaraj, K. Seetharaman. 2002. „Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (14) : 3912–3918, doi:10.1021/jf011652p.
18. Kaczmarska K., B. Grabowska. 2013. „Analiza zmian strukturalnych w spoiwie skrobiowym sieciowanym na drodze fizycznej”. *Archives of Foundry Engineering* 13 (sp. is. 3) : 51–56.
19. Sekkal M., V. Dincq, P. Legrand, J.P. Huvenne. 1995. „Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies”. *Journal of Molecular Structure* 349 (1 April 1995) : 349–352, doi:10.1016/0022-2860(95)08781-P.
20. De Veij M., P. Vandenabeele, T. De Beer, J.P. Remon, L. Moens. 2009. „Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients”. *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (3) : 297–307, doi:10.1002/jrs.2125.
21. Schuster K.C., H. Ehmoser, J.R. Gapes, B. Lendl. 2000. „On-line FT-Raman spectroscopic monitoring of starch gelatinisation and enzyme catalysed starch hydrolysis”. *Vibrational Spectroscopy* 22 (1–2) : 181–190, doi:10.1016/S0924-2031(99)00080-6.
22. Vasko P.D., J. Blackwell, J.L. Koenig. 1971. „Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates. Part I: Identification of O-H and C-H related vibrational modes for D-glucose, maltose, cellobiose, and dextran by deuterium-substitution methods”. *Carbohydrate Research* 19 (3) : 297–310.
23. Vasko P.D., J. Blackwell, J.L. Koenig. 1972. „Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates. Part II: Normal and coordinate analysis of α -D-glucose”. *Carbohydrate Research* 23 (3) : 407–416.
24. Ambjörnsson H.A., K. Schenzel, U. Germgård. 2013. „Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT Raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods”. *BioResources* 8 (2) : 1918–1932.
25. Yuen S.-N., S.-M. Choi, D.L. Phillips, C.-Y. Ma. 2009. „Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides”. *Food Chemistry* 114 (3) : 1091–1098, doi:10.1016/j.foodchem.2008.10.053.
26. Budarin V., J.H. Clark, J.J.E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S.J. Tavener, A.J. Wilson. 2006. „Starbons: New starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties”. *Angewandte Chemie – International Edition* 45 (23) : 3782–3786, doi:10.1002/anie.200600460.

27. Filho G.R., R.M.N. de Assunção, J.G. Vieira, C. da S. Meireles, D.A. Cerqueira, H. da Silva Barud, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq. 2007. „Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties”. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2) : 205–210, doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2006.11.008.
28. Pielichowski K., J. Njuguna (eds.). 2005. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. United Kingdom: Rapra Technology Limited.
29. Shuttleworth P.S., V. Budarin, R.J. White, V.M. Gun'ko, R. Luque, J.H. Clark. 2013. „Molecular-level understanding of the carbonisation of polysaccharides”. *Chemistry – A European Journal* 19 (28) : 9351–9357, doi:10.1002/chem.201300825.
30. Zhang X., J. Golding, I. Burgar. 2002. „Thermal decomposition chemistry of starch studied by ¹³C high-resolution solid-state NMR spectroscopy”. *Polymer* 43 (22) : 5791–5796.

