

COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 7th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VII Міжнародної науково-практичної конференції

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**



МІНІСТЕРСТВО
ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ



Фармак



ISSN 2786-4898

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Центральний науково-дослідний інститут
озброєння та військової техніки збройних сил України
Публічне акціонерне товариство «Фармак»
Управління освіти Шосткинської міської ради
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 7th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VII Міжнародної науково-практичної конференції
**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**

(м. Шостка, 22-24 листопада 2023 року)



Суми

Сумський Державний Університет

2023

УДК 66.01

Редакційна колегія:

Головний редактор Закусило Р.В., доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н., доцент.

Заступник головного редактора Павленко О.В., ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.

Відповідальний секретар Скуба Ю.Г. фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету.

Члени редакційної колегії:

Лукашов В.К. – професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, д.т.н., професор;

Середа В.І. – завідувач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.;

Худолей Г.М. – завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій, к.т.н.;

Тур О.М. – завідувач кафедри економіки та управління, к.е.н.;

Тимофійв С.В. – ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.х.н.;

Пригара І.О. – ст. викладач кафедри економіки та управління, к.е.н.

Збірник наукових праць VII Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», м. Шостка, 22 - 24 листопада 2023 року. – Суми : Сумський державний університет, 2023. – 215 с.

ISSN 2786-4898.

Збірник містить наукові праці учасників VII Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», що складаються з узагальнених матеріалів науково-дослідних робіт науковців різних галузей виробництва та наукових закладів України.

У збірнику висвітлюються актуальні питання спеціальної хімічної технології і виробництва боєприпасів, утилізації відходів виробництв різних галузей, енергозбереження, моделювання технологічних процесів, соціально-економічні аспекти виробництва та природокористування в умовах війни.

Збірник корисний робітникам хімічної промисловості, науковим співробітникам, аспірантам і студентам спеціальностей хіміко-технологічного та соціально-економічного профілів, фахівцям інформаційних технологій виробництва.

Наукові праці учасників конференції подаються в авторській редакції.

© Шосткинський інститут
Сумського державного університету, 2023
© Сумський державний університет, 2023

ROZPOZNANIE MOŻLIWOŚCI OTRZYMYWANIA AZOTANÓW POLISACHARYDÓW I ICH ZASTOSOWANIA JAKO LEPISZCZ W UKŁADACH PIROTECHNICZNYCH

E. Gawrysiak, K. Łysiń
Silesian University of Technology
edytgaw031@student.polsl.pl

Abstrakt

Celem pracy była optymalizacja syntezy i zastosowania azotanów(V) polisacharydów w roli wysokoenergetycznych lepiszczy. Zakres pracy eksperymentalnej obejmował optymalizację reakcji estryfikacji wybranych polisacharydów: gumy guar, gumy arabskiej oraz 1-karagenianu. Celem potwierdzenia struktury produktów syntez zastosowano spektroskopię w podczerwieni. Rozpoznano podstawowe właściwości otrzymanych substancji takie jak rozpuszczalność w wybranych rozpuszczalnikach organicznych (octanie etylu, acetonie, etanolu, metanolu), wrażliwość na tarcie oraz zbadano użyteczność azotanu gumy arabskiej cechującego się największą spośród otrzymanych substancji rozpuszczalnością w roli lepiszcza dla wybranej formułacji pirotechnicznej. W toku pracy zoptymalizowano procedury syntezy oraz określono warunki ich przeprowadzania prowadzące do efektywnego wyodrębnienia produktów z układów poreakcyjnych. W związku z niewystarczającą rozpuszczalnością otrzymanych związków, ich zastosowanie w roli lepiszcza okazało się nieefektywne.

Wstęp

Jedną z klas materiałów wysokoenergetycznych są masy pirotechniczne. W zależności od składu stosowane do wytworzenia określonego efektu specjalnego [1] m.in. efektu świetlnego [2] np. do produkcji fajerwerek [3], efektu cieplnego lub emisji dymu [3] np. w flarach [6]. Masy pirotechniczne mogą być wykorzystywane również w lotnictwie, inżynierii lądowej, przemyśle wydobywczym, motoryzacyjnym [7] oraz w celach wojskowych i policyjnych [8]. Reakcje spalania mas pirotechnicznych są to gwałtowne i egzotermiczne reakcje redoks [9], których spalanie powinno polegać na zachodzących możliwie jak najbardziej ilościowo reakcjach utleniania substancji palnych (paliw) i redukcji utleniaczy. Masy pirotechniczne typowo złożone są z jednego lub większej ilości utleniaczy oraz z paliw. Substancje te często zespolone są ze sobą za pomocą lepiszcza [2].

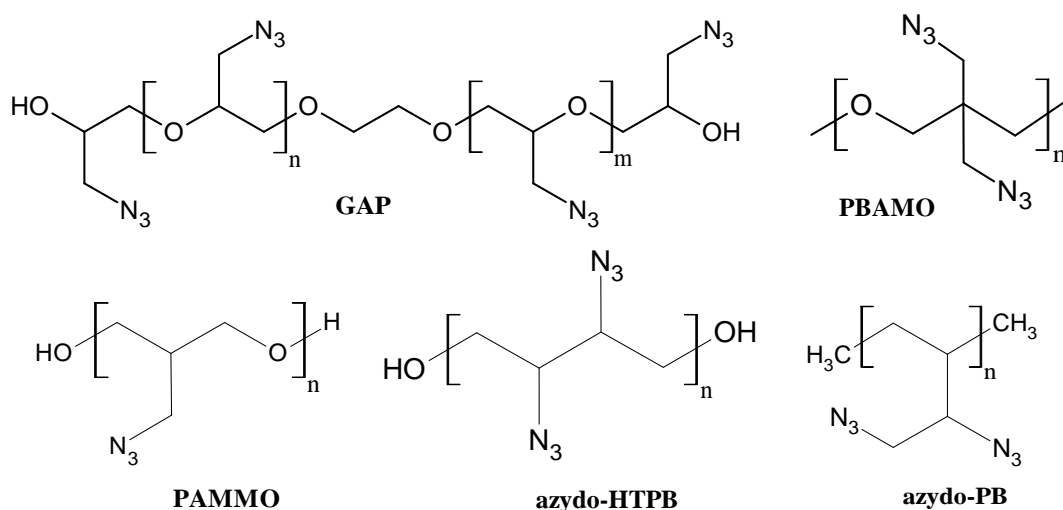
Najczęściej w roli lepiszczy spotykane są wybrane polimery w związku z ich właściwościami lepko-elastycznymi (tj. przy poddaniu cyklicznemu obciążeniu nie ulegają trwałym odkształceniom, a praca mechaniczna wykorzystana do odkształcenia materiału jest rozpraszana w postaci energii) [10] oraz dobrą adhezją [11]. Dzięki temu w podwyższonej temperaturze są zdolne do płynięcia, a po m.in. zaprasowaniu umożliwiają spójenie ze sobą ziaren masy pirotechnicznej [12]. Niemodyfikowane polimery typowo wykazują silnie ujemny bilans tlenowy tj. wysokie zapotrzebowanie na tlen niezbędny do ich spalania, co wiąże się z pogorszeniem parametrów palenia zawierających je formułacji [13]. W przeciwieństwie do klasycznych polimerów, struktura polimerów wysokoenergetycznych wykazuje bogactwo atomów tlenu i innych heteroatomów. Mogą być one związane z polimerem w postaci grup eksplozoforowych np. nitrowych, nadających właściwości wysokoenergetyczne formułacjom w których będą one zawarte (m.in. polepszenie wydajności energetycznej spalania oraz bilansu tlenowego) [14].

Klasyczne lepiszcza wprowadza się do mas pirotechnicznych w formie prepolimeru lub polimeru. od lat 60-tych najczęściej stosowanym polimerem nieenergetycznym jest

polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (**HTPB**) (**Rys. 1**). Mimo tego, że posiada on korzystne właściwości mechaniczne, w strukturze polimeru nie występują grupy eksplozoforowe oraz składa się on jedynie ze szkieletu węglowego. W związku ze skrajnie ujemnym bilansem tlenowym (-313 % [25]), powoduje on obniżenie ilości tlenu dostępnego do spalania innych komponentów formułacji [16].

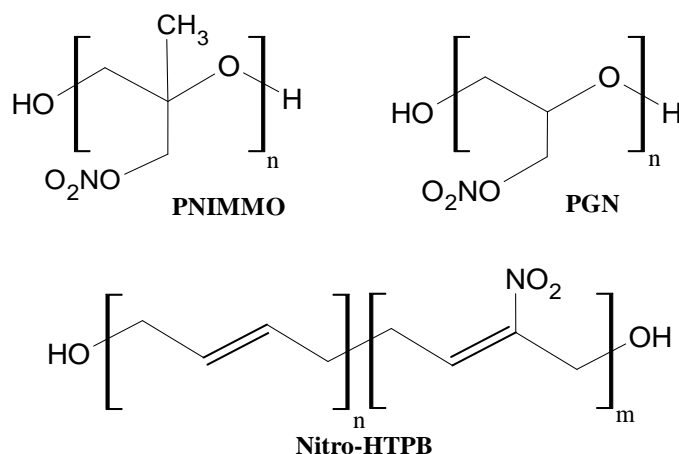
Polimery wysokoenergetyczne są związkami opartymi na grupach eksplozoforowych (m.in. $-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{N}_3$). Są one otrzymywane w wyniku polimeryzacji monomerów energetycznych lub w wyniku wprowadzenia grupy energetycznej do istniejącego polimeru [17].

Wśród polimerów znajdujących zastosowanie w roli lepiszcz wysokoenergetycznych wyróżniamy lepiszcza azydkowe (**Rys. 1**) oraz lepiszcza zawierające grupy azotanowe. Ze względu na specyficzne właściwości takie jak m.in. duża ilość uwalnianego ciepła (odszczępienie jednej grupy azydkowej ($-\text{N}_3$) przyczynia się do uwolnienia 355 kJ energii [18]), brak zużycia tlenu w czasie rozkładu, oraz małe masy cząsteczkowe produktów rozkładu, lepiszcza azydkowe wydają się być najbardziej obiecującą alternatywą dla klasycznych lepiszcz nieenergetycznych takich jak np. HTPB [19].



Rysunek 1 Zestawienie struktur wybranych lepiszcz azydkowych: GAP [20], PBAMO [21], azydo-HTPB, azydo-PB [16] oraz PAMMO [22].

Lepiszcz na bazie estrów kwasu azotowego stosowane są, aby poprawić wydajność energetyczną i bilans tlenowy masy pirotechnicznej. Są one klasą lepiszcz wysokoenergetycznych zawierających boczne grupy estrów azotanowych ($-\text{ONO}_2$) przyłączone do łańcucha głównego polimeru (**Rys. 2**). Estry azotanowe przyczyniają się do znacznej poprawy bilansu tlenowego z uwagi na wysoką zawartość tlenu, przez co część utleniacza zastosowana w formułacji może być zastąpiona dodatkami wysokoenergetycznymi. Grupa azotanowa z uwagi na swoją polarność wykazuje kompatybilność z innymi wysokoenergetycznymi komponentami formułacji [23].



Rysunek 2 Zestawienie struktur wybranych polimerów zawierających grupy azotanowe: PNIMMO [8], PGN [24] oraz nitro-HTPB [25].

Otrzymywanie azotanu gumy guar

Przeprowadzonym syntezom przypisano następujące oznaczenia:

- A-D oznaczające kolejne warianty syntezy przeprowadzonej dla otrzymania danego azotanu polisacharydu;
- indeks dolny ₁₋₃ wskazujący który polisacharyd (**Tab. 2**) był wykorzystany w roli substratu reakcji estryfikacji (₁ dla gumy guar, ₂ dla gumy arabskiej, ₃ dla 1-karagenianu).

Synteza A₁

Odczynniki do syntezy A₁:

- 10 cm³ 100 % kwas azotowy(V) zawierający rozpuszczone tlenki azotu (w dalszej części pracy nazywany kwasem azotowym dymiącym)
- 6 cm³ 95 % kwas siarkowy(VI) (w dalszej części nazywany kwasem siarkowym)
- 1 g gumy guar cz. d. a.
- wodorowęglan sodu

Synteza A₁:

Do 1 g gumy guar dodano 10 cm³ stężonego kwasu azotowego i ochłodzono do temperatury 0 °C. Następnie, przy ciągłym mieszaniu powoli wkraplało 6 cm³ kwasu siarkowego utrzymując temperaturę poniżej 0 °C. Po dodaniu całości kwasu siarkowego zawartość zlewki mieszano jeszcze w temperaturze poniżej 0 °C, przez około 20 min. Następnie mieszaninę poreakcyjną powoli wprowadzano do ok. 5 l wody dejonizowanej. Osad dokładnie mieszano z wodą za pomocą bagietki oraz częściowo zobojętniono poprzez dodanie wodorowęglanu sodu. Po zobojętnieniu, osad pozostawiono

do opadnięcia, a następnie wodę nad osadu zdekantowano. Osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie wysuszono w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano 1,27 g produktu.

Synteza B₁

W wyniku dodania kolejnych odczynników do gumy guar w syntezie A₁ utworzona została zbita grudka polisacharydu ograniczająca powierzchnię reakcji. W związku z tym, kolejną syntezę przeprowadzono stopniowo dodając gumę guar do mieszaniny pozostałych odczynników.

Odczynniki do syntezy B₁:

- 15 cm³ 100% kwas azotowy dymiący
- 33 cm³ 95% kwas siarkowy
- 16 cm³ wody destylowanej
- ok. 5 l wody dejonizowanej
- 1 g gumy guar cz. d. a.
- wodorowęglan sodu

Synteza B₁:

Przygotowano mieszaninę 33 cm³ stężonego kwasu siarkowego i 15 cm³ stężonego kwasu azotowego oraz 16 cm³ wody destylowanej. Wodę przed dodaniem kwasu azotowego i wkropleniem kwasu siarkowego schłodzono do temperatury około 0 °C. Do przygotowanej w poprzednim etapie mieszaniny ochłodzonej do około 0 °C, przy intensywnym mieszaniu małymi porcjami dodano 1 g gumy guar. Proces estryfikacji trwał około 20 minut. Temperaturę utrzymywano na tym samym poziomie. Następnie mieszaninę poreakcyjną powoli wprowadzono do ok. 5 l wody dejonizowanej. Osad dokładnie mieszano z wodą za pomocą bagietki oraz częściowo zobojętniono poprzez dodanie wodorowęglanu sodu. Po zobojętnieniu, osad pozostawiono do opadnięcia, a następnie wodę z nad osadu zdekantowano. Osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie wysuszono w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano 0,99 g produktu.

Synteza C₁

W związku z utworzeniem zbitych grudek polisacharydu ograniczających objętość reakcji w syntezie B₁, zastosowano przepis niewymagający użycia wody destylowanej w roli jednego z odczynników do przeprowadzenia reakcji.

Odczynniki do syntezy C₁:

- 5 cm³ 100% kwas azotowy dymiący
- 12 cm³ 95% kwas siarkowy
- ok. 5 l wody dejonizowanej
- 1 g gumy guar cz. d. a.
- wodorowęglan sodu

Synteza C₁:

Przygotowano mieszaninę 12 cm³ stężonego kwasu siarkowego i 5 cm³ stężonego kwasu azotowego. Przed wkraplaniem kwasu siarkowego do azotowego, oba kwasy ochłodzono do temperatury poniżej 0 °C. Do przygotowanej mieszaniny, ochłodzonej do około 0 °C, przy intensywnym mieszaniu dodano małymi porcjami 1 g gumy guar. Proces estryfikacji trwał około 20 minut. Temperaturę utrzymywano na tym samym poziomie. Następnie mieszaninę poreakcyjną powoli wprowadzono do ok. 5 l wody

dejonizowanej. Zlewka z wodą dejonizowaną była termostatowana łaźnią lodową i utrzymywana w niskiej temperaturze. Osad dokładnie mieszano z wodą oraz częściowo zobojętniono poprzez dodatek wodorowęglanu sodu. Po zobojętnieniu, osad pozostawiono do opadnięcia, a następnie wodę z nad osadu zdekantowano. Osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie suszono w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano 0,84 g produktu.

Synteza D₁

Syntezę D₁ przeprowadzono w ramach stażu w zakładzie NITROERG S.A. w Bieruniu. Do przeprowadzenia syntezy D₁ zastosowano odczynniki dostępne na zakładzie.

W porównaniu do poprzednich syntez zmniejszono ilość użytej wody dejonizowanej oraz zastosowano zobojętnienie mieszaniny poreakcyjnej roztworem wodorotlenku sodu zamiast wodorowęglanem sodu.

Odczynniki do syntezy D₁:

- 24 cm³ 65% kwas azotowy
- 52,5 cm³ 69% kwas siarkowy
- ok. 1 l wody dejonizowanej
- 1 g gumy guar (czystość techniczna)
- wodorotlenek sodu

Synteza D₁:

Przygotowano mieszaninę 52,5 cm³ 69% kwasu siarkowego i 24 cm³ 65% kwasu azotowego. Do przygotowanej mieszaniny, ochłodzonej do około 0 °C, przy intensywnym mieszaniu dodano małymi porcjami 1 g gumy guar o czystości technicznej roztartej na moździerzu. Proces estryfikacji trwał około 20 minut. Temperaturę utrzymywano na tym samym poziomie. Następnie mieszaninę poreakcyjną powoli wprowadzono do ok. 1 l wody dejonizowanej. Zlewka z wodą dejonizowaną była termostatowana łaźnią lodową i utrzymywana w niskiej temperaturze. Osad dokładnie mieszano z wodą oraz stopniowo zobojętniono poprzez dodatek 5 M roztworu wodorotlenku sodu. Przy obniżaniu pH z kwasowego do obojętnego roztwór ulegał powolnemu odbarwieniu z koloru żółtego. Po zobojętnieniu, osad pozostawiono do opadnięcia, a następnie wodę z nad osadu zdekantowano. Osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie suszono w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji nie udało się wyodrębnić produktu.

Otrzymywanie azotanu gumy arabskiej

Synteza A₂

Syntezę przeprowadzono analogicznie do syntezy C₁ z wykorzystaniem odmiennego polisacharydu w roli substratu.

Odczynniki do syntezy A₂:

- 5 cm³ 100% kwas azotowy dymiący
- 12 cm³ 95% kwas siarkowy
- ok. 5 l wody dejonizowanej
- 1 g gumy arabskiej cz. d. a.
- wodorowęglan sodu

Synteza A₂:

Przygotowano mieszaninę 12 cm³ stężonego kwasu siarkowego i 5 cm³ stężonego kwasu azotowego. Przed wkraplaniem kwasu siarkowego do azotowego, oba kwasy ochłodzono do temperatury poniżej 0 °C. Do przygotowanej mieszaniny ochłodzonej do temperatury około 0 °C, przy intensywnym mieszaniu małymi porcjami dodawano 1 g gumy arabskiej. Proces estryfikacji trwał około 20 minut. Temperaturę utrzymywano na tym samym poziomie. Następnie mieszaninę poreakcyjną powoli wprowadzono

do ok. 5 l wody dejonizowanej. Zlewka z wodą dejonizowaną była termostatowana łaźnią lodową i utrzymywana w niskiej temperaturze. Osad dokładnie mieszano z wodą oraz częściowo zobojętniono poprzez dodatek wodorowęglanu sodu. Po zobojętnieniu powstała nieopadająca zawiesina. Osad sączono na 3 sączkach karbowanych, a następnie suszono w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano 0,52 g produktu.

Synteza B₂

Syntezę B₂ przeprowadzono w ramach stażu w zakładzie NITROERG S.A. w Bieruniu. Do przeprowadzenia syntezy B₂ zastosowano odczynniki dostępne na zakładzie.

W porównaniu do poprzednich syntez zmniejszono ilość użytej wody dejonizowanej oraz zwiększono ilość polisacharydu poddawanego estryfikacji.

Odczynniki do syntezy B₂:

- 120 cm³ 65% kwas azotowy
- 262,5 cm³ 69% kwas siarkowy
- ok. 1 l wody dejonizowanej
- 5 g gumy arabskiej (czystość techniczna)
- wodorowęglan sodu

Synteza B₂:

Przygotowano mieszaninę 262,5 cm³ 69% kwasu siarkowego i 120 cm³ 65% kwasu azotowego. Do przygotowanej mieszaniny, ochłodzonej do około 0 °C, przy intensywnym mieszaniu dodano małymi porcjami 5 g gumy guar o czystości technicznej roztartej na móżdżerze. Proces estryfikacji trwał około 20 minut. Temperaturę utrzymywano na tym samym poziomie. Następnie mieszaninę poreakcyjną powoli wprowadzono do ok. 1 l wody dejonizowanej. Zlewka z wodą dejonizowaną była termostatowana łaźnią lodową i utrzymywana w niskiej temperaturze. Osad dokładnie mieszano z wodą oraz częściowo zobojętniono poprzez dodatek wodorowęglanu sodu. W wyniku reakcji nie udało się wyodrębnić produktu.

Synteza C₂

Zamiast wprowadzania mieszaniny poreakcyjnej do wody dejonizowanej, wprowadzono ją na drobno pokruszony lód z wody dejonizowanej.

Odczynniki do syntezy C₂:

- 5 cm³ 100% kwas azotowy dymiący
- 12 cm³ 95% kwas siarkowy

- lód z wody destylowanej (ok. 0,5 l)
- 100 ml wody dejonizowanej
- 1 g gumy arabskiej cz. d. a.

Synteza C₂:

Do 5 cm³ stężonego kwasu azotowego ochłodzonego do temperatury poniżej 0 °C, przy ciągłym mieszaniu powoli wkroplono 12 cm³ ochłodzonego do temperatury poniżej 0 °C stężonego kwasu siarkowego utrzymując temperaturę układu. Po dodaniu całości kwasu siarkowego zawartość zlewki mieszano w temperaturze poniżej 0 °C, przez około 20 min. Następnie powoli, przy ciągłym mieszaniu z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego dodano małymi porcjami 1 g rozdrobnionej gumy arabskiej, zważając

na to, aby temperatura nie przekroczyła 0 °C. Po dodaniu gumy arabskiej zawartość zlewki mieszano przez 20 min. Następnie mieszaninę przeniesiono do krystalizatora wypełnionego rozdrobnionym lodem z wody destylowanej (ok. 0,5 l). Osad dokładnie mieszano z wodą za pomocą mieszadła mechanicznego, a po rozpuszczeniu lodu, odsączono na 3 sączkach karbowanych, przemyto kilka razy zimną wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Po dokładnym odsączeniu produkt suszono się w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji otrzymano 1,14 g produktu. Produkt rozpuszczono w 100 ml wody dejonizowanej, a następnie gotowano przez 40 min w celu odkwaszenia. Masa produktu po gotowaniu wynosiła 0,62 g. W wyniku gotowania nastąpił 55% ubytek masy próbki.

Synteza D₂

W porównaniu do syntezy C₂ zastosowano dwukrotnie mniejszą ilość drobno pokruszonego lodu z wody dejonizowanej, na który wprowadzono mieszaninę poreakcyjną.

Odczynniki do syntezy D₂:

- 5 cm³ 100% kwas azotowy dymiący
- 12 cm³ 95% kwas siarkowy
- 1 g gumy arabskiej cz. d. a.
- lód z wody destylowanej (ok. 0,2 l)

Synteza D₂:

Do 5 cm³ stężonego kwasu azotowego ochłodzonego do temperatury poniżej 0°C, przy ciągłym mieszaniu powoli wkroplono 12 cm³ ochłodzonego do temperatury poniżej 0 °C stężonego kwasu siarkowego utrzymując temperaturę układu. Po dodaniu całości kwasu siarkowego zawartość zlewki mieszano w temperaturze poniżej 0 °C, przez około 20 min. Następnie powoli, przy ciągłym mieszaniu z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego dodano małymi porcjami 1g dobrze rozdrobnionej gumy arabskiej, zważając na to, aby temperatura nie przekroczyła 0 °C. Po dodaniu gumy arabskiej zawartość zlewki mieszano przez 20 min. Następnie mieszaninę powoli wylano do krystalizatora wypełnionego rozdrobnionym lodem z wody destylowanej (ok. 0,2 l). Osad dokładnie mieszano z wodą za pomocą mieszadła mechanicznego, a po rozpuszczeniu lodu, odsączono na sączku karbowanym, przemyto kilka razy zimną wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Po dokładnym odsączeniu produkt suszono się w temperaturze pokojowej. Otrzymano 1,08 g produktu.

Otrzymywanie azotanu 1-karagenianu

Syntezę przeprowadzono analogicznie do syntezy C₁.

Odczynniki do syntezy A₃:

- 5 cm³ 100 % kwas azotowy dymiący
- 12 cm³ 95 % kwas siarkowy
- ok. 5 l wody dejonizowanej
- 1 g 1-karagenianu cz. d. a.
- wodorowęglan sodu

Synteza A₃:

Przygotowano mieszaninę 12 cm³ stężonego kwasu siarkowego i 5 cm³ stężonego kwasu azotowego. Przed wkraplaniem kwasu siarkowego do azotowego, oba kwasy ochłodzono do temperatury poniżej 0 °C. Do przygotowanej mieszaniny ochłodzonej do około 0 °C, przy intensywnym mieszaniu małymi porcjami dodano 1 g 1-karagenianu. Proces estryfikacji trwał około 20 minut. Temperaturę utrzymywano na tym samym poziomie. Następnie mieszaninę poreakcyjną powoli wprowadzono do ok. 5 l wody dejonizowanej. Zlewka z wodą dejonizowaną była termostatowana łaźnią lodową i utrzymywana w niskiej temperaturze. Osad dokładnie mieszano z wodą oraz częściowo zobojętniono poprzez dodatek wodorowęglanu sodu. Część roztworu z powstałą nieopadającą zawiesiną zamrożono, a po rozmrożeniu przesączono pod próżnią.

W wyniku reakcji nie udało się wyodrębnić produktu.

Badanie rozpuszczalności

Oznaczenie rozpuszczalności przeprowadzono dla azotanu gumy guar z syntez B₁, C₁ oraz dla azotanu gumy arabskiej z syntezy A₂. Do badań wybrano preparaty pochodzące z syntez, w których otrzymano największą ilość produktów. Odważono ok. 0,05 g każdej z badanych substancji, przeniesiono do zlewki szklanej i rozpuszczono w 20 ml czterech wybranych rozpuszczalników: octanie etylu, acetonie, etanolu oraz metanolu poprzez mieszanie bagietką szklaną przez około 4 minuty. Sączki oraz szalki Petriego zważono przed sączeniem. Każdorazowo roztwór przesączono, a sączek przeniesiono na szalkę Petriego i pozostawiono do wyschnięcia. Wysuszony sączek zważono na wadze analitycznej. Na podstawie różnicy mas czystego sączka i szalki Petriego oraz masy sączka po sączeniu i szalki Petriego obliczono masę substancji, która uległa rozpuszczeniu oraz rozpuszczalność w 20 ml rozpuszczalnika. Najlepszą rozpuszczalnością cechował się azotan gumy arabskiej w acetonie (**Tab. 1**). Dla tej substancji przeprowadzono analogiczną próbę rozpuszczalności 0,08 g azotanu gumy arabskiej w 20 ml acetonu (**Tab. 2**).

Tabela 1 Zestawienie rozpuszczalności [% mas.] 0,05 g wybranych azotanów polisacharydów w 20 ml rozpuszczalnika przy 4 min mieszania.

Badana substancja	Octan etylu	Aceton	Etanol	Metanol
Azotan gumy guar B ₁	63	66	3	61
Azotan gumy guar C ₁	58	70	4	30
Azotan gumy arabskiej A ₂	87	100	27	62

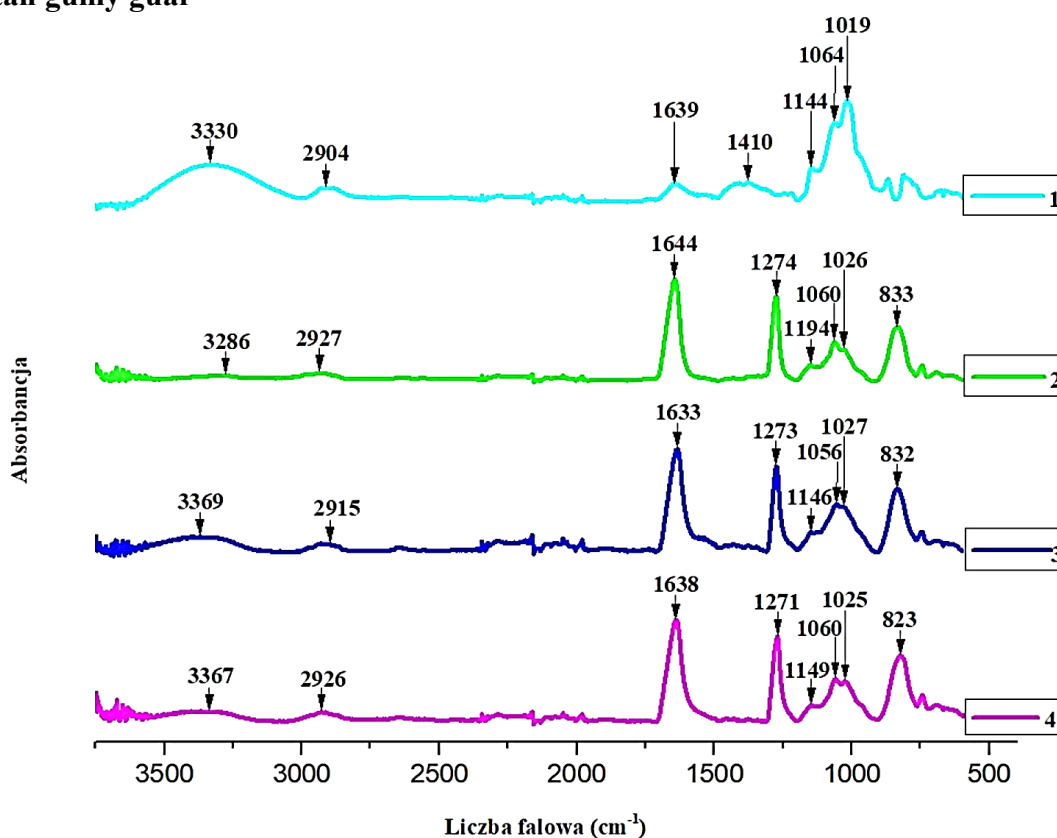
Tabela 2 Rozpuszczalność [% mas.] 0,08 g azotanu gumy arabskiej A₂ w 20 ml rozpuszczalnika przy 4 min mieszania.

Badana substancja	Rozpuszczalność w acetonie
Azotan gumy arabskiej A ₂	97

Spektroskopia w podczerwieni

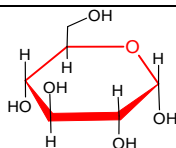
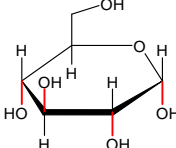
Badania przeprowadzono na spektrometrze Perkin-Elmer Spectrum Two (Waltham, MA, USA) z jednodobiciową przystawką ATR. Przy przeprowadzaniu pomiarów zastosowano kryształ diamentowy, co uzasadniono jego przewagą nad alternatywnymi kryształami wykorzystywanymi do ATR – niewystarczającą trwałością kryształu selenku cynku oraz wysoką ceną germanu. Pomiar przeprowadzono w zakresie 400-3750 cm⁻¹.

Azotan gumy guar



Rysunek 3 Zestawienie widm ATR-IR gumy guar (1) z azotanem gumy guar z syntez A₁ (2), A₂ (3), A₃ (4).

Tabela 3 Zestawienie i interpretacja sygnałów otrzymanych w badaniach IR dla gumy guar i azotanu gumy guar.

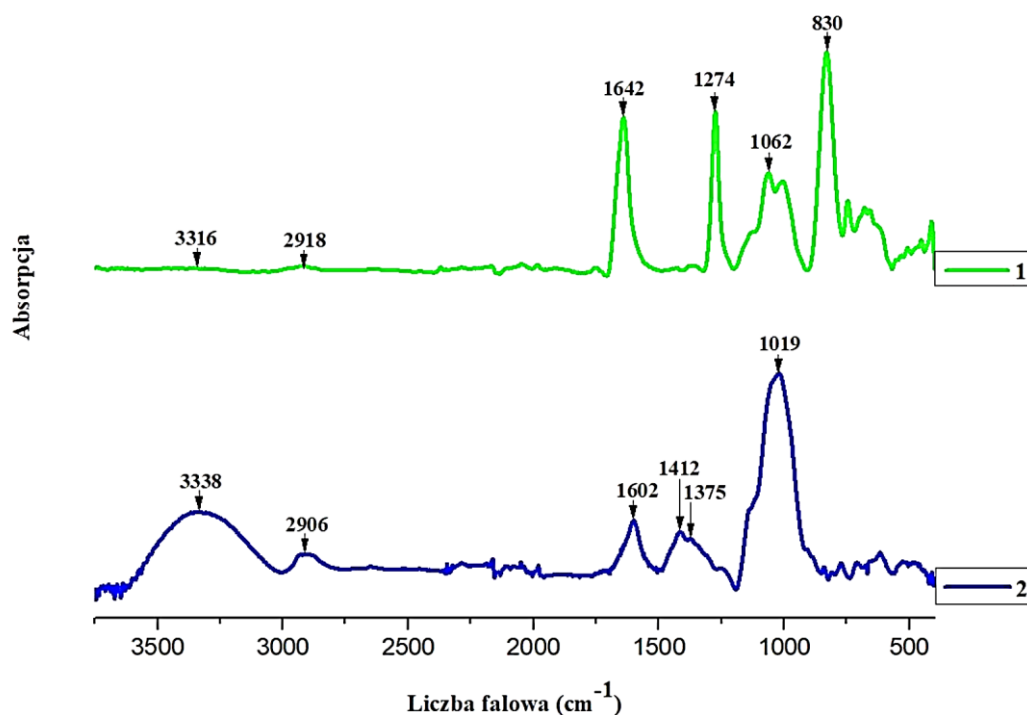
Pasmo absorpcyjne (Rys. 14) [cm ⁻¹]	Rodzaj drgań	Grupa funkcyjna, uwagi	Oдношник
3369, 3367, 3330, 3286	rozciągające	O-H	[26] [27]
2927, 2926, 2915, 2904	rozciągające	C-H	[26] [28]
1639	rozciągające		[26]
1644, 1638, 1633	asymetryczne rozciągające	NO ₂ (w azotanie gumy guar)	[28]
1410	symetryczne deformacyjne	CH ₂	[26]
1274, 1273, 1271	symetryczne rozciągające	NO ₂ (w azotanie gumy guar)	[28]
1194, 1149, 1146, 1144	rozciągające	C-OH (w pierścieniu piranozowym) 	[26] [27]
1064, 1060, 1056	rozciągające	CH ₂ OH	[26] [27]
1027, 1026, 1025, 1019	skręcające	CH ₂	[26]
833, 832, 823	rozciągające	O-NO ₂ (w azotanie gumy guar) ¹	[28]
750-500	obszar daktyloskopowy „odcisku palca”		[26]

*Szum z zakresu 1900-2300 cm⁻¹ pojawia się w związku z zastosowaniem kryształu diamentowego w przystawce ATR.

Azotan gumy arabskiej

Z uwagi na rozkład próbek podczas przechowywania, struktury próbek z syntezy A₂, C₂ oraz D₂ nie udało się potwierdzić za pomocą spektroskopii IR. W związku z tym przeprowadzono syntezę analogiczną do C₂ celem potwierdzenia obecności grup funkcyjnych, których obecności oczekiwano w otrzymanych związkach.

¹ Intensywność pików związanych z grupami O-NO₂ jest zmienna i odzwierciedla różny stopień zstryfikowania kwasem azotowym gumy guar.



Rysunek 4 Zestawienie widm ATR-IR azotanu gumy arabskiej (1) i gumy arabskiej (2).

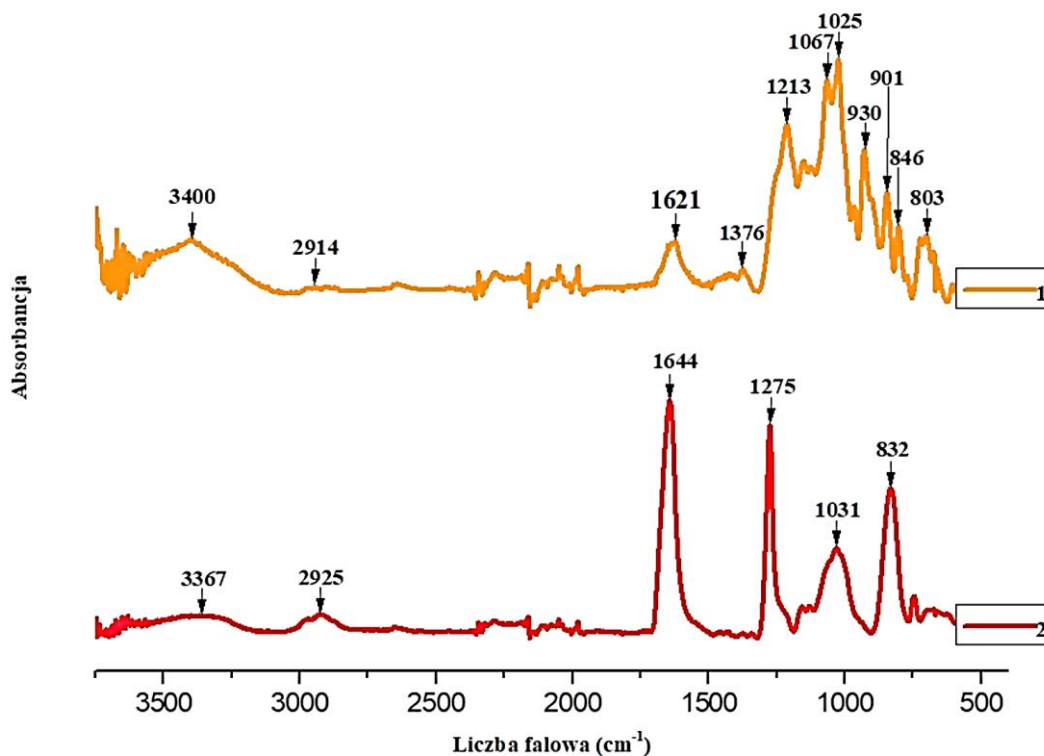
Tabela 4 Zestawienie i interpretacja sygnałów otrzymanych w badaniach IR dla gumy arabskiej i azotanu gumy arabskiej.

Pasmo absorpcyjne (Rys. 15) [cm ⁻¹]	Rodzaj drgań, uwagi	Grupa funkcyjna, uwagi	Oдно́ник
3338, 3316	rozciągające	O-H	[26]
2906, 2918	rozciągające	C-H	[26] [28]
1642	asymetryczne rozciągające	NO ₂ (w azotanie gumy arabskiej)	[28]
1602	-	C=O (kwas alifatyczny)	[29]
1412	rozciągające (pierwszy nadton), trzeci nadton	O-H (z H ₂ O), C=O (kwas glukuronowy)	[30]
1375	rozciągające (pierwszy nadton), deformacyjne (z CH ₃)	C-H (ramnoza)	[30]
1274	symetryczne rozciągające	NO ₂ (w azotanie gumy arabskiej)	[28]
1019, 1062	rozciągające (nadtony z CH ₂)	C-H (galaktoza, arabinoza)	[30]
830	rozciągające	O-NO ₂ (w azotanie gumy arabskiej) ²	[28]
900-1250	obszar daktyloskopowy „odcisku palca”		[26]

² Intensywność pików związanych z grupami O-NO₂ jest zmienna i odzwierciedla różny stopień zestyfikowania kwasem azotowym gumy arabskiej.

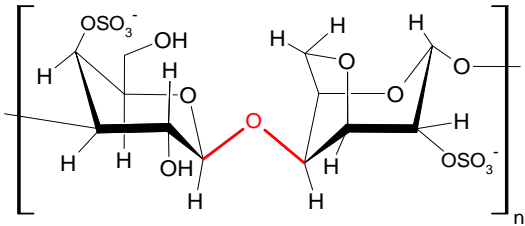
*Szum z zakresu 1900-2300 cm^{-1} pojawia się w związku z zastosowaniem kryształu diamentowego w przystawce ATR.

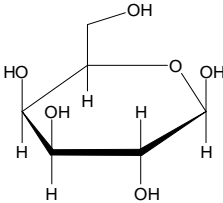
Azotan 1-karagenianu



Rysunek 5 Zestawienie widm ATR-IR 1-karagenianu (1) z azotanem 1-karagenianu (2).

Tabela 5 Zestawienie i interpretacja sygnałów otrzymanych w badaniach IR dla 1-karagenianu i azotanu 1-karagenianu.

Pasmo absorpcyjne (Rys. 16) [cm^{-1}]	Wiązanie/grupa funkcyjna	Odniośnik
3400, 3367	O-H	[31]
2914, 2925	C-H	[31]
1621	zaabsorbowana woda	[31]
1644	NO_2 (w azotanie 1-karagenianu)	[28]
1376	grupa OSO_3^-	[31]
1275	NO_2 (w azotanie 1-karagenianu)	[28]
1213	C=O (w grupie OSO_3^-)	[31]
1067	C-O (3,6-anhydrogalaktoza)	[32]
1025	 wiązanie O-glikozydowe	[31]

930	 <p>galaktoza</p>	[32]
901	C-O (anhydro-D-galaktoza)	[31] [32]
846	C-O-SO ₃ na C2 w 3,6-anhydrogalaktozie)	[32]
832	O-NO ₂ (w azotanie 1-karagenianu) ³	[28]
803	C-O-SO ₃ (na C2 w 3,6-anhydrogalaktozie)	[32]
700-950	obszar daktyloskopowy „odcisku palca”	[33]

*Szum z zakresu 1900-2300 cm⁻¹ pojawia się w związku z zastosowaniem kryształu diamentowego w przystawce ATR.

Oznaczenie wrażliwości na tarcie

Badania przeprowadzono na aparacie Petersa zgodnie z normą 13631-3:2004.

Tabela 6 Zestawienie wrażliwości na tarcie otrzymanych azotanów polisacharydów.

Badana substancja	Wrażliwość na tarcie [N]
Azotan gumy guar A ₁	64
Azotan gumy guar B ₁	84
Azotan gumy guar C ₁	96
Azotan gumy arabskiej A ₂	96
Azotan gumy arabskiej C ₂	84
Azotan gumy arabskiej D ₂	80

Zastosowanie azotanu gumy arabskiej w roli lepiszcza

Początkowo azotan gumy arabskiej rozpuszczono w 10 ml acetonu. Z uwagi na niepożądaną konsystencję paliwa objętość rozpuszczalnika zredukowano do 5 ml.

Skład formulacji A:

0,2 g azotanu gumy arabskiej C₂ (odkwaszony poprzez gotowanie) w 5 ml acetonu

0,5 g utleniacza – NH₄NO₃ + KNO₃ wag. 1:1

0,2 g pył aluminiowo-magnezowy (PAM) (Mg/Al wag. 1:1) o średnim wymiarze ziaren 45 μm

Skład formulacji B:

0,2 g azotanu gumy arabskiej C₂ (nieodkwaszony poprzez gotowanie) w 5 ml acetonu

0,5 g utleniacza – NH₄NO₃ + KNO₃ wag. 1:1

0,2 g pył PAM (Mg/Al wag. 1:1) o średnim wymiarze ziaren 45 μm

³ Intensywność pików związanych z grupami O-NO₂ jest zmienna i odzwierciedla różny stopień zestyfikowania kwasem azotowym 1-karagenianu

Odważony azotan gumy arabskiej wprowadzono do zlewki, a następnie rozpuszczono poprzez dokładne wymieszanie (około 4 min) w odmierzonyj cylindrem miarowym objętości acetonu. Mieszaninę NH_4NO_3 oraz KNO_3 o stosunku wagowym 1:1 roztarto w czystym moździerzu oraz odważono na wadze analitycznej. Następnie do układu wprowadzono odpowiednią ilość utleniacza oraz wymieszano. Do tak powstałej masy wprowadzono uprzednio odważony pył PAM. Całość dokładnie wymieszano do uzyskania jednorodnej konsystencji. Uzyskaną masę zaelaborowano do 5 cm rurki papierowej o średnicy 6 mm.

Procedurę powtórzono w identyczny sposób dla drugiej formułacji. Rurki papierowe podsypano masą podpałową, w której każdorazowo umieszczono stopinę, od której zapalano badany układ.

Czasy spalania zmierzono elektronicznie oraz obliczono pogładową szybkość spalania rurki papierowej. Spalenie obu próbek wiązało się z karmelizacją cukru z masy podpałowej.

Formułacja A (odkwaszona poprzez gotowanie) spalała się pulsacyjnie, odstrzeliwała i gwałtownie przygasa. Szybkość spalania wynosiła ok. 17 mm/s.

Formułacja B (nieodkwaszona poprzez gotowanie) spalała się praktycznie tak niestabilnie, jak w przypadku poprzedniej formułacji. Szybkość spalania wynosiła ok. 16 mm/s, a próbka okresowo gwałtownie przygasała. Przy spalaniu obecny był bardzo jasny płomień oraz emisja bezbarwnych tlenków siarki i azotu. Przy spalaniu formułacji B zaobserwowano krótsze pulsacje niż w przypadku formułacji A.

Dyskusja wyników

W syntezie A_1 doszło do powstania zbitej grudki polisacharydu, w wyniku czego uzyskano niską wydajność reakcji.

Synteza B_1 przeprowadzana była z wykorzystaniem zmodyfikowanej procedury, uzyskując nieznacznie wyższą wydajność reakcji. Kolejna modyfikacja procedury procedury syntezy (C_1) pozwoliła na uzyskanie produktu o lepszej jakości, lecz poskutkowała uzyskaniem niższej wydajności oczyszczonego produktu reakcji. Estryfikację gumy arabskiej przeprowadzono analogicznie do procedury syntezy C_1 .

Estryfikacja 1-karagenianu (synteza A_3) nie powiodła się z uwagi na utworzenie nieopadającej zawiesiny wysoce drobnokrystalicznego osadu. Część roztworu zamrożono i po rozmrożeniu przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem na sączku o bardzo drobnej gramaturze. Było to czasochłonne, a ilość uzyskanego osadu pozwoliła jedynie na potwierdzenie struktury otrzymanego produktu przy użyciu spektroskopii IR. Z uwagi na wejście osadu w pory sączków karbowanych, osadu nie udało się wyodrębnić. W związku z problematycznością reakcji zaniechano prób jej optymalizacji.

Widma IR otrzymanych azotanów polisacharydów odniesiono do widm polisacharydów wykorzystanych w roli substratów do reakcji estryfikacji (Tab. 3–5). W wyniku przeprowadzenia reakcji zaobserwowano zanikanie pasma grup hydroksylowych oraz pojawianie się pasm grup azotanowych, co świadczy o zajściu reakcji estryfikacji dla przeprowadzonych syntez.

Z uwagi na najbardziej obiecującą rozpuszczalność, do badanej formułacji wykorzystano układ azotanu gumy arabskiej w acetonie. Formułację przygotowano w dwóch wariantach: z lepszem po (A) i przed odkwaszeniem (B). Odkwaszenie przeprowadzono poprzez rozpuszczenie produktu syntezy C_2 w 100 ml wody

dejonizowanej i gotowanie przez 40 min, co doprowadziło do 55 % ubytku masy próbki.

Spalanie formulacji B było wysoce niestabilne, a bardzo jasny płomień wynikający z obecności PAM jako komponentu formulacji gwałtownie przygasał. W związku z brakiem wcześniejszej obróbki termicznej, przy spalaniu próbka uwalniała tlenki siarki i azotu. Formułacja A spalała się bardziej stabilnie w porównaniu do formulacji B. Przy spalaniu formulacji A nie zaobserwowano wydzielania się żółtych tlenków, w związku z przeprowadzoną wcześniej obróbką termiczną materiału.

W związku z niezadawalającą stabilnością spalania formulacji A oraz B azotanu gumy arabskiej cechującego się największą rozpuszczalnością spośród otrzymanych produktów, badań na reszcie otrzymanych azotanów polisacharydów zaniechano.

Podsumowanie i wnioski

Spośród dostępnych polisacharydów w roli substratów wykorzystano gumę guar, gumę arabską oraz 1-karagenian. Takiego wyboru dokonano, aby określić wpływ odmiennej struktury monomerowych jednostek cukrowych polisacharydów na przebieg syntezy, proces estryfikacji oraz właściwości otrzymanych produktów. Łącznie przeprowadzono 9 syntez azotanów polisacharydów: 4 syntez azotanu gumy guar, 4 syntez azotanu gumy arabskiej oraz syntezę azotanu 1-karagenianu. Dokonano optymalizacji syntezy azotanu gumy guar oraz arabskiej.

Rozpuszczalność otrzymanych preparatów zbadano dla 4 rozpuszczalników: octanu etylu, acetonu, etanolu oraz metanolu. Największą rozpuszczalnością cechował się azotan gumy arabskiej w acetonie, a najmniejszą guma guar w etanolu (**Tab. 5**).

Dzięki możliwości przeprowadzenia syntez w różnych wariantach, potwierdzone zostało, że w nie każdej reakcji, w której teoretycznie powinno się otrzymać produkt, istnieje techniczna możliwość jego separacji z układu reakcyjnego.

Bibliografia

1 Abdelaziz A., Bekhouche S., Tarchoun A., Mezroua A., Trache D., Towards a deep insight into thermal and moisture aging of silicon-based pyrotechnic delay composition through a combination of spectroscopy – principal component analysis approaches., *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2022, 47(10): e202200092. DOI: 10.1002/prop.202200092

2 Sadek R., Kassem M., Abdo M., Elbasuney S., Novel blue flare tracer with enhanced color quality and luminous intensity, 2018, *J. Lumin.*, 195: 8–13. DOI:10.1016/j.jlumin.2017.10.080

3 Martín-Alberca C., García-Ruiz C., Analytical techniques for the analysis of consumer fireworks, 2014, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 56: 27-36. DOI: 10.1016/j.trac.2013.12.010

4 Biegańska J., Barański K., Experiments with Pyrotechnic Compositions Based on a

Mathematical Model –Part I Evaluation of the Applicability of Mathematical Models in Developing Pyrotechnic Compositions Producing an Acoustic Effect, *Energies*, 2021, 14, 8548, DOI: 10.3390/en14248548

5 Rosères C., Courty L., Gillard P., Boulnois C., Burning Velocities of Pyrotechnic Compositions: Effects of Composition and Granulometry, *Energies*, 2022, 15, 3942. DOI: 10.3390/en15113942

- 6 Woodley C., Claridge R., Johnson N., Jones A., Ignition and combustion of pyrotechnics at low pressures and at temperature extremes, *Def. Technol.*, 2017, 13(3): 119–126. DOI:10.1016/j.dt.2017.03.004
- 7 Polis M., Szydło K., Jarosz T., Procek M., Skóra P., Stolarczyk A., Investigation of Combustion of KMnO₄/Zn Pyrotechnic Delay Composition, *Materials (Basel)*, 2022, 15(18), 6406. DOI: 10.3390/ma15186406
- 8 Stolarczyk A., Jarosz T., Thermal Properties of Energetic Materials –What Are the Sources of Discrepancies?, *Fire*, 2022, 5(6):206. DOI: 10.3390/fire5060206
- 9 Abdelaziz A., Bekhouche S., Tarchoun A., Mezroua A., Trache D., Towards a deep insight into thermal and moisture aging of silicon-based pyrotechnic delay composition through a combination of spectroscopy – Principal component analysis approaches., *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2022, 47(10): e202200092. DOI: 10.1002/prop.202200092
- 10 Perry J., Walley S., Vibration-Induced Heating of Energetic Materials: A Review., *J. Dynamic Behavior Mater.*, 2022, 8: 162–177. DOI:10.1007/s40870-021-00322-7
- 11 Yang J., Lu Z., Zhou X., Sun Z., Hu Y., Zhang T., Wu C., Zhang G., Jiang W., Current Self-Healing Binders for Energetic Composite Material Applications, *Molecules*, 28(1): 428. DOI:10.3390/molecules28010428
- 12 Anniyappan M., Talawar M., Sinha R., Murthy K., Review on Advanced Energetic Materials for Insensitive Munition Formulations, *Combust. Explos. Shock Waves*, 2020, 56(5): 495–519. DOI:10.1134/s0010508220050019
- 13 Gayathri S., Reshmi S., Nitrate Functionalized Polymers for High Energy Propellants and Explosives: Recent Advances, 2017, *Polym. Adv. Technol.*, 28(12): 1539–1550. DOI:10.1002/pat.4039
- 14 Zlotin S., Dalinger I., Makhova N., Tartakovsky V., Nitro compounds as the core structures of promising energetic materials and versatile reagents for organic synthesis, 2020, *Russ. Chem. Rev.*, 89(1): 1-54. DOI: 10.1070/RCR4908
- 15 Venugopalan S., Sarwade D., Agrawal J., Role of oxygen balance on the thermal decomposition behaviour of composite propellants, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 1994, 289-291
- 16 Cheng T., Review of novel energetic polymers and binders – high energy propellant ingredients for the new space race, *Designed Monomers and Polymers*, 22(1):54-65, DOI: 10.1080/15685551.2019.1575652
- 17 Xiao Z., He W., Ying S., Ahou W., Xu F., Current trends in energetic thermoplastic elastomers as binders in high energy insensitive propellants in China, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 2014, 75(2):37-43
- 18 Talawar M.B., Sivabalan R., Mukundan T., Muthurajan H., Sikder A.K., Gandhe B.R., Subhananda Rao A., Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs), *J. Hazard. Mater.*, 2009, 161(2-3):589–60. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.011
- 19 Gan J., Zhang X., Zhang W., Hang R., Xie W., Liu Y., Luo W., Chen Y., Research Progress of Bonding Agents and Their Performance Evaluation Methods, *Molecules*, 2022, 27(2): 340. DOI:10.3390/molecules27020340
- 20 Deng J., Li G., Xia M., Lan Y., Luo Y., Improvement of mechanical characteristics of glycidyl azide polymer binder system by addition of flexible polyether, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, 133(35): 43840. DOI: 10.1002/APP.43840

21 Li B., Niu H., Zhang J., Li G., Luo Y., Zheng J., Probing the compatibility and interaction of energetic binders based on 3,3-bis(azidomethyl)oxetane with some explosives: thermal, interfacial and simulation studies, 2017, *Polym. Int.*, 67(1):132–140. DOI:10.1002/pi.5493

22 Wang K., Li H., Li Jq. et al., Molecular dynamic simulation of performance of modified BAMO/AMMO copolymers and their effects on mechanical properties of energetic materials, *Sci Rep*, 2020, 10, 18140. DOI: 10.1038/s41598-020-75146-x

23 Dou J., Xu M., Tan B., Lu X., Mo H., Wang B., Liu N., Research progress of nitrate ester binders, *FirePhysChem*, 2023, 3(1):54–77. DOI: 10.1016/j.fpc.2022.09.003

24 Shee S., Reddy S., Athar A., SikProbing the Compatibility of Energetic Binder Poly Glycidyl Nitrate with Energetic Plasticizers: Thermal, Rheological and DFT Studies, *RSC Adv.*, 2015, 5(123): 101297-101308. DOI: 10.1039/C5RA16476A

25 Abusaidi H., Ghorbani M., Ghaieni H. R., Development of Composite Solid Propellant Based on Nitro Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2017, 42(6):671-675, DOI: 10.1002/prop.201600120

26 Sowunmi A., Orodu O., Efevbokhan V., Ogundare S., Comparative dataset on the characterization of natural polymers and nanocomposites for enhanced oil recovery, *Data Br.*, 2020, 33: 106506. DOI:10.1016/j.dib.2020.106506

27 Liyanage S., Abidi N., Auld D., Moussa H., Chemical and physical characterization of galactomannan extracted from guar cultivars (*Cyamopsis tetragonolobus* L.), *Ind. Crops Prod.*, 2015, 74: 388–396. DOI:10.1016/j.indcrop.2015.05.013

28 Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M., Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 124(3): 1485–1496. DOI:10.1007/s10973-016-5293-1

29 Hosseinikhah S., Fatemeh Mirjalili B., Salehi N., Bamoniri A., Gum arabic-OPO₃H₂ as a new natural-based green catalyst for the one-pot pseudo-four-component synthesis of naphtho[1,2-e][1,3]oxazines, *RSC Adv.*, 2020, 10(66): 40508–40513. DOI:10.1039/d0ra07199d

30 Dong Y., Sørensen, K., He S., Engelsen S., Gum Arabic authentication and mixture quantification by near infrared spectroscopy, *Food Control*, 2017, 78: 144–149. DOI:10.1016/j.foodcont.2017.02.002

31 Elsupikhe R., Shameli K., Ahmad M., Ibrahim N., Zainudin N., Green sonochemical synthesis of silver nanoparticles at varying concentrations of κ-carrageenan, *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 302. DOI:10.1186/s11671-015-0916-1

32 Pereira L., Amado A., Critchley A., Van de Velde F., Ribeiro-Claro P., Identification of selected seaweed polysaccharides (phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman), *Food Hydrocoll.*, 2009, 23(7): 1903–1909. DOI:10.1016/j.foodhyd.2008.11.014

33 Tuvikene R., Carrageenans. *Handbook of Hydrocolloids (Third Edition)*, 767-804. DOI: 10.1016/B978-0-12-820104-6.00006-1