



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Krakmolo esterų iš acto ir dodecenilsukcino rūgščių anhidridų sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Jonas Luneckas**

Projekto autorius

**Lekt. Dr. Laura Pečiulytė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Krakmolo esterų iš acto ir dodecenilsukcino rūgščių anhidridų sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Jonas Luneckas**

Projekto autorius

**Lekt. dr. Laura Pečiulytė**

Vadovė

**Prof. dr. Virgilijus Valeika**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2023**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Jonas Luneckas

## **Kraskmolo esterijų iš acto ir dodecenilsukcino rūgščių anhidridų sintezė ir savybės**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Jonas Luneckas

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Polimerų chemijos ir technologijos katedra  
Doc. dr. Joana Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11 (2023 m. gegužės 15 d. 2023 m. vasario 15 d.  
d.)

### Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Krakmolo esterių iš acto ir dodecenilsukcino rūgščių anhidridų sintezė ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas - Krakmolą modifikuojant acto bei dodecenilcukcino rūgšties anhidridais gauti krakmolo darinius, kurie temperatūros poveikyje keistų fazinę būseną, o jų savybes reguliuoti keičiant prijungtų anhidridų kiekį bei santykį.

Darbo uždaviniai:

1. Išanalizuoti krakmolo modifikavimo literatūrą.
2. Susintetinti įvairaus pakeitimo laipsnio, naudojant skirtingus rūgščių anhidridus, krakmolo esterius.
3. Ištirti modifikuotų krakmolo darinių savybes: gauti terminių savybių priklausomybes nuo krakmolo pakeitimo laipsnio; įvertinti hidrofobiškumo pokyčius priklausančius nuo naudojamo esterifikavimo agentų kiekio bei trapusavio santykio. Išbandyti optimalaus produkto perdirbimo galimybes, ekstruzijos būdu suformuojant granules ir ištirti mechanines savybes.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2023 m. kovo 17 d. potvarkiu Nr. V25-02-4 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Lekt. dr. Laura Pečiulytė

2023 – 02 – 15

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Jonas Luneckas  
(studento vardas, pavardė)

2023 – 02 – 15  
(parašas, data)

Luneckas, Jonas. Krakmolo esterių iš acto ir dodecenilsukcino rūgščių anhidridų sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovė lekt. dr. Laura Pečiulytė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: termoplastinis krakmolas, krakmolo modifikavimas, krakmolo savybės.

Kaunas, 2023. 56 p.

### **Santrauka**

Plastikų yra neatsiejama šiuolaikinio gyvenimo dalis, dėl labai plataus jų panaudojimo. Kadangi plastikai yra svarbi medžiaga daugelyje produktų ir dėl didėjančios paklausos reikia išspręsti žaliavų ir taršos problemas. Sprendžiant šias problemas krakmolas yra labai populiarus medžiaga tyrimams siekiant gauti naujus plastikus, kurie pakeistų dabartinius. Naturalus krakmolas yra ne termoplastinis, dėl to jis yra modifikuojamas fizikiniais ir cheminiais metodais.

Šio darbo metu krakmolas buvo esterinamas dviem organinių rūgščių anhidridais – dodecenil sukcinio rūgšties anhidridu ir acto rūgšties anhidridu. Gauti esteriai buvo ištirti, kad sužinoti kaip pakito krakmolo terminės ir hidrofobinės savybės. Modifikuojant krakmolą dodecenilsukcino rūgšties anhidridu gautos labai geros hidrofobinės savybės: geriausias rezultatas gautas kai pakeitimo laipsnis 0,02 ir vilgymo kampas gautas 127,8 laipsniai. Terminės savybės neturėjo didelio pokyčio modifikuojant tik dodecenilsukcino rūgšties anhidridu. Šiuos junginius toliau modifikuojant acto rūgšties anhidridu hidrofobinės savybės suprastėjo, bet lyginant su gamtiniu krakmolu šios savybės vis tiek buvo geresnės. Krakmolą modifikuojant acto rūgšties anhidridu daugiau nei 0,40 pakeitimo laipsniu krakmolas įgauna stiklėjimo temperatūrą, o destrukcijos temperatūra tampa mažesnė kol pakeitimo laipsnis nesiekia bent 2.

0,05 pakeitimo laipsnio pagal dodecenilsukcino rūgšties anhidridą ir 1,4 pakeitimo laipsnio pagal acto rūgšties anhidridą krakmolas buvo maišomas su triacetino ir polietilenglikolio 200 plastifikatoriais siekiant ekstruduoti susintetintą medžiagą ir ištirti mechanines savybes. Polietilenglikolio 200 plastifikatorius modifikuotam krakmolui suteikė termoplastines savybes, bet mechaniškai medžiaga turėjo prastą atsparumą, nes ji tapo kieta ir trapi, tempimo metu mechaninis pasipriešinimas vidutiniškai buvo 2,04 MPa ir vidutiniškai pailgėjo tik 4,52% prieš nutrūkstant. Tuo tarpu triacetino plastifikatorius modifikuotam krakmolui suteikė savybes panašias į elastomerą – junginys tapo minkštas, lankstus ir tempimo metu vidutiniškai pailgėjo 65,37%, o tempimo metu stipris vidutiniškai buvo 1,26 MPa.

Luneckas, Jonas. Synthesis and Properties of Starch Esters of Acetic and Dodecenylsuccinic Anhydrides. Master's Final Degree / supervisor lekt. dr. Laura Pečiulytė; Chemical technology faculty, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering

Keywords: thermoplastic starch, starch modification, starch properties.

Kaunas, 2023. Number of pages 56.

### **Summary**

Plastics are an integral part of modern life, due to their very wide use. Since it is an important material for many products and plastic is the main demand, the raw materials and plastic problems need to be solved. In solving these problems, starch is a very popular material for research to obtain new plastics that would replace the current ones. Natural starch is non-thermoplastic, which is why it is modified by physical and chemical methods.

At this time, the starch was esterified with two organic acid anhydrides - dodecenyl succinic anhydride and acetic anhydride. The obtained esters were analysed to find out how the thermal and hydrophobic properties of the starch were changed. The modification of starch with dodecenyl succinic anhydride gave very good hydrophobic properties: the best result was obtained when the degree of substitution was 0.02 and the contact angle was 127.8 degrees. Thermal properties did not get changed by dodecenyl succinic anhydride. After further modification of these compounds with acetic anhydride, the hydrophobic properties worsened, but compared to natural starch, these properties were still better. Starch modified by acetic anhydride with a substitution degree of more than 0.40 acquires a glass transition temperature, and the destruction temperature becomes worse until the substitution degree does not reach at least 2.

Starch of 0.05 dodecenyl succinic anhydride and 1.4 acetic anhydride degree of substitution was blended with triacetin and polyethylene glycol 200 plasticizers to extrudate the synthesized material and find their mechanical properties. The polyethylene glycol 200 plasticizer gave thermoplastic properties for the modified starch, but mechanically the material had poor strength as it became hard and brittle, with an average mechanical resistance of 2.04 MPa during tension and an average elongation of only 4.52% before breaking. Meanwhile, triacetin plasticizer gave properties similar to elastomer for the modified starch - the compound became soft, flexible and had an average elongation of 65.37% during stretching, and an average mechanical resistance during stretching was 1.26 MPa.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>12</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>13</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>14</b>
1.1. Krakmolo struktūra ir savybės.....	14
1.2. Krakmolo modifikavimo metodai .....	14
1.2.1. Fizikinis krakmolo modifikavimas.....	15
1.2.2. Cheminis krakmolo modifikavimas .....	17
1.3. Termoplastinis krakmolas .....	22
<b>2. Tiriemoji dalis.....</b>	<b>24</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	24
2.2. Naudota aparatūra.....	25
2.3. Tyrime naudotos metodikos .....	26
2.3.1. Krakmolo dodecenilsukcinato sintezė.....	26
2.3.2. Krakmolo dodecenilsukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas .....	26
2.3.3. Krakmolo dodecenilsukcinato acetilinimas temperatūroje .....	26
2.3.4. Krakmolo dodecenilsukcinato acetato pakeitimo laipsnio nustatymas.....	27
2.3.5. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo analizė Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija.....	27
2.3.6. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo vilgymo kampo nustatymas.....	27
2.3.7. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo termogravimetrinė analizė.....	28
2.3.8. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo analizė diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos metodu.....	28
2.3.9. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo skenuojamoji elektroninė mikroskopija .....	28
2.3.10. Modifikuoto krakmolo ekstudavimas.....	28
2.3.11. Modifikuoto krakmolo bandinių formavimas injekcinio liejimo būdu .....	29
2.3.12. Modifikuoto krakmolo mechaninių savybių nustatymas .....	29
2.4. Tyrimų rezultatai .....	29
2.4.1. Krakmolo dodecenilsukcinato sintezė ir savybės.....	29
2.4.2. Reakcijos sąlygų įtaka krakmolo dodecenilsukcinato acetato pakeitimo laipsniui.....	33
2.4.3. Acetilinių grupių kiekio įtaka krakmolo dodecenilsukcinato acetato savybėms.....	36
2.4.4. Krakmolo dodecenilsukcinato acetato galimybės perdirbti terminiais būdais įvertinimas ...	40
2.4.5. Plastifikatoriaus įtaka krakmolo dodecenilsukcinato acetato mechaninėms savybėms .....	42
<b>3. Inžinerinė dalis.....</b>	<b>44</b>
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>46</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>51</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>52</b>



## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Tyrimo metu naudotų medžiagų sąrašas, jų kilmė ir struktūra .....	24
<b>2 lentelė.</b> Krakmolo modifikuoto dodecenilsukcino rūgšties anhidridu savybės.....	33
<b>3 lentelė.</b> Krakmolo dodecenilsukcino acetato destrukcijos ir stiklėjimo temperatūros. ....	37
<b>4 lentelė.</b> Krakmolo acetato dodecenilsukcinato gamybai reikalingų žaliavų kiekiai .....	44
<b>5 lentelė.</b> Pavojingi rizikų veiksniai ir jų savokos [46]. ....	46
<b>6 lentelė.</b> Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas [47]. ....	46
<b>7 lentelė.</b> Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47]. ....	47
<b>8 lentelė.</b> Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47]. ....	48
<b>9 lentelė.</b> Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47]. ....	49
<b>10 lentelė.</b> Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47]. ....	50

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Amilozės ir Amilo pektino struktūra [3] .....	14
<b>2 pav.</b> SEM nuotraukos: a) natūralus krakmolas b) prežlatinizuotas krakmolas, c) alkoholiu ir šarmais apdorotas krakmolas, d) mikrobangų krosnelėje šildytas krakmolas, e) ultragarsu apdorotas krakmolas [25].....	17
<b>3 pav.</b> 2-hidroksi-3-(trimetilamonio) propilkatijoninio krakmolo (HTPS) sintezės skirtingomis terpėmis ir sąlygomis reakcijos schema [28].....	19
<b>4 pav.</b> Dažnai naudojamų tinklinimo reakcijos reagentų lygtys [26].....	20
<b>5 pav.</b> Krakmolo acetilinimo reakcija naudojant acto anhidridą [35]. .....	21
<b>6 pav.</b> Pakeitimo laipsnio ir reakcijos efektyvumo priklausomybė nuo DDSA ir krakmolo santykio (a), reakcijos pH intervalo (b) ir reakcijos temperatūros (c) [37].....	22
<b>7 pav.</b> Krakmolo reakcija su dodecenilsukcino rūgšties anhidridu.....	29
<b>8 pav.</b> FTIR spektrai - gamtinio bulvių krakmolo (D), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,05 (C), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,02 (B), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,01 (A).....	30
<b>9 pav.</b> SEM nuotraukos: A – Gamtinis krakmolas; B – Krakmolo dodecenilsukcinatas, kurio PL – 0,02. ....	30
<b>10 pav.</b> Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo vilgymo kampo vertėms .....	31
<b>11 pav.</b> Modifikuoto krakmolo TGA kreivė – 0,05 PL <sub>DDSA</sub> .....	32
<b>12 pav.</b> Modifikuoto krakmolo DSC kreivė – 0,02 PL <sub>DDSA</sub> .....	32
<b>13 pav.</b> Krakmolo dodecenilsukcino reakcija su acto rūgšties anhidridu .....	33
<b>14 pav.</b> FTIR spektrai - gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato, kurio PL – 2,6 (2), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,02 (3), krakmolo dodecenilsukcinato acetato, kurio PL – 0,02DDSA/2,20Ac (4).....	34
<b>15 pav.</b> FTIR spektras krakmolo dodecenilsukcinato acetato, kurio PL – 0,02DDSA/2,20Ac .....	35
<b>16 pav.</b> SEM nuotraukos: A – Krakmolo dodecenilsukcinato acetatas, kurio PL – 0,02DDSA/1,871Ac; B – Krakmolo dodecenilsukcinato acetatas, kurio PL – 0,02DDSA/2,198Ac. ....	35
<b>17 pav.</b> Reakcijos sąlygų įtaka produkto pakeitimo laipsniui: a – 0,01 PL <sub>DDSA</sub> ; b – 0,02 PL <sub>DDSA</sub> ; c – 0,05 PL <sub>DDSA</sub> ; mėlyna – 100 °C; oranžinė – 120 °C; pilka – 140 °C.....	36
<b>18 pav.</b> 0,01 pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinato vilgymo kampo priklausomybė nuo acto anhidrido pakeitimo laipsnio .....	38
<b>19 pav.</b> 0,02 pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinato vilgymo kampo priklausomybė nuo acto anhidrido pakeitimo laipsnio .....	39
<b>20 pav.</b> 0,05 pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinato vilgymo kampo priklausomybė nuo acto anhidrido pakeitimo laipsnio .....	40
<b>21 pav.</b> Ekstruduoto krakmolo dodecenilsukcinato acetato gijos: dešinėje naudotas plastifikatorius triacetinas, kairėje – PEG200 .....	41
<b>22 pav.</b> Termoplastinio krakmolo granulės.....	41
<b>23 pav.</b> Injekcinio liejimo būdu išlietas bandinys.....	42
<b>24 pav.</b> Injekcinio liejimo būdu suformuoti bandiniai: kairėje triacetinas, dešinėje polietilenglikolis 200 .....	42
<b>25 pav.</b> DDSA ir acto rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo plastifikuoto PEG200 ir triacetino plastifikatoriais mechaninės savybės.....	43

**26 pav.** Krakmolo acetato oktenilsukcinato gamybos technologinė schema: A – distiliuotas vanduo, B – krakmolas, C – dodecenilsukcino rūgšties anhidridas, D – 3% NaOH, E – 50% NaOH, F – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, G – acto rūgšties anhidridas, H – izopropanolis, I – karštas oras, J – alyva, 1 – variklis, 2 – periodinė maišyklė, 3 – automatinė sklendė, 4 – krumpliaratinis siurblys, 5 – centrifūginis filtras, 6 – rotacinė džiovyklė, 7 – sraigtinis siurblys, 8 – linijos maišyklė, 9 – sandeliavimo talpa, 10 – šildoma periodinė maišyklė..... 45

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

DSC – diferencinė skenuojanti kalorimetrija

FTIR – furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

DDSA – dodecenilsukcino rūgšties anhidridas

PL – pakeitimo laipsnis

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

TG – termogravimetrija

SH – shore kietumas

IEL – impulsinis elektrinis laukas

<sup>1</sup>H NMR – protonų branduolinis magnetinis rezonansas

## Įvadas

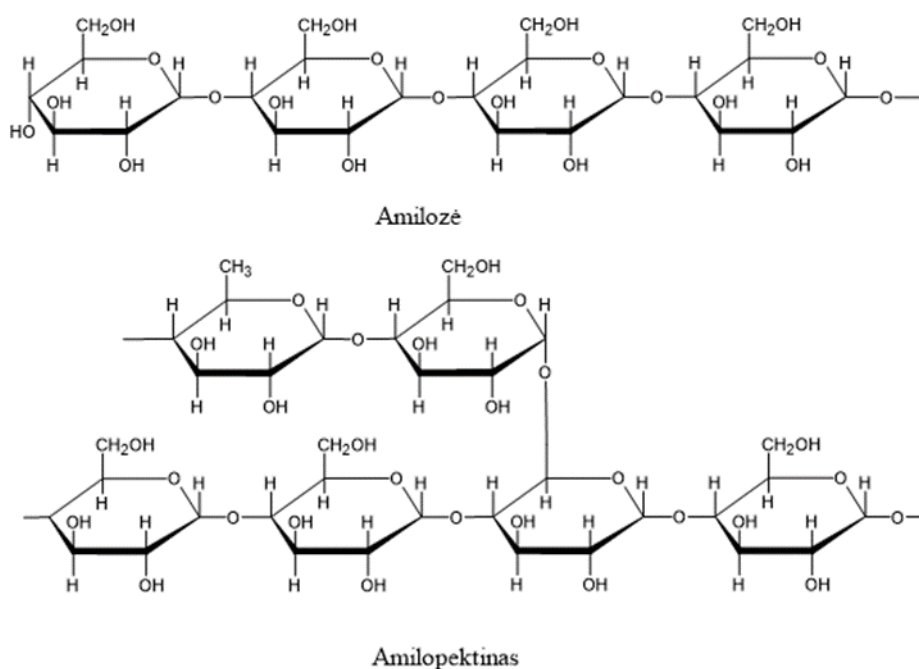
Plastikinių gaminių paklausa kiekvienais metais auga pasauliniu mastu. Termoplastikų atliekos paprastai yra kelių polimerų, tai yra polistireno, polietileno, polivinilchlorido, polipropileno ir kitų derinys. Literatūroje teigiama, kad maždaug 50 % plastikų tampa atliekomis po vienkartinio naudojimo[1]. Remiantis skaičiavimais, iki 2050 m. sąvartynuose ir natūralioje aplinkoje bus 12 milijardų tonų plastiko atliekų. Jungtinių Tautų atlikto tyrimo duomenimis, kasmet pasaulyje susidaro 400 milijonų tonų plastiko atliekų, iš kurių tik 9 % yra perdirbama, 12 % deginant išskiria šiltnamio efektą sukeliančias dujas, o likusieji išmetami į sąvartynus ir vandens telkinius, o suirimui reikia maždaug 1000 metų. Pirmenybė buvo teikiama šių plastiko atliekų perdirbimui ir pakartotiniam panaudojimui kaip pirminiams ar antriniais ištekliams[2].

Šiai sparčiai besiplečiančiai problemai spręsti yra keletas populiarių alternatyvų. Viena iš alternatyvų yra vystyti antrinį plastikų perdirbimą. Kita alternatyva yra ieškoti polimerų, kurie būtų gaminami iš atsinaujinančių šaltinių, kadangi nafta yra neatsinaujinantis šaltinis ir šie ištekliai, kažkada baigsis arba netikėta politinė situacija gali nutraukti naftos tiekimą arba naftos įsigijimą pabranginti, dėl ko brangtų plastikiniai produktai. Ieškant alternatyvaus polimero pakeisti dabartiniams termoplastikams, krakmolai sulaukia daug dėmesio. Gamtinis nemodifikuotas krakmolai nėra termoplastinis – neturi nei lydymosi, nei stiklėjimo temperatūrų, be to, jis nėra atsparus vandeniui. Šiems trūkumams pašalinti krakmolai yra chemiškai, bei fiziškai modifikuojamas siekiant atrasti medžiagą, kuri turėtų visas savybes reikalingas atsinaujinantiems termoplastikams.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Krakmolo struktūra ir savybės

Kraskmolas yra svarbiausias augalų polisacharidas, gausiai randamas įvairių augalų lapuose, stiebuose, vaisiuose, sėklose, gumbuose ir šaknyse. Krakmolas fotosintezės būdu gaminamas augalų ląstelių chloroplastuose ir amiloplastuose, kaupiamas kaip maisto ir energijos šaltinis [3]. Krakmolas yra sudėtingas šakotos grandinės gliukozės homopolimeras, sudarytas iš amilozės ir amilopektino. Amilozė tai linijinis polimeras sujungtas  $\alpha$ -1,4-glikozidinėmis jungtimis, o amilopektinas yra šakotas polimeras sujungtas  $\alpha$ -1,4-glikozidinėmis jungtimis ir turintis šakas, kurios yra prijungtos  $\alpha$ -1,6-glikozidinėmis jungtimis (1 pav.) [4].



1 pav. Amilozės ir Amilo pektino struktūra [3]

Paprastai krakmolą sudaro santykinai mažesnis kiekis amilozės (20 – 30 %) nei amilopektino (70 – 80 %). Amilozės ir amilopektino santykis turi įtakos krakmolo struktūrai, kristališkumui, granuliuo dydžiui. Tyrimai parodė, kad amilopektinas vaidina svarbų vaidmenį krakmolo funkcionalumui. Santykinė amilozės ir amilopektino koncentracija lemia fizines ir funkcines krakmolo savybes [3]. Nustatyta, kad krakmolai, kuriuose yra santykinai daug amilozės, sudaro palyginti kietus ir standžius gelius bei stiprias plėveles, o didelės amilopektino koncentracijos krakmolas lengvai pasiskirsto vandenyje ir sudaro minkštus gelius bei silpnas plėveles [5, 6].

### 1.2. Krakmolo modifikavimo metodai

Krakmolo modifikavimas yra procesas, kuriuo siekiama pakeisti krakmolo cheminę struktūrą, kad būtų pagerintos jo savybės. Modifikuotas krakmolas gali turėti skirtingas savybes, tokias kaip padidėjęs stabilumas, tirpumas, vandens sugėrimas arba aukštesnė klampa, ir gali būti naudojamas įvairiose pramonės srityse, tokiose kaip maisto, chemijos arba medicinos pramonė. Šiame skyriuje aptarsiu du pagrindinius krakmolo modifikavimo metodus: cheminį ir fizikinį modifikavimą.

### 1.2.1. Fizikinis krakmolo modifikavimas

Fizikinis krakmolo modifikavimas apima krakmolo morfologijos ir trimatės struktūros pokyčius veikiant fizikiniais veiksniais, pvz., malimu, drėgme, temperatūra, slėgiu, pH, spinduliuote, impulsiniu-elektriniu lauku, ultragarso bangomis ir kt. Šie modifikavimo būdai gali paveikti dalelių dydį, paviršiaus savybes, tirpumo indeksą ir funkcines savybes, tokias kaip vandens absorbcija, brinkumas. Šie modifikavimo būdai tiesiogiai daro įtaką modifikuoto krakmolo funkcinei kokybei, selektyvumui ir tinkamumui įvairioms maistinėms, farmacinėms ir pramoninėms reikmėms [3].

Fizikinis modifikavimas yra skirstomas į dvi pagrindines grupes: terminis ir neterminis modifikavimas. Vienas iš dažniausiai naudojamų terminių modifikavimo būdų yra prežlatinizacija. Nors iš anksto želatinizuoti krakmolai paprastai nelaikomi fiziniaisiais metodais modifikuotu krakmolu, tačiau jie turėtų būti [7]. Šių krakmolų granulės įprastai stipriai suardomos ir tirpsta kambario temperatūros vandenyje. Naujesnis produktas yra sudarytas iš nepažeistų, bet želatinizuotų granuliu. Kadangi granulės praranda savo kristalinę struktūrą, pridėjus vandens jos išbrinksta ir sudaro pastą, panašiai kaip granulės virtos vandenyje. Šie produktai vadinami ir šaltame vandenyje tirpiu, ir šaltame vandenyje brinkstančiu krakmolu. Šios granulės geriau tirpsta šaltame vandenyje [8]. Kiti terminiai modifikavimo būdai apima: granuliuotą šaltame vandenyje brinkstantį krakmolą, šilumos-drėgmės apdorojimą, atkaitinimą, sauso krakmolo kaitinimą ir kiti [7].

Granuliuotas šaltame vandenyje brinkstantis krakmolas gaunamas 14% m/m suspensijos gamtinio krakmolo ir 40% m/m etanolio tirpalą maišant ir kaitinant iki kol tirpalo temperatūra pasieks 35 °C. Tuomet natrio hidroksido tirpalo (3M) yra pilama į mišinį ir maišoma 15 minučių. Mišinys yra nufiltruojamas ir iš naujo pagaminama suspensija 40% w/w etanolio tirpale. Pagaminus suspensija į ją yra pilama 3M druskos rūgštis, kad pH pasiektų pradinę vertę ir tuomet maišymas tesiamas 60 minučių. Gautas mišinys yra nufiltruojamas ir praplaunamas 60% etanolio tirpalu tuomet 95% etanolio tirpalu ir dehidratuojamas absoliučiu etanoliu. Galiausiai modifikuotas krakmolas yra džiovinamas 50 °C krosnyje 12 valandų. Gautas produktas yra sumalamas, praleidžiamas pro sietą ir laikomas kambario temperatūroje nuo oro sandariame konteineryje [9, 10, 11].

Norint gauti šilumos-drėgmės apdorojimo būdu modifikuotą krakmolą reikia jį pirmiausia paruošti modifikavimui. Tam tikslui krakmolas yra suspenduojamas distiliuotame vandenyje 10% m/m ir visiškai želatinizuojamas 95 °C temperatūroje 90 minučių. Tuomet bandinys yra maišomas 1:4 santykiu su 99% grynumo etanoliu ir centrifuguojamas 10 minučių 6000 aps/min greičiu. Po centrifugavimo supernantas yra iškarto pašalinamas ir krakmolas yra džiovinamas 40 °C temperatūroje orinėje krosnyje. Galiausiai mėginys yra sumalamas į miltus ir prasijojamas pro 150 μm sietą [12].

Siekiant koreguoti krakmolo drėgmės kiekį, į krakmolą yra pridedama distiliuoto vandens naudojant drėkintuvą ir šiuo būdu yra gaunamas 20%, 30% ir 40% drėgmės krakmolai. Mišiniai yra uždaromi talpose ir subalansuojami 4°C temperatūroje per naktį. Po subalansavimo bandiniai yra uždengiami ir kaitinami 8 valandas 110°C temperatūroje, po to atidengiami ir džiovinami 50°C temperatūroje per naktį orinėje krosnyje. Paskutiniame etape išdžiovintas produktas yra sumalamas į miltus ir prasijojamas pro sietą [12, 13, 14].

Sauso kaitinimo metu krakmolo likutinė drėgmė reguliuojama iki mažiau nei 10 % masės, kad būtų išvengta želatinizacijos, o vėliau krakmolas kaitinamas 120–200 °C temperatūroje [15]. Terminio proceso metu išsaugoma krakmolo morfologija ir kristališkumas, nors granulėse gali persitvarkyti

krakmolo grandinės. Siekiant padidinti sauso kaitinimo poveikį, į krakmolą yra pridedama reaktyvių junginių, tokių kaip hidrokoloidai (medžiagos, kurios, esant vandeniui, sudaro gelį) ir organinės rūgštys. Šie priedai chemiškai reaguoja su krakmolu ir veikia termiškai sukeltą krakmolo granulių struktūrinį persitvarkymą. Nepaisant to, mono-, di- ir oligosacharidai nėra naudojami kaip funkciniai priedai sausam krakmolo kaitinimui. Yra žinoma, kad šie sacharidai lengvai sąveikauja su krakmolu želatinizacijos ir kljavimo procesų metu, todėl padidėja želatinizacijos temperatūra, sumažėja klampumas ir padidėja želatinizacijos entalpija. Iš paprastųjų cukrų gliukozė yra labiausiai paplitusi gamtoje ir lengvai gaunama hidrolizuojant krakmolą rūgštimis arba fermentais [16]. Svarbu tai, kad sausas kaitinimas taip pat gali pagerinti krakmolo grandinių lankstumą dėl krakmolo skilimo po hipertermijos apdorojimo [17].

Neterminis krakmolo modifikavimas turi tris pagrindinius metodus: malimas, ultragarsinis apdorojimas ir apdorojimas dideliame slėgyje. Malimas yra mechaninės jėgos naudojimas siekiant pakeisti krakmolo charakteristikas, tačiau mechaninė jėga gali sukelti gana aukštą temperatūrą dėl trinties. Nors malimas įprastai priskiriamas neterminiam procesui, granulių ir molekulinės struktūros pokyčiui šio proceso metu įtakos gali daryti tiek šiluminė, tiek ir mechaninė energijos.

Ultragarinio apdorojimo procese naudojamas garso dažnis, viršijantis žmogaus klausos galią (>20 kHz), šis dažnis gali būti generuojamas naudojant magnetostrikcinius arba pjezoelektrinius keitiklius, kurie sukuria didelės energijos vibracijas. Ultragarinis gydymas daugiausia veikia amorfinę krakmolo granulių sritį ir sukuria mikroporų struktūras granulėse [18]. Ultragarinis krakmolo apdorojimas paprastai atliekamas ultragarsu vonios sistema. Dauguma vonios sistemų naudoja vieną dažnį, o kai kurios sistemos yra pritaikytos keisti akustinės energijos tankį arba galios išėjimo amplitudę. Krakmolą gali būti dedamas į stiklinę su distiliuotu arba dejonizuotu vandeniu tam tikrais santykiais ir panardintas į ultragarinę vonią su pakankamu vandens lygiu, kad stabilizuotų stiklinę. Kitos sistemos naudoja tiesioginį ryžių grūdų panardinimą į ultragarso vonią su vandeniu. Ultragarinio apdorojimo metu pakyla temperatūra, kurią galima kontroliuoti įpilant į vonią ledo. Temperatūrai kontroliuoti galima naudoti termostatą [19].

Malimas yra nebrangi ir ekologiška technologija, kurio poveikis yra mechaninius (šlytis, trintis, susidūrimas ir smūgis) kad būtų galima modifikuoti ir sumažinti krakmolo granules iki nanoskalės dydžio. Tai vienas iš fizinio modifikavimo metodų, naudojamų santykiniam kristališkumui sumažinti ir krakmolo virškinamumui pagerinti, kad būtų geriau panaudotas. Rutulinis malimas keičia paviršiaus morfologiją, pagerindamas bendrą krakmolo granulių paviršiaus plotą ir tekstūrą. Šis metodas taip pat gali pagerinti funkcines savybes, įskaitant brinkumą ir tirpumą, padidinus tiekiamą energiją. Be to, padidėjęs krakmolo dalelių paviršiaus plotas ir vėlesnis aktyvių vietų prieinamumo padidėjimas sustiprina chemines reakcijas ir struktūrinių transformacijų bei fizinių ir cheminių savybių pokyčius [20, 21].

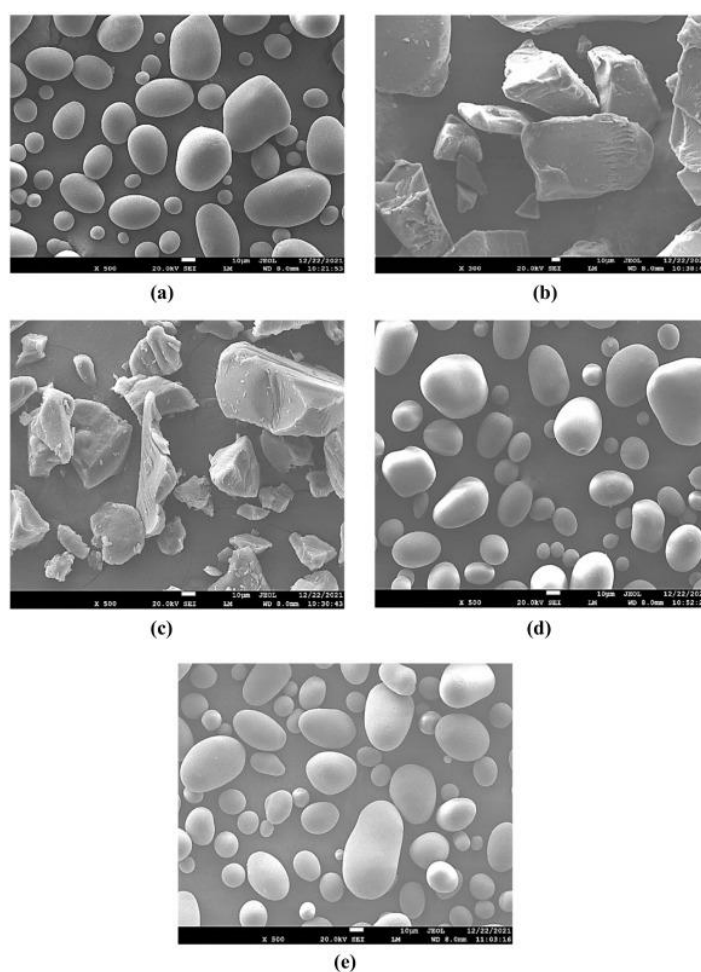
Apdorojimas aukštu hidrostatišku slėgiu gali pakeisti krakmolo fizikochemines savybes arba paskatinti krakmolo granulių želatinizaciją ne terminiu būdu. Aukštu hidrostatišku slėgiu apdorotas krakmolą pasižymi unikaliomis želatinizacijos savybėmis, tokiomis kaip, iš dalies deformuotos granulės, mažesnis amilozės išsiskyrimas ir mažesnė retrogradacija nei termiškai apdorotame krakmole [22]. Krakmolą apdorojus aukštu hidrostatišku slėgiu 15 min. yra gaunama didesnė klampa nei 10 min ir 5 min. Nustatyta, kad slėgiu apdoroto sausai kaitinto krakmolo ir disacharido (laktozės) konjugato tariamas klampumas yra didesnis nei slėgiu apdoroto sausai kaitinto krakmolo ir



monosacharido (gliukozės) konjugato. Tai gali būti dėl padidėjusio tirpumo dėl didelės molekulinės masės [23].

Impulsinis elektrinis laukas (IEL) yra nešilumos ir aplinkai nekenksminga apdorojimo technologija. Ankstesni tyrimai parodė, kad IEL reikšmingai keičia biologinių makromolekulių mikrostruktūrą ir makromolekulines sąveikas. Be to, rezultatai parodė, kad IEL padedamas krakmolo acetilinimas gali pagerinti mėginių pakeitimo laipsnį, parodė, kad IEL apdorojimas esterinimo metu reikšmingai pakeitė mėginių želatinizacijos savybes ir sumažino reakcijos laiką [24].

Krakmolo granulių pokytis jas apdorojus įvairiais terminiais ir neterminiais modifikavimo būdais pateiktas 2 paveiksle. Termiškai apdoroto krakmolo granulės yra suirusios ir labai skiriasi nuo neterminiuoto krakmolo, o neterminiais būdais modifikuoto krakmolo dalelės turi tik nedidelius defektus.



**2 pav.** SEM nuotraukos: a) natūralus krakmolas b) preželatinizuotas krakmolas, c) alkoholiu ir šarmais apdorotas krakmolas, d) mikrobangų krosnelėje šildytas krakmolas, e) ultragarsu apdorotas krakmolas [25].

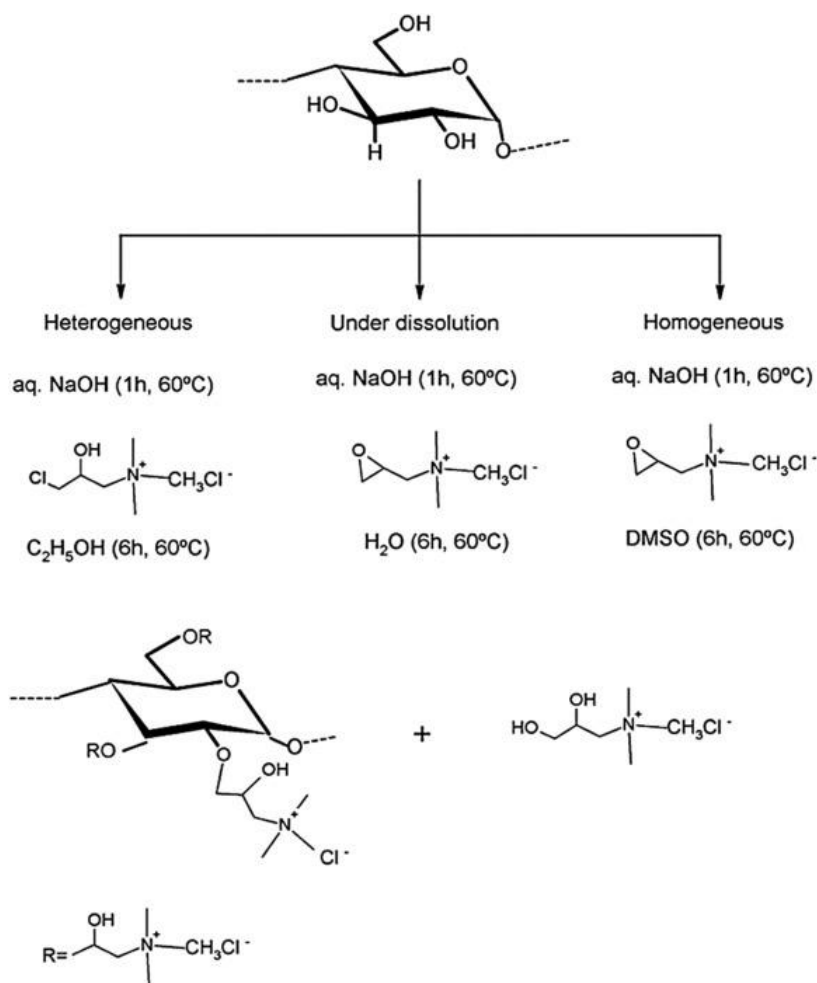
### 1.2.2. Cheminis krakmolo modifikavimas

1940-ųjų pradžioje krakmolo cheminio modifikavimo tyrimai išpopuliarėjo mokslo ir tyrimų pasaulyje. Gamtoje natūraliai sutinkamas krakmolas turi pritaikymo problemų dėl netirpumo vandenyje ir retrogradavimo, todėl siekiant išspręsti šias problemas ir pagerinti krakmolo savybes, krakmolas yra chemiškai modifikuojamas. Cheminis modifikavimas yra naujos funkcinės grupės

įterpimas į krakmolo struktūrą, kad suteiktų reikiamas savybes. Dažniausiai mokslininkai modifikuojama krakmolo hidroksigrupė pakeičiant ją kitomis skirtingomis grupėmis, tokiomis kaip karboksilo, acetileto ir kt. Yra daugybė svarbių krakmolo cheminio modifikavimo metodų, bet pagrindiniai metodai yra rūgštinė hidrolizė, tinklinimas, esterifikavimas, dvigubas modifikavimas, oksidacija, eterinimas ir skiepijimas [26].

Tyrimais įrodyta, kad krakmolai modifikuoti oksidacijos būdu turi geresnes fizikochemines savybes, tokias kaip, plėvelės susidarymas ir sukibimas kai kuriuose preparatuose, suteikiančias kontroliuojamą veikliųjų medžiagų išsiskyrimą vaistų sistemose. Krakmolo darinys įprastai gaunamas reaguojant krakmolo suspensijai su oksiduojančiu agentu kontroliuojamoje temperatūroje ir pH. Oksidacinio proceso metu trys hidroksigrupės dalyvauja reakcijoje, kad būtų gauti nauji krakmolo dariniai. Oksiduoto krakmolo savybės priklauso nuo oksidavimo metodo pobūdžio ir naudotų reagentų. Dėl šios priežasties gaunamos geresnės fizikocheminės krakmolo dalelių savybės [27].

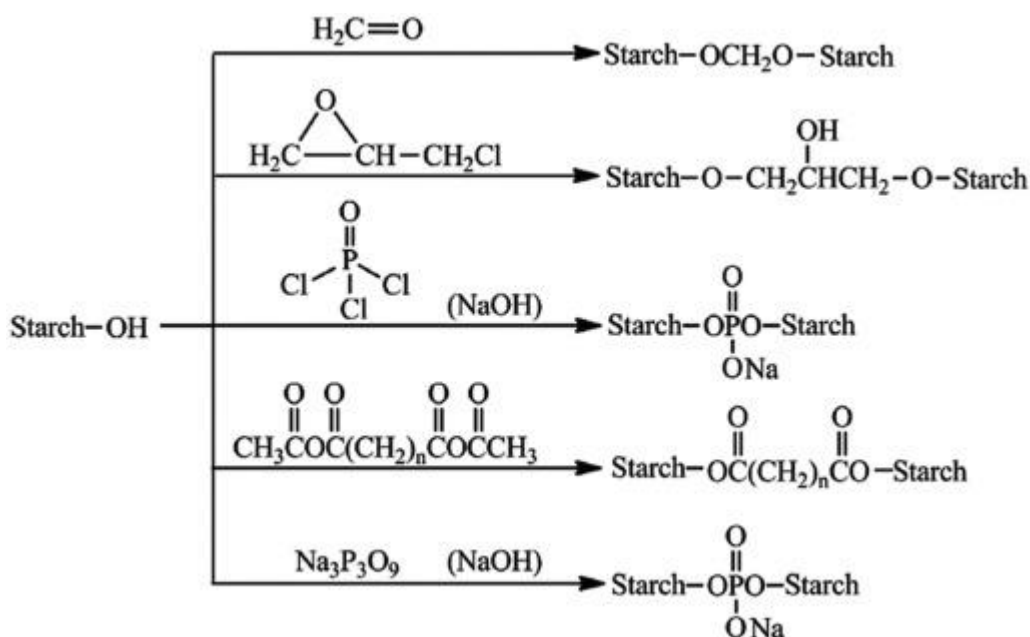
Krakmolo eteriai – katijoninis, anijoninis, amfoterinis ir nejoninis krakmolai yra gaunami kai krakmolo hidroksigrupės reaguoja su grupėmis, kurios suteikia krakmolui krūvį. Katijoninis krakmolo modifikavimas yra pagrįstas krakmolo hidroksigrupės pakeitimu eterinimo būdu su teigiamą krūvį turinčiu pakaitu. Tokiam katijoniniam modifikavimui dažniausiai naudojami cheminiai junginiai, tokie kaip tretinis arba ketvirtinis amonio, imino, amino, butilo, sieros ir fosfato grupės (katijonizavimo agentas), sujungtos su organinėmis arba neorganinėmis bazėmis. Monomerų, tokių kaip 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas (ETA) arba 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas (CTA) naudojimui sausajame arba šlapiajame modifikavimo procesuose pastaraisiais metais buvo skiriamas didelis dėmesys. Įprasto sausojo proceso metu katijonizavimo agentas purškiamas ant sauso krakmolo ekstruzijos proceso metu. Krakmolo katijoninio modifikavimo naudojant ETA schema pateikta 3 paveiksle [28].



**3 pav.** 2-hidroksi-3-(trimetilamonio) propilkatijoninio krakmolo (HTPS) sintezės skirtingomis terpėmis ir sąlygomis reakcijos schema [28].

Pusiausausėjimo procese katijoninis agentas purškiamas ant krakmolo prieš terminį apdorojimą, o šlapiuoju būdu reakcija vykdoma dimetilsulfoksido arba heterogeninė reakcija šarminėje suspensijoje (pvz., tirpinant NaOH vandeniniame tirpale). Apibendrinant, homogeninis eterinimas yra efektyvesnis, palyginti su nevienalyčiais metodais. Taip yra dėl to, kad heterogeninėje reakcijoje yra trukdoma katijonizuojančio reagento difuzija, palyginti su homogeniniu procesu, kurio metu krakmolo granulės yra tirpinamos, todėl katijonizuojančio agento difuzija pagerėja. Mažo pakeitimo laipsnio (PL) katijoninis krakmolai (PL iki 0,2) yra komerciškai naudojami kaip priedai popieriaus, tekstilės ar kosmetikos pramonėje [28].

Polimeruose cheminių šoninių jungčių susidarymas įvairiose grandinėse vadinamas tinklinimu. Krakmolo modifikavimui yra labai daug gerai žinomų tinklinimo reagentų, tokių kaip fosforo oksichloridas, epichlorhidrino natrio tripolifosfatas ir natrio trimetafosfatas. Šios plačiai žinomos tinklinimo reakcijos yra pateiktos 4 paveiksle [26].



4 pav. Dažnai naudojamų tinklinimo reakcijos reagentų lygtys [26].

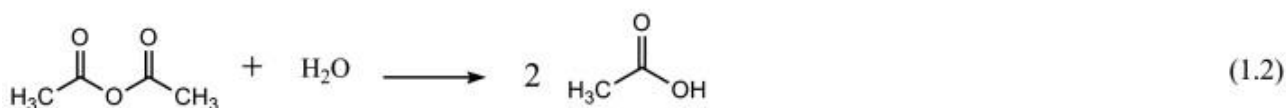
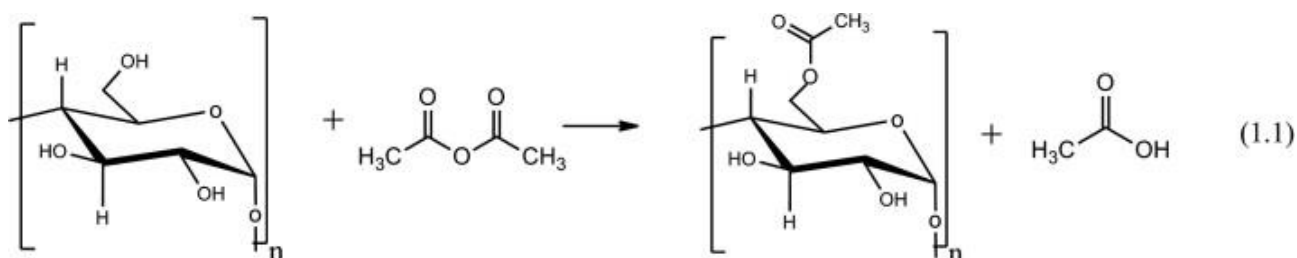
Yra atlikta tyrimų, kurių metu natūralus bulvių krakmolas buvo apdorotas natrio trimetafosfatu bei natrio tripolifosfatu, kad būtų gautas tinklinis granuliuotas bulvių krakmolas. Dėl struktūros tinklinimo tokio produkto tirpumo, klįjavimo ir brinkimo savybės buvo ribotos ir pasižymėjo visiškai kitokiomis savybėmis, palyginti su amorfiniais granuliuotais bulvių krakmolais [26]. Kitų tyrimų metu krakmolo nanokristalai buvo hidrofobiškai modifikuoti tinklinant citrinos rūgštimi sausos reakcijos metodu. Modifikavimas pakeitė krakmolo nanokristalų paviršiaus savybes ir sumažino krakmolo nanokristalų dydį. Modifikuoti krakmolo nanokristalai pasižymėjo didesniu hidrofobiškumu ir dispersiškumu, palyginti su nemodifikuotais krakmolo nanokristalais, o hidrofobiškumą buvo galima reguliuoti kontroliuojant kaitinimo laiką. Krakmolo nanokristalų kristalinė struktūra buvo išsaugota po modifikavimo reakcijos metu mišinį kaitinant trumpiau [29]. Taip pat krakmolo tinklinimo tyrimą atliko Nabeshima ir Grossmann, kurio metu nustatė, kad tinklinimas gali suteikti krakmolui didesnę klampą bei pakeisti konsistenciją. Kiti pranešimai taip pat parodė, kad tinklintas krakmolas turi pakitusias fizikines ir chemines savybes, pvz., aliejaus sugėrimo geba ir atsparumas tempimui. Ir buvo atlikta ir daugiau tyrimų, siekiant pagerinti krakmolo hidrofobiškumą [30].

Esterinimas yra labai svarbus procesas krakmolo struktūrai ir fizikocheminėms krakmolo savybėms pakeisti, todėl jis būtų tinkamas naudoti pramonėje ir funkcinėse medžiagose. Krakmolo esterius galima gauti, kai jie modifikuojami įvairiais organinių rūgščių dariniais (pvz., anhidridais, chloridais) arba neorganinėmis rūgštimis (pvz., fosfatais, sulfatais). Neorganinių rūgščių krakmolo esteriai (pvz., krakmolo fosfatas) pasižymi didesniu klampumu ir skaidrumu, todėl jie tinka kaip klįjai, tirštikliai, stabilizatoriai ir vaistų užpildai. Paprastai norima didelio -OH funkcinės grupės pakeitimo esterinimo būdu, kad krakmolas būtų tiesiogiai panaudotas termoplastiniuose polimeruose. Krakmolo esterinimas medžiagoms gali būti atliekamas siekiant pagerinti jo apdorojamumą, didinti hidrofobiškumą, sumažinti kristališkumą, pagerinti lankstumą ir kt. [28, 30].

Krakmolo esterifikavimas yra labai svarbi modifikavimo reakcija krakmolo pramonėje. Acetilintas (mažo pakeitimo laipsnio) krakmolas yra komerciškai gaminamas dideliais kiekiais ir naudojamas

daugeliu atvejų [31]. Pavyzdžiui, gali būti naudojamas kaip tirštiklis įvairiuose maisto produktuose, tekstilės ir popieriaus pramonėje ir kaip svarbi daugelio klijų formų sudedamoji dalis [32].

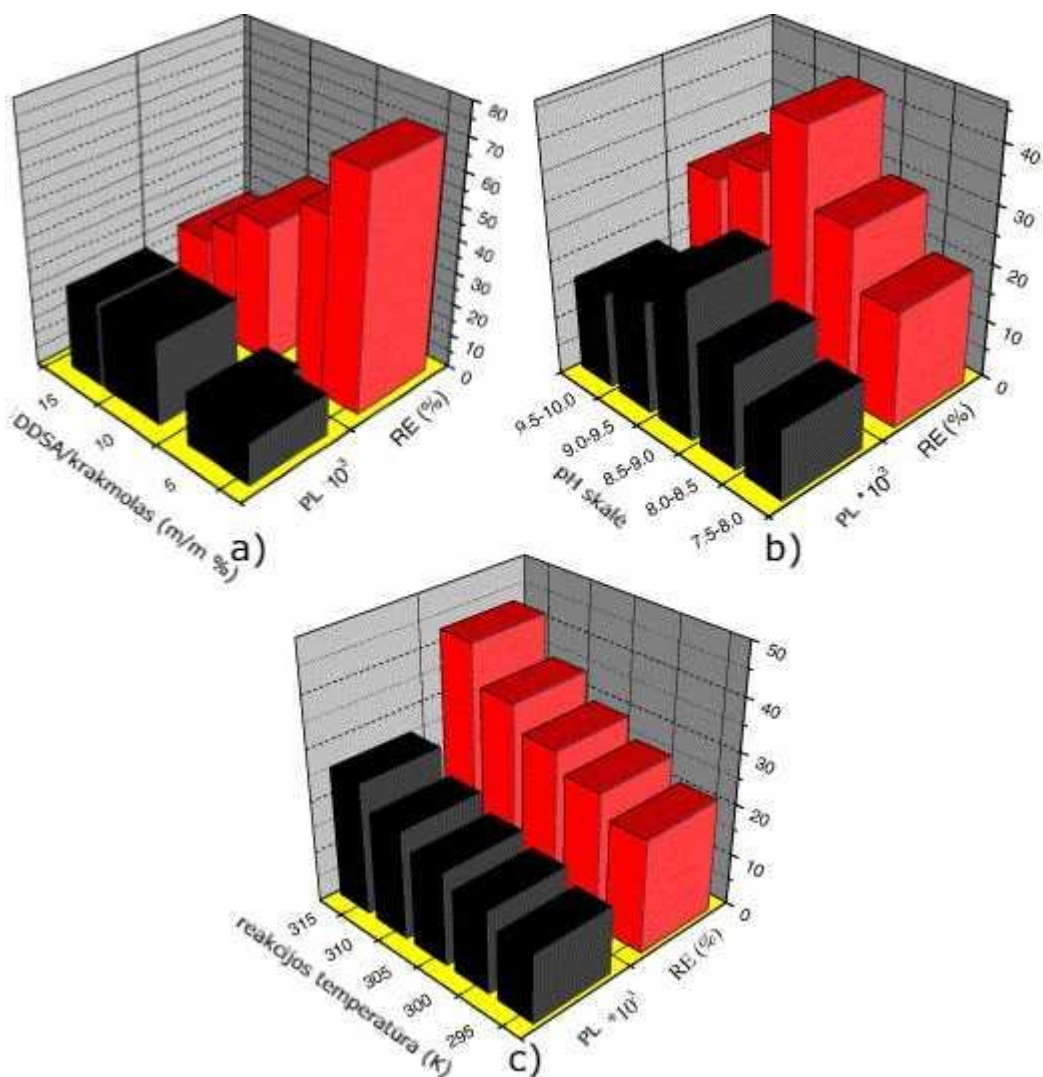
Kraskmolo acetilinimas pirmą kartą buvo atliktas 1865 metais ir per daugiau nei 150 metų šis metodas sulaukė labai daug dėmesio ir šiuo metu yra vienas iš geriausiai žinomų kraskmolo esterifikavimo metodų [33]. Didelio pakeitimo laipsnio kraskmolo acetatas yra ruošiamas, kaip pakaitalas celiuliozės acetatui. Acto anhidridas yra dažnai naudojamas kaip universalus organinių substratų acetilinimo agentas, kuris reaguoja su hidroksigrupėmis. Acetilinimo metu trys laisvos hidroksigrupės – C2, C3 ir C6 anhidroglukozės pozicijose gali būti pakeistos acetilgrupėmis kinetiškai kontroliuojamose reakcijose todėl teoriškai maksimalus pakeitimo laipsnis yra 3 (5 pav.). Iš tiesų šios trys -OH grupės turi skirtingą reaktyvumą. Pirminė -OH grupė esanti C6 pozicijoje yra labiau reaktyvi todėl ji yra lengviau acetilinama negu antrinės grupės C2 ir C3 pozicijose dėl jų išsidėstymo molekulėje. Tarp likusių hidroksigrupių, OH esantis C2 pozicijoje yra labiau reaktyvus negu C3, labiausiai dėl to, kad jis yra artimas pusacetaliui ir rūgštesnis už pastarąjį. Kraskmolo paruošimas reakcijai kartais vykdomas karštame vandenyje arba organiniame tirpiklyje tam, kad aktyvuoti kraskmolo molekulę, nes kai kuriais atvejais reakcijos greitis gali nuo šio paruošimo skirtis [34].



5 pav. Kraskmolo acetilinimo reakcija naudojant acto anhidridą [35].

Kraskmolo modifikavimas dodecenil sukcinio rūgšties anhidridu (toliau – DDSA) turi nedaug tyrimų lyginant su populiariais modifikavimo reagentais kaip oktenilsukcinio rūgšties anhidridas (OSA) ar acto rūgšties anhidridas. 2019 metais buvo atliktas tyrimas siekiant modifikuoti bolivinių balandų kraskmolą su DDSA ir nustatyti kaip pasikeis kraskmolo fizikocheminės savybės. Šio tyrimo metu kraskmolas buvo modifikuojamas vandeninėje terpėje palaikant pH tarp 8,5 ir 9,0. Reakcijos temperatūra buvo palaikoma 25 °C. Reakcija buvo laikoma baigta, kai pH tapo stabilus. Pasibaigus reakcijai pH buvo sureguliuotas iki 6,5 – 7,0 praskiestu HCl prieš centrifuguojant mišinį. Tuomet kraskmolo darinys tris kartus plaunamas etanolu ir acetonu prieš džiovinant 40 °C temperatūroje. Eksperimentas buvo pakartotas su keturiais skirtingais DDSA kiekiais, kad gautų skirtingą pakeitimo laipsnį. Šio tyrimo metu buvo atrasta, kad kraskmolą modifikuojant su DDSA gaunamas geresnis kraskmolo brinkimas ir tirpumo vandenyje indeksas (tirpumo vandenyje indeksas (WSI) yra išdžiovinto likučio masės ir mėginio masės santykis procentais), tuo tarpu kristališkumas ir želatinizacijos  $\Delta H$  sumažėjo [36]. Panašus tyrimas buvo atliktas su kukurūzų kraskmolu. Reakcijos sąlygos buvo panašios ir buvo nustatoma kaip efektyviai vyksta reakcija tarp DDSA ir kraskmolo. Tyrimo metu buvo bandyti trys masių santykiai tarp kraskmolo masės ir DDSA masės (5%, 10% ir 15%). Rezultatai parodė, kad didinant DDSA kiekį reakcijos efektyvumas stipriai mažėjo nuo 71,1% iki 28,6% (6 pav. a). Taip pat šio tyrimo metu buvo nustatyta, kad kylant temperatūrai nuo 293K iki

313K (nuo 20 iki 40 °C) reakcijos efektyvumas didėja (6 pav. c), o pH atžvilgiu didžiausia gavosi, kai pH buvo palaikomas tarp 8,5 ir 9,0 (6 pav. b). Optimalios pakeitimo laipsnio (0,0256) ir reakcijos efektyvumo (42,7%) reikšmės gautos su 10% (proporcingai krakmolui, m/m), DDSA kiekiu esant reakcijos temperatūrai 313 K ir pH 8,5 – 9,0. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos (FTIR) ir protonų branduolinio magnetinio rezonanso (H NMR) tyrimų rezultatai parodė, kad esterio grupės karbonilinei jungčiai ir asimetrinei karboksilato RCOO<sup>-</sup> grupei būdingos smailės yra atitinkamai 1724 cm<sup>-1</sup> ir 1571 cm<sup>-1</sup> ir 0,85 – 1,52 md. Rentgeno spindulių difrakcija parodė, kad modifikavimas nesukėlė kristalinių sričių pokyčių iki PL 0,0256. DDSA krakmolai buvo hidrofobiniai dariniai, patvirtinti vilgymo kampo matavimu. PL 0,0256 esterio vilgymo kampas siekė iki 123°. [37].



**6 pav.** Pakeitimo laipsnio ir reakcijos efektyvumo priklausomybė nuo DDSA ir krakmolo santykio (a), reakcijos pH intervalo (b) ir reakcijos temperatūros (c) [37].

### 1.3. Termoplastinis krakmolas

Galimas termoplastinio krakmolo, kaip geresnės alternatyvios vienkartinės pakuotės medžiagos, naudojimas yra aktuali tema, todėl sago krakmolas, paplitęs Pietryčių Azijoje, yra populiarus medžiaga atliekant termoplastinio krakmolo tyrimus. Termoplastinio krakmolo didelė problema yra jo trapumas, kurią galima įveikti naudojant plastifikatorius [38]. Viename tyrime buvo tiriama įvairių

tipų plastifikatorių naudojimas termoplastiniam sago krakmolui, įskaitant vienodo kiekio dviejų plastifikatorių, pridėtų 25 masės % ir 40 masės %, derinį. Esant mažam plastifikatoriaus kiekiui, tik glicerolis ir glicerolio turintys deriniai veiksmingai sumažino mėginio trapumą. Didesnis plastifikatoriaus kiekis veiksmingiau sumažino mėginių trapumą. Didesnis plastifikatoriaus kiekis padidina termoplastinio sago krakmolo tirpumą. Laikymo trukmės poveikis taip pat buvo akivaizdus, kai tik termoplastinis sago krakmolai, turintis daug glicerolio, turi atsparumą tempimui, todėl yra mažesnis stiprumas ir pailgėjimas. Laikymo laikas taip pat sumažino termoplastinio krakmolo tirpumą, išskyrus mėginį, kuriame yra daug glicerolio [38].

Plastifikatoriaus poveikis krakmolui buvo tiriamas naudojant cholino chloridą, amonio acetatą, karbamidą ir glicerolį, kad sudarytume keturis giluminius eutektinius tirpiklius kaip plastifikatorius. Šiame tyrime buvo tiriami plastifikatoriai, pagaminti iš vandenilio jungčių donorų ir akceptorinių mišinių, paprastai vadinamų giliaisiais eutektiniais tirpikliais, gaminant termoplastines krakmolo plėveles. Reometrinis kvarco kristalų mikrobalansas buvo naudojamas siekiant įvertinti plėvelių stabilumą nuo plastifikatoriaus praradimo dėl garavimo ir nuo vandens sukulto kristalinių sričių lydymosi esant didelėms drėgmės vertėms. Giliųjų eutektinių tirpiklių plastifikatoriaus praradimo greitis buvo gana mažas, o kai kuriais atvejais storis sumažėjo mažiau nei 10 nm per 1 savaitę. Tamproso modulis, išmatuotas naudojant kvarco kristalų mikrobalansą, atitiko reikšmes, gautas atliekant tradicinius tempimo bandymus, o esant mažai drėgmei, plokštumos vertė priklausė nuo naudojamo plastifikatoriaus. Plastifikatorius darė įtaką kristalinės struktūros atsparumui vandens sukeliama lydymuisi, o plėvelės, plastifikuotos tirpiklių mišiniais, kurių sudėtyje yra amonio acetato, išlaikė savo mechanines savybes iki ne mažiau kaip 85 % drėgmės. Stiprio tempiant ir lankstumo derinys, palyginti su kitomis plastifikuotomis termoplastinėmis krakmolo plėvelėmis, leidžia manyti, kad tinkamai parinktų giluminių eutektinių tirpiklių naudojimas kaip plastifikatorius gali išplėsti termoplastinių krakmolo plėvelių taikymo sritį [39].

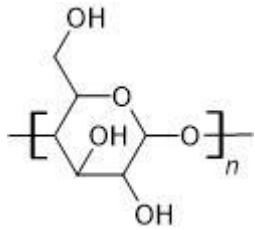
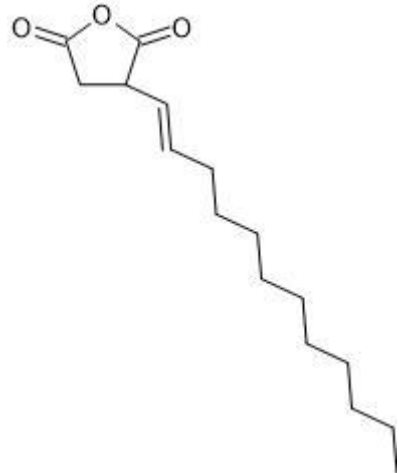
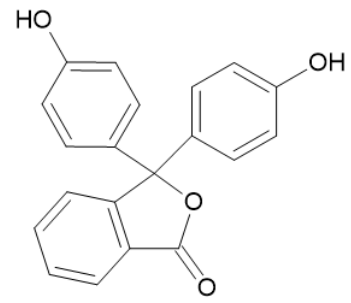
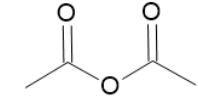
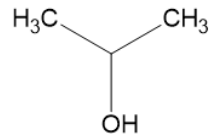
Pakavimo medžiagoms, sudarytoms vien iš krakmolo, trūksta stiprumo ir standumo, kad atlaikytų mechaninius įtempimus. Vienas iš sprendimų šiai problemai yra maišyti krakmolą su mechanškai atspariais polimerais, kad būtų išplėsta jo pritaikymo sritis. Termoplastinis krakmolai maišomas su sintetiniais biologiškai skaidžiais polimerais tapo sprendimu, padedančiu įveikti pagrindinius termoplastinio krakmolo trūkumus ir pasiekti konkrečius plastikų naudojimo reikalavimus [40].

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Naudotos medžiagos

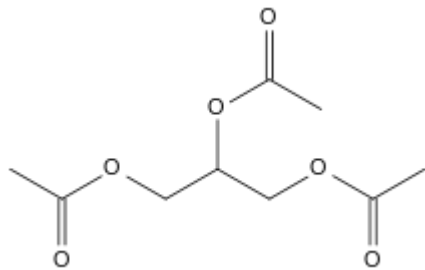
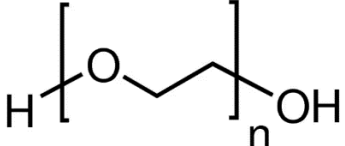
1 lentelėje pateiktos darbe naudotos medžiagos.

1 lentelė. Tyrimo metu naudotų medžiagų sąrašas, jų kilmė ir struktūra

Gamintojas	Medžiaga	Struktūra
Aloja–Starkelsen	Krakmolas	
UAB „Eurochemicals“	Natrio hidroksidas (3%, 50%, 0,5 mol/l, 0,1 mol/l)	NaOH
UAB „Labochema LT“	DDSA	
Pagamintas KTU	Distiliuotas vanduo	H <sub>2</sub> O
UAB „Eurochemicals“	Druskos rūgštis (0,5 mol/l)	HCl
UAB „Eurochemicals“	Fenoltaleinas (indikatorius, 0.1% etanolinis tirpalas)	
UAB „Eurochemicals“	Natrio sulfatas	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
UAB „Eurochemicals“	Acto rūgšties anhidridas	
UAB „Eurochemicals“	Izopropanolis	



**1 lentelės tesinys.** Tyrimo metu naudotų medžiagų sąrašas, jų kilmė ir struktūra

Gamintojas	Medžiaga	Struktūra
UAB „Eurochemicals“	Triacetinas	
UAB „Eurochemicals“	Polietilenglikolis 200	

**2.2. Naudota aparatūra**

Eksperimentų metu naudota aparatūra:

- Analitinės svarstyklės „AD600“ (Axis);
- pH matuoklis (Hanna Instruments);
- Magnetinė maišyklė „C-mag HS 7“ (IKA);
- Magnetinė maišyklė „RET Basic“ (IKA);
- Magnetinė maišyklė „ROBAX“ (SCHOTT);
- Kontaktinis termometras „ETS-D5“ (IKA);
- Džiovyklė „MRS 120-3“ (KERN);
- Centrifūga „320R“ (Hettich Universal)
- Laboratorinė krosnelė „SNOL“ (Umega);
- Vilgymo kampo matavimo prietaisas „Attension“ (Biolin Scientific);
- Skenuojantis elektroninis mikroskopas "Quanta 200 FEG" (FEI, JAV);
- Mechaninė maišyklė „Eurostar“ (IKA LABORTECHNIK);
- Termogravimetrinis analizatorius „TGA 4000“ (PerkinElmer);
- Diferencinės skenuojančios kalorimetrijos prietaisas „DSC 8500“ (PerkinElmer).
- Ekstruderis ZE 12 HMI (TriTech);
- „MiniJet Pro“ injekcinio liejimo formavimo sistema (HAAKE™ Thermo Scientific™);
- Kietumo nustatymo prietaisas Shore D (Sauter);

- Miltelių presas į tabletes vilgymo kampo nustatymui;
- Mechaninių savybių nustatymo prietaisas BDO-FBO.5TH (Zwick Roell).

## 2.3. Tyrime naudotos metodikos

### 2.3.1. Krakmolo dodecenilsukcinato sintezė

Stiklinėje krakmolas (0,062 mol arba 0,926 mol) yra maišomas su distiliuotu vandeniu. Šis mišinys yra maišomas su magnetine maišykle apie 5 minutes. Po 5 minučių į vandens ir krakmolo mišinį yra lašinamas 3 % NaOH tirpalas iki reakcijos mišinio pH 8,5. Reikiamas kiekis DDSA (0,0006 – 0,0024 mol) yra ištirpinamas izopropanolyje (40 ml). Ištirpintas DDSA izopropanolyje į reakcijos mišinį pilamas mažomis dozėmis, kad pH neturėtų didelio svyravimo. Po kiekvienos dozės supylimo, lašintas 3 % NaOH tirpalas pH palaikant tarp 8,5 – 9 iki kol stabiliai laikosi pH vertė apie valandą ir reakcijos mišinys paliekamas per naktį. Dodecenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuotas krakmolas iš pradžių plaunamas distiliuoto vandens ir izopropanolio mišiniu (santykis 3:1), o po to tik distiliuotu vandeniu. Krakmolo dodecenilsukcinatas džiovintas kambario temperatūroje per naktį, o po to džiovyklėje „MRS 120-3“ 40 °C temperatūroje 24 valandas.

### 2.3.2. Krakmolo dodecenilsukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas

Į 250 ml kūginę matavimo kolbą pasveriamas krakmolo dodecenilsukcinatas (sverta bandinio masė 1 g) ir užpilamas distiliuotu vandeniu (50 ml). Į kolbą įlašinami keli lašai fenolftaleino tirpalo, tuomet lašinama 0,01 mol/l NaOH kol pastebima blyškiai rožinė spalva. Turint neutralizuotą tirpalą į jį supilama 25 ml 0,5 mol/l koncentracijos NaOH ir paruoštas bandinys kaitinamas iki tol, kol gaunamas skaidrus tirpalas. Tirpalas ataušinamas, po tekančiu vandeniu ir NaOH perteklius titruojamas 0,5 mol/l HCl iki rausvos spalvos dingimo. Kaip kontrolinis (tuščias) bandinys naudojamas nemodifikuotas krakmolas. Prijungto dodecenilsukcino rūgšties anhidrido kiekis  $W_{PA}$  ir krakmolo pakeitimo laipsnis apskaičiuotas pagal 2.1 ir 2.2 formules atitinkamai:

$$W_{PA} = \frac{M_{DDSA} \times C \times (V_0 - V_1)}{1000 \times W} \times 100\% ; \quad (2.1)$$

čia  $V_1$  – bandiniui nutitruoti naudotas HCl kiekis, ml;  $V_0$  – nemodifikuotam krakmolui nutitruoti naudotas HCl kiekis, ml;  $C$  – HCl koncentracija, mol/l;  $W$  – bandinio masė, g;  $M_{DDSA}$  – DDSA molinė masė, g/mol.

$$PL = \frac{162 \times W_{PA}}{M_{DDSA} \times 100 - M_{DDSA} \times W_{PA}} ; \quad (2.2)$$

čia  $W_{PA}$  – prijungto dodecenilsukcino rūgšties anhidrido kiekis, %;  $M_{DDSA}$  – DDSA molinė masė, g/mol.

### 2.3.3. Krakmolo dodecenilsukcinato acetilinimas temperatūroje

Reakcijoms vykdyti trigurklėje apvaliadugnėje kolboje įdėta po 7 g. krakmolo dodecenilsukcinato, maišomo su 28 g. acto rūgšties anhidrido naudojant 2,65 g. 50% koncentracijos NaOH kaip katalizatorių ir 0,238g. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vandens surišimui. Reakcijos mišinys kaitinamas trigurglę kolbą įstatant į kaitinamą alyvos vonelę, reakcija maišoma su magnetine maišykle ir kolba yra sujungiama su grįžtamoju vandens kondensatoriumi. Temperatūrai reguliuoti kontaktinis termometras įmerkiamas į reakcijos mišinį. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 5 min.

magnetine maišykle. Po 5 min. į reakcijos mišinį lėtai sulašinamas reikalingas kiekis (1:1 moliniu santykiu su krakmolu) 50 % NaOH tirpalo. Po to, reakcijos mišinio temperatūra pakeliama iki reikiamos (100–140 °C) temperatūros. Reakcijos trukmė tyrimo metu buvo nuo 30 min iki 240 min. Po reakcijos mišinys iš apvaliadugnės kolbos perpilamas į 600ml stiklinę ir maišomas su šaltu vandens izopropanolio (1:3) mišiniu. maišant mechanine maišykle 450-500 aps/min greičiu 10-15 min. Po to, reakcijos mišinys yra filtruojamas vakuuminiu filtru ir tokiu atveju, kai mišinys prastai filtruojasi jis yra supilstomas į 50 ml talpos mėgintuvėlius palaikant visų mėgintuvėlių masę vienodą ir centrifūguojamas 5000 aps/min greičiu 4 min. kambario temperatūroje. Po centrifūgavimo visas skystis iš mėgintuvėlių atsargiai išpilamas, o nusėdęs krakmolo dodecenilsukcinato acetatas plaunamas distiliuotu vandeniu. Reakcijos mišinys išmaišomas ir centrifūgavimas kartojamas keturis kartus. Po centrifūgavimo, krakmolo dodecenilsukcinato acetatas džiovintas kambario temperatūroje per naktį, o po to džiovyklėje „MRS 120-3“ 40 °C temperatūroje 24 valandas.

#### 2.3.4. Krakmolo dodecenilsukcinato acetato pakeitimo laipsnio nustatymas

Į 250 ml kūginę matavimo kolbą pasveriamas krakmolo dodecenilsukcinatas (sverta bandinio masė 1 g) ir užpilamas distiliuotu vandeniu (50 ml). Į kolbą įlašinami keli lašai fenolftaleino tirpalo, tuomet lašinama 0,01 mol/l NaOH kol pastebima blyškiai rožinė spalva. Turint neutralizuotą tirpalą į jį supilama 25 ml 0,5 mol/l koncentracijos NaOH ir paruoštas bandinys kaitinamas iki tol, kol gaunamas skaidrus tirpalas. Tirpalas ataušinamas, po tekančiu vandeniu ir NaOH perteklius titruojamas 0,5 mol/l HCl iki rausvos spalvos dingimo. Kaip kontrolinis (tuščias) bandinys naudojamas tokio paties pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinatas. Prijungto acto rūgšties anhidrido kiekis  $W_{PA}$  ir krakmolo acetato pakeitimo laipsnis apskaičiuotas pagal 2.3 ir 2.4 formules:

$$W_{PA} = \frac{M_{AC} \times c \times (V_0 - V_1)}{1000 \times W} \times 100\% ; \quad (2.1)$$

čia  $V_1$  – bandiniui nutitruoti naudotas HCl kiekis, ml;  $V_0$  – krakmolo dodecenilsukcinatui nutitruoti naudotas HCl kiekis, ml;  $c$  – HCl koncentracija, mol/l;  $W$  – bandinio masė, g;  $M_{AC}$  – acto anhidrido molinė masė, g/mol.

$$PL = \frac{162 \times W_{PA}}{M_{AC} \times 100 - M_{AC} \times W_{PA}} ; \quad (2.2)$$

čia  $W_{PA}$  – prijungto acto rūgšties anhidrido kiekis, %;  $M_{AC}$  – acto anhidrido molinė masė, g/mol.

#### 2.3.5. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo analizė Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Bandinių FT-IR (Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių) spektrai buvo surinkti visų sintetintų medžiagų, bulvių krakmolo, dodecenilsukcino rūgšties anhidridu ir acto rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo. FTIR spektrai užrašyti atspindžio režime, naudojant Frontier FT-IR spektrometrą Frontier (Perkin Elmer). Spektrai buvo užfiksuoti nuo 650 iki 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Mėginiai buvo išdžiovinti laboratorinėje krosnelėje prieš analizę. Spektrai buvo fiksuojami 4  $\text{cm}^{-1}$  skiriamąja geba ir 5 skenavimais vienam mėginiui [41].

#### 2.3.6. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo vilgymo kampo nustatymas

Krakmolo ir jo darinių vilgymo kampui nustatyti buvo pasiruoštos bandinių tabletės. Tablečių paruošimui buvo naudota apie 200 mg medžiagos, kuri buvo supresuota į tabletę. Vilgymo kampo

nustatymui naudotas vilgymo kampo matavimo prietaisas Attension (Biolin Scientific). Prieš bandymą ant stiklelio buvo uždėta bandinio tabletė. Dejonizuoto vandens lašelis buvo švirškštu su 0,5 mm nerūdijančio plieno adata užlašinamas ant tabletės paviršiaus. Lašelio vaizdai ant plėvelės paviršiaus buvo įrašyti optine kamera, o vilgymo kampas buvo analizuojamas naudojant įdiegtą programinę įrangą „Attension“, kuri pateikia matuojamąsias vilgymo kampo vertes. Vilgymo kampas matuojamas užlašinant distiliuoto vandens ant tabletės paviršiaus ir pagal vilgymo kampą galima spręsti ar medžiaga yra hidrofobinė ar hidrofilinė [42].

### **2.3.7. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo termogravimetrinė analizė**

Termogravimetrinė analizė (TGA) buvo atlikta naudojant TGA 4000 (Perkin Elmer) termogravimetrinį analizatorių, naudojant atvirus keramikinius tiglius azoto atmosferoje. Matavimai atlikti esant  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  sauso azoto srautui, mėginio masė apie 10 mg, didinant  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . greičiu temperatūrą nuo  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  iki  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [43]. Bandinio destrukcijos temperatūra apskaičiuota naudojant programą Pyris liestinių metodu.

### **2.3.8. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo analizė diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos metodu**

Bandinių terminių savybių matavimai buvo atlikti naudojant diferencinį skenuojantį kalorimetrą DSC 8500 (PerkinElmer). Prietaisas buvo kalibruotas naudojant indį ir cinką. Tada buvo atlikta krakmolo darinių apie 15mg analizė, kaitinant nuo  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  iki  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , vėl atšaldant iki  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ir pakaitinant iki  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kaitinimas ir vėsinimas buvo atliekamas  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  greičiu azoto atmosferoje ( $20 \text{ ml/min}$ ). Naudoti aliuminio indeliai su dangteliais, kuriuose bandinys užspaudžiamas specialiu presu. Tuščias užpesuotas to paties tipo indelis su dangteliu buvo naudojamas kaip palyginamasis bandinys [44]. Pagal DSC duomenis buvo nustatoma stiklėjimo temperatūra.

### **2.3.9. Nemodifikuoto ir modifikuoto krakmolo skenuojamoji elektroninė mikroskopija**

Krakmolo darinių milteliai morfologiškai apibūdinti atliekant skenuojamosios elektroninės mikroskopijos tyrimus. Bandiniai užberiami ant specialios lipnios juostelės, kuri yra pritvirtinta prie metalinio stalo paviršiaus ir SEM nuotraukos yra gaunamos aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Quanta 200 FEG (FEI, JAV) [43].

### **2.3.10. Modifikuoto krakmolo ekstrudavimas**

Modifikuoto krakmolo ekstrudavimas buvo atliktas siekiant iširti ar gautas junginys yra termoplastinis ir patikrinti jo termines, bei mechanines savybes. Prieš pradėdant ekstruziją modifikuoto krakmolo milteliai yra maišomi su distiliuotu vandeniu ir plastifikatoriumi. Mišinio masės santykis darytas 55% krakmolo, 15% distiliuoto vandens ir 30% plastifikatoriaus. Mišinys tuomet gerai išmaišomas, kad nesusidarytų gumulų ir gautas mišinys yra dedamas į ekstruderį, kad išgauti polimero gijas. Tyrimo metu naudojami skirtingi plastifikatoriai siekiant rasti tinkamesnį variantą su kuriuo modifikuotas krakmolas turėtų geresnį mechaninį atsparumą, būtų lengviau ekstruduojamas ir ekstruzijos metu neturėtų įvairių defektų. Ekstruderio veikimo parametrai: sraigčių greitis  $50 \text{ aps/min}$  medžiagos dozavimo sekcijos temperatūra  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , ekstruderio darbinė temperatūra  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

### 2.3.11. Modifikuoto krakmolo bandinių formavimas injekcinio liejimo būdu

Bandiniai mechaninių savybių nustatymui formuoti injekcinio liejimo metodu. Naudota forma IV tipo pagal ASTM D638 standartą. Ekstruzijos metu gautos gijos susmulkinamos į granules, tuomet modifikuoto krakmolo granulės yra dedamos į injekcinio liejimo aparatą (ThermoScientific Minijet pro). Čia kaitinimo temperatūra yra 130 °C, liejimo slėgis – 850 barų, liejimo forma palaikoma 20 °C ir liejimas trunka 30 sekundžių. Po išliejimo slėgis sumažinamas iki 200 barų ir palaikomas 50 sekundžių. Pasibaigus procesui suformuotas bandinys išimamas iš liejimo formos ir procesas kartojamas, kad išlieti daugiau bandinių.

### 2.3.12. Modifikuoto krakmolo mechaninių savybių nustatymas

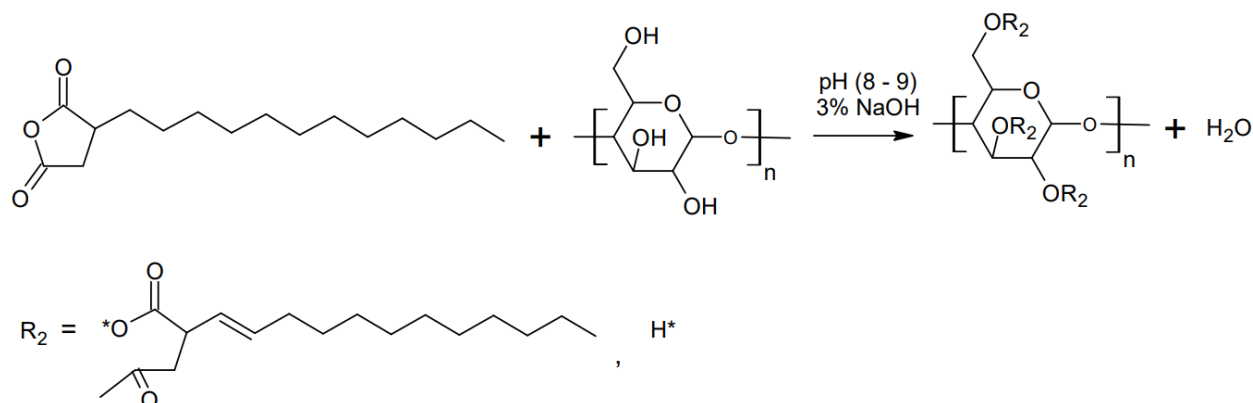
Mechaninės savybės tirtos pagal ASTM D638 standartą. Pirmiausia išmatuojama bandinio storis ir plotis tuomet šie duomenys suvedami į valdymo programą. Medžiaga prie tempimo aparato pritvirtinama gnybtai ir pasirenkamas 5 mm/s tempimo greitis.

Medžiagos kietumui nustatyti naudotas Shore D prietaisas parodantis medžiagos kietumą. Shore kietumas (SH) yra medžiagos atsparumo įspaudimui matas, kuris iš pradžių buvo sukurtas ir dažniausiai naudojamas polimerams, elastomerams ir kaučiukams apibūdinti. [45].

## 2.4. Tyrimų rezultatai

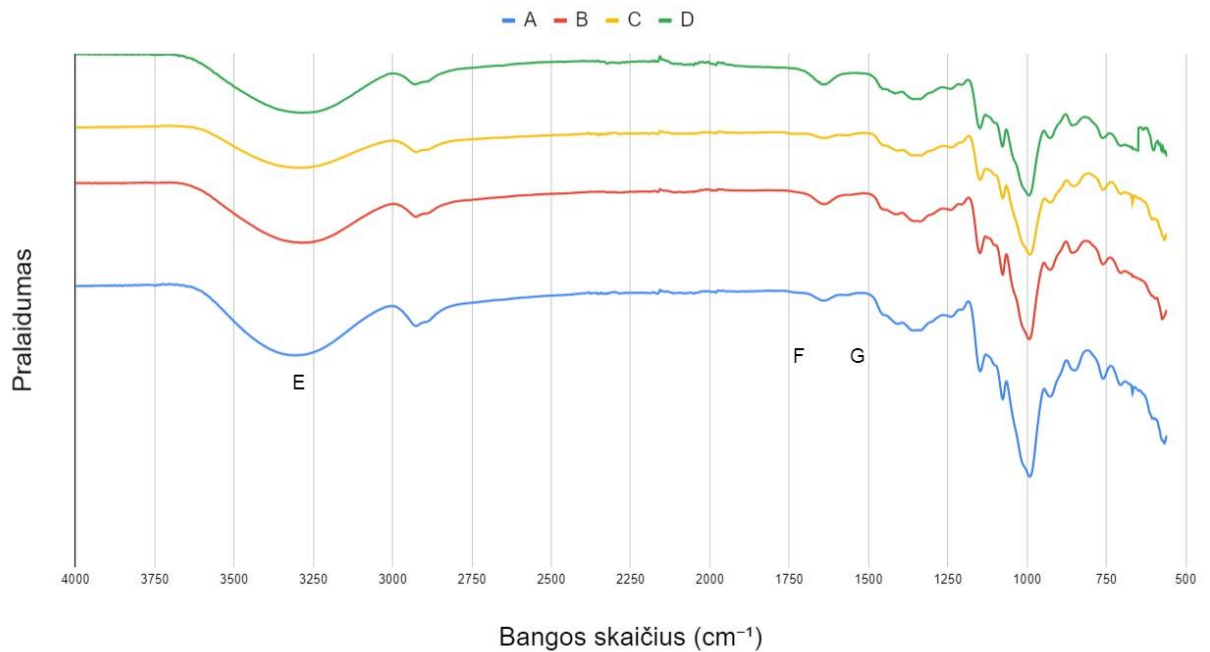
### 2.4.1. Krakmolo dodecenilsukcinato sintezė ir savybės

Tyrimo metu pasirinkta krakmolą modifikuoti dodecenilsukcino rūgšties anhidridu trimis skirtingais pakeitimo laipsniais (7 pav.). Iš pradžių buvo susintetinta po 10 gramų 0,01, 0,02 ir 0,05 pakeitimo laipsnio, kad patikrinti ar pasirinktu metodu vyksta reakcija ir nustatyti gauto produkto savybes (2 lentelė). Po to, buvo sintetinama tos pačios medžiagos po 150 gramų.



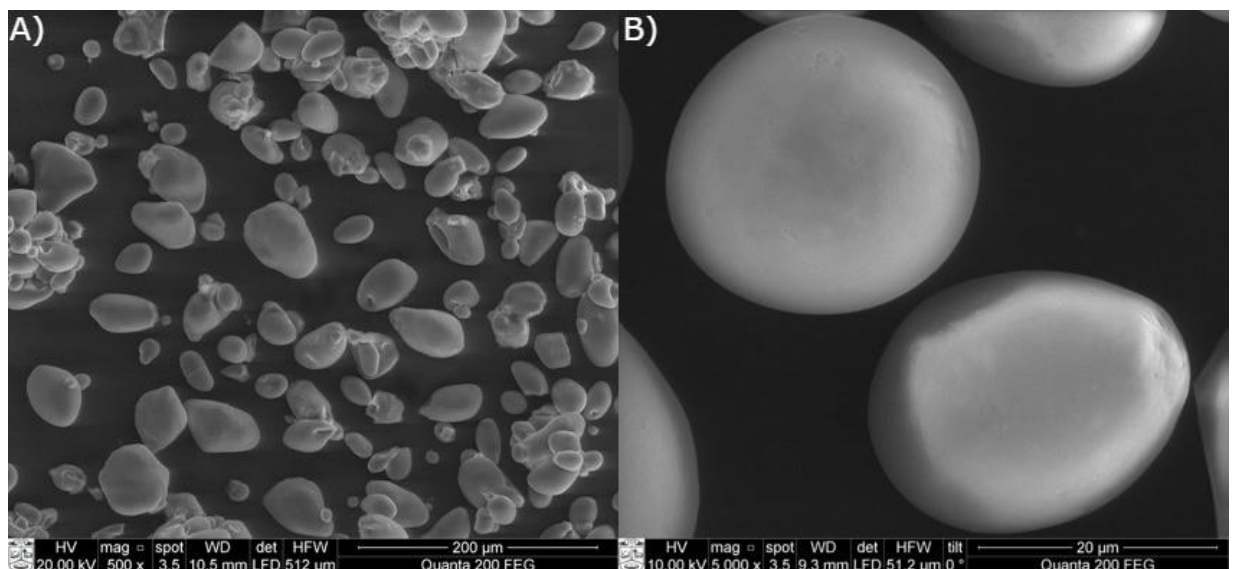
7 pav. Krakmolo reakcija su dodecenilsukcino rūgšties anhidridu

Kad reakcija įvyko patvirtina gautų darinių FTIR spektrai pateikti 8 paveiksle. Čia A kreivė yra 0,01 PL krakmolo dodecenilsukcinatas, B – 0,02 PL krakmolo dodecenilsukcinatas, C – 0,05 PL krakmolo dodecenilsukcinatas ir D – gamtinis krakmolas. Platus pikas ties 3200 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiumi (8 pav. E) rodo junginyje esančias -OH grupes, kurių kiekis mažėja krakmolo modifikavimo metu. Esterio grupės karbonilinei jungčiai būdingos smailės ties 1700 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiumi (8 pav. F) ir asimetrinei karboksilato RCOO<sup>-</sup> grupei būdingos smailės ties 1550 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiumi (8 pav. G) nėra stipriai išreikštos dėl nedidelio krakmolo pakeitimo laipsnio.



**8 pav.** FTIR spektrai - gamtinio bulvių krakmolo (D), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,05 (C), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,02 (B), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,01 (A)

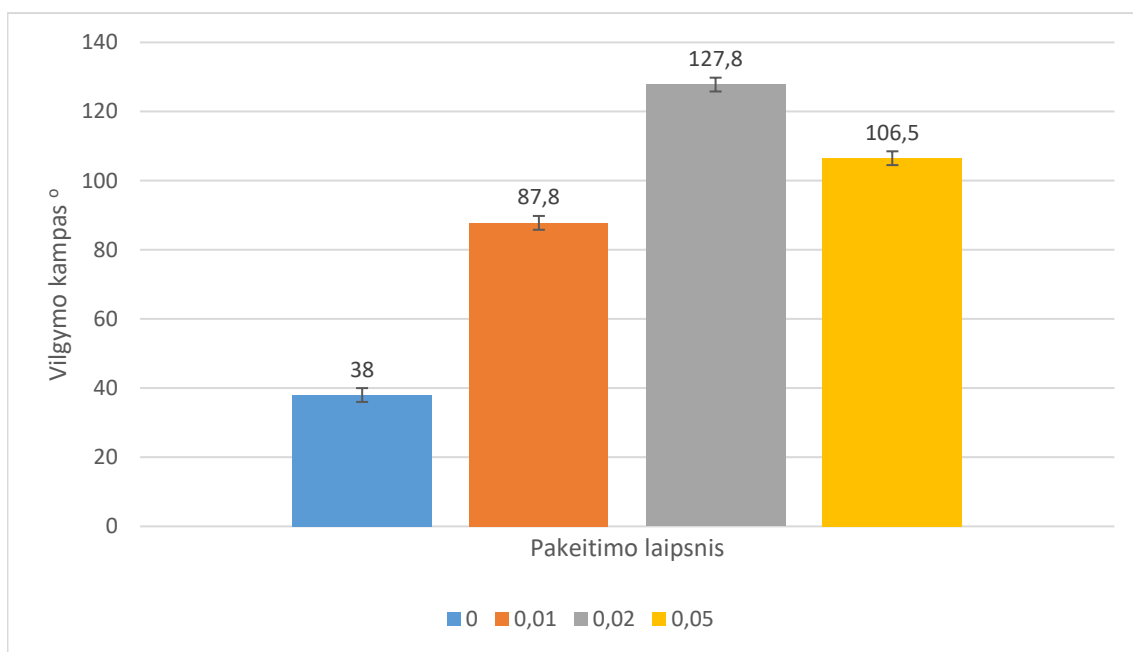
Ar pakito krakmolo granuliu struktūra tyrimo metu buvo tikrinama naudojant skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos nuotraukas pateiktas 9 paveiksle. Pagal pateiktas nuotraukas galima teigti, jog krakmolo modifikavimas dodecenilsukcino rūgšties anhidridu nesuardo krakmolo granuliu struktūros ir jos išlieka tokios pat kaip nmodifikuoto krakmolo. Granulės nepakinta, todėl nes reakcija yra vykdoma kambario temperatūroje ir pasiektas tik iki 0,05 pakeitimo laipsnis pagal dodecenilsukcino rūgšties anhidridą.



**9 pav.** SEM nuotraukos: A – Gamtinis krakmolas; B – Krakmolo dodecenilsukcinatas, kurio PL – 0,02.

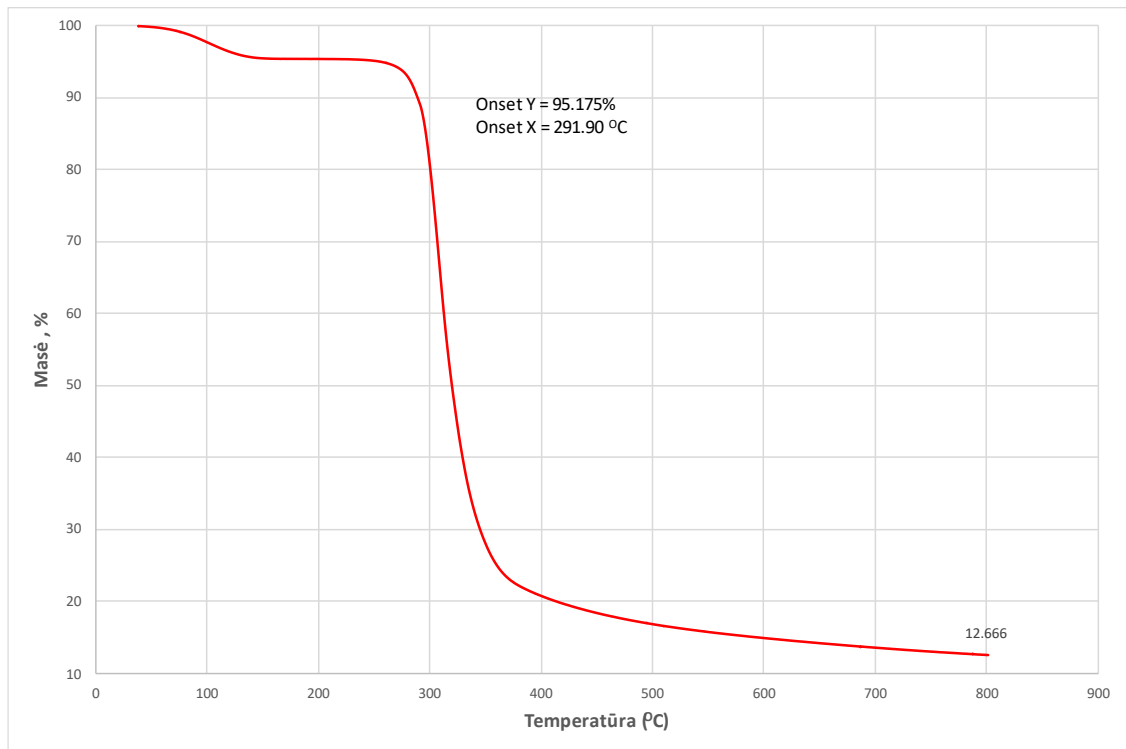
Gautas krakmolo dodecenilsukcinatas buvo ištirtas siekiant nustatyti jo savybes. Analizuojant tyrimų rezultatus pateiktus 10 paveiksle galima teigti, jog krakmolo modifikavimas dodecenilsukcino

rūgšties anhidridu daro labai didelę įtaką medžiagos hidrofobiškumui. Gamtinio bulvių krakmolo vilgymo kampas yra 38,0 tai parodo, jog krakmolas yra hidrofilinis. Net su mažiausiu 0,01 pakeitimo laipsniu krakmolo vilgymo kampas padidėjo daugiau nei 2 kartus lyginant su gamtiniu krakmolu. Pasiekus 0,02 pakeitimo laipsnį krakmolo darinio vilgymo kampas padidėjo daugiau nei 3 kartus lyginant su pradine verte. T.y. krakmolas modifikuotas DDSA tapo hidrofobinis ir pasiekė netgi 127,8 vilgymo kampą, kai pakeitimo laipsnis buvo tik 0,02.



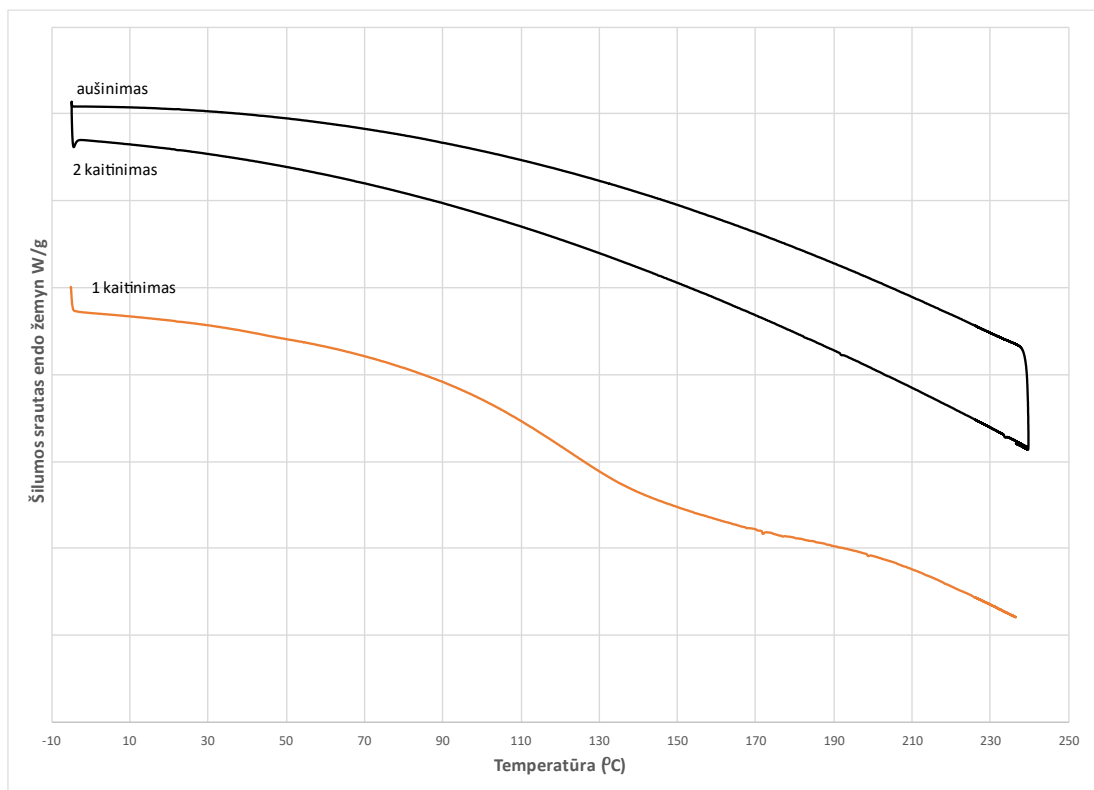
**10 pav.** Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo vilgymo kampo vertėms

Toliau analizuojant dodecenilsukcino rūgšties anhidrido poveikį krakmolo terminėms savybėms buvo naudojama termogravimetrinė analizė bei diferencinė skenuojančioji kalorimetrija. Šių tyrimų rezultatai yra pateikti 11 ir 12 paveiksluose. Iš 11 paveikslu matoma, kad kreivė turi nedidelį (4,4%) masės nuosmukį kol pasiekia 100 °C. Pagal šią temperatūrą galima teigti, kad bandinys neteko likusios dregmės. Toliau tęsiant bandinio kaitinimą fiksuojama 291,9 °C destrukcijos temperatūra, kuomet toliau keliant temperatūrą bandinys sparčiai praranda masę, dėl junginio skilimo ir ties maždaug 350 °C masė sumažėja iki 20 – 25 % pradinės masės ir masės praradimas sulėtėja iki visiško sustojimo kai pasiekia 800 °C. Bandymo pabaigoje lieka 12,7 % masės pelenų.



**11 pav.** Modifikuoto krakmolo TGA kreivė – 0,05 PL<sub>DDSA</sub>

Tyrimo metu buvo bandoma nustatyti krakmolo dodecenilsukcinato stiklėjimo temperatūrą diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos metodu, bet nei krakmolo, nei jo oktenilsukcinato iki PL=0,05 termogramose nebuvo užfiksuota stiklėjimo temperatūra.



**12 pav.** Modifikuoto krakmolo DSC kreivė – 0,02 PL<sub>DDSA</sub>



Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad krakmolą modifikuojant dodecenilsukcino rūgšties anhidridu terminės savybės labai minimaliai pagerėjo, bet stiklėjimo temperatūros neįgavo modifikuota medžiaga tik destrukcijos temperatūra pakilo 1-3 °C.

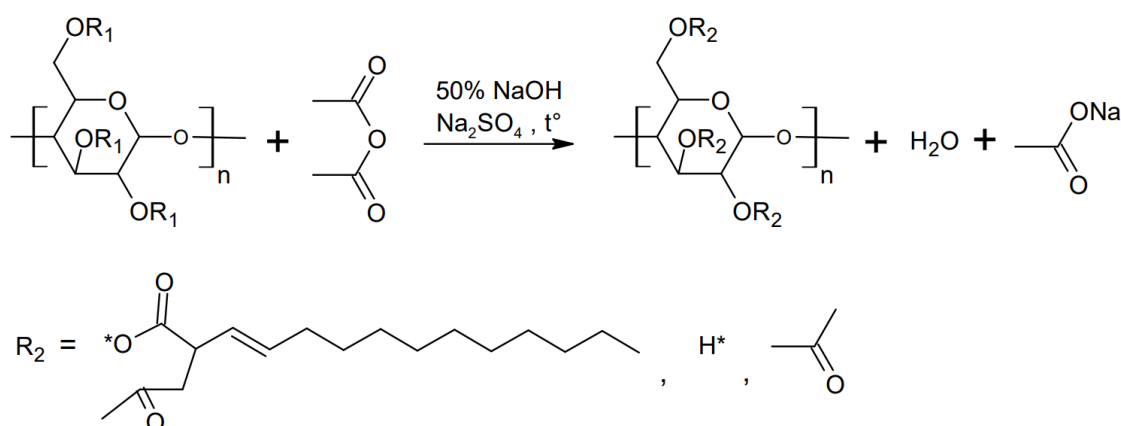
**2 lentelė.** Krakmolo modifikuoto dodecenilsukcino rūgšties anhidridu savybės

Reakcijos Nr.	PL <sub>DDSA</sub>	T <sub>destrukcijos</sub>
0	0	291
1	0,01	294
2	0,02	292
3	0,05	292

Apibendrinant galima teigti, kad prie krakmolo prijungus DDSA iki PL 0,05 gautų darinių terminės savybės pakito nežymiai, tačiau hidrofobiškumas žymiai padidėjo. Termoplastinis krakmolas turi turėti stiklėjimo temperatūrą, bet mažo pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinatas neturi jos, o didelį pakeitimo laipsnį pasiekti nėra verta, nes didinant pakeitimo laipsnį reakcijos išeiga labai mažėja ir tampa sunkiau pasiekti norimą pakeitimo laipsnio vertę. Dėl šios priežasties krakmolo dodecenilsukcinatą patartina modifikuoti kitais rūgščių anhidridais, kad gauti reikiamas savybes.

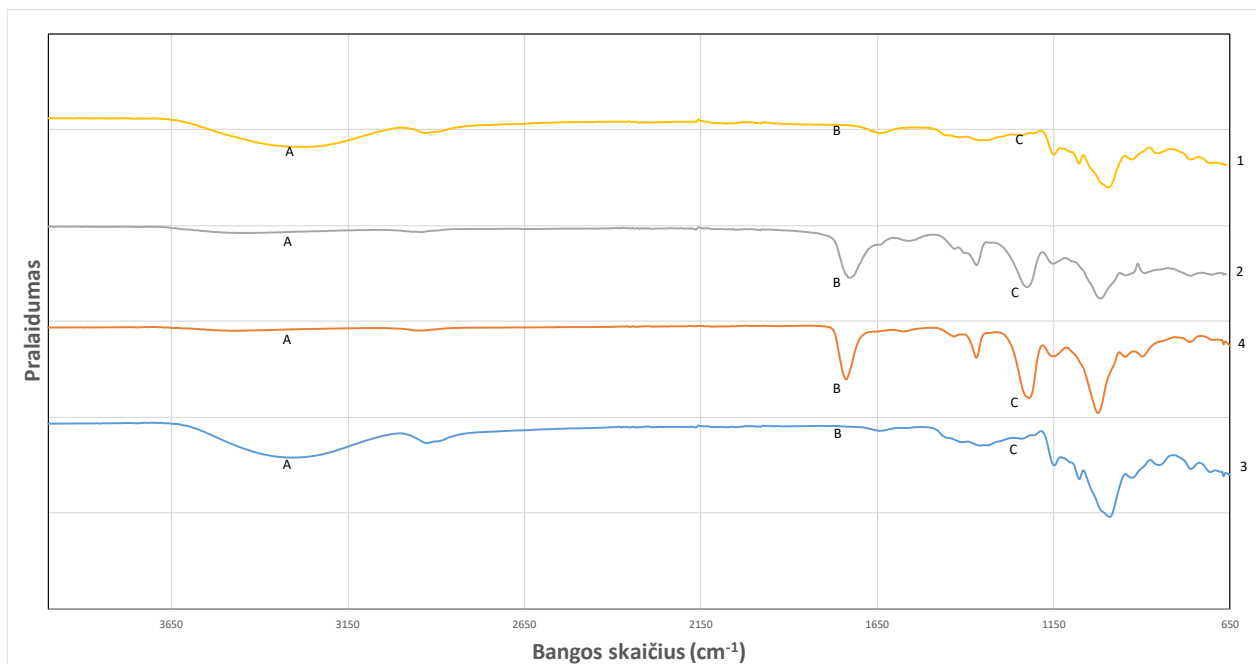
#### 2.4.2. Reakcijos sąlygų įtaka krakmolo dodecenilsukcinato acetato pakeitimo laipsniui

Tyrimo metu gautas krakmolo dodecenilsukcinatas įgavo hidrofobiškumą, bet neįgavo stiklėjimo temperatūros, kad medžiaga būtų termoplastinė. Todėl krakmolo dodecenilsukcinatas buvo papildomai modifikuojamas acto rūgšties anhidridu (13 pav.).



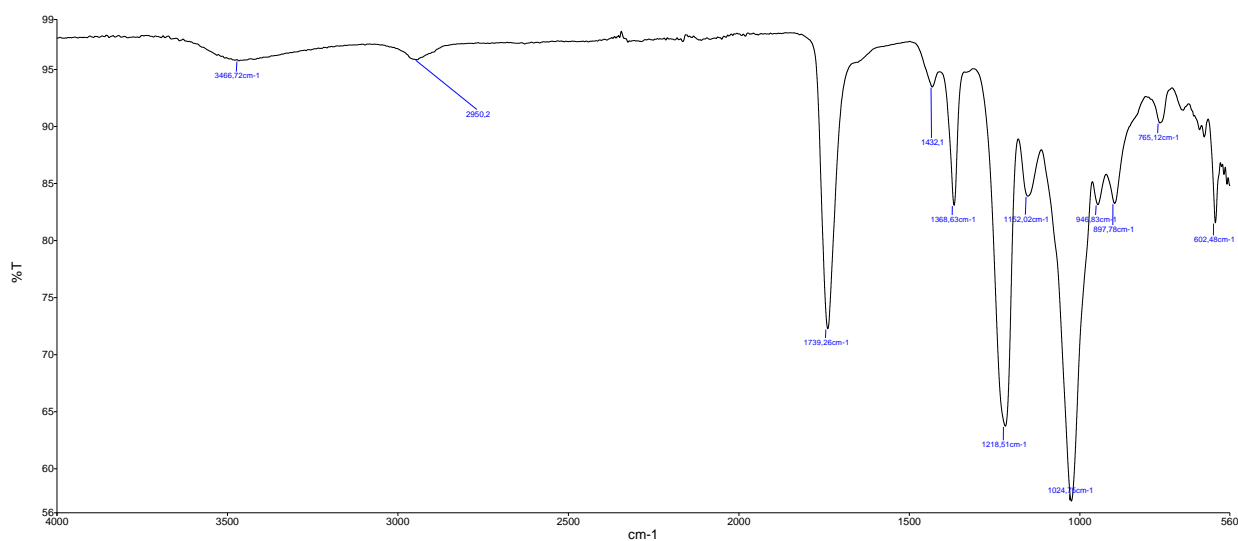
**13 pav.** Krakmolo dodecenilsukcino reakcija su acto rūgšties anhidridu

Ar reakcija įvyko buvo nustatoma naudojant FTIR spektroskopijos metodą. 14 paveiksle A srityje, ties 3200 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiumi, esanti plati smailė parodo krakmolo -OH grupes ir pasiekus didesnį modifikavimo laipsnį vizualiai matoma šios smailės sumažėjimą. B sritis parodo esterio grupių karbonilinei jungčiai būdingas smailės ties 1700 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiumi, kurias krakmolas įgauna reaguodamas su acto rūgšties anhidridu ir sritis C parodo -C-O esterių grupes ties 1200 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiumi, kurios taip pat lengvai vizualiai matomos prijungus didesnį kiekį acto anhidrido.



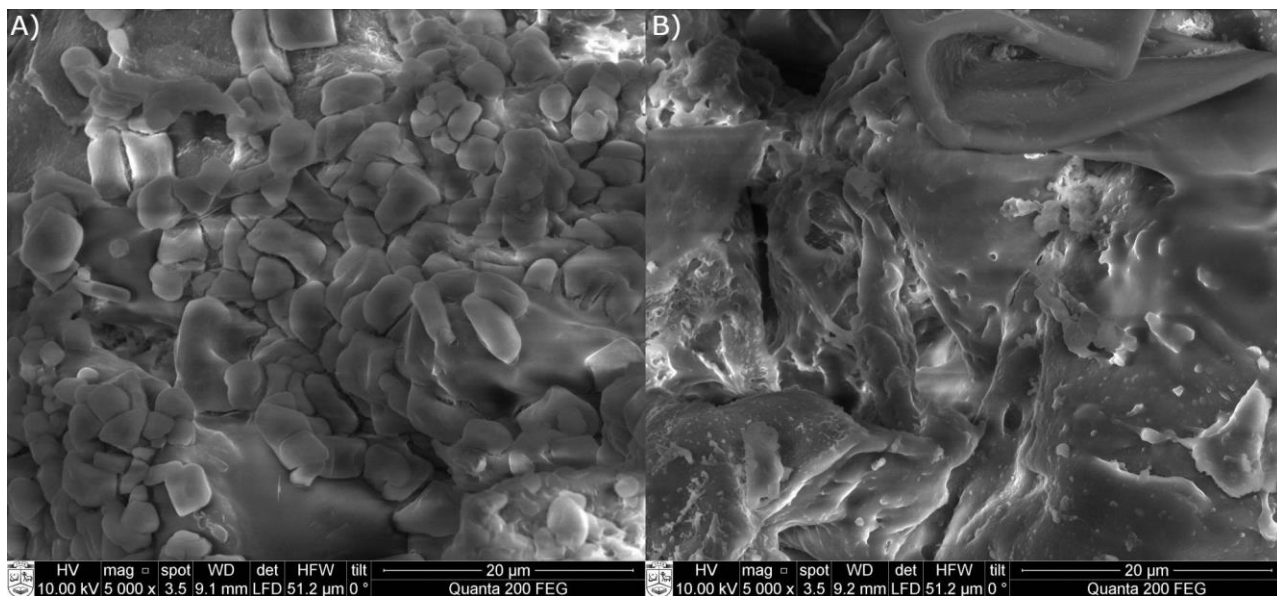
**14 pav.** FTIR spektrai - gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato, kurio PL – 2,6 (2), krakmolo dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,02 (3), krakmolo dodecenilsukcinato acetato, kurio PL – 0,02 DDSA/2,20Ac (4)

15 paveiksle pateiktas krakmolo dodecenilsukcinato acetato, kurio pakeitimo laipsnis pagal dodecenilsukcino rūgšties anhidridą yra 0,02 ir pakeitimo laipsnis pagal acto rūgšties anhidridą yra 2,20, detalus FTIR spektras. Šiame spektre aiškiai matomas OH grupių praradimas dėl sumažėjusio  $3400\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiaus plačios smailės, acto rūgšties anhidrido prijungimą galima matyti iš esterio grupių karbonilinei jungčiai būdingos smailės, esančios ties  $1720\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiaus ir esterio grupių C-O jungčiai būdingos smailės, esančios ties  $1220\text{ cm}^{-1}$ . Intensyvi smailė ties  $1050\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiumi rodo antrinių alkoholių buvimą – tai nesureagavusios krakmolo OH grupės. Vidutinio intensyvumo smailės  $1440\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio zonoje rodo karboksilinės rūgšties buvimą.



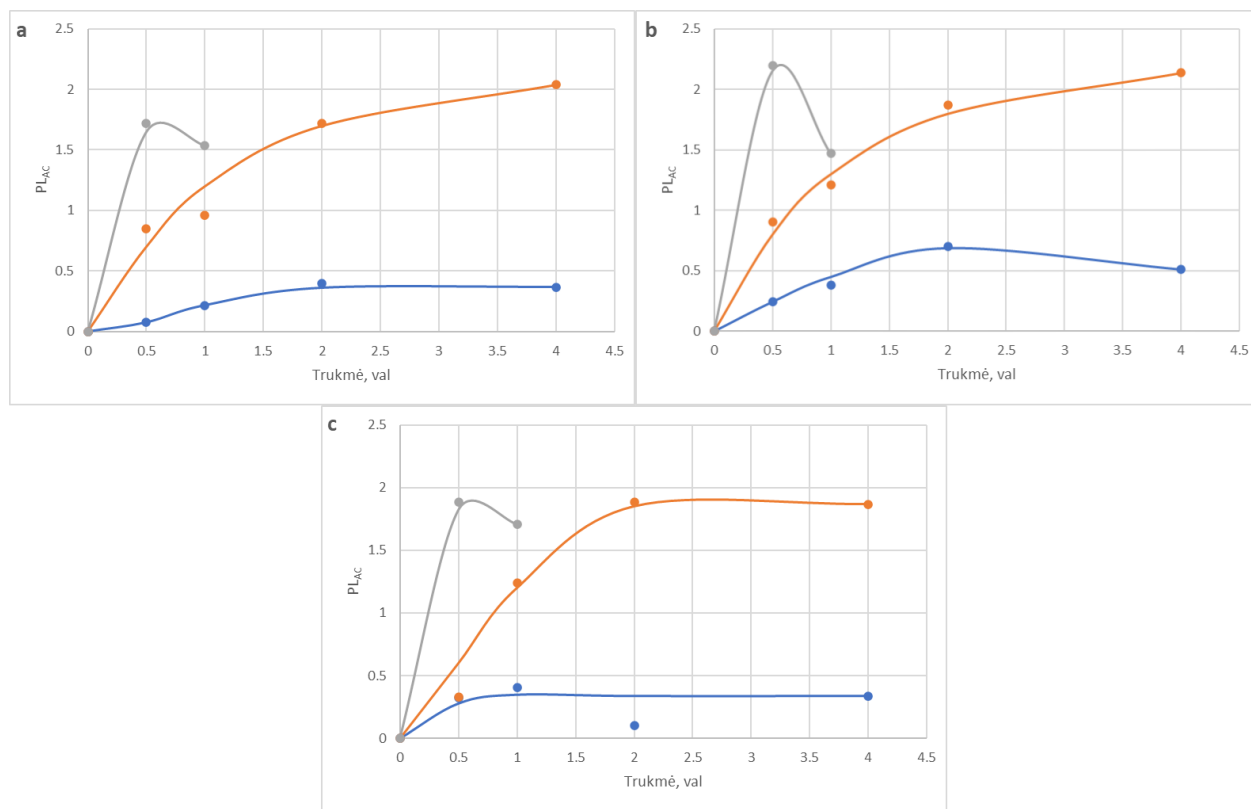
**15 pav.** FTIR spektras krakmolo dodecenilsukcinato acetato, kurio PL – 0,02DDSA/2,20Ac

Norint pamatyti krakmolo struktūros pokyčius atsirandančius reakcijos metu buvo daromos SEM nuotraukos (16 pav.). Iš paveikslų matoma, jog krakmolododecenilsukcinatą modifikuojant acto rūgšties anhidridu 100-140 °C temperatūroje krakmolo granulės yra suardomos. Tai įvyksta dėl to, kad reakcijos metu prisijungiant vis daugiau pakaitų jie skverbiasi į giliau į granulės ir prisijungdami jas suardo.



**16 pav.** SEM nuotraukos: A – Krakmolo dodecenilsukcinato acetatas, kurio PL – 0,02DDSA/1,871Ac; B – Krakmolo dodecenilsukcinato acetatas, kurio PL – 0,02DDSA/2,198Ac.

Siekiant išsiaiškinti reakcijos sąlygų įtaką gaunamo produkto pakeitimo laipsniui buvo keičiama reakcijos temperatūra nuo 100 iki 140 °C bei reakcijos trukmė nuo 30 iki 240 minučių. Reakcijos sąlygų tyrimo rezultatai pateikti 17 paveiksle.



**17 pav.** Reakcijos sąlygų įtaka produkto pakeitimo laipsniui: a – 0,01  $PL_{DDSA}$ ; b – 0,02  $PL_{DDSA}$ ; c – 0,05  $PL_{DDSA}$ ; mėlyna – 100 °C; oranžinė – 120 °C; pilka – 140 °C.

17 paveiksle pateikta reakcijos temperatūros ir trukmės įtaka pakeitimo laipsniui pagal acetilines grupes, kai krakmolo pakeitimo laipsnis dodecenilsukcino rūgšties anhidridu yra 0,01 (a), 0,02 (b) ir 0,05 (c). Iš gautų rezultatų galima teigti, jog 100 °C temperatūroje gaunamas mažiausio pakeitimo laipsnio produktas, kurio pokytis beveik nesikeičia, kai reakcijos trukmė yra ilgesnė nei dvi valandos. 140 °C temperatūroje pakeitimo laipsnis, net po pusės valandos gaunamas labai aukštas, bet po valandos visais atvejais buvo stebimas pakeitimo laipsnio sumažėjimas, dėl to galima daryti prielaidą, kad toks PL sumažėjimas gali būti prasidėjusios krakmolo destrukcijos rezultatas, kadangi esant reakcijos trukmei daugiau nei 30 min pradeda keistis reakcijos mišinio spalva iš baltos į rudą. Pagal 120 °C temperatūroje vykdytų reakcijų rezultatus matoma, kad produkto pakeitimo laipsnis didėja iki 4 valandų trukmės reakcijos, kuri turi didžiausią pakeitimo laipsnį. Pagal šiuos rezultatus galima teigti, jog norint gauti didžiausią pakeitimo laipsnį acto rūgšties anhidridu reakciją reikia vykdyti 120 °C temperatūroje 4 valandas arba 140 °C temperatūroje pusę valandos ir reakcija vykdyti naudojant krakmolo dodecenilsukcinatą turintį 0,02 DDSA pakeitimo laipsnį.

### 2.4.3. Acetilinių grupių kiekio įtaka krakmolo dodecenilsukcinato acetato savybėms

Siekiant išsiaiškinti papildomo modifikavimas acto rūgšties anhidridu įtaką gaunamų produktų terminėms savybėms bandiniai buvo tiriami termogravimetrijos ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos metodais. Nustatyta, kad acetilinto krakmolo dodecenilsukcinato terminio skilimo temperatūra buvo žemesnė nei bulvių krakmolo (3 lentelė), kai  $PL_{Ac}$  reikšmės buvo mažesnės nei 1,88 vien tik acetilinant krakmolą, kai  $PL_{Ac}$  buvo mažesnės už 1,72 naudojant krakmolą, kurio  $PL_{DDSA}$  yra 0,01 ir kai  $PL_{Ac}$  buvo mažesnės už 2,20 naudojant krakmolą, kurio  $PL_{DDSA}$  yra 0,02. Acetilinant

krakmolo dodecenilsukcinatą, kurio  $PL_{DDSA}$  yra 0,05 vienintelis rezultatas kuomet bandinio destrukcijos temperatūra yra didesnė už gamtinio krakmolo destrukcijos temperatūrą, yra tuomet, kai  $PL_{Ac}$  yra 1,71 nes toliau padidėjus pakeitimo laipsniui destrukcijos temperatūra vėl sumažėjo. Tuo tarpu geriausias destrukcijos temperatūros rezultatas gautas, kuomet krakmolo acetato dodecenilsukcinato, kurio  $PL_{DDSA}$  buvo 0,02 ir  $PL_{Ac}$  buvo 2,20. Šio bandinio skilimo temperatūra pakilo 18 °C lyginant su gamtiniu krakmolo.

Modifikuojant krakmolą dodecenilsukcino rūgšties anhidridu stiklėjimo temperatūros gauti junginiai neįgauna, bet papildomai modifikuojant acto rūgšties anhidridu reikalingas žymiai mažesnis pakeitimo laipsnis, kad modifikuotas krakmolas įgautų stiklėjimo temperatūrą nei krakmolą modifikuojant vien acto rūgšties anhidridu. Nors gauti junginiai neturėjo pastovaus kryptingo pokyčio stiklėjimo temperatūros atžvilgiu keičiant pakeitimo laipsnį visi junginiai, kurie turėjo didesnį pakeitimo laipsnį nei minimalus, kuriame nustatyta stiklėjimo temperatūra, turėjo stiklėjimo temperatūrą svyruojančią nuo 161 iki 167 °C. Toks stiklėjimo temperatūros verčių išsibarstymas ir tendencijos nebuvimas gali būti dėl to, kad sintezės metu vyko krakmolo grandinių destrukcija, kurios laipsnis taip pat darė įtaką stiklėjimo temperatūros vertėms.

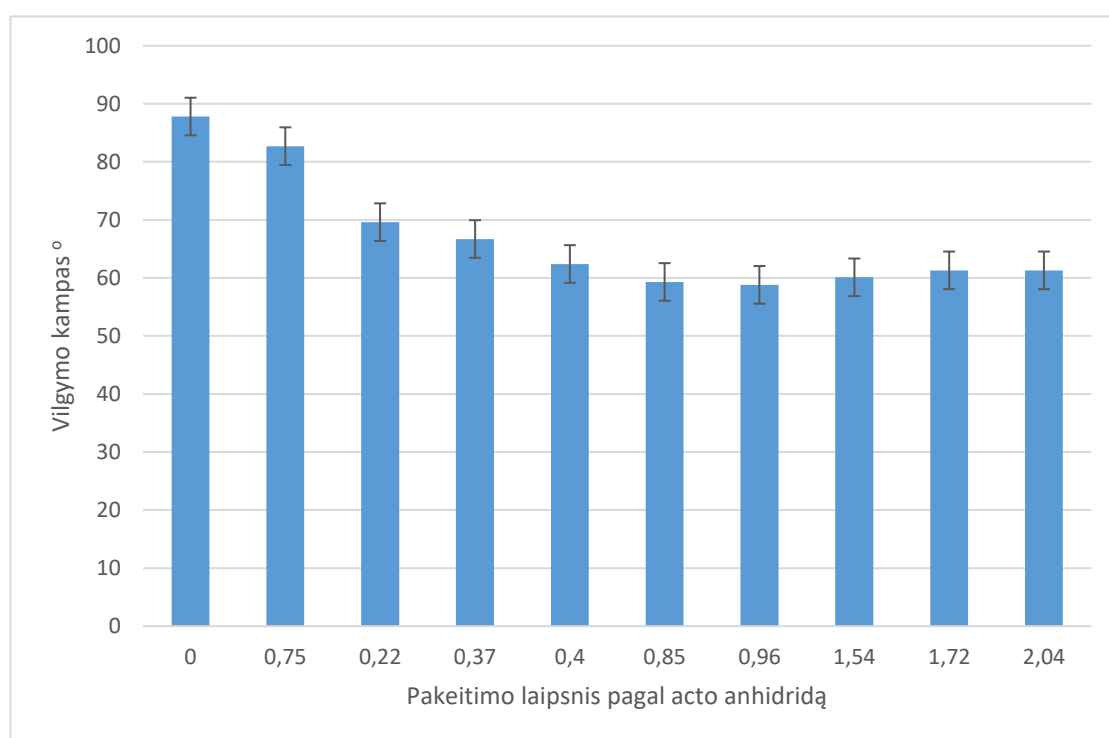
**3 lentelė.** Krakmolo dodecenilsukcino acetato destrukcijos ir stiklėjimo temperatūros.

Nr.	$PL_{DDSA}$	$PL_{Ac}$	$T_{Destrukcijos}, ^\circ C$	$T_{Stiklėjimo}, ^\circ C$
1	0	0	291	-
2	0	0,62	240	-
3	0	0,8	249	162,0
4	0	1,68	278	167,0
5	0	1,88	312	165,0
6	0,01	0	294	-
7	0,01	0,08	276	-
8	0,01	0,22	278	-
9	0,01	0,40	281	161,5
10	0,01	0,85	273	164,7
11	0,01	0,96	254	161,8
12	0,01	1,54	274	161,9
13	0,01	1,72	306	162,7
14	0,01	2,04	309	162,7
15	0,02	0	292	-
16	0,02	0,24	287	-
17	0,02	0,38	279	-
18	0,02	0,51	286	161,5
19	0,02	0,70	288	161,9
20	0,02	0,90	283	166,6
21	0,02	1,21	282	163,8
22	0,02	1,87	273	163,1
23	0,02	2,20	318	161,4

**3 lentelės tęsinys.** Krakmolo dodecenilsukcino acetato destrukcijos ir stiklėjimo temperatūros.

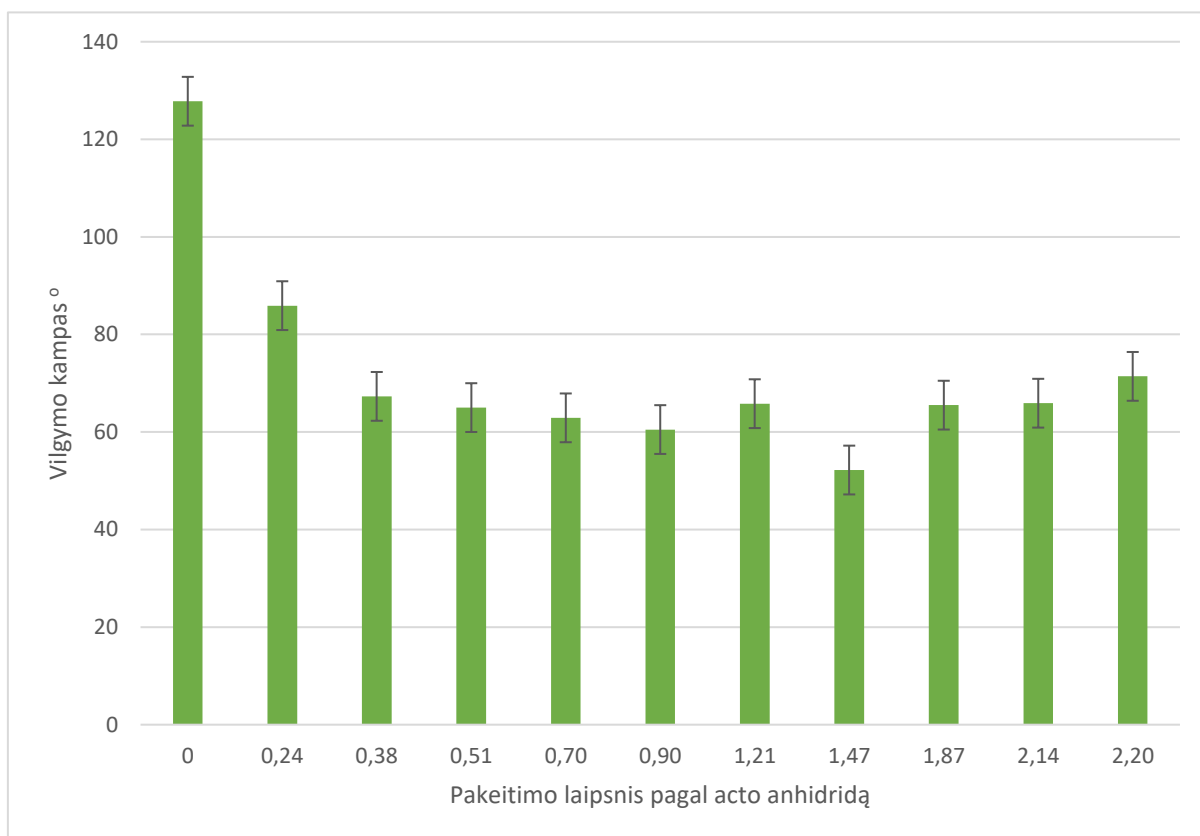
Nr.	PL <sub>DDSA</sub>	PL <sub>Ac</sub>	T <sub>Destrukcijos</sub> , °C	T <sub>Stiklėjimo</sub> , °C
24	0,05	0	292	-
25	0,05	0,10	278	-
26	0,05	0,32	284	-
27	0,05	0,41	284	-
28	0,05	1,24	272	164,0
29	0,05	1,71	304	162,9
30	0,05	1,89	282	163,3

Krakmolo darinių hidrofobiškumo pokyčiai įvertinti išmatuojant suspaustos acetilinto krakmolo dodecenilsukcinato tabletės paviršiaus sąlyčio su vandeniu kampą. Krakmolą modifikuojant dodecenilsukcino rūgšties anhidridu iki 0,01 PL gamtinio krakmolo vilgymo kampas padidėja nuo 38,0 laipsnių iki 87,8 laipsnių (18 pav.). Toliau modifikuojant krakmolą acto rūgšties anhidridu junginio vilgymo kampas mažėja iki kol nusistovi  $60 \pm 2^\circ$  vilgymo kampas. Lyginant su krakmolo dodecenilsukcinatu vilgymo kampas yra 27,8 laipsniais mažesnis, bet galutinis variantas gaunamas geresnis nes lyginant su gamtiniu krakmolu vilgymo kampas padidėja bent 22 laipsniais.



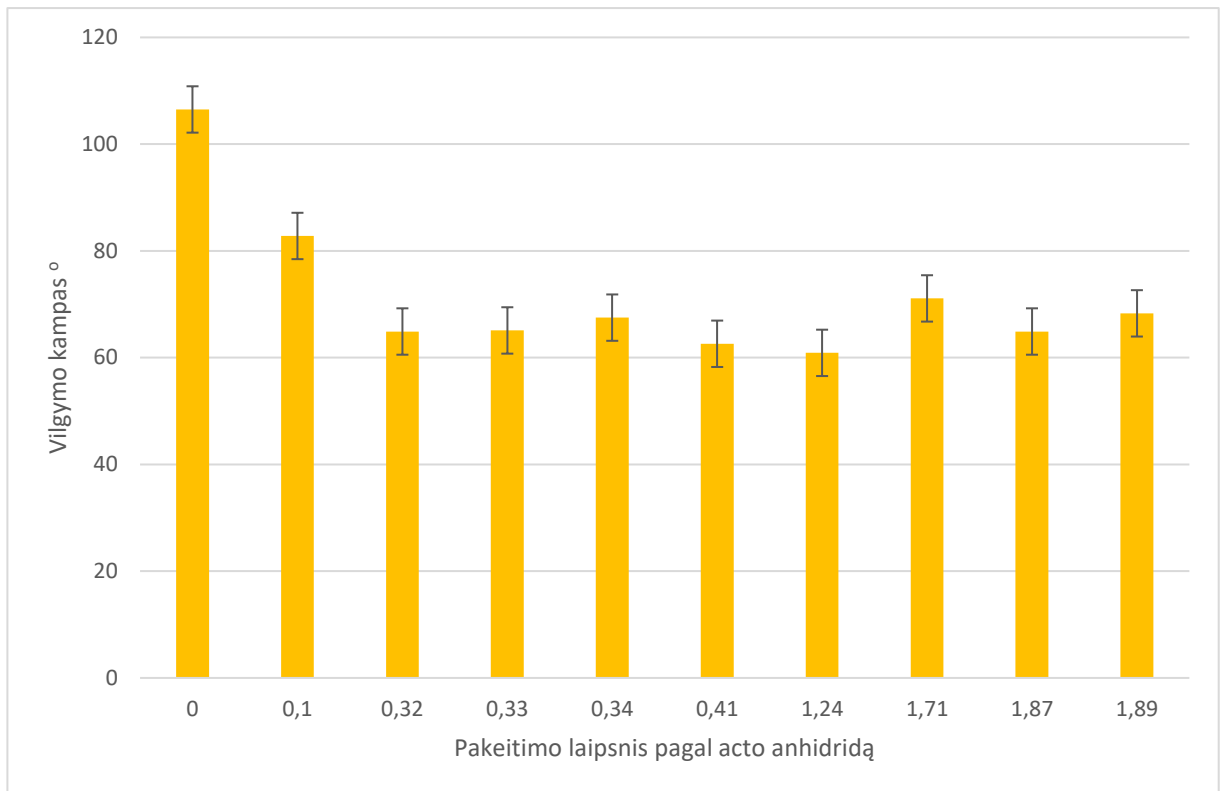
**18 pav.** 0,01 pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinato vilgymo kampo priklausomybė nuo acto anhidrido pakeitimo laipsnio

Krakmolą modifikuojant dodecenilsukcino rūgšties anhidridu iki 0,02 PL gamtinio krakmolo vilgymo kampas padidėja nuo 38,0 laipsnių iki 127,8 laipsnių (19 pav.). Toliau modifikuojant krakmolą acto rūgšties anhidridu junginio vilgymo kampas mažėja iki kol nusistovi  $64 \pm 3^\circ$  vilgymo kampas. Pagal šiuos rezultatus galima teigti, kad geriausias rezultatas ir vidutinė krakmolo dodecenilsukcinato acetato vilgymo kampo vertė yra geresnė, todėl hidrofobiškumo atžvilgiu yra verta krakmolą modifikuoti dodecenilsukcino rūgšties anhidridu iki 0,02 PL.



**19 pav.** 0,02 pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinato vilgymo kampo priklausomybė nuo acto anhidrido pakeitimo laipsnio

Krakmolą modifikuojant dodecenilsukcino rūgšties anhidridu iki 0,05 PL gamtinio krakmolo vilgymo kampas padidėja nuo 38,0 laipsnių iki 106,5 laipsnių (20 pav.). Toliau modifikuojant krakmolą acto rūgšties anhidridu junginio vilgymo kampas sumažėja ir stipriai svyruoja  $65 \pm 4^\circ$ , todėl turi didžiausią paklaidą. Pagal šiuos rezultatus galima teigti, kad geriausias rezultatas modifikuojant tik dodecenilsukcino rūgšties anhidridu nėra geresnis nei 0,02 PL, bet vidutinė krakmolo dodecenilsukcinato acetato vilgymo kampo vertė yra geresnė, todėl hidrofobiškumo atžvilgiu yra verta krakmolą modifikuoti dodecenilsukcino rūgšties anhidridu iki 0,05 PL.



**20 pav.** 0,05 pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinato vilgymo kampo priklausomybė nuo acto anhidrido pakeitimo laipsnio

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti kad optimalių savybių yra krakmolo dodecenilsukcinato acetatas, kurio  $PL_{DDSA}=0,05$   $PL_{Ac}=1,71$ , nes šio pakeitimo laipsnio krakmolo dariniai turi aukštą destrukcijos temperatūrą ( $304^{\circ}C$ ), turi stiklėjimo temperatūrą ( $162,9^{\circ}C$ ) ir vilgymo kampas yra  $71,1^{\circ}$ . Todėl jis pasirinktas tolesniems perdirbimo tyrimams.

#### **2.4.4. Krakmolo dodecenilsukcinato acetato galimybės perdirbti terminiais būdais įvertinimas**

Turint šiuos duomenis 50 g 0,05 PL DDSA krakmolo buvo acetilinama 3 valandas  $130^{\circ}C$  temperatūroje ir gautas 1,44 PL Ac modifikuotas krakmolas buvo padalintas į dvi dalis ruošiant jį perdirbti ekstruzijos būdu. Nors DSK metodu buvo nustatyta, kad ekstruzijos tyrimams atrinktas bandinys temperatūros poveikyje keičia fazinę būseną iš stikliškosios į elastiškąją, tačiau perdirbti ekstruzijos būdu nepavyko, nes aukštoje  $170^{\circ}C$  temperatūroje (bandinio  $T_s=162,9^{\circ}C$ ) ir dar papildomai veikiant šlyties jėgoms prasidėjo bandinio terminė destrukcija, kas buvo aišku iš gaunamo produkto rudos spalvos. Taigi norint gauti terminiu būdu perdirbti krakmolo dodecenilsukcinatą acetatą buvo nuspręsta papildomai stiklėjimo temperatūrą sumažinti pasitelkiant plastifikatorius. Iš literatūros yra žinoma, kad nemodifikuoto krakmolo plastifikavimui gali būti naudojamas vanduo, sacharidai, glicerolis ir jo dariniai, bei polietilenglikolis [38]. Įvertinus galimus plastifikatorius buvo pasirinkti didelės molekulinės masės, tuo pačiu ir mažiau lakūs plastifikatoriai triacetinas ir polietilenglikolis, kurio molekulinė masė yra 200 g/mol (PEG200) bei vanduo, kuris terminio perdirbimo metu atliktų plastifikatoriaus vaidmenį ir lengvai išgaruotų bandiniui paliekant ekstruderį. Taigi krakmolo dodecenilsukcinato acetato milteliai buvo maišomi su distiliuotu vandeniu ir plastifikatoriumi atitinkamai masės santykiu 55: 15: 30. Gautas mišinys puikiai buvo perdirbamas ekstruzijos būdu  $130^{\circ}C$  temperatūroje, vietoje anksčiau reikalingos  $170^{\circ}C$ , kas leido išvengti



perdirbamo produkto terminės destrukcijos kas matyti 21 paveiksle pateiktose ekstruzijos būdu gautų gijų nuotraukose.



**21 pav.** Ekstruduoto krakmolo dodecenilsukcinato acetato gijos: dešinėje naudotas plastifikatorius triacetinas, kairėje – PEG200

Sugranuliuotos modifikuoto krakmolo gijos (21 pav.) buvo naudojamos suformuoti gaminiams injekcinio liejimo būdu. Tam modifikuoto krakmolo granulės yra dedamos į injekcinio liejimo aparatą (ThermoScientific Minijet pro). Čia pakaitinamos iki 130 °C temperatūros ir injektuojamos į formą (15 pav.)– 850 barų slėgiu. Buvo pastebėta, kad naudojant plastifikatorių triacetinas, bandiniai išimti iš liejimo formos pakeičia savo matmetis, t.y. sumažėja gaminio ilgis ir plotis, tačiau padidėja storis, kai tuo tarpu gaminių kai plastifikavimui buvo naudotas PEG200 plastifikatorius matmenys išėjus iš formos nepasikeitė (23 pav.).



**22 pav.** Termoplastinio krakmolo granulės



**23 pav.** Injekcinio liejimo būdu išlietas bandinys



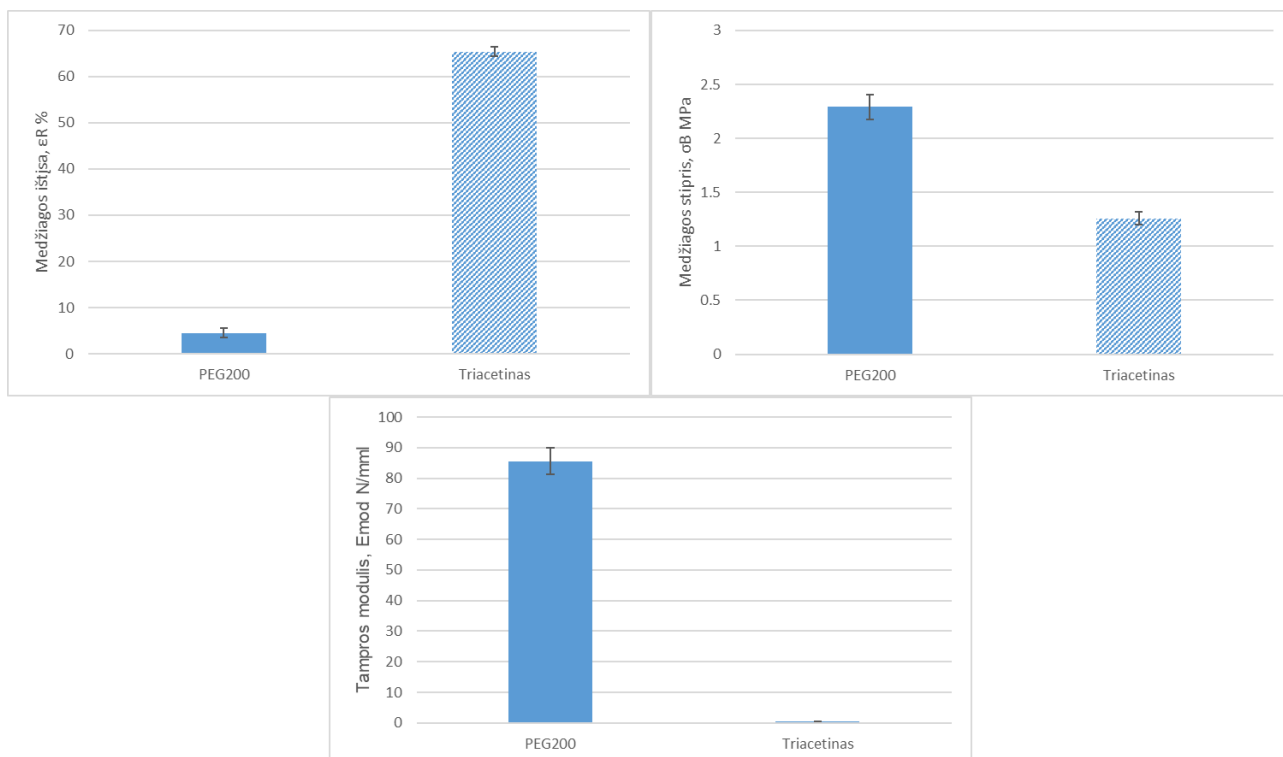
**24 pav.** Injekcinio liejimo būdu suformuoti bandiniai: kairėje triacetinas, dešinėje polietilenglikolis 200

Taigi krakmolo dodecenilsukcinatas acetatas, nors ir turi stiklėjimo temperatūrą, bet ji vis dar yra per aukšta, kad būtų galima perdirbti ekstruzijos būdu dėl vykstančios intensyvios terminės destrukcijos. Tačiau panaudojus plastifikatorių PEG200 krakmolo dodecenilsukcinatas acetatas gali būti ekstruduojamas 130°C temperatūroje be žymios terminės destrukcijos, o iš gautų granulių gali būti injekcinio liejimo būdu suformuoti gaminiai išlaikantys matmenis po išėmimo iš formos.

#### **2.4.5. Plastifikatoriaus įtaka krakmolo dodecenilsukcinato acetato mechaninėms savybėms**

Suformuotų plastifikuoto krakmolo dodecenilsukcinato acetato mėginių kietumas buvo nustatytas naudojant Shore D prietaisą, pagal kurį modifikuotas krakmolas su plastifikatoriumi triacetinu turėjo kietumą 21, o su PEG200 - 27,5.

Bandinių atsparumas tempimui buvo nustatytas pagal ASTM D638 standartą. Tyrimo rezultatai pateikti 25 paveiksle.



**25 pav.** DDSA ir acto rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo plastifikuoto PEG200 ir triacetino plastifikatoriais mechaninės savybės

DDSA ir acto rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo su PEG200 plastifikatoriumi didžiausias stipris tempiant buvo 2,04 MPa prieš nutrūkstant bandiniui tuo tarpu DDSA ir acto rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo su triacetino plastifikatoriumi maksimalus stipris tempiant siekė tik 1,26 MPa, tai yra beveik du kartus mažesnis rezultatas. Tuo tarpu modifikuoto krakmolo su triacetino plastifikatoriumi geresnė savybė buvo jo elastiškumas, nes bandinys prieš nutrūkstant vidutiniškai išlįso iki 65,37%, kai modifikuotas krakmolas su PEG200 plastifikatoriumi vidutiniškai pailgėjo tik 4,52%. Galima teigti, jog triacetino plastifikatorius DDSA ir acto rūgšties anhidridais modifikuotam krakmolui suteikė savybes panašnes į elastomerą, o DDSA ir acto rūgšties anhidridais modifikuoto krakmolo su PEG200 plastifikatoriumi bandinys buvo panašesnis į termoplastiką, bet turėjo didelį trūkumą – bandiniai buvo trapūs.

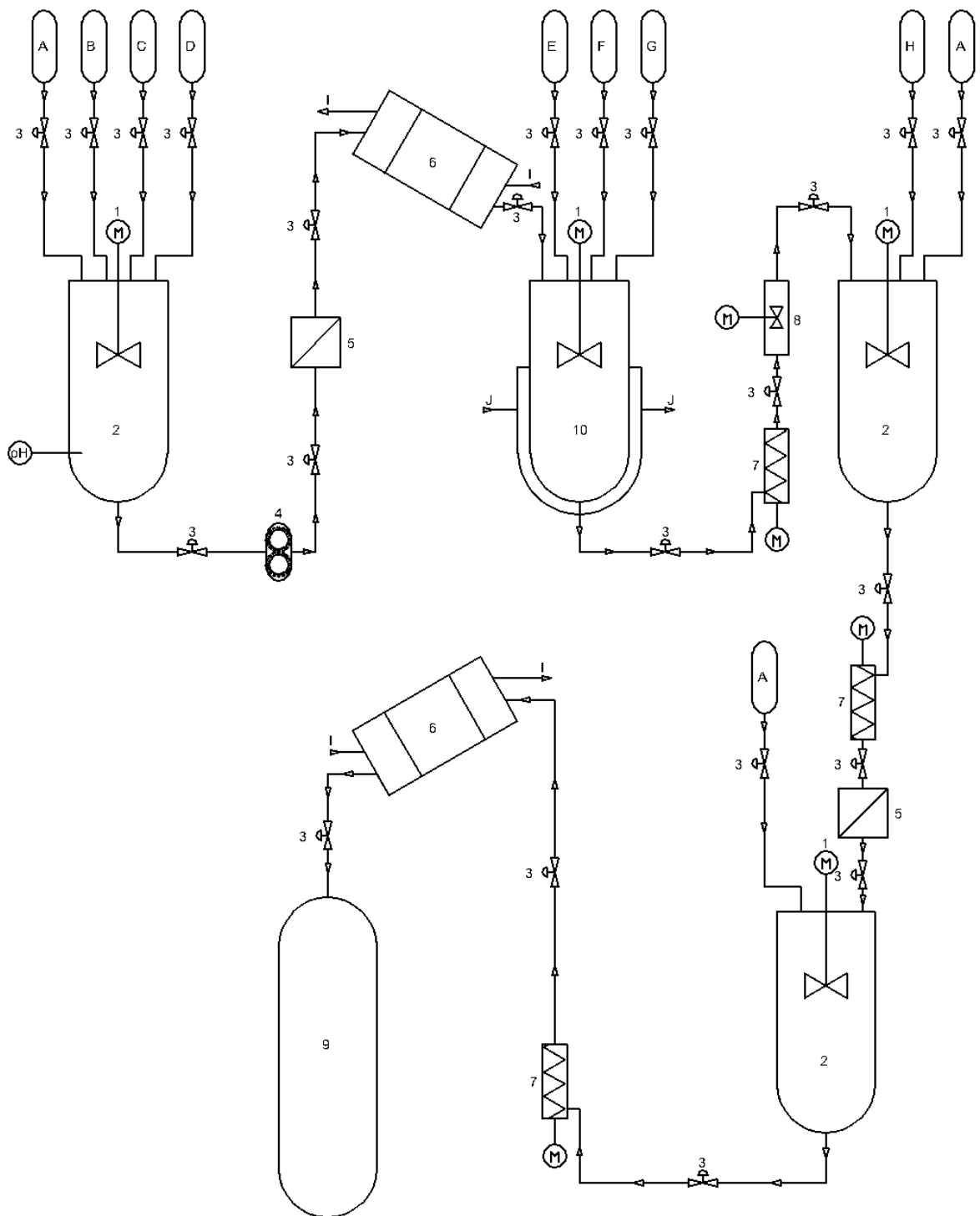
### 3. Inžinerinė dalis

Pagal tyrimo rezultatus krakmolos su 0,05 PL<sub>DDSA</sub> ir 1,71 PL<sub>AC</sub> turi optimalų terminių ir hidrofobinių savybių santykį, todėl rekomenduojama gamyba yra šio junginio gavimo sąlygomis. Rekomenduojama gamybos linija pateikta 26paveiksle.

Siekiant modifikuoti krakmolą pramoniniu būdu į periodinę maišyklę 2 dozuojamas reikalingas kiekis krakmolo vandens ir dodecenilsukcino rūgšties anhidrido. Maišyklė turi būti įrengta su pH davikliu, kad būtų galima dozuoti 3% NaOH siekiant palaikyti pH tarp 8,5 ir 9,0. Šioje maišyklėje mišinys išlieka kol nebelieka pH sviravimo t.y. reakcija nustoja vykti. Pasibaigus reakcijai krumpliaratinu siurbliu pro centrifuginį filtrą 5 medžiaga patenka į rotacinę džiovyklę 6 iš kurios išdžiūvęs 0,05 PL<sub>DDSA</sub> krakmolos sraigtiniu siurbliu 7 yra tiekiamas į periodinę maišyklę 10. Šioje maišyklėje yra vykdoma antra esterinio reakcija ir reakcijai vykti yra tiekiamas reikalingas kiekis natrio sulfato ir acto rūgšties anhidrido, tuomet palaipsniui dozuojamas 50% NaOH nes tiekiant NaOH išsiskiria daug šilumos. Supylus NaOH reakcijos mišinys yra kaitinamas alyva iki 130 °C ir reakcija vykdoma 3 valandas. Gaunamas 0,05 PL<sub>DDSA</sub> 1,7 PL<sub>AC</sub> modifikuotas krakmolos. Po šio laiko reakcijos mišinys sraigtiniu siurbliu pro linijos maišyklę 8 yra tiekiamas į periodinę maišyklę 2, kurioje mišinys yra praplaunamas reikalingu kiekiu izopropanolio ir vandens tuomet mišinys sraigtiniu siurbliu 7 pro centrifuginį filtrą 5 tiekiamas į periodinę maišyklę 2. Šioje maišyklėje reakcijos mišinys yra maišomas su distiliuotu vandeniu siekiant praplauti modifikuotą krakmolą nuo žaliavų likučių ir susidariusio natrio acetato. Praplautas krakmolos yra nufiltruojamas ir išdžiovinamas. Norint gaminti elastingesnius produktus dedama triacetino, norint pagaminti tvirtesnę termoplastiką naudojama polietilenglikolis 200. Iš rotacinės džiovyklės 6 produktas yra tiekiamas į sandeliavimo talpą 9, kur produktas yra laikomas pakavimui ir išvežimui pas pirkėjus. Medžiagų kiekis reikalingas modifikuoti 1 toną krakmolo pateiktas 4 lentelėje.

**4 lentelė.** Krakmolo acetato dodecenilsukcinato gamybai reikalingų žaliavų kiekiai

Pirma reakcija		
Eil. Nr.	Žaliava	Kiekis, kg
1	Krakmolos	1000
2	Distiliuotas vanduo	2000
3	DDSA	32,8
Antra reakcija		
1	50% NaOH	480
2	Acto anhidridas	4000
3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54,93
Pirmas plovimas		
1	Izopropanolis	2000
2	Distiliuotas vanduo	6000
Antras plovimas		
1	Distiliuotas vanduo	8000
Plastifikatoriaus priedas		
1	PEG200 arba Triacetinas	545



**26 pav.** Krakmolo acetato oktenilsukcinato gamybos technologinė schema: A – distiliuotas vanduo, B – krakmolas, C – dodecenilsukcino rūgšties anhidridas, D – 3% NaOH, E – 50% NaOH, F – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, G – acto rūgšties anhidridas, H – izopropanolis, I – karštas oras, J – alyva, 1 – variklis, 2 – periodinė maišyklė, 3 – automatinė sklendė, 4 – krumpliaratinis siurblys, 5 – centrifūginis filtras, 6 – rotacinė džiovyklė, 7 – sraigtinis siurblys, 8 – linijos maišyklė, 9 – sandeliavimo talpa, 10 – šildoma periodinė maišyklė.

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

**Rizikos veiksnys** – cheminis, fizikinis, biologinis, ergonominis, psichosocialinis ar fizinis veiksnys, keliantis ar galintis kelti pavojų darbuotojo saugai ir sveikatai [46].

**Rizikos vertinimas** – procesas, kurio metu identifikuojami pavojai ir rizikos veiksniai, galimas jų sukeltos žalos sveikatai sunkumas ir žalos pasireiškimo tikimybė, atsižvelgiant į taikomas apsaugos priemones, nustatomas rizikos dydis bei priimamas sprendimas (įvertinimas) dėl rizikos priimtumo, t. y. nusprendžiama, ar rizika yra priimtina, toleruotina ar nepriimtina, ir prevencinių priemonių taikymo [46].

**5 lentelė.** Pavojingi rizikų veiksniai ir jų savokos [46].




Pavojingas rizikos veiksnys	Pavojingo rizikinio veiksnio sąvoka
Fizinis	Veiksnys, kuris kelia pavojų dėl netinkamo darbo vietos įrengimo, darbo priemonių, jų judančių dalių, kėlimo įrangos, keliamo krovinio, transporto priemonių, krentančių daiktų fizinio poveikio, taip pat dėl galimo sprogdimo, gaisro, statinių stabilumo ir tvirtumo neužtikrinimo.
Fizikinis	Veiksnys, kurio pagrindą sudaro fizikinių substancijų kitimai aplinkoje.
Cheminis	Cheminis elementas ar junginys, grynas ar mišinyje, egzistuojantis natūraliai arba gaminamas, naudojamas arba išskiriamas į aplinką, įskaitant atliekas, bet kokio darbo proceso metu, pagamintas tikslingai ar ne, teikiamas rinkai ar ne.
Biologinis	Mikroorganizmai, įskaitant genetiškai modifikuotus, ląstelių kultūros bei žmogaus endoparazitai, galintys darbuotojui sukelti infekciją, alergiją ar apsinuodijimą.
Ergonominis	Veiksnys, kurio pagrindą sudaro fizinio darbo krūvis ir įtampa bei darbo vietos pritaikymas darbuotojo galimybėms.
Psichosocialinis	Veiksnys, kuris dėl darbo sąlygų, darbo reikalavimų, darbo organizavimo, darbo turinio, darbuotojų tarpusavio ar darbdavio ir darbuotojo tarpusavio santykių sukelia darbuotojui psichinį stresą.

Magistro baigiamajame darbe yra naudojama daug įvairių medžiagų reakcijų vykdymui ir medžiagų tyrimams. Kad darbas būtų vykdomas saugiai 6-10 lentelėse aptariamoms naudojamoms medžiagoms, jų pavojai ir apsauginės priemonės saugiam darbui.




**6 lentelė.** Tyrimo rizikos veiksniai ir jų vertinimas [47].

Rizikos veiksnys	Įspėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Krakmolas	Nepavojinga medžiaga pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelias minutes vandeniu, o prarijus reikia praskalauti vandeniu. Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.	Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai.

7 lentelė. Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47].






Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Natrio hidroksidas	<p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>  <p>Pavojingumo frazės: H290, H314</p> <p>Atsargumo frazės: P260, P264, P280, P301+P330+P331, P302+P361+P354, P304+P340, P305+P354+P338, P316, P321, P363, P405 ir P501</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis 10–15 min. skalauti vandeniu, prarijus skalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai.</p>
Dodecenilsukcino rūgšties anhidridas	<p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Pavojingumo frazės: H302 + H312 +H332, H335</p> <p>Atsargumo frazės: P261, P280, P322, P301+P312, P405, P501</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Patekus ant odos: plauti vandeniu Patekus į akis: Kelias minutes skalaukite atmerktas akis po tekančiu vandeniu. Įkvėpus: tiekti gryną orą. Jei reikia, atlikite dirbtinį kvėpavimą. Laikykite pacientą šiltai. Sąmonės netekimo atveju paguldykite pacientą stabiliai į šoną transportavimui. Prarijus: Nedelsdami kvieskite gydytoją.</p>	<p>Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Distiliuotas vanduo	<p>Nepavojinga medžiaga pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: bendrosios pastabos - nereikia imtis jokių ypatingų priemonių. Prarijus - išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją</p>	<p>Naudoti akių apsaugos akinius nuo skysčių purslų</p>
Druskos rūgštis	<p>Smarkiai pažeidžia akis, gali sukelti alerginę odos reakciją</p>  <p>Pavojingumo frazės: H290</p> <p>Atsargumo frazės: P234, P390</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelias minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai.</p>

**8 lentelė.** Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47].

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Fenolftaleinas	<p>Fenolftaleinas yra narkotikų prekursorius, todėl yra taikoma ypač griežta apskaita ir sandėliavimo sąlygos. Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus</p>  <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Degus skystis ir garai</p>  <p>Pavojingumo frazės: H225, H319, H341, H350 Atsargumo frazės: P210, P280, P305+P351+P338, P308+P313</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis mažiausiai 10 min. skalauti vandeniu, prarijus reikia skalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas arba alkoholiui atsparios putos</p>	<p>Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Natrio sulfatas	<p>Nepavojinga medžiaga pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, patekus į akis kelias minutes skalaukite atmerktas akis po tekančiu vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai.</p>



9 lentelė. Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47].

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Acto rūgšties anhidridas	<p>Acto rūgšties anhidridas yra narkotikų prekursorius, todėl yra taikoma ypač griežta apskaita ir sandėliavimo sąlygos.</p> <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Degus skystis ir garai</p>  <p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>  <p>Pavojingumo frazės: H226, H320, H332, H314</p> <p>Atsargumo frazės: P210, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis 10–15 min. skalauti vandeniu, prarijus išskalauti burną ir išgerti daug vandens. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Izopropanolis	<p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Degus skystis ir garai</p>  <p>Pavojingumo frazės: H225, H319, H336</p> <p>Atsargumo frazės: P210, P280, P305+P351+P338, P337+P313</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti mažiausiai 10 min. vandeniu, prarijus reikia skalauti vandeniu.</p> <p>Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>

**10 lentelė.** Tyrimo rizikos veiksniai ir jų verinimas tesinys [47].

<b>Rizikos veiksnys</b>	<b>Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės</b>	<b>Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės</b>	<b>Asmeninės apsaugos priemonės</b>
Polietilenglikolis	Nepavojinga medžiaga pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelis minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.	Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai.
Triacetinas	Nepavojinga medžiaga pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelis minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.	Apsauginė apranga, apsauginės pirštinės, veido apsauga, akių apsaugos akiniai.

## Išvados

1. Krakmolas modifikuotas tik su dodecenilsukcino rūgšties anhidridu pasižymi hidrofobinėmis savybėmis ir pagal literatūrą, bei tyrimo rezultatus gauta, jog krakmolo dodecenilsukcinas pasižymi geriausiomis hidrofobinėmis savybėmis, kai pakeitimo laipsnis yra 0,02 (vilgymo kampas 127,8 laipsniai), tačiau stiklėjimo temperatūros neturi. Siekiant gauti termoplastinį krakmolą, medžiaga turi turėti stiklėjimo temperatūrą, bet mažo pakeitimo laipsnio krakmolo dodecenilsukcinas neturi jos, o didelį pakeitimo laipsnį pasiekti nėra verta, nes didinant pakeitimo laipsnį reakcija prastėja ir tampa sunkiau pasiekti norimą pakeitimo laipsnio vertę. Dėl šios priežasties krakmolo dodecenilsukcina patartina modifikuoti kitais rūgščių anhidridais, kad gauti reikiamas savybes.
2. Krakmolas modifikuotas dodecenilsukcino rūgšties anhidridu ir acto rūgšties anhidridu yra mažiau hidrofobinis (vilgymo kampas svyruoja tarp 60-68 laipsnių), negu krakmolo dodecenilsukcinatas bet geresnės hidrofobinės savybės nei gamtinio krakmolo, kurio vilgymo kampas yra 38 laipsniai.
3. Krakmolą modifikuojant dodecenilsukcino ir acto rūgščių anhidridais destrukcijos temperatūra sumažėja, kol pakeitimo laipsnis nesiekia 1,8 pagal acto rūgšties anhidridą, o pasiekus tokį pakeitimo laipsnį destrukcijos temperatūra staiga pakyla. Tuo tarpu stiklėjimo temperatūra nefiksuoja, kol pakeitimo laipsnis yra mažesnis nei 0,5 pagal acto rūgšties anhidridą, o po to svyruoja 161,4 – 166,6 °C intervale.
4. Krakmolo dodecenilsukcinato acetatas nors ir turi stiklėjimo temperatūrą tačiau ji yra per aukšta, kad būtų galima perdirbti ekstruzijos būdu, nes vyksta terminė destrukcija. Tačiau papildomai naudojant plastifikatorius – polietilenglikolį 200 ar triacetiną ekstruziją galima vykdyti 130 C temperatūroje be žymios produkto terminės destrukcijos.
5. Injekcinio liejimo būdusuformavus bandinius buvo pastebėta, kad triacetino plastifikatoriaus turintys bandiniai susitraukė, juos išėmus iš formos ir dėl to bandinių storis padidėjo, o ilgis sumažėjo. Polietilenglikolio 200 plastifikatoriaus turintys bandiniai buvo trapūs, bet po išėmimo iš formos jų matmenys nepasikeitė – ilgis ir storis liko tokie kaip ir buvo formoje.
6. Kai krakmolo dodecenilsukcinato acetato kompozicijoje buvo naudojamas plastifikatorius polietilenglikolis injekcinio liejimo metu gauto produkto stipris tempiant vidutiniškai buvo 2,04 MPa, o ištįsa nutrūkstant tik 4,52%. Tuo tarpu triacetino plastifikatorius dodecenilsukcino ir acto rūgščių anhidridais modifikuotam krakmolui suteikė savybes panašias į elastomerams – junginys tapo minkštas, lankstus ir tempimo metu vidutiniškai pailgėjo 65,37%, o stipris tempiant vidutiniškai buvo 1,26 MPa.

## Literatūros sąrašas

1. KEDZIERSKI, M., FRÈRE, D., LE MAGUER, G. and BRUZAUD, S. Why is there Plastic Packaging in the Natural Environment? Understanding the Roots of our Individual Plastic Waste Management Behaviours. *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 740. pp. 139985. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720335051> ISSN 0048-9697. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.139985.
2. OWEN, M.M., et al. Thermal and Mechanical Characterization of Composite Materials from Industrial Plastic Wastes and Recycled Nylon Fibers for Floor Paving Tiles Application. *Waste Management*, 2023, vol. 166. pp. 25-34. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X2300329X> ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2023.04.038.
3. NAWAZ, H., WAHEED, R., NAWAZ, M. and SHAHWAR, D., 2020 *Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity* ISBN 978-1-83880-115-1. DOI 10.5772/intechopen.88870.
4. JUNEJO, S.A., FLANAGAN, B.M., ZHANG, B. and DHITAL, S. Starch Structure and Nutritional Functionality – Past Revelations and Future Prospects. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 277. pp. 118837. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861721012248> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2021.118837.
5. OBADI, M., QI, Y. and XU, B. High-Amylose Maize Starch: Structure, Properties, Modifications and Industrial Applications. *Carbohydrate Polymers*, 2023, vol. 299. pp. 120185. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861722010906> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2022.120185.
6. WAN, S., et al. Characterization of High Amylose Corn Starch-Cinnamaldehyde Inclusion Films for Food Packaging. *Food Chemistry*, 2023, vol. 403. pp. 134219. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814622021811> ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2022.134219.
7. BEMILLER, J.N. Starch in Food (Second Edition) M. SJÖÖ and L. NILSSON eds., Woodhead Publishing, 2018 *Chapter 5 - Physical Modification of Starch*, pp. 223-253. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081008683000056> ISBN 9780081008683. DOI 10.1016/B978-0-08-100868-3.00005-6.
8. BEMILLER, J.N. and HUBER, K.C. Physical Modification of Food Starch Functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2015, vol. 6, no. 1. pp. 19-69. Prieiga per: <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015552> ISSN 1941-1413. DOI 10.1146/annurev-food-022814-015552.
9. HEDAYATI, S., et al. Structural, Rheological, Pasting and Textural Properties of Granular Cold Water Swelling Maize Starch: Effect of NaCl and CaCl<sub>2</sub>. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 242. pp. 116406. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861720305804> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2020.116406.
10. LI, P., KIERULF, A. and ABBASPOURRAD, A. Application of Granular Cold-Water-Swelling Starch as a Clean-Label Oil Structurant. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 112. pp. 106311. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X20312467> ISSN 0268-005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2020.106311.

11. MAJZOABI, M. and FARAHNAKY, A. Granular Cold-Water Swelling Starch; Properties, Preparation and Applications, a Review. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 111. pp. 106393. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X20317483> ISSN 0268-005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2020.106393.
12. GUO, H., et al. Determining Changes in Crystallinity of Rice Starch After Heat-Moisture Treatment using Terahertz Spectroscopy. *Food Chemistry*, 2023. pp. 136237. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814623008555> ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2023.136237.
13. WANG, J., et al. Physicochemical Properties and in Vitro Digestibility of Proso Millet Starch Modified by Heat-Moisture Treatment and Annealing Processing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 235. pp. 123829. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813023007237> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2023.123829.
14. CHI, C., et al. Starch Intrinsic Crystals Affected the Changes of Starch Structures and Digestibility during Microwave Heat-Moisture Treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 240. pp. 124297. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813023011911> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2023.124297.
15. ZHANG, B., et al. The Influence of Repeated Versus Continuous Dry-Heating on the Performance of Wheat Starch with Different Amylose Content. *Lwt*, 2021, vol. 136. pp. 110380. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643820313694> ISSN 0023-6438. DOI 10.1016/j.lwt.2020.110380.
16. LEE, S., ZHANG, C., LIM, S. and PARK, E.Y. Effect of Combination of Dry Heating and Glucose Addition on Pasting and Gelling Behavior of Starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 183. pp. 1302-1308. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813021010564> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.081.
17. CHI, C., et al. Dry Heating and Annealing Treatment Synergistically Modulate Starch Structure and Digestibility. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 137. pp. 554-561. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181301933140X> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.137.
18. KAUL, S., et al. Properties of Potato Starch as Influenced by Microwave, Ultrasonication, Alcoholic-Alkali and Pre-Gelatinization Treatments. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 226. pp. 1341-1351. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813022028057> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2022.11.246.
19. BONTO, A.P., TIOZON, R.N., SREENIVASULU, N. and CAMACHO, D.H. Impact of Ultrasonic Treatment on Rice Starch and Grain Functional Properties: A Review. *Ultrasonics Sonochemistry*, Mar 01, 2021, vol. 71. pp. 105383. Prieiga per: <https://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105383> PubMed. ISSN 1350-4177. DOI 10.1016/j.ultsonch.2020.105383.
20. BANGAR, S.P., SINGH, A., ASHOGON, A.O. and BOBADE, H. Ball-Milling: A Sustainable and Green Approach for Starch Modification. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 237. pp. 124069. Available from:

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813023009637> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2023.124069.
21. HASJIM, J., LI, E. and DHITAL, S. Milling of Rice Grains: Effects of Starch/Flour Structures on Gelatinization and Pasting Properties. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 92, no. 1. pp. 682-690. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712009319> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2012.09.023.
22. ZHANG, X., et al. Four Stages of Multi-Scale Structural Changes in Rice Starch during the Entire High Hydrostatic Pressure Treatment. *Food Hydrocolloids*, 2023, vol. 134. pp. 108012. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X2200532X> ISSN 0268-005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2022.108012.
23. ROY, D. and KUMAR, K.J. Influence of Disaccharide and Monosaccharide on the Rheological Behavior of Dry-Heated Alocasia Starch Under High Pressure Assisted Treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 241. pp. 124663. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181302301557X> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2023.124663.
24. LI, Y., et al. The Microstructure and Thermal Properties of Pulsed Electric Field Pretreated Oxidized Starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 235. pp. 123721. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813023006141> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2023.123721.
25. KAUL, S., et al. Properties of Potato Starch as Influenced by Microwave, Ultrasonication, Alcoholic-Alkali and Pre-Gelatinization Treatments. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 226. pp. 1341-1351. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813022028057> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2022.11.246.
26. HAQ, F., et al. Advances in Chemical Modifications of Starches and their Applications. *Carbohydrate Research*, 2019, vol. 476. pp. 12-35. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862151830689X> ISSN 0008-6215. DOI 10.1016/j.carres.2019.02.007.
27. MASINA, N., et al. A Review of the Chemical Modification Techniques of Starch. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 157. pp. 1226-1236. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716311237> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2016.09.094.
28. OJOGBO, E., OGUNSONA, E.O. and MEKONNEN, T.H. Chemical and Physical Modifications of Starch for Renewable Polymeric Materials. *Materials Today Sustainability*, 2020, vol. 7-8. pp. 100028. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589234719300569> ISSN 2589-2347. DOI 10.1016/j.mtsust.2019.100028.
29. ZHOU, J., TONG, J., SU, X. and REN, L. Hydrophobic Starch Nanocrystals Preparations through Crosslinking Modification using Citric Acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 91. pp. 1186-1193. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016306377> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.082.
30. WANG, X., et al. Research Advances in Chemical Modifications of Starch for Hydrophobicity and its Applications: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 240. pp. 116292. Prieiga per:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861720304665> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2020.116292.

31. HUANG, J., et al. Acetyl Substitution Patterns of Amylose and Amylopectin Populations in Cowpea Starch Modified with Acetic Anhydride and Vinyl Acetate. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 67, no. 4. pp. 542-550. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861706003080> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2006.06.027.

32. SINGH, N., CHAWLA, D. and SINGH, J. Influence of Acetic Anhydride on Physicochemical, Morphological and Thermal Properties of Corn and Potato Starch. *Food Chemistry*, 2004, vol. 86, no. 4. pp. 601-608. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814603005363> ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2003.10.008.

33. GOLACHOWSKI, A., et al. Current Research Addressing Starch Acetylation. *Food Chemistry*, 2015, vol. 176. pp. 350-356. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614019736> ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2014.12.060.

34. DIOP, C.I.K., LI, H.L., XIE, B.J. and SHI, J. Effects of Acetic Acid/Acetic Anhydride Ratios on the Properties of Corn Starch Acetates. *Food Chemistry*, 2011, vol. 126, no. 4. pp. 1662-1669. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610016717> ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2010.12.050.

35. MULJANA, H., et al. Insights in Starch Acetylation in Sub- and Supercritical CO<sub>2</sub>. *Carbohydrate Research*, 2011, vol. 346, no. 10. pp. 1224-1231. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621511001704> ISSN 0008-6215. DOI 10.1016/j.carres.2011.04.002.

36. LI, G., XU, X. and ZHU, F. Physicochemical Properties of Dodeceny Succinic Anhydride (DDSA) Modified Quinoa Starch. *Food Chemistry*, 2019, vol. 300. pp. 125201. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461931307X> ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2019.125201.

37. CHI, H., et al. Synthesis of Dodeceny Succinic Anhydride (DDSA) Corn Starch. *Food Research International*, 2007, vol. 40, no. 2. pp. 232-238. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996906001591> ISSN 0963-9969. DOI 10.1016/j.foodres.2006.09.013.

38. KOH, A.Y.M., NOR, F.M., RAMESH, S. and KURNIAWAN, D. Plasticisers for Edible Packaging made of Thermoplastic Sago Starch. *Materials Today: Proceedings*, 2023. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323024495> ISSN 2214-7853. DOI 10.1016/j.matpr.2023.04.523.

39. CHEN, Y. and SHULL, K.R. Controlling the Properties of Thermoplastic Starch Films with Hydrogen Bonding Plasticizers. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2023, vol. 5. pp. 100291. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666893923000129> ISSN 2666-8939. DOI 10.1016/j.carpta.2023.100291.

40. DEWI, R., SYLVIA, N., Zulnazri and RIZA, M. Melt Flow Index (MFI) Analysis of Sago Based Thermoplastic Starch Blend with Polypropylene and Polyethylene. *Materials Today: Proceedings*, 2023. Prieiga per:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323020709> ISSN 2214-7853. DOI 10.1016/j.matpr.2023.04.173.

41. DANKAR, I., et al. Characterization of Food Additive-Potato Starch Complexes by FTIR and X-Ray Diffraction. *Food Chemistry*, 2018, vol. 260. pp. 7-12. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461830579X> ISSN 0308-8146. DOI 10.1016/j.foodchem.2018.03.138.

42. GENG, C., et al. Simulation of Hydrophobic Lotus Leaves for Preparing Hydrophobic Starch Blending Films Based on Starch-Based Graphite Oxide Carbon. *Industrial Crops and Products*, 2023, vol. 195. pp. 116404. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669023001681> ISSN 0926-6690. DOI 10.1016/j.indcrop.2023.116404.

43. RUGGERO, F., et al. Monitoring of Degradation of Starch-Based Biopolymer Film Under Different Composting Conditions, using TGA, FTIR and SEM Analysis. *Chemosphere*, 2020, vol. 246. pp. 125770. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519330115> ISSN 0045-6535. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.125770.

44. HOMER, S., KELLY, M. and DAY, L. Determination of the Thermo-Mechanical Properties in Starch and Starch/Gluten Systems at Low Moisture Content – A Comparison of DSC and TMA. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 108. pp. 1-9. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714001775> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2014.02.049.

45. CHATZISTERGOS, P.E., ALLAN, D., CHOCKALINGAM, N. and NAEMI, R. Shore Hardness is a More Representative Measurement of Bulk Tissue Biomechanics than of Skin Biomechanics. *Medical Engineering & Physics*, 2022, vol. 105. pp. 103816. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350453322000650> ISSN 1350-4533. DOI 10.1016/j.medengphy.2022.103816.

46. Profesinės rizikos vertinimo bendrieji nuostatai Nr. A1-457/V-961. Vilnius. Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija ir Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. [žiūrėta 2023-05-24]. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.5B121E9A63FD>.

47. PubChem. [žiūrėta 2023-05-24]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.