

Ekstruziniu būdu gauto katijoninio krakmolo savybės

J. Bendoraitienė, E. Lekniūtė-Kyzikė

*Kauno technologijos universitetas
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas joana.bendoraitiene@ktu.lt*

V. V. Litviak, V. V. Moskva

*Baltarusijos nacionalinės mokslų akademijos maisto produktų prekybos mokslinis-praktinis centras
Kozlovo g. 29, BY-220037 Minskas, Baltarusija*

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.68.1.18876>

Gauta 2016 m. spalio 3 d.; priimta spaudai 2016 m. gruodžio 23 d.

Katijoninis krakmolas, kurio pakeitimo laipsnis yra 0,1, gautas pusiau sausuoju būdu, reagentus sumaišant ir reakciją vykdant reaktoriuje Druvatherm® DVT5, arba po sumaišymo, krakmolą modifikuojant dviejų sraigtų ekstruderyje ZE25Rx40D UTXi. Katijonizavimui naudotas epoksidinis reagentas – 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas. Nors gauto krakmolo cheminė sudėtis ta pati, tačiau struktūros ir savybių tyrimas parodė modifikuoto krakmolo skirtumus, kuriuos lemia tai, kad ekstruderyje krakmolo granulės veikiamos termomechanškai ir šlyties jėgos ardo granulės, o modifikuojant reaktoriuje išlaikoma granuliu forma. Ekstruduoto katijoninio krakmolo dalelės yra smulkesnės, jonogeninių grupių prieinamumas, tirpios dalies kiekis ir flokuliacinis efektyvumas didesnis.

Reikšminiai žodžiai: katijoninis krakmolas, ekstruzija, flokuliacija, granuliu struktūra.

Įvadas

Krakmolas plačiai paplitęs gamtoje polisacharidas, todėl juo labai susidomėta, keičiant naftos pagrindu pagamintus polimerus. Svarbu tai, kad krakmolas yra pigi, bioskaidi atsinaujinanti žaliava. Tačiau dėl ypatingos jo mikrostruktūros ir savybių dažnai prieš naudojant gamtinį krakmolą tenka jį modifikuoti cheminiais, fizikiniais metodais [1, 2]. Pastaruoju metu modifikuotas krakmolas vis plačiau taikomas ne maisto pramonėje [3]. Pavyzdžiui, natrio hipochloritu oksiduoto krakmolo tirpumas vandenyje padidėja, todėl jis tinka popieriaus gamyboje ir tekstilės pramonėje. Polimerai, gauti prie krakmolo priskiepijant akrilonitrilą, gali būti naudojami įvairiose srityse: higienos, kosmetikos ir žemės ūkio. Katijoninis krakmolas (KK), kuris turi teigiamo krūvio funkcinių grupių, gali pritraukti neigiamo krūvio daleles ir jonus, tokie dariniai yra naudojami kaip supersorbentai ar flokuliantai [3–6]. Kai pakeitimo laipsnis (PL) mažas – 0,02–0,05, KK dažniausiai naudojamas popieriaus pramonėje, o kai PL = 0,2–0,7, krakmolo dariniai yra efektyvesni flokuliacijoje.

Krakmolas chemiškai modifikuojamas reaktoriuose sausuoju būdu, suspensijoje arba tirpaluose. Tačiau pastaruoju dešimtmečiu ypač

aktualus tampa krakmolo fizikinis-cheminis modifikavimas reakciniame ekstruderyje [7–9]. Tada krakmolas veikiamas ne tik cheminių reagentų, bet ir termomechanškai. Dėl to labai sumažėja reakcijos trukmė, o šlyties jėgos ardo krakmolo struktūrą ir makromolekules. Reakcinė ekstruzija buvo sukurta 1980 m. visų pirma sintetiniams polimerams modifikuoti [10]. Nuo tada ši technologija sparčiai skynėsi kelių daugelyje sričių, pvz., vykdant polimerizacijos, skiepijimo, tinklinimo reakcijas, o vienas iš pirmųjų pavyzdžių buvo poliamido polimerizacija iš kaprolaktamo [11–15]. Modifikuojant polimerus vieno ir dviejų sraigtų ekstruderyuose pastebimi produktų ir proceso skirtumai: dviejų sraigtų ekstruderis yra pranašesnis nei vieno sraigto ekstruderis: jame yra intensyvesnis maišymas ir atitinkamai didesnis mechaninis poveikis reakcijos mišiniui, šilumos mainų procesams, dėl ypatingų sraigto elementų kai kuriose vietose galimas priešpriešinis srauto judėjimas, o tai lemia ekstrudavimo trukmę, slėgį, kartu reakcijos efektyvumą ir ekonominius gamybos rodiklius [16]. Dviejų sraigtų ekstruderis, pirmiausia panaudotas maistui perdirbti, pastaraisiais metais tapo plačiai naudojamas krakmolui modifikuoti rūgštimis, šarmais ir fermentais [1].

Reikšmingą modifikuoto krakmolo gamybos dalį sudaro katijoninio krakmolo sintezė, daugiausia jo sunaudojama popieriaus ir tekstilės pramonėje, kosmetikos gamyboje, flokuliacijos procesuose. Katijoniniam krakmolui gauti plačiausiai naudojamas reagentas yra 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas (*CHPTMA*). Krakmolo reakcija vyksta šarminėje terpėje – gaunamas ketvirtinio amoniograpių turintis katijoninis krakmolas. Ši reakcija vyksta lėtai, jei krakmolas nėra kleisterizuotas. Tradiciškai reakcija vyksta dvi ar daugiau valandų 35–40 °C temperatūroje 25–35 % krakmolo vandeninėje suspensijoje, esant Na₂SO₄ priedui. Taip išsaugoma granuliu forma. Reakcijos efektyvumas siekia net 88 %. M. E. Carro atliktame tyrime [17] gautas neįprastai didelis reakcijos efektyvumas – daugiau negu 90 %, krakmolas buvo modifikuotas *CHPTMA*, naudojant NaOH katalizatorių, o reakciją vykdant dviejų sraigtų ekstruderyje ZSK 30 (*Werner & Pfleiderer, Vokietija*). Gautas katijoninio krakmolo *PL* ≈ 0,05, naudotas 65 % sausų medžiagų reakcijos mišinys, reakcija vyko tik 6–8 min ~ 90 °C temperatūroje. Apibendrinant galima pasakyti, kad šiuo atveju didelę reakcijos išeią lėmė optimalus aukštos temperatūros, intensyvaus maišymo, didelio sausų medžiagų ir tinkamo katalizatoriaus kiekio parinkimas. Tokį reakcijos intensyvumą ir efektyvumą galima pasiekti tik naudojant dviejų sraigtų reakcinį ekstruderį. Tačiau pastebimas ir minėto proceso trūkumas: visi reakcijos mišinio produktai lieka ekstrudate, o juos pašalinti ekonomiškai nenaudinga. Kartais į tai galima nekreipti dėmesio, ypač tuo atveju, jei galima vartoti negrynintą krakmolo darinį, be to, šalutinių produktų kiekis dėl ypač efektyvios reakcijos paprastai yra mažas.

Šio darbo tikslas – susintetinti mažo pakeitimo laipsnio (*PL* ≈ 0,1) katijoninį krakmolą, naudojant 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridą dviejų sraigtų reakciniame ekstruderyje ir pusiau sausu būdu reaktoriuje, ir palyginti gautų produktų savybes.

Medžiagos ir tyrimų metodikos

Atliekant tyrimą, naudotas gamtinis bulvių krakmolas (*Beroxfood, Vokietija*), 70 % 2,3-epoksipropil-trimetilamonio chlorido (*GTAC*) tirpalas (*Sigma-Aldrich*), natrio šarmas (*Eurochemicals*), dekstrano sulfatas (*Loba Feinchemie*), kaolinas, kurio vidutinis dalelių dydis – 0,9 μm (*Sigma-Aldrich*).

Katijoninio krakmolo darinių sintezė.

Katijoninis krakmolas (*KK*), gautas eterinant mikrogranulių pavidalo gamtinį krakmolą 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu, dalyvaujant NaOH katalizatoriui. Reakcija atlikta dviem būdais: pirmuoju – sumaišymas ir reakcija vykdyti 5 litrų tūrio Druvatherm® DVT5 (Lödige, Vokietija) reaktoriuje (1 pav., *a*), antruoju – sumaišymas atliktas reaktoriuje, paskui modifikuota dviejų sraigtų ekstruderyje ZE25Rx40D UTXi (Krauss Maffei, Berstorff, Vokietija) (1 pav., *b*). Eterinimo mišinys ruošiamas sumaišant NaOH ir GTAC tirpalus, paskui mišinys išpurškiamas ant gamtinio krakmolo mikrogranulių, palaikant pastovų maišymą reaktoriuje. Naudotas reagentų molių santykis reakcijos mišinyje AGL_{krakmolo} : GTAC : bazė : H₂O = 1 : 0,125–0,04 : 3,5. Pirmuoju atveju reakcija vykdoma heterogeninėmis sąlygomis 45 °C temperatūroje 24 h. Reaktoriuje gautas katijoninis krakmolas toliau vadinamas *KK_{PL-I}*.

Antruoju atveju reakcijos mišinys 30 min maišomas kambario temperatūroje, paskui neutralizuojamas citrinos rūgštimi, siekiant išvengti polisacharido terminės destrukcijos, ir tada eterinimo reakcija vykdoma ekstruderyje, palaikant pasirinktą režimą. 1 lentelėje pateikti keturi termomechaninio apdorojimo ekstruderyje darbo režimai. Reakcijos mišinys dozuojamas į pirmąją ekstruderio sekciją, kurioje temperatūra yra 20 °C, kitose sekcijose temperatūra keliama ir paskutinėse sekcijose ji yra 130–140 °C. Ekstruduojant palaikomas pastovus reakcijos mišinio dozavimo ir sraigtų apsisukimo greitis. Krakmolo granulės ekstruderyje kleisterizuojasi ir yra suardomos, veikiant šlyties jėgoms, kurios atsiranda besisukant sraigtams. Po modifikavimo ekstrudatas aušinamas ore. Ekstruderyje gautas katijoninis krakmolas pavadintas *KK_{PL-II}*.

1 lentelė. *KK_{0,1-II}* bandinių gavimo dviejų sraigtų ekstruderyje režimai

Bandinys	Temperatūra ekstruderio sekcijose*, °C			Sraigtų greitis, aps./min	Našumas, kg/h
	1	2–8	12, 13, 25		
1	20	80	130	50	1,5
2	20	80	140	50	1,5
3	20	90	130	50	1,5
4	20	100	130	50	1,5

*sekcijų žymėjimas pagal ekstruderio techninę dokumentaciją.



a



b

1 pav. Reaktorius Druvatherm® DVT5 (a) ir dviejų sraigtų ekstruderis ZE25Rx40D UTXi (b) [18, 19].

Katijoninių grupių kiekio nustatymas. Prieš analizę katijoninių grupių turintys krakmolo dariniai 24 h ekstrahuojami metilo alkoholiu Soksleto aparate. Azoto kiekis (N , %) bandinyje nustatomas Kjeldalio metodu. Ketvirtinių amoniograpių kiekį modifikuotame krakmole rodo pakeitimo laipsnis (PL), kuris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PL = \frac{162 \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N}; \quad (1)$$

čia N – azoto kiekis bandinyje, %.

Krakmolo ir jo darinių mikroskopiniai tyrimai. Gamtinio ir katijoninio krakmolo darinių SEM nuotraukos, gautos aukštos skiriamosios gebos skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu su „Šotki“ tipo elektronų patranka FEI Quanta 200 FEG.

Gamtinio ir katijoninio krakmolo brinkumo ir tirpios dalies nustatymas. Remiantis autoriais (Chaisawang ir Uphantharika [20] ir Mandala ir Bayas [21]), nustatytas krakmolo ir katijoninio krakmolo darinių brinkumas ir tirpi. Gamtinio ir katijoninio krakmolo suspensijos, atitinkamai 0,1–1 % ir 0,05–0,1 % koncentracijos, centrifuginiuose indeliuose laikomos 5, 20 ir 75 °C temperatūros vandens vonelėje 30 min, palaikant minimalų maišymą. Pakui bandiniai staigiai atšaldomi iki 5 °C temperatūros ledo vonelėje ir 30 min centrifuguojami 5 °C temperatūroje 8000 aps./min greičiu. Atskirtos bandinio frakcijos (apatinė ir skaidri viršutinė) pasveriamos, išdžiovinamos iki sausos masės 105 °C temperatūros konvekciniame džiovintuvo spintoje ir vėl pasveriamos. Atlikta po

3 lygiagrečius bandymus. Brinkumo vertė apskaičiuojama kaip drėgnos ir sausos apatinės frakcijos masių santykis (g/g), o tirpi dalis išreiškiama procentais: sausos viršutinės frakcijos masė nuo viso sauso bandinio masės.

Prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekio nustatymas. Prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekis (P , %) KK nustatytas jų kleisterius titruojant polielektrolitiškai dekstrano sulfatu ($DeSu$) [22]. Analizei imamas tam tikras KK kleisterio kiekis, įpilama 1 ml 0,1 N HCl ir 1 ml indikatoriaus – 0,01 % rūgštinio mėlyno dažiklio (Acid Blue 25) tirpalo ir tiek distiliuoto vandens, kad bendras tirpalo tūris būtų 50 ml. Intensyviai maišant magnetine maišykle, titruojama $DeSu$ tirpalu, kol indikatoriaus spalva iš žydros pasikeičia į violetinę. Polianijonais ($DeSu$) sujungtų katijoninių grupių kiekis (A_{DeSu}), g-ekv/g, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$A_{DeSu} = \frac{V \cdot n}{m}; \quad (2)$$

čia V – titruoti sunaudoto $DeSu$ kiekis, ml; n – $DeSu$ koncentracija, g-ekv/ml; m – bandinio masė, g.

Prieinamumas polianijonams P , %, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$P = \left(\frac{A_{DeSu}}{A_{azoto}} \right) \cdot 100; \quad (3)$$

čia A_{DeSu} – $DeSu$ sujungtų ketvirtinių amoniograpių kiekis, g-ekv/g; A_{azoto} – bendras ketvirtinių amoniograpių kiekis, nustatytas Kjeldalio metodu, g-ekv/g.

Dalelių dydžio nustatymas. *KK* darinių dalelių dydis nustatytas naudojant *DelsaNano C* matuoklį (*Beckman Coulter*, Japonija). Dalelių dydis šviesos sklaidos metodu išmatuojamas intervale 0,6 nm–7 μm. Atlikti 3 matavimai po 20 skenavimų. Nustatytas vidutinis dalelių dydis *d*, nm, ir polidispersiškumas (*PD*).

Jonogeninio krakmolo flokulantų efektyvumo nustatymas, naudojant modelinę kaolino suspensiją. Jonogeninio krakmolo flokulantų flokuliaciniam veiksmingumui (efektyvumui) nustatyti naudotas smulkiadispersinis kaolinas. Modelinė kaolino suspensija ruošama 1 g/l koncentracijos kaolino vandeningą suspensiją veikiant ultragarsu 15 min. Kaolino suspensijos destabilizavimo eksperimentas vykdytas kambario temperatūroje. Į stiklinę su 50 ml paruoštos kaolino suspensijos, maišant magnetine maišykle, pilamas reikiamas flokulianto kiekis ir maišoma 10 min. Paskui paliekama stovėti 10 min, susidaro dvi frakcijos, tada UNICAM UV3 UV/Vis spektrofotometru išmatuojama 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis viršutine flokuluojamos dispersinės sistemos frakcija. Likutinis drumstumas (*LD*, %) apskaičiuojamas pagal formulę:

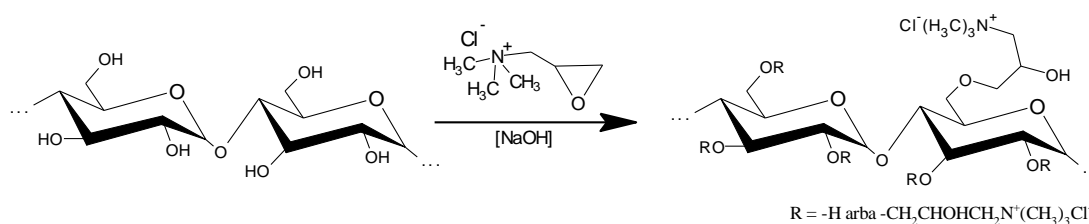
$$LD = \frac{A_{500f}}{A_{500p}} \cdot 100; \quad (4)$$

čia A_{500f} – 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis viršutine frakcijos dalimi po flokulianto įdėjimo; A_{500p} – 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis pradine modeline suspensija.

Flokulantų efektyvumas apibūdinamas pagal minimalų flokulianto kiekį *C* (mg/g kaolino), kuris reikalingas destabilizuoti suspensiją iki 10 % *LD*, ir flokuliacijos lango plotį *W* (mg/g kaolino). *W* apibrėžiamas kaip skirtumas tarp maksimalaus ir minimalaus flokulianto kiekių, kuriems esant suspensijos $LD \leq 10\%$.

Rezultatai ir jų aptarimas

Katijoninio krakmolo struktūra. Katijoninio krakmolo dariniai gauti modifikuojant krakmolą 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu šarminėje terpėje, taip prie krakmolo prijungiant ketvirtines amoniogrupes (2 pav.). Prijungtų katijoninių grupių kiekį parodo pakeitimo laipsnis *PL*. Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad reakcijos išeiga beveik nepriklauso nuo modifikuoti pasirinkto įrenginio. Vykdamt modifikavimą tiek reaktoriuje, tiek ekstruderyje, ji šiek tiek viršija 90 %, o produktų *PL* panašus ir svyruoja nuo 0,100 iki 0,118. Pirmuoju atveju atliktas gamtinio krakmolo cheminis modifikavimas reaktoriuje heterogeninėmis sąlygomis, gautas *KK*_{0,1-I} darinys, antruoju atveju krakmolai kleisterizuotas ekstruderyje ir be cheminio modifikavimo dar papildomai veikiamas termomechanškai, taip gauti *KK*_{0,1-II} dariniai.



2 pav. Katijoninio krakmolo *KK* sintezės schema.

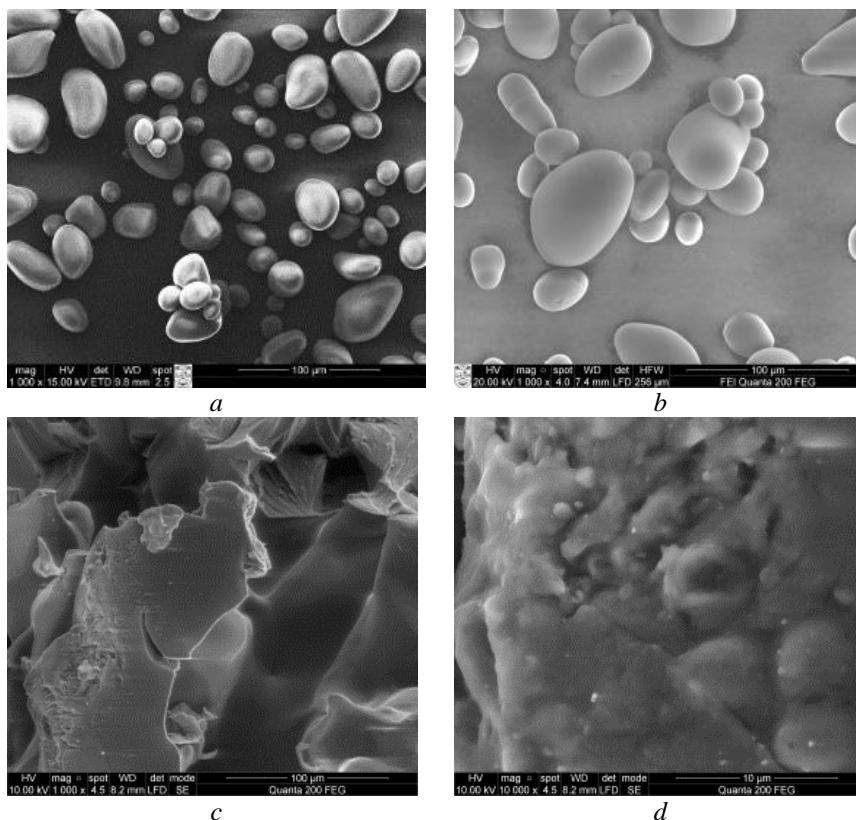
2 lentelė. Katijoninio krakmolo darinių apibūdinimas

Mėginys	Pakeitimo laipsnis	Reakcijos išeiga, %	Katijoninio krakmolo dalelės		Prieinamumas*, %	Brinkumas, g/g	Tirpi dalis, %
			Dalelių dydis, nm	<i>PD</i> **			
<i>KK</i> _{0,1-I}	0,100	90,0	>1·10 ⁵	–	9,7 ± 1,0	918 ± 66	43 ± 4
<i>KK</i> _{0,1-II} (1 bandinys)	0,117	93,6	398	0,380	42,6 ± 4,7	104 ± 25	78 ± 5
<i>KK</i> _{0,1-II} (2 bandinys)	0,118	94,4	642	0,288	43,6 ± 5,8	84 ± 28	80 ± 4
<i>KK</i> _{0,1-II} (3 bandinys)	0,113	90,4	640	0,283	43,2 ± 6,3	70 ± 43	76 ± 4
<i>KK</i> _{0,1-II} (4 bandinys)	0,116	92,8	213	0,315	50,3 ± 6,3	130 ± 28	92 ± 1

* prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekis, %; ** polidispersiškumas.

Chemiškai modifikuojant krakmolą reaktoriuje $KK_{0,1-I}$ išlaiko gamtiniam krakmolui būdingą [23] ovalią granulių formą (3 pav., *a* ir *b*). Anot autorių (Vihervaara ir kt. [24]), katijonizavimas granulių formai įtakos neturi. Modifikuoto krakmolo darinių ($KK_{0,1-II}$), gautų po ekstruzijos, morfologija labai pakitusi (3 pav., *c* ir *d*) – vykstant termomechaniniam apdorojimui, yra pakankamas

kiekis vandens ir krakmolo granulės kleisterizuojasi, jos suardomos, o gautas ekstrudatas yra akyti kietos formos šiaudeliai, sudaryti iš tirpių modifikuoto polisacharido makromolekulių (tirpi dalis siekia iki 92 %), susmulkintų granulių fragmentų (vidutinis dalelių dydis nuo 200 iki 640 nm) (2 lentelė) ir šalutinių reakcijos produktų bei vandens likučio (iki 25 %).



3 pav. Gamtinio krakmolo (*a*), $KK_{0,1-I}$ (*b*) ir $KK_{0,1-II}$ (*c*, *d*) SEM nuotraukos, kai didinimas: *a*, *b*, *c* – 1000x, *d* – 10000x.

Po ekstruzijos suardžius ir susmulkinus KK granules, padidėja dalelių paviršiaus plotas, todėl apie 5 kartus išauga polianijonams prieinamų katijoninių grupių kiekis (P) ir siekia 42–50 % (2 lentelė). $KK_{0,1-II}$ darinių tirpios dalies kiekis taip pat dvigubai didesnis nei $KK_{0,1-I}$, o likusios – netirpios frakcijos – dalies brinkumas sumažėja 7–13 kartų. Pastebėta, kad, esant didžiausiam tirpios dalies kiekiui, P vertė taip pat didžiausia (2 lentelė). Šie rezultatai susiję tarpusavyje. Apibendrinant pateiktus duomenis galima padaryti išvadą, kad, krakmolą modifikavus cheminiu ir (ar) fizikiniu būdu, gaunamas skirtingų savybių produktas, todėl KK panaudojimas tose srityse (pvz., popieriaus pramonėje, vandenvaloje), kur svarbus krakmolo darinių katijoniškumas ir struktūra, KK sintezės sąlygų pasirinkimas gali turėti lemiamos reikšmės.

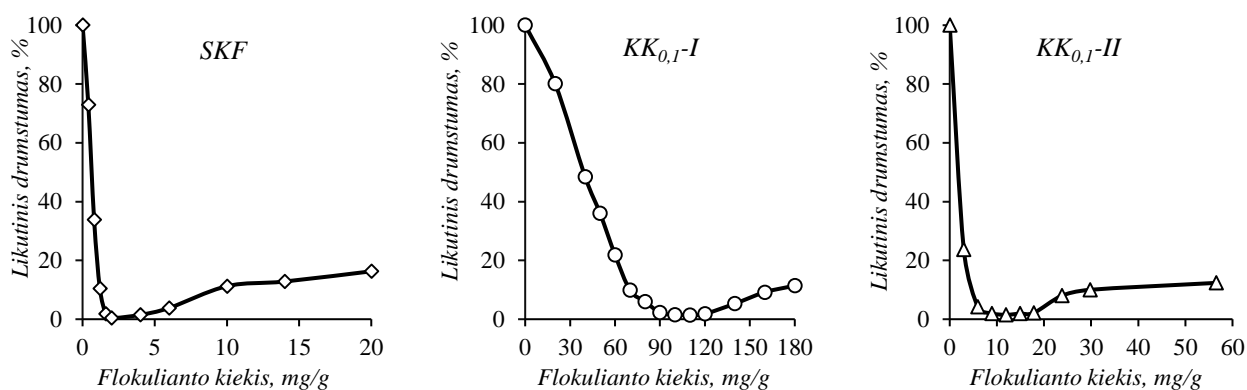
Remiantis ankstesniais mokslininkų darbais [6, 22] nustatyta, kad ne tik jonogeninių grupių kiekis,

bet ir morfologiniai katijoninio krakmolo granulių ypatumai gali lemti flokuliacines savybes. Mūsų atveju, nors $KK_{0,1-I}$ ir $KK_{0,1-II}$ cheminė sudėtis ta pati, tačiau pateikti duomenys apibrėžia didelius struktūrinius skirtumus, todėl manoma, kad tai galėtų lemti flokulantų efektyvumo skirtumus.

Katijoninio krakmolo flokuliacinių savybių įvertinimas. Dispersinių sistemų atskyrimo procesuose svarbu, kad nedidelis flokulianto kiekis sukeltų greitą ir visą suspensijos destabilizavimą (nuskaidrinimą), t. y. minimalus efektyvus flokulianto kiekis (C) turi būti kuo mažesnis. Efektyvus flokuliantas taip pat turi pasižymėti efektyviu veikimu plačiame dozių intervale, t. y. turėti platų flokuliacijos langą (W), kuo W vertė didesnė, tuo mažesnis kietų dalelių, tarp jų teršalų, restabilizacijos pavojus ir užtikrinamas saugesnis teršalų atskyrimo procesas. Naudojant tokiomis savybėmis pasižymintį flokulantą, galima būtų valyti įvairios koncentracijos (pagal sausas

medžiagas) užterštą vandenį ar dumblą (pvz., uosto, nuotekų ir kt.), aukštai išvalymo kokybei užtikrinti, net esant jonogeninio krakmolo darinio pertekliui. Taip pat, naudojant flokulantus, turinčius platų flokuliacijos langą, galima sumažinti tokių proceso faktorių: suspensijos joninės jėgos, kietųjų medžiagų kiekio ir jų dalelių dydžio pokyčių įtaką, o pats flokuliacijos procesas vykty stabiliai plačiame koncentracijų intervale.

Modelinei suspensijai paruošti naudotas smulkiadispersis kaolinas, kurio vidutinis dalelių dydis yra apie 0,9 μm . Kaolinas yra įprastas modelinėms sistemoms ruošti, nes jo vandeninės suspensijos yra stabilios, o dalelių dzeta potencialas yra neigiamas, $\zeta = -31 \pm 1 \text{ mV}$, todėl tinka flokulantų, turinčių teigiamo krūvio ženklą



4 pav. Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliato kiekio, naudojant SKF, KK_{0,1-I}, ir KK_{0,1-II}.

3 lentelė. Katijoninio krakmolo darinių (KK_{0,1-I} ir KK_{0,1-II}) ir sintetinio flokuliato (SKF) flokuliacinis efektyvumas

Bandinys	Flokuliato efektyvumas	
	Minimalus flokuliato kiekis, mg/g	Flokuliacijos lango plotis, mg/g
KK _{0,1-I}	70	96
KK _{0,1-II}	3,8	26
SKF	1,2	7,8

Pateikti duomenys patvirtina didelę smulkinimo ekstruderyje įtaką KK flokuliato efektyvumui. Lyginant KK_{0,1-I} ir KK_{0,1-II} darinius, pastarojo flokuliacinis efektyvumas pagal minimalų flokuliato kiekį padidėja net 18 kartų. Katijoninio krakmolo smulkinimas, veikiant šlyties jėgomis, sprendžiant pagal C ir W vertes, labai pagerina KK flokuliato kokybę. Tačiau palyginus KK_{0,1-II} efektyvumą su plačiai pramonėje naudojamo sintetinio flokuliato SKF efektyvumu matyti, kad KK_{0,1-II} sąnaudos didesnės, C vertė padidėja 3 kartus, tačiau flokuliacijos lango plotis taip pat 3 kartus didesnis, kas lemia stabilesnį flokuliacijos procesą platesniame koncentracijų

grupių, efektyvumui tirti. Nustatytos gautų katijoninio krakmolo darinių (KK_{0,1-I} ir KK_{0,1-II}) flokuliacinės savybės, jos palygintos su pramoninio sintetinio katijoninio flokuliato (SKF, Praestol 859) savybėmis. Pasirinktas SKF yra plačiai naudojamas vandenvaivės įmonėse tankinant aktyvų perteklinį nuotekų dumblą, todėl svarbu naujuosius KK flokulantus palyginti būtent su šiuo metu pramonėje naudojamais produktais. Flokuliacinis efektyvumas įvertintas turbidimetriniu metodu, matuojant destabilizuotos kaolino suspensijos viršutinės frakcijos likutinį drumstumą (LD, %) (4 pav.). Flokuliato efektyvumas įvertintas pagal du parametrus: minimalų flokuliato kiekį ir flokuliacijos lango plotį, duomenys pateikti 3 lentelėje.

intervale. Vertinant katijoninio krakmolo flokulantus, reikia išskirti tai, kad jie yra bioskaidūs ir gaunami iš atsinaujinančių gamtinių išteklių. Apibendrinant pateiktus tyrimų rezultatus, galima teigti, kad ekstruzijos įtaka produkto savybėms yra reikšminga.

Išvados

1. Sintetinant katijoninį krakmolą ir naudojant tą patį modifikavimo reagentų santykį, tačiau skirtingas modifikavimo sąlygas ir įrenginius, gautas panašaus pakeitimo laipsnio modifikuotas krakmolas, esant reakcijos išėigai 90–94 %.
2. Katijoninio krakmolo, susintetinto heterogeninėmis sąlygomis reaktoriuje, dalelių dydis yra daugiau negu $1 \cdot 10^5 \text{ nm}$, o katijoninio krakmolo, gauto ekstruderyje, granulės yra susmulkintos, dalelių dydis siekia 200–700 nm. Kartu net iki 5 kartų išauga prieinamų katijoninių grupių kiekis, tirpi dalis padidėja beveik dvigubai nuo 43 % iki

76–92 %, o netirpios frakcijos dalies brinkumas sumažėja 7–13 kartų.

3. Ekstruduotas katijoninis krakmolos pagal flokuliacinį efektyvumą yra artimesnis pramonėje naudojamam sintetiniams flokulantui, palyginti su granuliu formą išlaikiusiu katijoniniu krakmolu, gautu reaktoriuje.

Padėka

Autoriai dėkoja Lietuvos mokslo tarybai už finansinę paramą moksliniams tyrimams pagal projektus MIP034/14 ir TAP LB-04/15.

Literatūra

1. **Dey A., Sit N.** Modification of foxtail millet starch by combining physical, chemical and enzymatic methods // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. Vol. 95. P. 314–320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.067>
2. **Włodarczyk-Stasiak M., Mazurek A., Kowalski R., Pankiewicz U., Jamroz J.** Physicochemical properties of waxy corn starch after three-stage modification // *Food Hydrocolloids*. 2017. Vol. 62. P. 182–190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.010>
3. **Prado H. J., Matulewicz M. C.** Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications // *European Polymer Journal*. 2014. Vol. 52. P. 53–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011>
4. **Radosta S., Vorwerg, W., Ebert A., Begli A. H., Grülc D., Wastyn M.** Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes // *Starch/Stärke*. 2004. Vol. 56. N 7. P. 277–287. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200300210>
5. **Klimaviciute R., Riauka A., Zemaitaitis A.** The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches // *Journal of Polymer Research*. 2007. Vol. 14. N 1. P. 67–73. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-006-9082-6>
6. **Lekniute-Kyzike E., Bendoraitiene J., Danilovas P. P., Zemaitaitis A.** A novel way to obtain effective cationic starch flocculants // *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57, N 50. P. 23728–23738. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1138892>
7. **Heebthong K., Ruttarattanamongkol K.** Physicochemical properties of cross-linked cassava starch prepared using a pilot-scale reactive twin-screw extrusion process (REX) // *Starch/Stärke*. 2016. Vol. 68, N 5–6. P. 528–540. <http://dx.doi.org/10.1002/star.201500065>
8. **Xie F., Yu L., Liu H., Chen L.** Starch modification using reactive extrusion // *Starch/Stärke*. 2006. Vol. 58. P. 131–139. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500407>
9. **Moad G.** Chemical modification of starch by reactive extrusion // *Progress in Polymer Science*. 2011. Vol. 36. N 2. P. 218–237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002>
10. **Brown S. B., Orlando C. M.** Reactive extrusion // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 1988. Vol. 14. P. 169–170.
11. **Tzoganakis C.** Reactive extrusion of polymers: A review // *Advances in Polymer Technology*. 1989. Vol. 9. N 4. P. 321–330. <https://doi.org/10.1002/adv.1989.060090406>
12. **Kim B. K., Park S. J.** Reactive melt blending of nylon with poly(styrene-co-maleic anhydride) // *Journal of Applied Polymer Science*. 1991. Vol. 43. N 2. P. 357–363. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1991.070430214>
13. **Bhattacharya M., Mani R., Tang J.** Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 1999. Vol. 37. N 11. P. 1693–1702. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990601\)37:11<1693::AID-POLA15>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990601)37:11<1693::AID-POLA15>3.0.CO;2-Y)
14. **Kalambur S., Rizvi S. S. H.** Biodegradable and functionally superior starch–polyester nanocomposites from reactive extrusion // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 96. N 4. P. 1072–1082. <http://dx.doi.org/10.1002/app.21504>
15. **Yoon K. J., Carr M. E., Bagley E. B.** Reactive extrusion vs. batch preparation of starch-g-polyacrylonitrile // *Journal of Applied Polymer Science*. 1992. Vol. 45. N 6. P. 1093–1100. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1992.070450619>
16. **Gimmler N., Lawn F., Meuser F.** Influence of extrusion cooking conditions on the efficiency of the cationization and carboxymethylation of potato starch granules // *Starch/Stärke*. 1995. Vol. 47. N 7. P. 268–276. <http://dx.doi.org/10.1002/star.19950470707>
17. **Carr M. E.** Preparation of cationic starch containing quaternary ammonium substituents by reactive twin-screw extrusion processing // *Journal of Applied Polymer Science*. 1994. Vol. 54, N 12. P. 1855–1861. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1994.070541208>
18. Systeme für thermische Verfahrenstechnik in der Chemischen Industrie und der Cellulose-Derivate-Industrie. Lödige Process Technology. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <https://goo.gl/2oDpxc>.
19. **Berstorff K. M.** ZE UTXi laboratory extruder for advanced development tasks [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <https://goo.gl/Cqf4LQ>.
20. **Chaisawang M., Suphantharika M.** Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch // *Carbohydrate Polymers*. 2005. Vol. 61. N 3. P. 288–295. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.002>
21. **Mandala I. G., Bayas E.** Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch

- dispersions // Food Hydrocolloids. 2004. Vol. 18. N 2. P. 191–201.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00064-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00064-X)
22. **Sablevicienė D., Klimaviciute R., Bendoraitiene J., Zemaitaitis A.** Flocculation properties of high-substituted cationic starches // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005. Vol. 259. N 1–3. P. 23–30.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.004>
23. **Bulėon A., Colonna P., Planchot V., Ball S.** Starch granules: structure and biosynthesis // International Journal of Biological Macromolecules. 1998. Vol. 23. N 2. P. 85–112.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3)
24. **Vihervaara T., Bruun H. H., Backman R., Paakkanen M.** The effect of different methods of cationisation on the starch granule and its gelatinisation product // Starch/Stärke. 1990. Vol. 42, N 2. P. 64–68.
<http://dx.doi.org/10.1002/star.19900420210>

J. Bendoraitienė, E. Lekniūtė-Kyzikė,
 V. V. Litvjak, V. V. Moskva

PROPERTIES OF CATIONIC STARCHES OBTAINED BY REACTIVE EXTRUSION

Summary

Two different methods, namely chemical and physical modification in the Druvather® reactor DVT5 and Krauss Maffei twin-screw extruder ZE25R x 40D UTXi were used to prepare cationically modified starches, and the properties of those were compared. The reactive extrusion process consisted of two stages. In the first one, the mixture of reaction components at the molar ratio starch : 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride : NaOH : H₂O = 1 : 0.125 : 0.04 : 3.5 was obtained. In the second one, the derived mixture was extruded by using a twin-screw extruder. The extrusion temperature varied from 20 to 140 °C, the screw speed was 50 rpm, and the mixture feed rate was about 1.5 kg/h. Four different samples of extruded cationic starches were obtained. The main characteristics such as the degree of substitution of cationic groups (*DS*), reaction efficiency, particle size and the polydispersity index were determined and compared with those of a non-extruded control sample of cationic starch of similar *DS*. Also, the parameters well defining the behavior of samples in water, such as the swelling power (*SP*) and the solubility index (*SOL*) at 75 °C were determined for extruded and control samples. It was established that the properties of extruded and non-extruded cationic starches were different. The following observations can be drawn with respect to the obtained data: the particle size of the extruded samples is much lower and the *SP* values are 7–13 times lower than those of the control sample; the *SOL* values of the extruded samples are twice as high, reaching 76–92 %, and even might be higher.