



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Antanas Visokinskas

**KRAKMOLO TINKLINIMO NATRIO
TRIMETAFOSFATU SĄLYGŲ OPTIMIZAVIMAS IR
GAUTŲ DARINIŲ REOLOGINĖS SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas
Doc. Joana Bendoraitienė

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Padalinio vadovas

prof. J. Gražulevičius

KRAKMOLO TINKLINIMO NATRIO
TRIMETAFOSFATU SĄLYGŲ OPTIMIZAVIMAS IR
GAUTŲ DARINIŲ REOLOGINĖS SAVYBĖS

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovas

doc. Joana Bendoraitienė

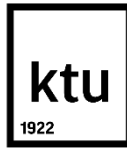
Recenzentas

doc. Edita Paluckienė

Darbą atliko

Antanas Visokinskas

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Antanas Visokinskas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Krakmolo tinklinimo natrio trimetafosfatu sąlygų optimizavimas
ir gautų darinių reologinės savybės

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. gegužės mėn. 31 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Antano Visokinsko** baigiamasis darbas krakmolo tinklinimo natrio trimetafosfatu sąlygų optimizavimas ir gautų darinių reologinės savybės yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėjas
prof. J.Gražulevičius

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. _____ mėn. _____ d.

2015 m. _____ mėn. _____ d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui: **Antanui Visokinskui**

1. Darbo tema: **Krakmolo tinklinimo natrio trimetafosfatu sąlygų optimizavimas ir gautų darinių reologinės savybės (Optimisation of starch cross-linking with sodium trimetaphosphate and rheological properties of obtained derivatives)**

2. Darbo tikslas: surasti optimaliausią būdą krakmolo tinklinimui su natrio trimetafosfatu ir nustatyti gautų darinių kleisterių ir gelių reologines savybes.

3. Darbo planas:

1. Literatūros analizė:

- 1.1. Krakmolo sandara ir savybės
- 1.2. Nekrekmolinių priemaišų įtaka gamtinio ir fosforilinto krakmolo savybėms
- 1.3. Fosforilimo reakcijos mechanizmas ir efektyvumas
- 1.4. Krakmolo naudojimas popieriaus ir kartono pramonėje

2. Eksperimentas:

- 2.1. Krakmolo fosforilimo reakcija
- 2.2. Fosforilinto krakmolo sutinklinimo įvertimas.
- 2.3. Modifikuoto krakmolo reologiniai tyrimai
- 2.4. Pagaminti iš fosforilinto ir gamtinio krakmolo klijus ir įvertinti fosforilimo įtaką reologinėms savybėms.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. birželio mėn. 1 d.

Vadovas: Doc. Joana Bendoraitienė
(vardas, pavardė)

(parašas)

Užduotį gavau Antanas Visokinskas
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

TURINYS

SANTRUMPOS	6
ĮVADAS	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	8
1.1 Krakmolo sandara	8
1.1.1 Amilozė ir amilopektinas.....	8
1.1.2 Krakmolo granulės	11
1.2 Krakmolo savybės	13
1.2.1 Krakmolo želatinizacija ir kleisterizacija	13
1.2.2 Krakmolo retrogradacija.....	14
1.2.3 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo savybių palyginimas	15
1.3 Amilozės-lipidų įtarpos kompleksai	15
1.3.1 Amilozės-lipidų kompleksų formavimasis.....	16
1.4 Reologija	17
1.4.1 Takumas ir deformacija	17
1.4.2 Niutoniniai ir ne-Niutoniniai skysčiai	18
1.5 Krakmolo gelių reologinės savybės	20
1.6 Krakmolo tinklinimas	21
1.6.1 Krakmolo fosforinimo reakcijos mechanizmas	21
1.6.2 Tinklinto krakmolo panaudojimas.....	23
1.7 Popieriaus ir kartono pramonė	23
1.7.1 Krakmolo panaudojimas gofruoto kartono pramonėje.....	25
1.7.2 Krakmolo panaudojimas popieriaus pramonėje	26
2. TYRIMO METODAI IR MEDŽIAGOS	27
2.1 Medžiagos, naudotos tiriamajame darbe.....	27
2.2 Krakmolo fosforilinimas	28
2.3 Fosforo kiekio nustatymas spektrofotometriniu metodu	28
2.4 Krakmolo fosfato ir dikrakmolo fosfato nustatymas potenciometrinio titravimo būdu	29
2.5 Krakmolo kleisterio reologinių savybių analizė	31
2.6 Krakmolo tinklinimo kinetikos tyrimas	31
2.7 Krakmolo klijų paruošimas.....	31
2.8 Krakmolo ir krakmolo klijų gelio reologinių savybių analizė	32
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	34
3.1 Fosforilinimo sąlygų parinkimas	34
3.2 Krakmolo fosforilinimo laipsnio įvertinimas.....	36
3.3 Krakmolo tinklinimo reakcijos kinetika	39
3.4 Fosforilinto krakmolo reologinių savybių tyrimas	42
3.5 Fosforilinto krakmolo gelio reologinių savybių tyrimas	50
3.6 Iš fosforilinto krakmolo pagamintų klijų reologinių savybių tyrimas	52
IŠVADOS.....	55
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	56
SANTRAUKA.....	59
SUMMARY.....	60

SANTRUMPOS

ALK – amilozės-lipidų kompleksai

ATP – adenzintrifosfatas

DMM – didelės molekulinės masės medžiagos

DSMP – dikrakmolo monofosfatas

EPI – epichlorhidrinas

G' – elastiškumo modulis, Pa

G'' – klamos modulis, Pa

LPC – lizofosfatidilcholinai

MSMP – krakmolo monofosfatas

MSTP – krakmolo trifosfatas

NM – nekrakmolinės kilmės medžiagos

PP – pirofosfatas

STMP – natrio trimetafosfatas

τ_{brin} – trukmė (s) nuo krakmolo suspensijos kaitinimo pradžios iki kai krakmolo granulės maksimaliai išbrinksta

η_{max} – krakmolo suspensijos maksimali klampa (Pa·s), t.y. kai krakmolo granulės maksimaliai išbrinksta

η_{gel} – ataušinto iki 50 °C temperatūros krakmolo gelio klampa (Pa·s)

IVADAS

Gamta yra didžiulis vertingų cheminių medžiagų šaltinis. Gamtiniai polimerai pasižymi unikaliomis savybėmis, kurios leidžia juos naudoti maisto ir kosmetikos pramonėje. Tačiau tai nėra vienintelė šių medžiagų paskirtis. Plačiausiai pasaulyje paplitęs gamtinis polimeras – krakmolas naudojamas ne tik maisto ir kosmetikos, bet ir popieriaus, klijų, tekstilės, chemijos, bioplastikų bei biokuro gamyboje. Taip pat yra žinoma, kad šio polimero savybės priklauso nuo žaliavos, iš kurios jis buvo išskirtas, botaninės kilmės. Tai neretai turi įtakos produktų, kurių sudėtyje yra krakmolo, savybėms ir kokybei. Todėl norint pagerinti ir optimizuoti krakmolo savybes, jis yra modifikuojamas.

Gaminant produktus, kurių sudėtyje yra krakmolo, dažnai iškyla sunkumų dėl gamtinio krakmolo prasto atsparumo šličiai, temperatūros šuoliams, rūgščių poveikiui. Taip pat, kviečių krakmole esančios nekrakmolinės kilmės medžiagos inicijuoja krakmolo retrogradacijos procesą, o tai gali pakenkti gaminamų produktų kokybei. Dabartiniu metu popieriaus ir kartono pramonėje dažniausiai naudojamas kukurūzų krakmolas, kuris turi geresnes klampos stabilumo ir gelio viskoelastiškumo savybes. Norint išplėsti javų krakmolo pritaikymo sritį, yra labai svarbu pagerinti javų krakmolo savybes jį modifikuojant tinklinimo metodu.

Todėl šio tiriamojo darbo *tikslas* buvo surasti optimaliausią būdą modifikuoti gamtinį kviečių krakmolą, kuris būtų tinkamas popieriaus klijų gamybai ir ištirti jo vandeninių suspensijų reologines savybes.

Šiam tikslui pasiekti buvo išskirti tokie uždaviniai:

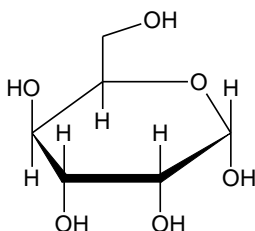
- Fosforilinimo sąlygų optimizavimas;
- Fosforilinto krakmolo sutinklinimo įvertinimas;
- Tinklinto krakmolo reakcijos kinetikos įvertinimas;
- Tinklinto krakmolo reologinių savybių tyrimas;
- Pagaminti iš fosforilinto ir gamtinio krakmolo klijus ir įvertinti fosforilinimo įtaką reologinėms krakmolo suspensijų savybėms.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Kraskmolos – gamtinis polimeras, reikalingas augalams kaip angliavandenių ir energijos atsargų šaltinis. Veikiant šviesai kraskmolos augaluose yra sintetinamas iš gliukozės fotosintezės būdu. Vykstant biocheminėms reakcijoms, susidaro kraskmolo granulės, kurios kaupiasi augalų ląstelėse. Esant būtinybei, augalų ląstelės panaudoja sukauptą kraskmolą, skaidant jį fermentais iki gliukozės molekulių, kurios vėliau dalyvauja augalo medžiagų apykaitos procese. Taip yra gaunama reikalinga augalui energija [1].

1.1 Kraskmolo sandara

Kraskmolo makromolekulių pagrindinis „statybinis blokas“ yra α -D-gliukopiranozė (1.1 pav):



1.1 pav. α -D-gliukopiranozės struktūrinė formulė

Makromolekulėje gliukozės monomeriniai vienetai (anhidrogliukozė) jungiasi α -(1,4)- ir α -(1,6)- glikozidiniais ryšiais. Priklausomai nuo to, kokiais ryšiais jungiasi šie monomerai, gali susidaryti amilozės arba amilopektino polisacharidai, kurių mišinys ir sudaro kraskmolą [2].

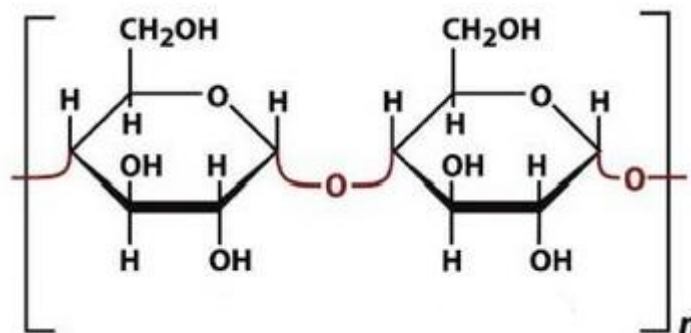
1.1.1 Amilozė ir amilopektinas

Iš literatūros šaltinių yra žinoma, kad amilozė kraskmole, priklausomai nuo botaninės kilmės, sudaro 10–30 %, kitą dalį – amilopektinas [2].

Amilozė yra linijinis nešakotas polisacharidas, kuriame anhidrogliukozės monomeriniai vienetai yra sujungti α -(1,4)-glikozidiniais ryšiais (1.2 pav.). Polisacharidinės grandinės ilgis būna 50–1000 D-gliukozės monomerų. Amilozės būna nuo 50 iki 200 monomerinių vienetų, nors gali būti ir daugiau, o amilopektino nuo 200 iki 1000 [2]. Viena iš galimų amilozės konformacijų yra spiralė, esant palankioms sąlygoms amilozė gali sudaryti įtarpos kompleksus su lipidais (1.3 pav.). Viename spiralės žingsnyje dažniausiai yra šeši gliukozės monomerai [2]. Amilozės spiralės vidus yra hidrofobinis, išorė hidrofiliinė. Geriausiai ir plačiausiai žinoma kraskmolo atpažinimo reakcija –

kai krakmolą paveikiamas jodu susidarant mėlynos spalvos įtarpos kompleksui. Šis metodas naudojamas įvairiose krakmolo atpažinimo reakcijose, nes yra nesudėtingas.

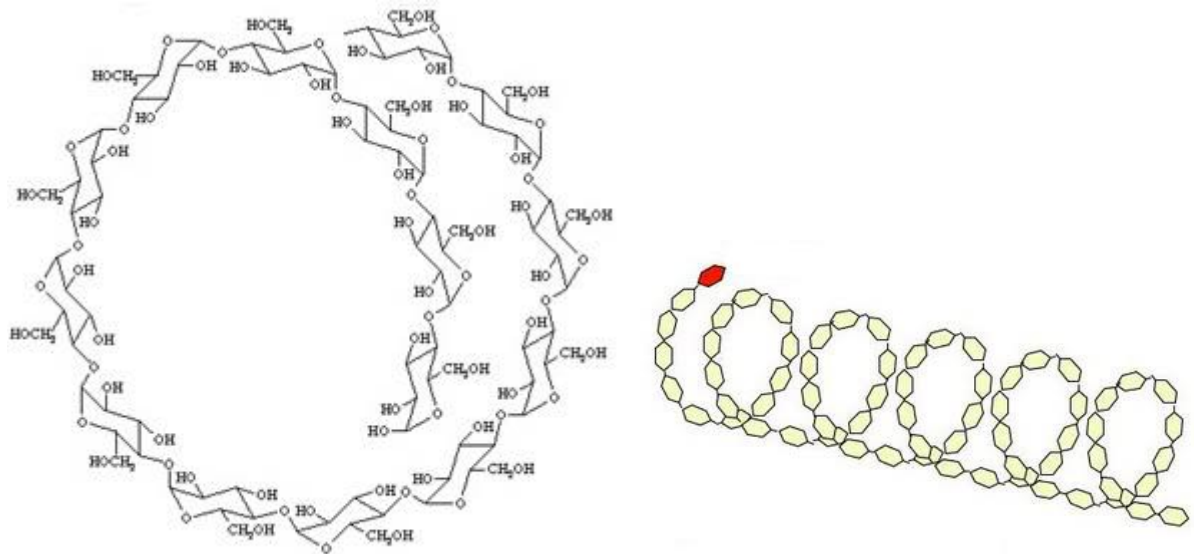
Taip pat yra žinoma, kad amilozė, esant palankioms sąlygoms, gali sudaryti įtarpos kompleksus su lipidais. Lipidų hidrofobinės uodegos (riebalų rūgštys) irgi patenka į amilozės spiralės centrą ir taip formuojasi amilozės-lipidų kompleksas (ALK) [2].



1.2 pav. Amilozės makromolekulės struktūra

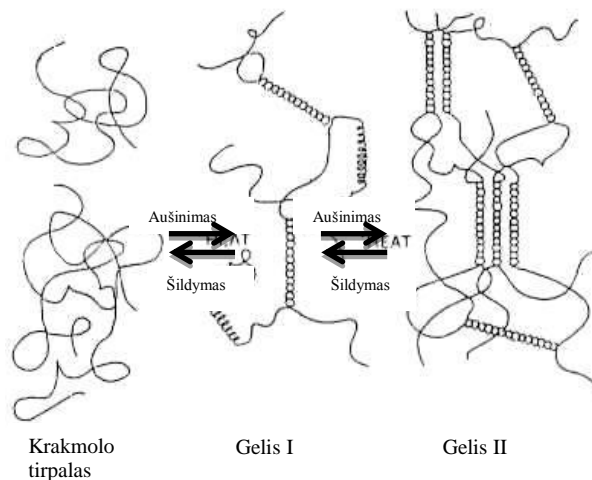
Amilozė yra tirpi karštame vandenyje, bet jos tirpalas nepatvarus [2]. Vandeniiniame tirpale ji yra atsitiktinės vijos pavidalo. Kadangi tokia konformacija nėra energetiškai naudinga, amilozė gali sudaryti viengubos spiralės kompleksus su tam tikrais kompleksuojančiais junginiais arba suformuoja dvigubą spiralę. Dvigubos spiralės susiformavimo greitis priklauso nuo amilozės molekulinės masės, jos koncentracijos ir temperatūros. Ir viengubos, ir dvigubos spiralės susidarymas yra termodinamiškai palankus, amilozės struktūra tampa termodinamiškai stabilesnė [1, 3].

Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai parodė, kad tokie junginiai kaip 1-butanolis, riebalų rūgštys ir glicerolio monostearatas sudaro kompleksus su amilozė formuojantis spiralei, kurios viename žingsnyje yra šeši gliukozės monomerai. Didesnės molekulės, pavyzdžiui, benzoinė rūgštis arba 1-naftanolis, formuoja kompleksus, kai amilozės spiralės viename žingsnyje būna septynių ar aštuonių gliukozės monomerų [1,4].



1.3 pav. Amilozės spiralės konformacija [1]

Iš literatūros žinoma, kad vėstant krakmolo kleisteriui, amilozė sudaro gelinę struktūrą (1.4 pav.). Tokia struktūra susidaro vykstant krakmolo retrogradacijos procesui:

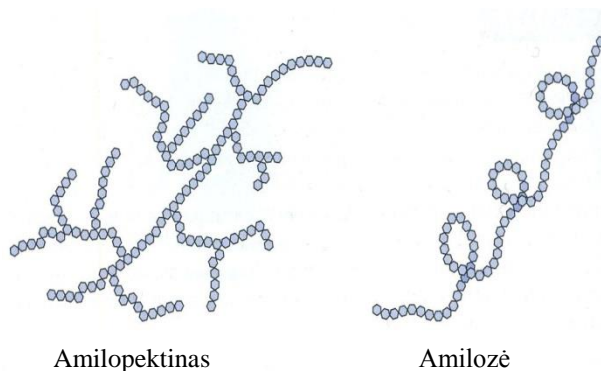


1.4 pav. Amilozės gelio susidarymas [6]

Amilopektinas tai šakota makromolekulė, kurioje gliukozės monomerai sujungti α -(1,4)- ir α -(1,6)-glikozidiniais ryšiais. α -(1,4)-glikozidiniais ryšiais sujungti gliukozės monomerai sudaro linijinę makromolekulės dalį, prie kurios jungiasi atšakos α -(1,6)-glikozidiniais ryšiais. Atsišakojimai nustatyti kas 20–30 monomerinių vienetų. Amilopektino makromolekulėse gliukozės monomerinių vienetų skaičius skiriasi ir molekulinė masė siekia iki 10 milijonų Da [2].

Biocheminiai ir kristalografiniai tyrimai rodo, kad didelė amilopektino molekulė sudaryta iš dvigubųjų spiralių kristalinių sričių [7]. Amilopektino atšakos yra amorfinėse ir kristalinėse srityse,

tačiau kristalinėse jos išsidėsto tam tikra tvarka (dvigubos spiralės). Dėl amilopektino atšakų sąveikos pagrindinė linijinė makromolekulės grandinė taip pat įgauna spiralės konformaciją. Tokia amilopektino struktūra lemia jo tvarkingą išsidėstymą krakmolo granulėje (1.5 pav.).

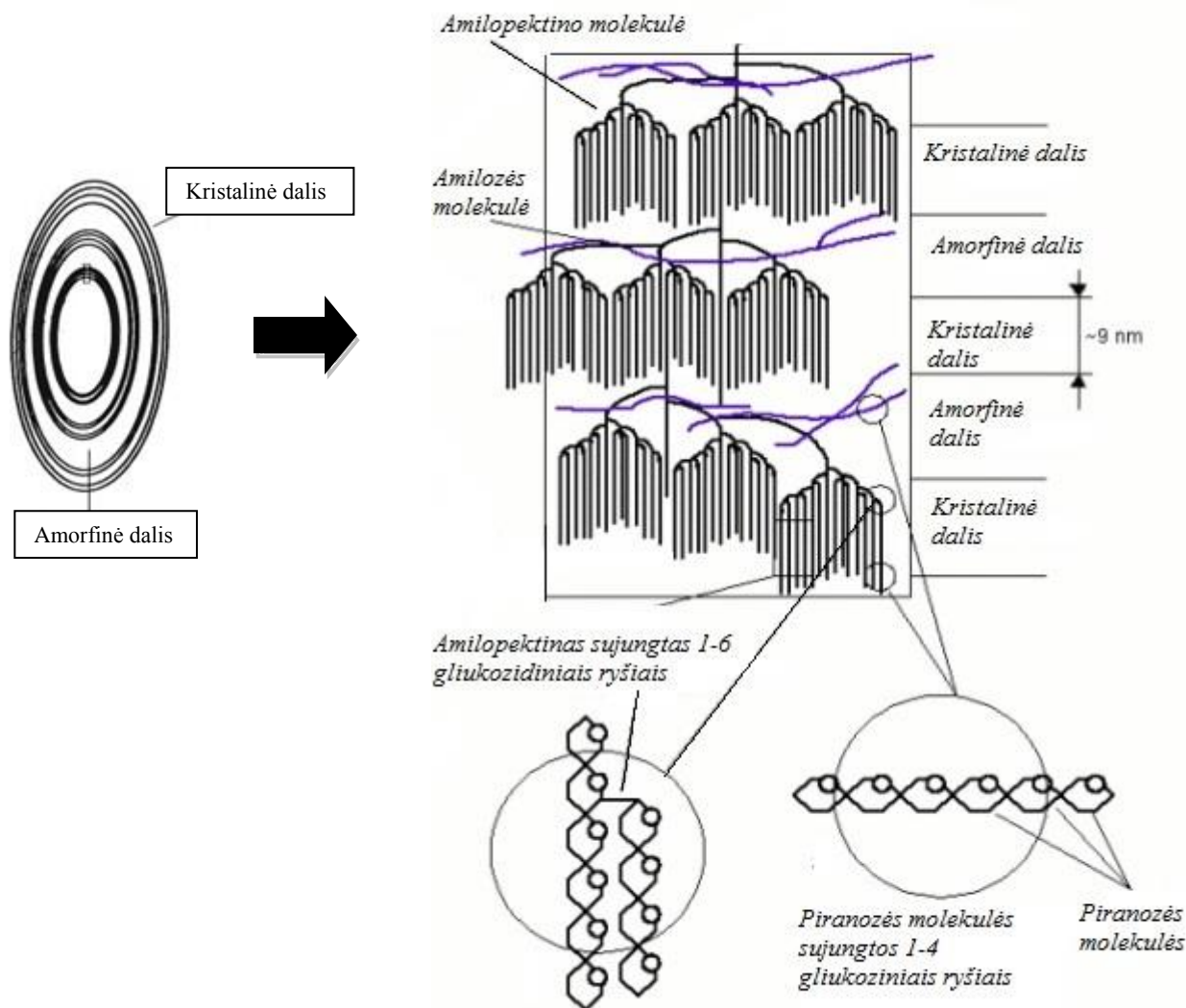


1.5 pav. Amilopektino ir amilozės struktūra

1.1.2 Krakmolo granulės

Augaluose esantys amiloplastai sintetina krakmolo granules. Šios granulės būna 1-50 μm dydžio, nors gali būti ir didesnių [2]. Vienas amiloplastas sugeba užauginti vieną arba kelias krakmolo granules – tai priklauso nuo botaninės augalo kilmės. Aukštesnės klasės augalų plastidėse krakmolo granulės klasifikuojamos į laikinąsias (1–10 μm) ir kaupiamąsias (16–26 μm). Laikinosios granulės egzistuoja trumpą laiką. Šios granulės susiformuoja amiloplaste dieną, o naktį krakmolą panaudojamas kaip energijos šaltinis. Kaupiamosios krakmolo granulės yra didesnės nei laikinosios ir jos panaudojamos tada, kai augalui reikia didesnio energijos kiekio [1, 7].

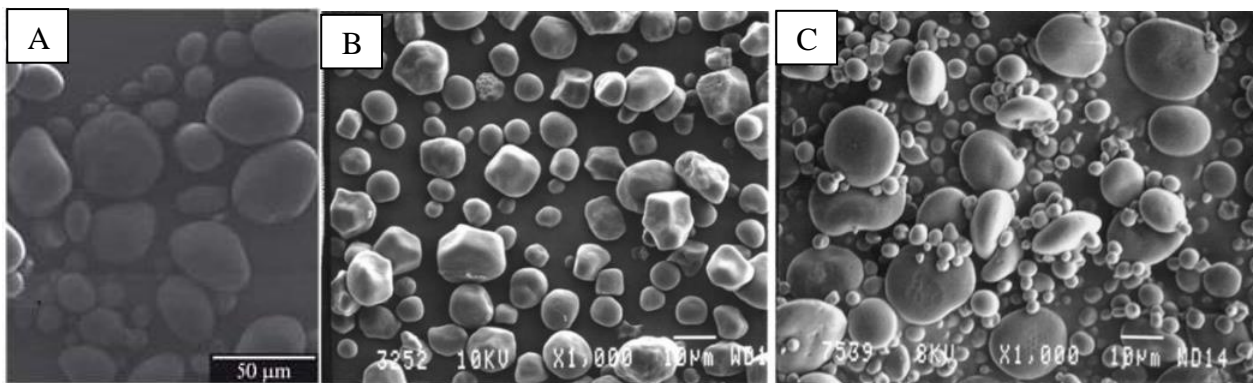
Krakmolo granulėje esanti amilozė ir amilopektinas išsidėsto sluoksniais, toks išsidėstymas dar vadinamas „augimo žiedais“ (1.6 pav.). Augant krakmolo granulei, didėja prieš tai minėtų sluoksnių kiekis, kadangi augimas vyksta nuo centro link kraštų. Augimo žiedai, kurie turi mažą tvarkos laipsnį, yra amorfinės būsenos, o didesnio tvarkos laipsnio sudarytos iš dalinai kristalinių sričių. Dalinai kristalinėse srityse vyrauja amilopektinas, tuo tarpu amorfinėse – amilozė, kaip pavaizduota 1.6 paveiksle [4, 5].



1.6 pav. Hierarchinė krakmolo granulės struktūra.[4]

Blazek teigė, kad amilozės markomolekulės yra įterptos tarp amilopektino, tačiau yra nustatyta, kad amilozė neturi didelės įtakos krakmolo granulės kristališkumui [4, 8].

Skirtingų krakmolo rūšių granulės taip pat skiriasi (1.7 pav.). Bulvių krakmolo granulės paviršius yra lygus, ovalinės formos. Kukurūzų ar kviečių krakmolo granulės yra kampuotos arba sferinės formos. Tokių granulių paviršius ne toks lygus. Bulvių krakmolo granulės yra didesnės (<math><110\mu\text{m}</math>) negu kviečių (<math><30\mu\text{m}</math>) ir kukurūzų (<math><25\mu\text{m}</math>) [20].



1.7 pav. Krakmolo granuliu SEM (skenuojamojo elektroninio mikroskopo) nuotraukos:

A – bulviu krakmolas; B – kukuruu krakmolas; C – kvieciu krakmolas

1.2 Krakmolo savybės

Krakmolo savybės lemia krakmolo pritaikymą įvairiose pramoninės srityse, tokiose kaip maisto, popieriaus, vaistų, tekstilės, klijų ir įvairių kitų. Krakmolo granulės šaltame vandenyje netirpsta, nors šildant prasideda virsmas, kurie pakeičia krakmolo granuliu struktūrą. Šiu virsmu metu granulė suyra, todėl išnyksta ir krakmolo dalinė kristalinė struktūra [11].

1.2.1 Krakmolo želatinizacija ir kleisterizacija

Šildant krakmolo vandeninę suspensiją, jo granulės pradeda brinkti, tuo metu padidėja suspensijos klampa, taip pat vyksta tokie procesai kaip želatinizacija ir kleisterizacija.

Želatinizacija – tai tam tikroje temperatūroje krakmolo granuliu brinkimo vandenyje negrįžtamas procesas. Krakmolą šildant, suardomas tvarkingas molekulių išsidėstymas. Esant pakankamam vandens kiekiui, krakmolo granulės brinksta ir kristalinė krakmolo struktūra suyra, o kita dalis molekulių pereina į tirpalą [12]. Yra keletas siūlomų teorijų, kurios apibūdina krakmolo želatinizacijos mechanizmus. Viena iš teorijų yra, kad granulės pradeda brinkti amorfiniame granulės regione, kur yra mažiau vandenilinių ryšių, nes tos sritys lengviau sąveikauja su vandeniu [13].

Želatinizacijos pradžioje amilozė yra išplaunama iš granulės. Šio proceso metu padidėja tirpalo klampa. Tačiau ne visa amilozė išplaunama želatinizacijos metu, granulės brinkimas labiau priklauso nuo krakmolo botaninės kilmės. Pavyzdžiui, kukuruu ir bulviu krakmolo granulės brinksta visomis kryptimis, bet kvieciu krakmolo granulės brinksta tik viena kryptimi. Granuliu brinkimo savybes tam tikroje temperatūroje apibūdina brinkimo laipsnis. Brinkimo laipsnis – išbrinkusių, išsėdusių granuliu svoris vienam sauso krakmolo gramui. Granuliu brinkimo savybes taip pat apibūdina ir brinkimo tūris – išbrinkusių, išsėdusių granuliu tūris vienam sauso krakmolo gramui. Krakmolo brinkimas priklauso ne tik nuo botaninės kilmės, bet ir nuo amilozės ir amilozės-

lipidų kompleksų kiekio [10]. Kuo didesnis minėtų kompleksų kiekis, tuo bus aukštesnė temperatūra, kurioje krakmolo granulės pradės brinkti ir tirpti susiformuojant kleisteriui. Želatinizacija dažniausiai yra tiriama diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodu [4].

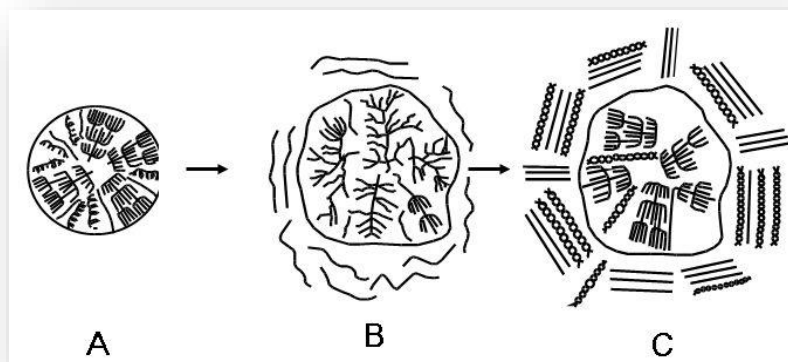
Po želatinizacijos proceso vyksta krakmolo kleisterizacija. Kleisterizacija skiriasi nuo želatinizacijos tuo, kad šio proceso pabaigoje granulės suskyla į kelias dalis. Pradinėje suspensijoje beveik nelieta nepažeistų granuliu – susidaro krakmolo kleisteris. Didėjant krakmolo suspensijos temperatūrai, granulės brinksta, deformuojasi ir praranda struktūriškumą. Granulių viduje esanti amilozė pereina į tirpalą. Pasiekus maksimalų išbrinkimą, krakmolo kleisterio klampa pasiekia maksimalią vertę – kleisterizacijos klamos maksimumo tašką. Kai krakmolo granulės ima irti, kleisterio klampa pradeda mažėti [11, 14].

Kleisterizacija yra labai svarbi krakmolą apibūdinanti savybė. Krakmolo kleisterizacijos temperatūrai ir maksimaliai suspensijos klampai nustatyti naudojami *Rheometer* arba *Rapid Visco Analyzer* (RVA) prietaisai [13].

1.2.2 Krakmolo retrogradacija

Krakmolo kleisterį laikant tam tikrą laiką, jo struktūra keičiasi. Taip atsitinka dėl krakmolo makromolekulių rekristalizacijos: amilozė sudaro dvigubas spirales, kurios sąveikauja tarpusavyje (1.4 pav). Amilozės makromolekulių spiralės sąveikaudamos tarpusavyje išstumia tarp jų esantį vandenį. Šis reiškinys vadinamas sinereze ir tai yra retrogradacijos proceso dalis [15]. Retrogradacijos procesas gali vykti nuo kelių valandų krakmolo granulėje, turinčioje daug amilozės, ir iki kelių savaičių krakmolo granulėje, turinčioje daug amilopektino. Amilozės makromolekulėms orientuojantis lygiagrečiai viena kitos atžvilgiu, manoma, kad tai yra trumpalaikė retrogradacija. Ilgalaikė retrogradacija - tai lėta amilopektino šoninių grandinių rekristalizacija. Rekristalizuota amilopektino struktūra išardoma esant 55 °C, o amilozės esant 130 °C [13].

Retrogradacijos greitis ir stiprumas priklauso nuo amilozės kiekio granulėje. Taip pat retrogradacija priklauso nuo krakmolo koncentracijos tirpale, laikymo temperatūros, pH ir produkto cheminės sudėties. Retrogradaciją dažniausiai sukelia didelė krakmolo koncentracija produkte, žema temperatūra ir kleisterio pH, kuri turi būti apie 5–7 [16]. Krakmolo retrogradaciją lėtina monovalentinių anijonų ir katijonų druskos. Taigi krakmolo retrogradaciją yra svarbu kontroliuoti, nes tai blogina krakmolo produktų kokybę.



1.8 pav. Gamtinio krakmolo granulės kleisterizacijos ir retrogradacijos schema: A – gamtinio krakmolo granulė; B – Kleisterizuota krakmolo granulė; C – krakmolo kleisterio retrogradacija [16]

1.2.3 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo savybių palyginimas

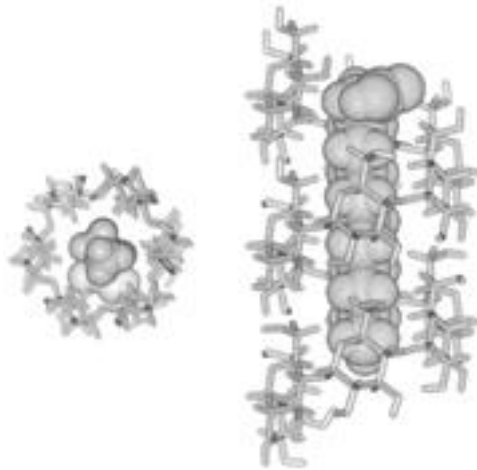
Krakmolo rūšys - kviečių, bulvių, kukurūzų skiriasi ne tik terminėmis, reologinėmis savybėmis, retrogradacijos sparta ir mastu, bet ir savo morfologija. Skirtingos kilmės krakmole skiriasi ir nekrakmolinių priemaišų kiekis bei sudėtis. Javų krakmolas turi daugiau lipidų negu bulvių, bet bulvių krakmole aptikta esterifikuoto fosforo. Bulvių krakmolas pasižymi didesniu brinkumu, tirpumu ir klampa negu kviečių arba kukurūzų krakmolas.

Įvairios botaninės kilmės krakmolo želatinizacijos temperatūros ir entalpijos skiriasi. Kukurūzų krakmolo želatinizacijos temperatūra yra aukštesnė negu bulvių ir kviečių. Želatinizacijos entalpijos yra mažesnės nei bulvių, bet kviečių krakmolo mažiausios. Skirtingų krakmolo rūšių želatinizacijos temperatūra gali skirtis, nes krakmolo kristalinės struktūros skirtingos ir tai lemia atsparumą temperatūrai želatinizacijos metu. Taip pat moksliniais tyrimais nustatyta, kad bulvių krakmolas linkęs mažiau retrograduoti, negu javų krakmolas [20].

Aušinant susiformavusį bulvių krakmolo gelį, pastebėta, kad jis pasižymi mažesniu elastiškumo moduliu nei kukurūzų krakmolas, o kviečių krakmolo gelio šis modulis yra didžiausias.

1.3 Amilozės-lipidų įtarpos kompleksai

Įvairūs ligandai gali formuoti įtarpos kompleksus su amiloze (1.9 pav.). Kadangi lipidų riebalų rūgštys turi ilgas anglies atomų grandines, jos lengvai įsiterpia į amilozės spiralės vidų. Amilozės-lipidų kompleksai (ALK) lemia daugelį krakmolo savybių, todėl jų susidarymo valdymas yra labai svarbus veiksnys krakmolo pritaikyme.



1.9 pav. Amilozės-lipidų komplekso struktūra[34]

ALK gali egzistuoti krakmolo sudėtyje arba susidaryti kleisterizacijos metu, kai suspensijoje yra lipidų. Jeigu tirpale atsiranda ligandų, kurie sąveikauja su amiloze, ji, esant palankioms sąlygoms, gali pakeisti savo konformaciją ir sudaryti įtarpos kompleksus. Heinemann ir kt. teigia [34], kad susidarę kompleksai mažina krakmolo granulės pajėgumą sulaikyti vandenį nuo patekimo į granulės vidų, tuo tarpu Helbert ir kt. mano [35], kad susidarant kompleksams, mažėja sistemos laisvoji energija. Amilozės ir ligando kompleksų susidarymas yra grįžtamas procesas.

Įrodyta, kad amilozės viengubą spiralę stabilizuoja van der Waals'o ir vandeniliniai ryšiai, kurie yra tarp amilozės spiralės apsisukimo kilpų. Amilozė ir ligandas, susidarant kompleksui, jungiasi tarpmolekuliniais ryšiais. Kadangi amilozės spiralė turi hidrofilinę išorę ir hidrofobinę vidų, susidarant kompleksui, vyrauja hidrofobinė sąveika tarp amilozės ir ligando, tačiau tyrimų metu taip pat buvo nustatytos ir van der Waals'o jėgos. Mokslininkų teigimu, van der Waals'o jėgos gali susidaryti tik tarp lipido metileno grupių ir gliukozės penktos anglies vandenilio [36].

1.3.1 Amilozės-lipidų kompleksų formavimasis

Amilozės-lipidų kompleksai gali būti gauti į krakmolo suspensiją pridedant emulsiklio, kuris adsorbuojasi krakmolo granulės paviršiuje ir gali sąveikauti su amiloze kleisterizacijos metu. Taip pat amilozės-lipidų kompleksai susidaro krakmolo produktus šildant autoklave, ekstruzijos metu, virimo metu ir duonos kepimo metu.

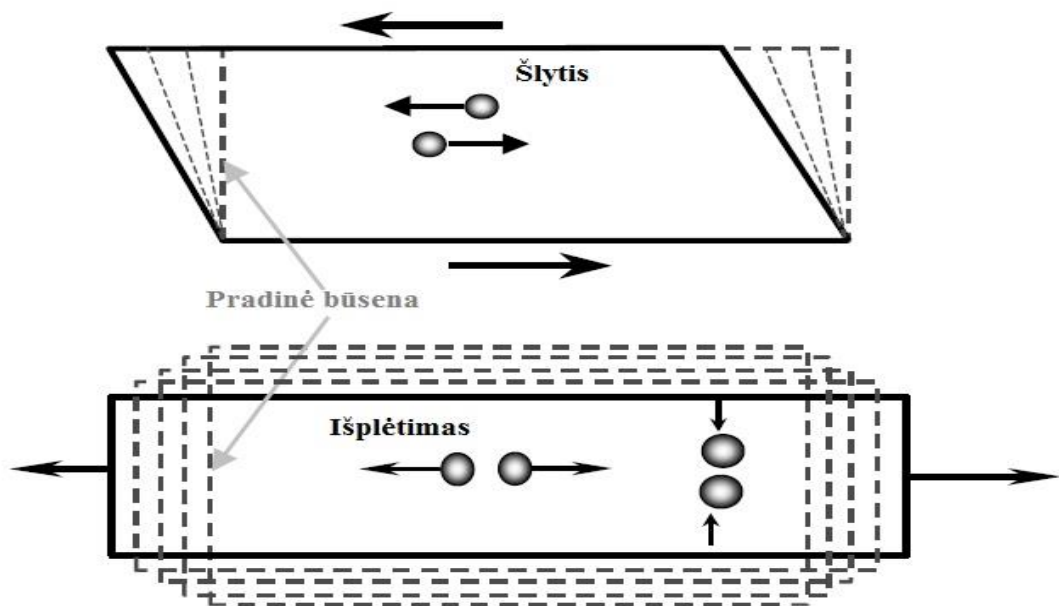
Amilozės-lipidų kompleksai taip pat gali būti suformuoti sintetinant amilozę, naudojant bulvių fosforilazę. Šis fermentas gali prailginti grandinę iš vieno oligomero, tokio, kaip maltoheksaozė arba maltoheptaozė, ir sudaryti amilozės spiralę. Vykstant reakcijai ir esant tam tikram ligandui, kuris gali sąveikauti su amiloze, sintezės metu susidaro amilozės-ligando kompleksai, kurie yra nusodinami [33].

1.4 Reologija

Reologija – mokslas, tiriantis medžiagų deformaciją ir takumą. Ji tyrinėja ne tik skysčius, bet ir pusminkščius, bei kietus kūnus su sąlygomis, kuriomis jie teka, o ne deformuoja tamprumus. Tai priklauso nuo medžiagos, kuri turi sudėtingą struktūrą[31].

1.4.1 Takumas ir deformacija

Yra dvi pagrindinės takumo rūšys: srauto su santykinu judėjimu greta dalelių skystyje, jie vadinami šlyties ir išplėtimo srautais. Šlyties būdu dalelės teka virš ar po viena kitos, o išplėtimo būdu, gretimi elementai teka vienas link kito arba vienas nuo kito, kaip pavaizduota 1.10 pav.:



1.10 pav. Dalelių judėjimas šlyties ir išplėtimo būsenoje [31]

Dėl molekulių sąveikos visi realieji skysčiai pasižymi vidine trintimi, arba klampumu. Galima daryti prielaidą, kad skystis sudarytas iš atskirų skysčio sluoksnių. Vidinės trinties jėgos, veikiančios sluoksnių paviršių liestinės kryptimi, atsiranda tarp skysčio sluoksnių, judančių nevienodais greičiais: greičiau judantis sluoksnis veikia lėčiau judantį greitinančiąja jėga, o lėčiau judantis veikia greitesnį stabdančiąja jėga. Dinaminė klampa skaitine verte lygi vidinės trinties jėgai, veikiančiai tarp skysčio sluoksnių, kurių lietimosi plotas lygus 1 m^2 , kai greičio gradientas lygus 1 s^{-1} . Dinaminės klamos matavimo vienetas SI sistemoje – $\text{Pa} \times \text{s}$ (paskalsekundė) [31].

Vidinės trinties jėga F , N:

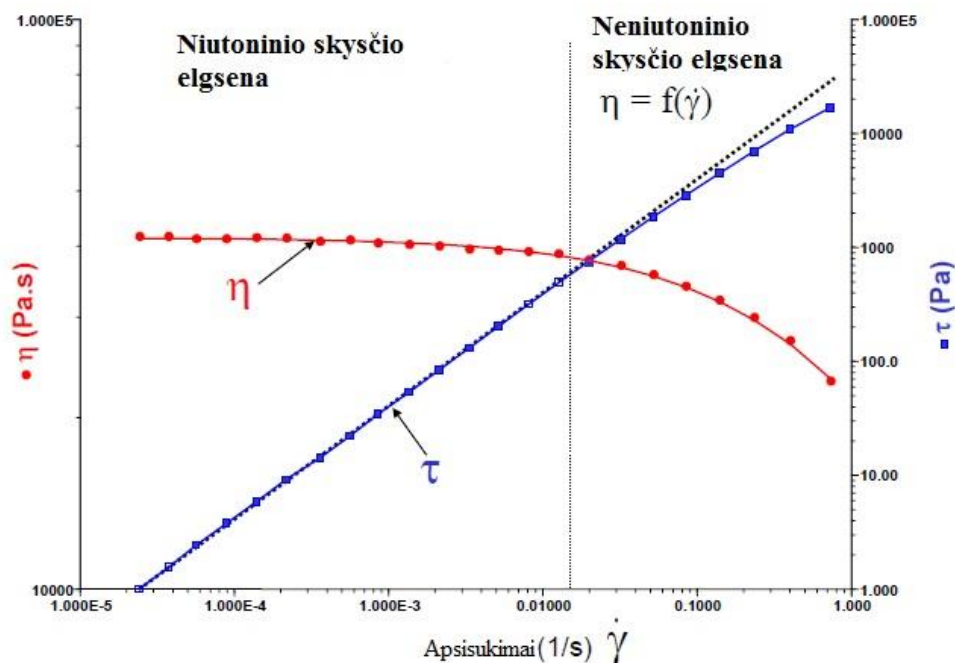
$$F = \eta \frac{\Delta v}{\Delta l} S.$$

Čia η – *dinaminė klampa(koeficientas)*, kuri priklauso nuo skysčio prigimties, temperatūros ir slėgio $\frac{\Delta v}{\Delta l}$ – greičio gradientas, kuris apibūdina greičio kitimo spartą, pereinant iš vieno sluoksnio į kitą statmena sluoksniams kryptimi.

Kuo dažniau skysčio molekulė peršoka iš vienos laikinos pusiausvyros vietos į kitą, tuo mažesnė skysčio klampa ir didesnis skysčio *takumas*, dydis atvirkščias klampai ($1/\eta$).

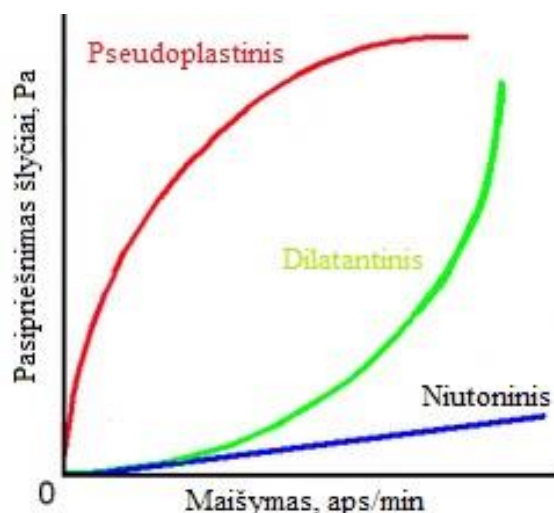
1.4.2 Niutoniniai ir ne-Niutoniniai skysčiai

Niutoninis skystis – tai skystis, kurį veikiant jėga, jį šildant ar šaldant, jo klampa kaip ir deformacija laike nesikeičia.



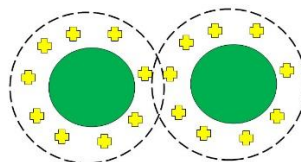
1.11 pav. Niutoninio ir ne-Niutoninio skysčio elgsena suteikus energijos [37]

Kaip matoma iš 1.11 pav., Niutoniniui skysčiui suteikiant jėgos, kad jis judėtų, jo klampa (η) nesikeičia, bet ne-Niutoniniam skysčiui suteikiant vis didesnę jėgos kiekį, skysčio klampa mažėja. Toks skystis, kuriam suteikiant vis didesnę jėgos kiekį jo klampa mažėja, t.y. pasipriešinimas šlyčiai mažėja – vadinami pseudoplastiniai skysčiai. Taip pat, yra skysčių, kuriuos maišant jų klampa kaip ir pasipriešinimas šlyčiai didėja (1.12 pav). Tokie skysčiai vadinami dilatantiniai skysčiai.



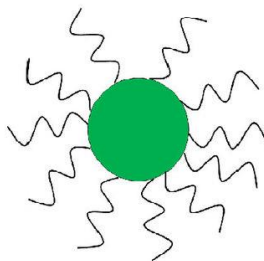
1.12 pav. Pseudoplastinio, dilatantinio ir Niutoninio skysčio elgsena suteikus energijos[37]

Dilatantinių skysčių suspensijų savybės priklauso nuo Hamaker teorijos ir Van der Waals'o jėgų. Šie skysčiai yra labai nestabilūs, todėl dažnai yra stabilizuojami elektrostatiškai (sudaromi elektrolitų tirpalai) arba erdviškai (naudojant didelės molekulinės masės medžiagas (DMM)). Elektrolitų tirpaluose kietos dalelės adsorbuoja jonus, ir įgauna krūvį. Apie dalelę susidaro dvigubas elektros sluoksnis (1.13 pav), kuris trukdo dalelėms susijungti.



1.13 pav. Elektrostatiškai stabilizuotos koloidinės molekulės[37]

DMM medžiagų molekulės yra hidratuotos, todėl apsupa kietosios fazės daleles, arba dalelės patenka tarp ilgų molekulių ir trukdo dalelėms susijungti kaip pavaizduota 1.14 pav.



1.14 pav. Erdviškai stabilizuota koloidinė molekulė[37]

Pasipriešimas šlyčiai pasireiškia, kai koloidinė suspensija pereina iš stabilios būsenos į flokuliacinę būseną [37].

Tačiau yra įrodyta, kad bet kuris Niutoninis skystis gali elgtis kaip ne-Niutoninis, t.y. jo klampa mažėja arba didėja maišant. Glicerolis, kuris naudojamas kaip Niutoninių skysčių standartas, prie apsisukimų 100000/s ($10^5/s$) pradeda elgtis kaip ne-Niutoninis skystis, ir jo klampa pradeda mažėti. Taip pat toks skystis kaip pentanas turėtų būti maišomas $5 \cdot 10^6$ greičiu, kad jo klampa pasikeistų. Nepaisant to, kad I. Niutonas buvo įrodęs, kad idealiausias skystis, kuris nekeičia klamos jam suteikus energijos taip pat gali būti neniutoniniu skysčiu, teoriškai, vandenį reikia maišyti 10^{12} apsisukimų per sekundę greičiu, ir vanduo pradės keisti savo klampą. Aišku, praktiškai, šiuo metu to įrodyti neįmanoma, nes dabartiniai reometrai tokių galimybių neturi [8].

1.5 Krakmolo gelių reologinės savybės

Išskiriami trys pagrindiniai reologijos modeliai, apibūdinantys medžiagų savybes: elastiškumas, klampa, plastiškumas.

Elastiškumo modulis (G') įvertina deformacijos metu medžiagos sukauptą energiją. **Klampos modulis** (G'') – tai energijos, kuri buvo išsklaidyta arba prarasta medžiagos deformacijos metu, matas. Prarastos ir sukauptos energijos santykis arba fazių skirtumas tarp deformacijos ir atsako yra vadinamas **delta** δ – tai yra dar vienas parametras, aprašantis sistemos fizikines savybes [10].

Įvairios botaninės kilmės krakmolo reologinės savybės skiriasi, jos priklauso nuo krakmolo granulės struktūros. Krakmolo, kurio sudėtyje yra didelių granuliu, kleisteriai dažniausiai pasižymi didesniu elastiškumo ir klamos moduliu. Mažesnės granulės (pvz. kukurūzų krakmolos) pasižymi mažesnėmis elastiškumo ir klamos savybėmis. Tai būna dėl to, kad susidaro amilozės-lipidų kompleksai želatinizacijos metu. Bulvių krakmolos turi labai mažai fosfolipidų, todėl amilozės-lipidų kompleksų susidaro mažiau, nei kukurūzų ar kviečių krakmole. Mokslininkai teigia, kad tai gali turėti įtakos krakmolo gelio reologinėms savybėms [17].

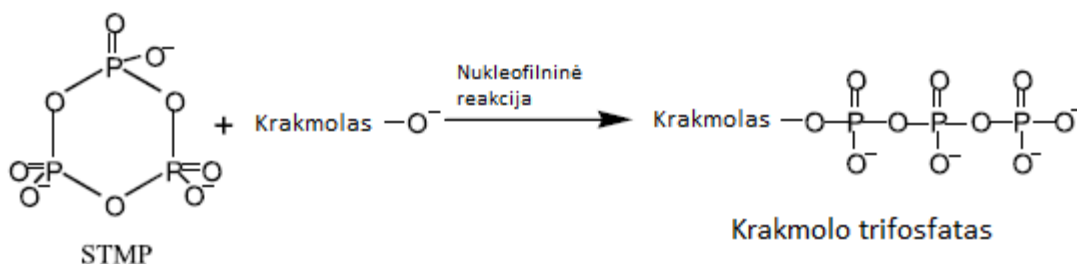
Didelę įtaką reologinėms savybėms daro ir amilozės kiekis. Lii (1996) [18] įrodė, kad G' ir G'' vertės didėja, didėjant amilozės kiekiui krakmole. Buvo tiriamas krakmolos iš genetiškai modifikuotų bulvių, kuriame krakmolo granulės beveik neturi amilozės. Tokio krakmolo G' ir G'' modulių vertės yra mažesnės. Tokie tyrimų rezultatai leido mokslininkams daryti išvadą, kad krakmole esanti amilozė keičia elastiškumo ir klamos vertes. Panaši priklausomybė buvo pastebėta tiriant kviečių ir kukurūzų krakmolą. Genetiškai modifikuoto krakmolo, be amilozės, gelio struktūra žymiai skiriasi nuo įprastinio krakmolo [19].

1.6 Krakmolo tinklinimas

Gamtiniam krakmolui kartais gali būti neįmanoma suteikti norimų funkcinių savybių: geresnio atsparumo temperatūrų šuoliams ar rūgščių poveikiui, didesnę atsparumą šlyčiai¹. Todėl gamtinis krakmolas yra modifikuojamas, kad jį būtų galima panaudoti įvairios paskirties produktų gamybai. Tinklinimo agentas suriša kaimynines bevandenės gliukozės dalis, amorfinėse amilopektino šakotose srityse [23]. Tinklinimas stabdo granuliu maksimalų išbrinkimą ir taip užkerta kelią krakmolo granuliu suirimui. Krakmolo tinklinimas sutvirtina junginį cheminiais ryšiais, tarp hidroksigrupių sudarydamas tiltą krakmolo granulėse [22]. Tinklinimo agento cheminė sudėtis, reagentų koncentracija, pH, reakcijos laikas, temperatūra yra svarbūs parametrai, kad tinklinimas įvyktų. Efektyviausiai veikiantys tinklinimo agentai: fosforo oksichloridas (POCl_3), natrio trimetafosfatas (STMP), epichlorhidrinas (EPI). Epichlorhidrinas yra kenksminga medžiaga, kuri gali sukelti vėžį, taip pat jo negalima maišyti su rūgštimis ar šarmais, nes gali susidaryti chloro vandenilio dujos. Fosforo oksichloridas taip pat yra kenksminga medžiaga, reaguojant su šarmais ar rūgštimis gali susidaryti chloro vandenilio dujos. Natrio trimetafosfatas yra nekenksmingas, dažnai naudojamas maisto pramonėje, taip pat kaip detergentas. Dėl šių nekenksmingų žmogui ir gamtai savybių, šis junginys buvo pasirinktas kaip tinklinimo agentas.

1.6.1 Krakmolo fosforinimo reakcijos mechanizmas

Pirmame reakcijos etape STMP žiedas atsidaro ir pradeda jungtis su krakmolo hidroksigrupėmis, ir susiformuoja tarpinis junginys, krakmolo trifosfatas:

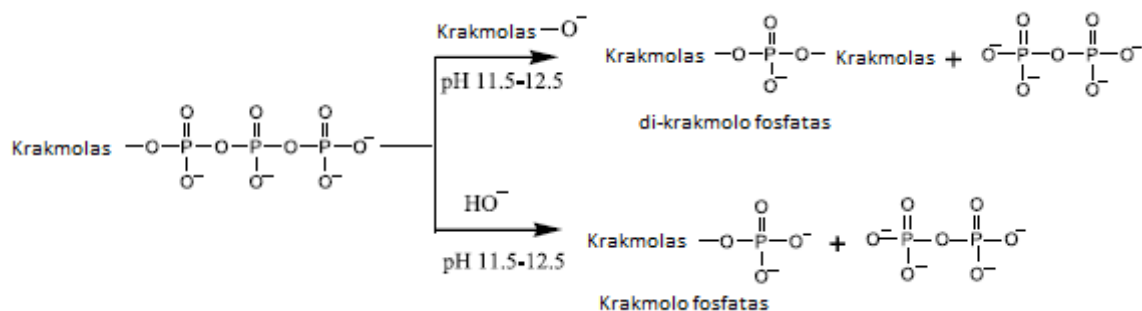


1.15 pav. Krakmolo reakcija su STMP anijonu

Krakmolo trifosfatas tikėtina, kad yra nestabilus šarminėje aplinkoje, sintezės metu [26]. 1.16 paveiksle pavaizduota 2 reakcijos etapas, kuriame krakmolo trifosfatas skyla šarminėje terpėje. Veikiant OH^- jonams krakmolo trifosfatas suskyla į krakmolo fosfatą ir ortofosfatą (OP). Kitu krakmolo trifosfato reakcijos atveju jis skyla sudarydamas di-krakmolo fosfatą bei OP.

¹Šlytis - kampinė deformacija, kurios priežastis yra tangentiniai įtempiai; kol įtempiai nėra pernelyg dideli ir proporcingi deformacijoms, galioja priklausomybė (Huko dėsnis šlyčiai): $\tau = G\gamma$.

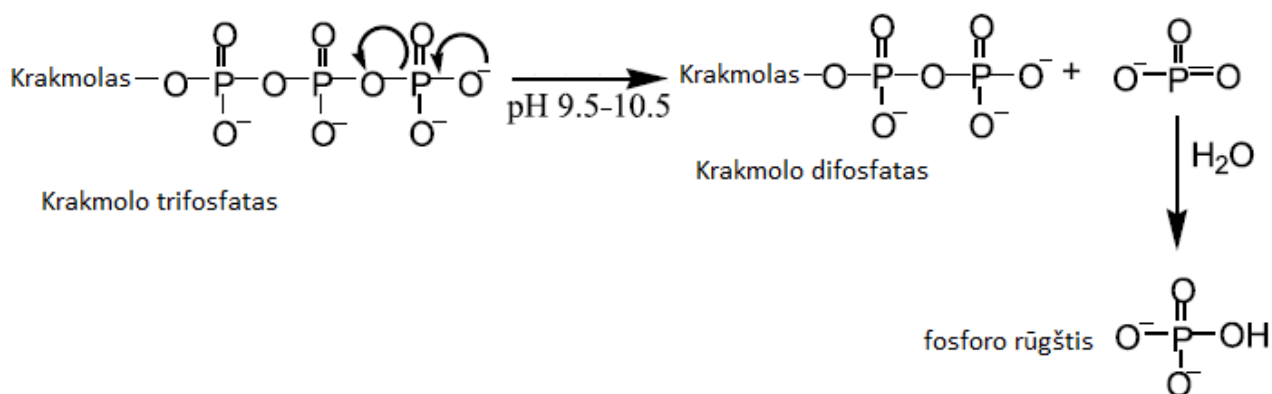
Taip pat Tshako nustatė, kad valino ar alanino trifosfato nebuvo aptikta šioje nukleofilinėje reakcijoje su amino rūgštimis ir STMP. Pagal Tshako, šarminėje aplinkoje visi keturi hidroksi jonai krakmolo trifosfate yra neigiamai įjonizuoti. Visos trys fosforinės grupės kartu su trifosforine grandine turi stiprias rūgštines hidroksigrupes, kurias galima jonizuoti ties $pK \sim 3$, o γ -fosforinės grupės turi antrinę silpną jonizaciją ties $pK \sim 8 - 9$ [26].



1.16 pav. Krakmolo ir dikrakmolo fosfato susidarymas iš krakmolo trifosfato

Jonizuojant RO^- ar OH^- jonus, ties α -fosforu trifosforinėje grupėje, yra žymiai efektyviau nei ties β - ar γ - fosforiniu atomu (2 reakcijos etapas), todėl susidaro tik dikrakmolo fosfatas ir krakmolo fosfatas. Šis mechanizmas paaiškina, kodėl krakmolo difosfato neaptikta reakcijos mišinyje, jei pH yra išlaikomas daugiau nei 12. Esant pH 10,5 krakmolo hidroksi jonų koncentracija sumažėja 90%, taigi krakmolo hidroksi jonų reakcija su krakmolo trifosfatu ženkliai sulėtėja [26].

Pasirodo, kad γ -fosforinė grupė krakmolo trifosfate prarandama dėl persigrupavimo reakcijos:

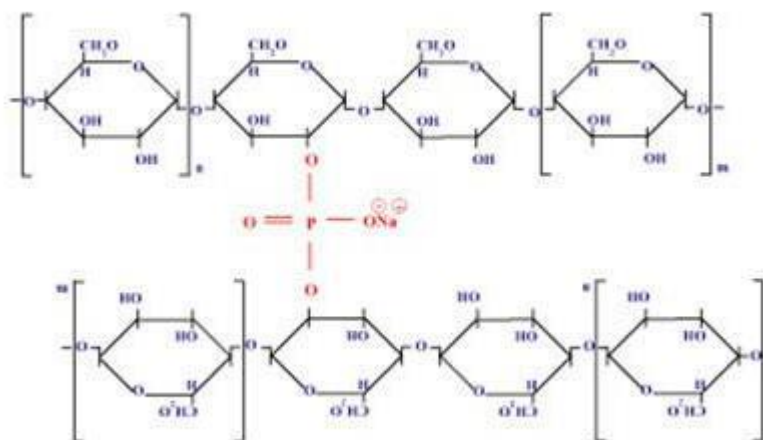


1.17 pav. Krakmolo trifosfato persigrupavimo reakcija šarminėje terpėje [23].

Ši krakmolo trifosfato persigrupavimo reakcija yra panaši kaip ir adenozintrifosfato (ATP). Žinoma, kad ATP yra hidrolizuojama šarminėje aplinkoje ties α -fosforo atomu ir ji šios reakcijos metu praranda pirofosfatą, o rūgštinėje aplinkoje ATP praranda ortofosfatą [26].

Tinklinimo metu naudojant natrio trimetafosfato druską kaip tinklinimo agentą, galutiniame reakcijos etape, gauname DSMP, kuris pavaizduotas 1.18 paveiksle. Kadangi reakcijos metu DSMP įgauna neigiamą krūvį, tai prie deguonies atomo jungiasi natrio jonas.

Susidarę kovalentiniai ryšiai, tinklintame krakmole, suteikia geresnį atsparumą šlyčiai, temperatūros ir pH pokyčiams, lyginant su gamtiniu nemodifikuotu krakmolu [24].



1.18 pav. Tinklinto krakmolo struktūrinė formulė

Sulėtinta retrogradacija ir aukšta kleisterizacijos temperatūra yra išskirtinės tinklinto krakmolo savybės, kurios aiškinamos sumažintu amorfinių grandinių mobilumu, dėl tarpmolekulinių tiltelių [25].

1.6.2 Tinklinto krakmolo panaudojimas

Kaip jau minėta, krakmolas yra vienas iš plačiausiai naudojamų polisacharidų, kurį galima pritaikyti įvairiose pramonės šakose. Jis dažniausiai naudojamas kaip klamos reguliatorius, koloidinių tirpalų stabilizatorius, gelių sudarymui, kaip užpildas ar vandens saugojimui. Viena iš pagrindinių pramonės šakų yra maisto gamyba, kurioje naudojamas tinklintas krakmolas, tam, kad produktą būtų galima sutirštinti, stabilizuoti ar suteikti jam tam tikrą struktūrą [21].

1.7 Popieriaus ir kartono pramonė

Literatūros duomenimis [28] krakmolas yra trečias pagal masę komponentas, kuris dalyvauja popieriaus gamyboje, jį lenkia tik celiuliozės plaušai ir mineraliniai komponentai. Dėl šios priežasties popieriaus pramonė yra viena iš svarbiausių krakmolo gamintojams. 2013 metų

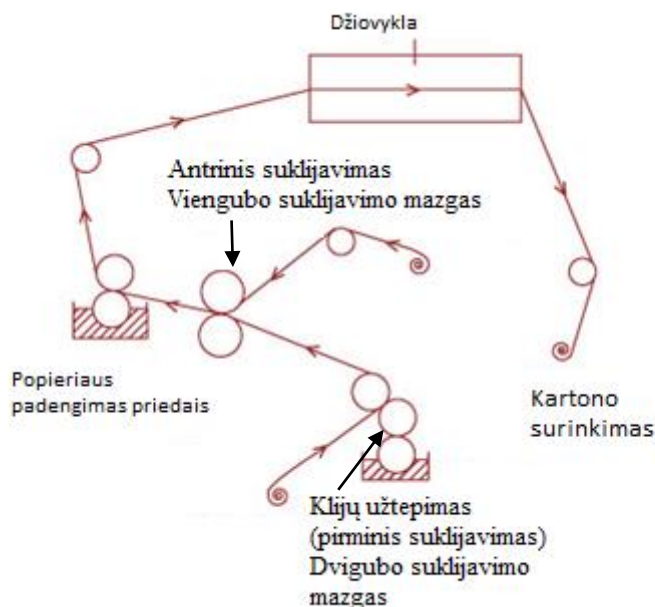
duomenimis [29] Europoje yra pagaminama 9 mln. tonų krakmolo, iš kurių 61 % sunaudojama maisto pramonėje, 1 % pašarų gamybai ir 38 % popieriaus bei kartono gamybai. Iš 9 mln. tonų pagaminto krakmolo 56 % sunaudojama saldikliams gauti, 24 % sudaro nemodifikuotas ir 20 % modifikuotas krakmolai. Todėl šio darbo tikslas buvo optimizuoti tinklinto krakmolo gavimo sąlygas ir gauti geriausią bei ekonomiškiausią krakmolą, kuris būtų pritaikytas popieriaus ir kartono pramonėje.

Šiuo metu yra daug įmonių (pvz., „DS Smith“, „Stora Enso“, „Schumacher“ ir kt.) kurios naudoja tinklintą krakmolą popieriaus bei kartono pramonėje[29]. Ypač platus panaudojimas yra kartono pramonėje, nes tinklinto krakmolo retrogradacija yra lėtesnė, geresnis pirminis suklijavimas (angl. *wet-bond* arba *wet-tack*), iš tinklinto krakmolo pagaminti klijai sudaro tvirtesnę gelį. Dėl šių savybių klijų sąnaudos bei energijos sąnaudos, ruošiant klijų kleisterius, sumažėja[28].

Gamtinis krakmolai, disperguotas šaltame vandenyje, pasiskirsto nevienodai ir tokia dispersija neturi klijavimo savybių. Norint suteikti krakmolai dispersijai klijavimo savybes, tokią suspensiją reikia pakaitinti virš želatinizacijos temperatūros (kiekvienos rūšies krakmolai turi skirtingą želatinizacijos temperatūrą). Kai krakmolai suspensija yra pakaitinama virš želatinizacijos temperatūros, krakmolai granulės pradeda brinkti ir po kurio laiko koloidinis zolis įgauna klijavimo savybių ir gali surišti vieną medžiagą su kita. Tokia želatinizuota krakmolai suspensija yra ne-Niutoninis skystis. Želatinizuota krakmolai suspensija gauta iš gamtinio krakmolai turi labai didelę klampą prie mažos krakmolai koncentracijos (mažas sausų medžiagų kiekis)[27]. Praktikoje buvo pastebėta, kad beveik neįmanoma gauti norimų savybių suspensijos, esant 7% sauso nemodifikuoto krakmolai. Po tam tikro laiko, kai suspensija pradeda vėsti, pastebėta, kad suspensijos klampa pradėjo augti ir tirštėti. Šis tirštėjimas yra kitaip žinomas kaip regresas ar rekristalizacija (angl. *setback*) [27,28]. Jis atsiranda dėl to, kad krakmolai suspensiją apdorojus termiškai, t. y. pavertus geliu, pradinė krakmolai molekulių kristalinė būseną suyra. Po šio suirimo, atvėsinus želatinizuotą krakmolai suspensiją, molekulės pradeda jungtis viena su kita ir suformuoja netirpius agregatus. Formuojantis šiems kristalams, želatinizuota krakmolai suspensija pradeda darytis neskaidri ir klampa vėl auga. Galiausiai ši suspensija pradeda virsti į nepermatomą pastą ar tiesiog gelį. Tačiau labai praskiestose krakmolai suspensijose neužtenka krakmolai koncentracijos, kad visą tirpalą paverstų geliu, todėl susidarę netirpūs geliai nusėda ant dugno. Didžiausia dalis šių gelių yra sudaryti iš linijinių amilozės molekulių, kurios ir sukelia nepageidaujamą procesą, vadinamą retrogradacija [27]. Taigi užkirsti šiam procesui kelią galima tik modifikuojant krakmolą.

1.7.1. Krakmolo panaudojimas gofruoto kartono pramonėje

Kartono pramonėje, krakmolas naudojamas klijams gauti. Klijų savybės turi atitikti kelis pagrindinius reikalavimus: krakmolo klijų sąnaudos turi būti mažos, klijai turi turėti gerą atsparumą šlyčiai, bei klijų retrogradacija turi būti lėta. Kad krakmolo klijų sąnaudos būtų mažos, klijai turi suklijuoti gofrą (angl. *flute*) su popieriumi mažiausiu įmanomu klijų kiekiu ir kad išliktų pakankamai geras gofruoto kartono lankstumas. Dažnai nutinka taip, kad užtepus per mažą kiekį klijų ant gofruoto kartono ir jam patekus į džiovyklą kartonas yra perkaitinamas ir kartono lapai pradeda lenktis arba tampa traškūs (ne elastingi). Geras klijų atsparumas šlyčiai, reikalingas tam, kad kartoną būtų galima gaminti labai greitai. Korugatorius, kuris naudojamas gaminti gofruotą kartoną, iš kelių pakavimo popieriaus sluoksnių, kurie yra suklijuojami viengubo ir dvigubo suklijavimo mazguose. Dvigubo suklijavimo mazge yra suklijuojami popieriaus ir gofro sluoksniai. Po to antriniame suklijavimo mazge yra užklijuojamas trečias popieriaus sluoksnis. Korugatorius gali gaminti kartoną 500 metrų per minutę greičiu. Veikiant tokiu dideliu greičiu, krakmolo klijai labai suskystėja, dėl greito pernešamųjų volų sukimosi greičio. Jei klijai bus mažai atsparūs šlyčiai, jų klampa greitai sumažės, todėl klijai gali persigerti per popierių ir nesuklijuoti tinkamai gofro su popieriaus sluoksniu. Lėta krakmolo klijų retrogradacija reikalinga tam, kad pagaminus reikiamos klamos klijai jie išliktų ilgą laiką nepakitę, ir korugatoriui veikiant nereiktų keisti technologinių rodiklių pagal pastoviai kintančią klampą



1.19 pav. Gofruoto kartono suklijavimo schema [27].

Užtepti klėjai ant gofro turi per trumpą laiko tarpą įsigerti į popierių tam, kad kai ant jo bus uždedamas popieriaus sluoksnis, klėjai nepasišalintų nuo popieriaus, o kiek įmanoma daugiau įsigertų į popierių. Šioje stadijoje klampa turi didelę įtaką, nes jei klėjai bus per skysti (maža klampa), jie gali persigerti per popierių ar išbėgti per popieriaus šonus. Tai lems blogą popieriaus kokybę. Tačiau jei klėjai bus per tiršti, jie gerai nepadengs viso popieriaus paviršiaus, susidarys storas klėjų sluoksnis ir suklijavimas bus netolygus, tai lems produkto broką. Giminingumas popieriui yra svarbus tuo, kad klėjai įsigėrę į popierių sąveikauja su celiulioze ir sudaro vandenilinius ryšius. Kuo daugiau minėtų ryšių susidaro, tuo suklijavimas stipresnis.

1.7.2 Krakmolo panaudojimas popieriaus pramonėje

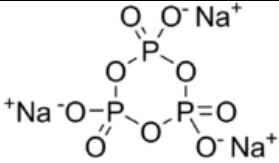
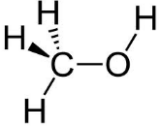
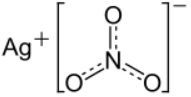
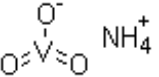
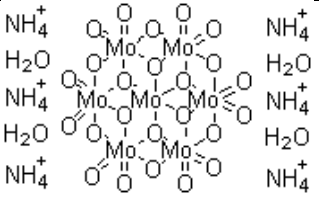
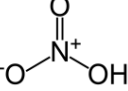
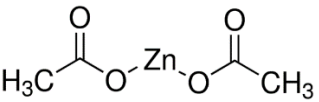
Tam, kad krakmolas būtų veiksmingai panaudotas popieriaus gamyboje, jis turi būti modifikuojamas. Nemodifikuotas krakmolas turi skirtingas savybes, tokias kaip: amilopektino ir amilozės santykis, granulė dydis, kleisterizacijos temperatūra ir granulė molekulinė masė [27]. Nepaisant to, į krakmolą yra dedama daug įvairių priedų norint išgauti reikiamas popieriaus savybes. Buvo atlikta daug tyrimų, kurie surastų naujų krakmolo pritaikymo būdų popieriaus gamyboje. Fizinės, cheminės ir genetinės modifikacijos pagerino krakmolo pritaikymą popieriaus pramonėje. Šiuo metu pagrindinės atliekamos modifikacijos yra šios: fizinė modifikacija, frakcionavimas į amilozę ir amilopektiną, termomechaninė konversija, rūgštinė hidrolizė, cheminė modifikacija, oksidacija, fermentinė konversija [27,38].

Termomechaninė konversija, rūgštinė hidrolizė ir fermentinė hidrolizė naudojama norint suskaidyti krakmolo granules, taip sumažinant krakmolo molekulinę masę [27,38], todėl krakmolo suspensijos klampa sumažėja. Sumažinus krakmolo suspensijos klampą, atsiveria pritaikymo galimybė popieriaus padengime (*angl. coating*), kuris atliekamas prispaudimo ar formavimo presuose [38]. Kita vertus, šis krakmolo molekulinės masės sumažėjimas, sumažina popieriaus maksimalų tvirtumą [27,38]. Todėl norint išlaikyti popieriaus tvirtumą, reikia didinti užnešamo krakmolo kiekį arba naudoti modifikuotą krakmolą, kuris turėtų geresnes savybes nei gamtinis.

2. TYRIMO METODAI IR MEDŽIAGOS

2.1 Medžiagos, naudotos tiriamajame darbe

2.1 lentelė. Tiriamajame darbe naudotų reagentų sąrašas

Medžiagos pavadinimas	Cheminė formulė	Gamintojas, grynumas
Kviečių krakmolas	$(C_6H_{10}O_5)_n$	AB „Amilina“
Natrio hidroksidas	NaOH	Chempur, grynumas >99%
Natrio sulfatas	Na_2SO_4	SIGMA-ALDRICH, grynumas $\geq 99\%$
Natrio trimetafosfatas		SIGMA-ALDRICH, grynumas $\geq 95\%$
Metanolis		SIGMA-ALDRICH, grynumas $\geq 99,9\%$
Druskos rūgštis	HCl	Fluka, grynumas >36%
Sidabro nitratas		SIGMA-ALDRICH, grynumas $\geq 99\%$
Amonio metavanadatas		Penta, grynumas > 99%.
Amonio molibdatas		Chempur, grynumas >99%.
Azoto rūgštis (nitrato rūgštis)		Chempur, grynumas > 99%.
Cinko acetatas		Lach-Ner, grynumas > 99%.

2.2 Krakmolo fosforilinimas

Stiklinėje pasveriamas gamtinis krakmolas. Atskiruose induose pasveriamas natrio hidroksidas ir natrio trimetafosfatas. Abu minėti reagentai ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Ištirpus reagentams, viskas supilama į indą, kuriame yra krakmolas. Suspensija gerai išmaišoma, kad neliktų aglomeratų ir suspensija būtų homogeniška. Toliau suspensija yra šildoma iki pasirinktos temperatūros ir joje išlaikoma 3 – 10 valandų. Po išlaikymo, krakmolo suspensija yra neutralizuojama 1M druskos rūgšties tirpalu iki silpnai rūgštinės terpės, t. y. pH 6,5. Toliau plaunama dejonizuotu vandeniu, siekiant pašalinti reakcijos metu susidariusias druskas ir nesureagavusias mažamolekules medžiagas. Po to mišinys supilstomas į – 1000 ml talpos indelius ir centrifuguojamas (centrifūga *BECKMAN AVANTI J-20XP, JAV*). Centrifūgos rotorius – *BECKMAN (JLA 8.1)*. Centrifuguojama esant 5000 aps/min 8 min. Po centrifūgavimo nusėdęs krakmolas buvo plaunamas 600 ml dejonizuotu vandeniu. Suspensija vėl išmaišoma ir procedūra kartojama penkis kartus, tomis pačiomis sąlygomis. Po centrifūgavimo, krakmolas buvo parą džiovinamas 40 °C temperatūroje, konvekciniėje džiovinimo spintoje.

2.3 Fosforo kiekio nustatymas spektrofotometriniais metodais

Į 250 ml stiklinę pasveriamas 25 gramai sauso fosforilinto krakmolo ir įpilama 250 ml metanolio/vandens 7/3 tūrio santykiu. Mišinys maišomas 15 min., 700 apsisukimų per minutę greičiu. Po to mišinys centrifuguojamas (centrifūga *BECKMAN AVANTI J-20XP, JAV*), centrifūgoje naudoti indeliai – 250 ml talpos (indeliai dengti teflonu). Centrifuguojama esant 5000 aps/min 8 min. Po centrifūgavimo nusėdęs krakmolas buvo plaunamas 250 ml metanolio/vandeniu, išmaišoma ir vėl centrifuguojama tomis pačiomis sąlygomis du kartus. Atlikus centrifūgavimus, krakmolas buvo parą džiovinamas 40 °C temperatūroje.

Į porcelianinius tiglius pasveriamas 1 – 5 gr mėginio sausos medžiagos. Pripilama 10 ml 10 % cinko acetato tirpalo ir kaitinama mufelinėje krosnyje palaipsniui keliant temperatūrą nuo 80 °C iki 550 °C. Pasiekus 550 °C temperatūrą, mėginiai deginami dar 2 valandas. Atvėsinus pelenus, į tiglius pripilama po 10 ml 29 % azoto rūgšties (HNO_3) ir palaikoma kelias minutes, kad ištirtų pelenai. Tada tirpalai iš tiglių perpilami į 100 ml matavimo kolbas. Taip pat į kolbas pilama po 10 ml amonio vanadato (NH_4VO_3) 0,25 % tirpalo, po 10 ml amonio molibdato (NH_4MO_3) 5 % tirpalo ir sumaišoma. Tirpalai yra laikomi 30 min. Tada *Agilent 8453 UV-Vis* spektrofotometru yra matuojama jų 460 nm bangos ilgio spinduliuotės sugertis.

Fosforo koncentracija (kuri yra tiesiogiai proporcinga tirpalų šviesos sugerčiai) apskaičiuojama iš kalibravimo grafiko, sudaryto naudojant standartinius kalio dihidrofosfato tirpalus.

Fosforo kiekis P, % bandinyje apskaičiuotas remiantis formule:

$$P = \frac{a \cdot 100}{w \cdot 1000},$$

a – fosfatų koncentracija (mg P/100 ml pagal kalibravimo grafiką),

w – sauso bandinio, pasverto analizei, masė (g).

Apskaičiavus bendrą fosforo kiekį mėginyje ir nustatius kiek yra likę fosforo gamtiniame krakmole po reakcijos be tinklinimo agento, galime sužinoti prisijungusio fosforo kiekį reakcijos metu:

$$P_{pr} = P_{Bendr} - P_{Gamt}$$

P_{pr} – prisijungęs fosforo kiekis, %

P_{Bendr} – nustatytas bendras pavyzdžio fosforo kiekis, %

P_{Gamt} – fosforo kiekis gamtiniame krakmole po reakcijos, %.

Apskaičiavus prisijungusio fosforo kiekį galime sužinoti kiek procentų įdėto fosforo sureagavo, t.y. reakcijos efektyvumą, %:

$$Efektyvumas = \frac{P_{pr}}{P_{\text{dėt}}} \cdot 100 \%$$

P_{pr} – prisijungęs fosforo kiekis, %

$P_{\text{dėt}}$ – įdėtas į reakcijos mišinį fosforo kiekis, %.

2.4 Krakmolo fosfato ir dikrakmolo fosfato nustatymas potenciometrinio titravimo būdu

Pirmiausiai fosforilintas krakmolas pakeičiamas iš druskos į H-formą. Tam pasveriamas 15 g. fosforilinto krakmolo, įvertinant drėgmę, užpilama 75 ml 1M HCl rūgšties ir maišoma 5 min. Išmaišyta suspensija laikoma 5 val. 4 °C temperatūroje, kas valandą maišoma taip, kad nusėdęs krakmolas pasiskirstytų po visą druskos rūgšties tirpalo tūrį. Išlaikius 5 valandas, suspensija centrifuguojama esant 5000 aps/min, 8 min., 250 ml talpos induose. Supernatantas nupilamas, o nusėdęs krakmolas plaunamas 125 ml dejonizuotu vandeniu penkis kartus iki tol, kol supernatante nebelieka chlorido jonų. Įsitikinimui, kad supernatante neliko chlorido jonų, į tirpalą yra įlašinama

0,1 M AgNO₃. Jei tirpalas susidrumsčia ir iškrenta pilkos spalvos nuosėdos, krakmolą plaunamas dar kelis kartus, kol supernatante neliks chlorido jonų. Tada modifikuotas krakmolą yra praskiedžiamas 20 ml dejonizuoto vandens ir paliekamas per naktį. Po išlaikymo H- formos krakmolą yra titruojamas 0,1 M natrio hidroksido tirpalu. Potenciometrinio titravimo rezultatai įvertinami pH šuoliu ir pagal sunaudotą natrio hidroksido kiekį apskaičiuojamas anijoninių grupių molinis santykis krakmole.

Skaičiuojama, kiek natrio hidroksido moliais buvo sunaudota pirmajam ir antrajam pH šuoliui titravimo metu:

$$n_{NaOH}^1 = \frac{C_M \cdot V_{NaOH}^1}{1000}, mol$$

$$n_{NaOH}^2 = \frac{C_M \cdot V_{NaOH}^2}{1000}, mol$$

C_M – molinė NaOH koncentracija, mol/L

n_{NaOH} – NaOH moliai, mol

V_{NaOH} – sunaudotas NaOH tūris titravimui, ml

Apskaičiuojama, kiek molių MSMP ir DSMP anijonų yra krakmolo mėginyje, mol/g, taip pat titravimo metu pirmasis pH šuolis nusako DSMP kartu su MSMP molius, todėl norint žinoti tikslų DSMP molių kiekį iš bendro skaičiaus atimami MSMP moliai:

$$n_{DSMP+MSMP} = \frac{n_{NaOH}^1}{m_{mėg}}, mol/g$$

$$n_{MSMP} = \frac{n_{NaOH}^2}{m_{mėg}}, mol/g$$

$$n_{DSMP} = n_{DSMP+MSMP} - n_{MSMP}$$

$m_{mėg}$ – titravimui paimto mėginio masė, g

$n_{DSMP+MSMP}$ – DSMP ir MSMP anijonų molių suma, mol

n_{MSMP} – MSMP anijono molių kiekis, mol

n_{DSMP} – DSMP anijono molių kiekis, mol

2.5 Krakmolo kleisterio reologinių savybių analizė

Krakmolo gelio reologinės savybės buvo tiriamos naudojant *TA instruments rheometer DH* – 3 prietaisą.

Pradžioje buvo paruošiama 10 % krakmolo suspensija, kurios analizė buvo suskirstyta į kelis etapus :

1. Mėginys maišomas 50 °C temperatūroje 30 s. reometro rotoriaus kampinis greitis 20 rad/s.
2. Laukiama pilno temperatūros nusistovėjimo iki 50 °C 30 s.
3. Tada temperatūra keliami 5 °C/min greičiu iki 95 °C, rotoriaus kampinis greitis 20 rad/s.
4. Mėginys laikomas 5 min. 95 °C, rotoriaus kampinis greitis 20 rad/s.
5. Tada per 9 min. aušinama iki 50 °C išlaikant pastovų rotoriaus kampinį greitį 20 rad/s.
6. Mėginys laikomas 5 min. 50 °C, rotoriaus kampinis greitis 20 rad/s.

Naudojant *TA Trios* programą buvo analizuojami pateikti duomenys: kleisterio klampa (η), Pa·s, maksimalus krakmolo granulių išbrinkimas, s, gelio klampa aušinimo pabaigos taške, Pa·s, kleisterizacijos maksimumo ir pabaigos taško klampos santykis

2.6 Krakmolo tinklinimo kinetikos tyrimas

Viena iš šio darbo užduočių buvo nustatyti, per kokį laiką reakcijos metu krakmolas gali prisijungti maksimalų kiekį fosforo. Šildant krakmolo suspensiją, kas valandą buvo imamas mėginys, nustatoma suspensijos pH ir kiek reikia 1N HCl, norint neutralizuoti šarminę terpę. Taip yra įvertinama, kiek natrio hidroksido yra sunaudojama reakcijos metu. Kaip žinoma, natrio hidroksidas reakcijoje dalyvauja kaip katalizatorius, tačiau jis taip pat suvartojamas ir lipidų bei jų junginių hidrolizei ir pašalinimui nuo krakmolo granulės paviršiaus ar vidaus.

2.7 Krakmolo klijų paruošimas

Į 800 ml vandens, kuris yra 40°C temperatūros, įdedama 50 g. krakmolo, 9,5 g. natrio hidroksido ir maišoma 10 min., 50 Hz dažniu. Pastoviai maišant, į mišinį įpilama 1000 ml vandens, kurio temperatūra buvo 20 °C. Išmaišius, toliau per 8 min. suberiama 450 g. krakmolo. Po to dedama 7,5 g. natrio tetraborato ir toliau 10 min. maišoma 50 Hz dažniu.

Jeigu po klijų paruošimo suspensijoje matomas didelis oro burbulų kiekis, tokių klijų tirti negalima. Klijus reikia išvakuoti. Vakuavimas atliekamas rotaciniame – vakuuminiame distiliatoriuje – *Buchi*, 150 – 200 mbar slėgyje, 30 °C temperatūroje, 2 min.

2.2 lentelė. Krakmolo klijų paruošimo receptūra ir paruošimo sąlygos.

1.	<i>Pirminio krakmolo mišinio (dispersijos) paruošimas</i>		
	<i>Vanduo</i>	<i>g</i>	<i>160</i>
	<i>Vandens temperatūra</i>	<i>°C</i>	<i>20</i>
	<i>Kraskmolas</i>	<i>g</i>	<i>10</i>
	<i>Natrio hidroksidas</i>	<i>g</i>	<i>1,9</i>
	<i>Maišymo dažnis</i>	<i>Hz</i>	<i>50</i>
	<i>Maišymo trukmė</i>	<i>s</i>	<i>300</i>
2.	<i>Antrinio krakmolo mišinio (dispersijos) paruošimas</i>		
	<i>Vanduo</i>	<i>g</i>	<i>200</i>
	<i>Vandens temperatūra</i>	<i>°C</i>	<i>20</i>
	<i>Kraskmolas</i>	<i>g</i>	<i>90</i>
	<i>Kraskmolo dozavimo trukmė</i>	<i>s</i>	<i>480</i>
	<i>Natrio tetraboratas</i>	<i>g</i>	<i>1,5</i>
	<i>Maišymo dažnis</i>	<i>Hz</i>	<i>50</i>
	<i>Maišymo trukmė</i>	<i>s</i>	<i>300</i>

2.8 Krakmolo ir krakmolo klijų gelio reologinių savybių analizė

Krakmolo ar krakmolo klijų suspensijos reologinės savybės buvo tiriamos reometru *TA instruments rheometer DH – 3* (TA instruments, JAV).

Žemiau pateikiamos naudotos osciliacijos tyrimų sąlygos:

1. Mėginys tempiamas 10 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ jėga 3 rad/s kampiniu dažniu 25 °C temperatūroje 600 s., temperatūra keliama 5 °C/min greičiu iki 90°C.

2. Mėginys tempiamas 10 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ jėga 3 rad/s kampiniu dažniu ir laikomas 10 min. 90 °C temperatūroje.

3. Mėginys tempiamas 10 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ jėga 3 rad/s kampiniu dažniu ir aušinamas 5 °C/min greičiu iki 25°C.

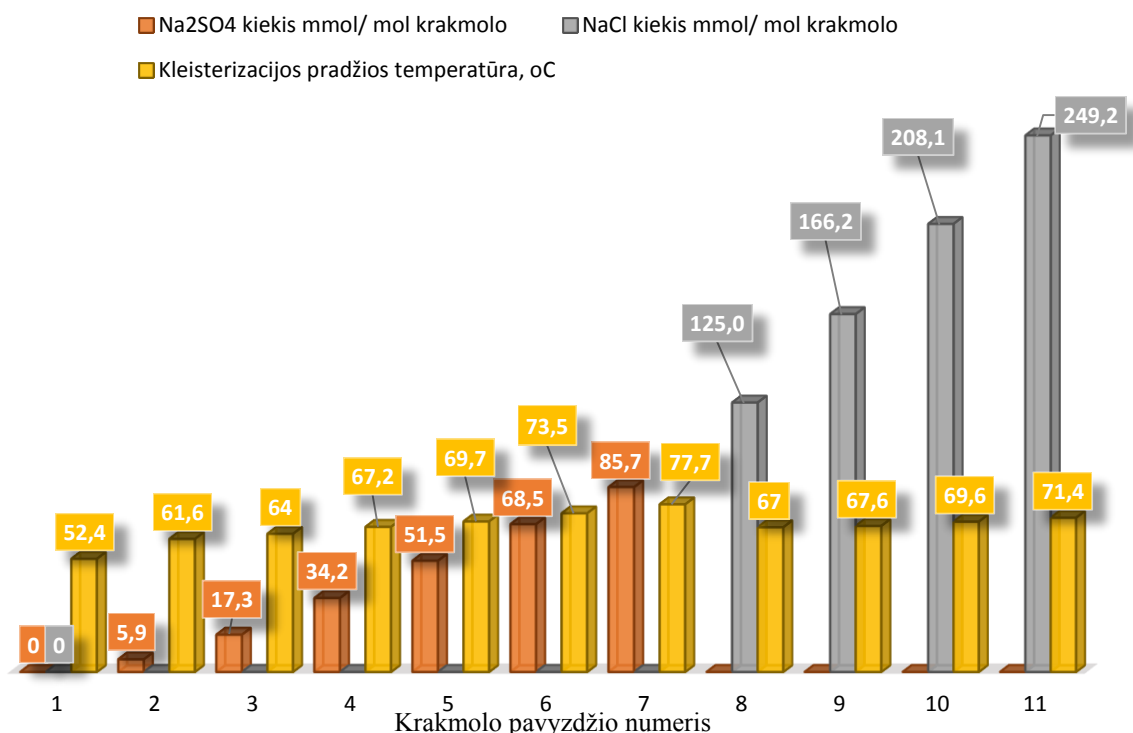
4. Mėginys tempiamas $10 \mu\text{N}\cdot\text{m}$ jėga 3 rad/s kampiniu dažniu ir išlaikomas $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 5 min.

Naudojant *TA Trios* programą buvo analizuojami gauti duomenys, skaičiuojami gelio reologiniai parametrai, aprašantys sistemos fizines savybes: elastiškumo modulį (G'), klamos modulį (G'') ir delta kampą (δ).

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Fosforilinimo sąlygų parinkimas

Kviečių krakmolo fosforilinimas natrio trimetafosfatu (STMP) atliktas šarminėje terpėje, pusiau sausuoju metodu arba vandeninėje krakmolo dispersijoje, užtikrinant tolygų reagentų sumaišymą. Reakcijos metu siekiama išlaikyti granulometrinę krakmolo struktūrą, todėl fosforilimo reakcija turi vykti žemesnėje negu krakmolo kleisterizacijos pradžios temperatūra (T_{kl}). Gamtinis krakmolo T_{kl} yra 60–64 °C, o esant [Kr]:[NaOH]:[H₂O] moliniam santykiui [1]:[0,03]:[7,7] T_{kl} sumažėja iki 52,4 °C (3.1 pav). Kadangi natrio šarmas būtinas efektyviai tinklinimo reakcijai, todėl norint išvengti nepageidaujamos kleisterizacijos, į reakcijos mišinį galima dėti druskų priedų. Atlikti tyrimai siekiant išsiaiškinti, kiek druskų priedo, stabdančio kleisterizaciją, reikia įdėti į krakmolo suspensiją, kad kleisterizacijos pradžia būtų virš 70 °C. Tokia temperatūra būtų technologiškai priimtina. Tyrimams buvo pasirinktos natrio sulfato ir natrio chlorido druskos. Šios druskos su krakmolu nereaguoja, yra pigios ir jas lengva pašalinti po reakcijos.



3.1 pav. Krakmolo kleisterizacijos pradžios temperatūros priklausomybė nuo naudotos druskos kiekio esant [Kr]:[NaOH]:[H₂O] moliniam santykiui [1]:[0,03]:[7,7]

Nustatyta, kad kaitinant krakmolo suspensiją su priedais, 7 pavyzdyje, kleisterizacija prasidėjo esant 77,7 °C, o suspensija su natrio chloridu 11 pavyzdyje, kleisterizacijos pradžią pasiekė 71,4 °C temperatūroje. Nors moliniu santykiu natrio chloridas palyginti su natrio sulfatu

(3.1 pav), buvo tris kartus didesnis - 249,2 ir 85,7, bet kleisterizacijos pradžia su natrio chlorido didesniu druskų kiekiu buvo esant 71,4 °C temperatūrai. Vadinasi, Na₂SO₄ sąnaudos išlaikant krakmolo granulių struktūrą modifikavimo metu būtų mažesnės negu NaCl. Todėl tolimesniems tyrimams buvo pasirinkta Na₂SO₄ druska. Be to, literatūroje [30] buvo teigiama, kad tinklinimo agentas (STMP) geriau prisijungia prie krakmolo ir greičiau sudaro tarpmolekulinius tiltelius, jei krakmolo suspensijoje yra natrio sulfato.

Parenkant optimalias kviečių krakmolo tinklinimo sąlygas ir modifikavimo reagentų sudėtį bei santykį, atlikta 15 krakmolo tinklinimo reakcijų (3.1 lentelė):

3.1 lentelė. Krakmolo tinklinimo sąlygos ir reagentų molinis santykis.

Pavyzdys	Na ₂ SO ₄ kiekis, mmol/mol krakmolo	NaOH kiekis, mmol/mol krakmolo	STMP kiekis, mmol/mol krakmolo	H ₂ O kiekis, mol/mol krakmolo	Reakcijos trukmė, val.	Temperatūra, °C
0	0	40	0	10	10	45
1	0	40	0,5	10	10	45
2	0	8	0,5	10	10	45
3	0	4	0,5	7,5	10	45
4	0	4	0,25	7,5	10	45
5	0	8	0,75	10	10	45
6	0	4	0,25	5	10	45
7	114	53	63,5	21,1	3	45
8	114	53	31,8	21,1	3	45
9	171	53	31,8	21,1	3	65
10	171	53	63,5	21,1	3	65
11	171	53	63,5	21,1	24	45
12	114	40	0,32	11,2	3	65
13	114	40	0,24	11,2	3	65
14	114	40	0,16	11,2	3	65
15	114	40	0,08	11,2	3	65

Gaminant nuo 1 iki 6 tinklinio krakmolo pavyzdžius (3.1 lentelė), buvo pasirinkta optimali temperatūra 45 °C. Aukštesnės nei 60 °C pasirinkti nebuvo galima, nes dėl suspensijoje esančio natrio hidroksido, krakmolas pradeda kleisterizuotis esant 50-52 °C temperatūrai. Todėl parenkant aukštesnę temperatūrą, siekiant didinti reakcijos greitį, atitinkamai trumpinti laiką, dėta 0,17 arba 0,11 mol Na₂SO₄/mol krakmolo. Vizualiai įvertinus gautą modifikuotą krakmolą, matyti,

kad visų pavyzdžių granulių struktūra išlaikoma, todėl jie tinkami tolimesniems kiekybiniais ir kokybiniais savybių tyrimams.

3.2 Krakmolo fosforilimo laipsnio įvertinimas

Prie krakmolo prisijungusio fosforo kiekį galima įvertinti keliais būdais. Pagrindinis būdas įvertinti bendrą fosforo kiekį mėginyje - spektrofotometriškai. Tokia analizė leistų įvertinti, ar pavyko krakmolą sutinklinti fosforinėmis grupėmis, ir kiek jo prisijungė prie krakmolo. Yra žinoma, kad kviečių krakmole yra pakankamai didelis kiekis fosfolipidų, ypač lizofosfatidilcholino. Tačiau lipidus iš dalies galima pašalinti su natrio hidroksido tirpalu. Iš 3.1 lentelės matyti, kad reakcijoje natrio hidroksidas yra naudojamas katalizuoti reakciją, taip pat atlieka ir lipidų pašalinimo funkciją. Sintezės metu nuo krakmolo granulės paviršiaus yra pašalinami lipidai, todėl aptiktas fosforas yra tas, kuris sudaro tarpmolekulinius tiltelius. Tačiau šis metodas turi netikslumų todėl, kad negalima tiksliai įvertinti, kiek natrio hidroksido yra sunaudojama natrio trimetafosfato ciklinio žiedo atidarymui, ir kiek lipidų bei riebalų rūgščių pašalinimui.

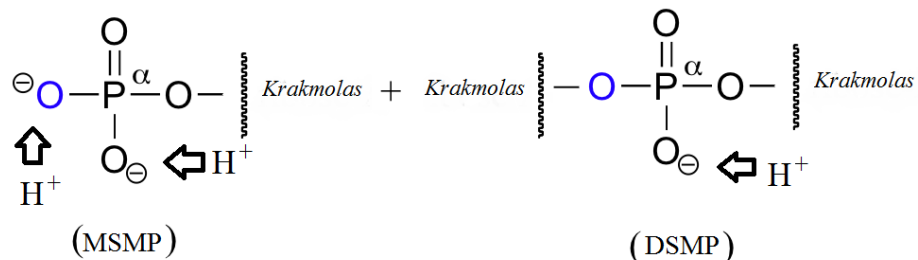
3.2 lentelė. Bendro ir prisijungusio fosforo kiekis modifikuoto krakmolo pavyzdžiuose ir reakcijos efektyvumas

Pavyzdys	Bendras fosforo kiekis, %	Prisijungęs fosforas, %	Reakcijos efektyvumas, %
0	0,0030	-	-
1	0,0060	0,0032	11,3
2	0,0060	0,0029	10,0
3	0,0060	0,0029	10,1
4	0,0043	0,0011	8,0
5	0,0060	0,0029	6,8
6	0,0040	0,0009	6,3
7	0,3630	0,3599	9,9
8	0,2243	0,2212	12,1
9	0,2210	0,2178	11,9
10	0,3946	0,3914	10,7
11	0,3530	0,3499	9,6
12	0,0087	0,0056	30,1
13	0,0066	0,0035	24,3
14	0,0066	0,0035	37,7
15	0,0033	0,0001	2,6
Gamtinis	0,0584	0	-
„All Starch“	0,0480	nežinoma	nežinoma
“MYLD BOND”	0,0430	nežinoma	nežinoma

Kviečių krakmole yra pakankamai didelis fosforo kiekis 0,0584 %. Po krakmolo apdorojimo šarmo tirpalu, palaikant reakcijos sąlygas, pašalinama iki 94 % fosforo ir lieka tik 0,003 %. Remiantis atliktais tyrimų duomenimis galima teigti, kad natrio hidroksido tirpalas pašalina iki 94 % fosforo turinčių junginių. Tai greičiausiai sietina su tuo, kad šis tirpalas gali sukelti lipidų hidrolizės reakciją, kurios metu nuo granulės gali būti pašalinti fosfatidilcholino likučiai ir laisvos riebalų rūgštys [32]. Be to, šarminėje terpėje krakmolo granulės išbrinksta, todėl gali būti, kad natrio hidroksidas pašalina kai kuriuos granulės vidaus lipidus.

Pramoniniai krakmolo pavyzdžiai „All Starch“ ir „Myld Bond“ turi apie 0,045 % elementinio fosforo savo sudėtyje. Nėra žinoma, kokių reagentų santykiu yra atliktos komercinių produktų tinklinimo reakcijos, buvo siekiama atlikti kviečių krakmolo modifikavimą, esant minimalioms reagentų sąnaudoms, o gautų produktų reologinės savybės būtų panašios kaip komercinių analogų. Iš 3.2 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad efektyviausios modifikavimo reakcijos buvo 12 ir 14 pavyzdžiams. Šių reakcijų metu prisijungė virš 30 % fosforilimo agento (pagal fosforo kiekį). Remiantis 3.1 ir 3.2 lentelės duomenimis galima spręsti, kad reikalingas didelis natrio hidroksido ir natrio trimetafosfato molinis santykis, kad reakcijos metu natrio hidroksidas būtų sunaudotas ne tik lipidų pašalinimui nuo krakmolo granulės, bet ir katalizuotų modifikavimo reakciją.

Taip pat buvo atliktas krakmolo tinklinimo įvertinimas potenciometrinio titravimo būdu. Šiuo metodu galima nustatyti dikrakmolo fosfato ir krakmolo fosfato molinį santykį procentais. Jei potenciometrinio titravimo kreivės rodo šuolį, galime paskaičiuoti kiek tiriamajame mėginyje yra MSMP ir DSMP anijonų. Kaip anksčiau minėta, visos trys fosforinės grupės kartu su trifosforine grandine turi stiprias rūgštines hidroksi grupes, kurias galima jonizuoti esant $pK \sim 3$, o γ -fosforinės grupės turi antrinę silpną jonizaciją esant $pK \sim 8 - 9$ [26].



3.2 pav. Krakmolo monofosfato ir dikrakmolo monofosfato jonizacijos mechanizmas

Iš 3.1 paveiksle pateiktos schemos matome, kad krakmolo monofosfato (MSMP) darinys sąveikauja su dvigubai didesniu vandenilio jonų kiekiu. Todėl H formos MSMP neutralizuoti yra sunaudojamas didesnis kiekis natrio hidroksido, nei DSMP.

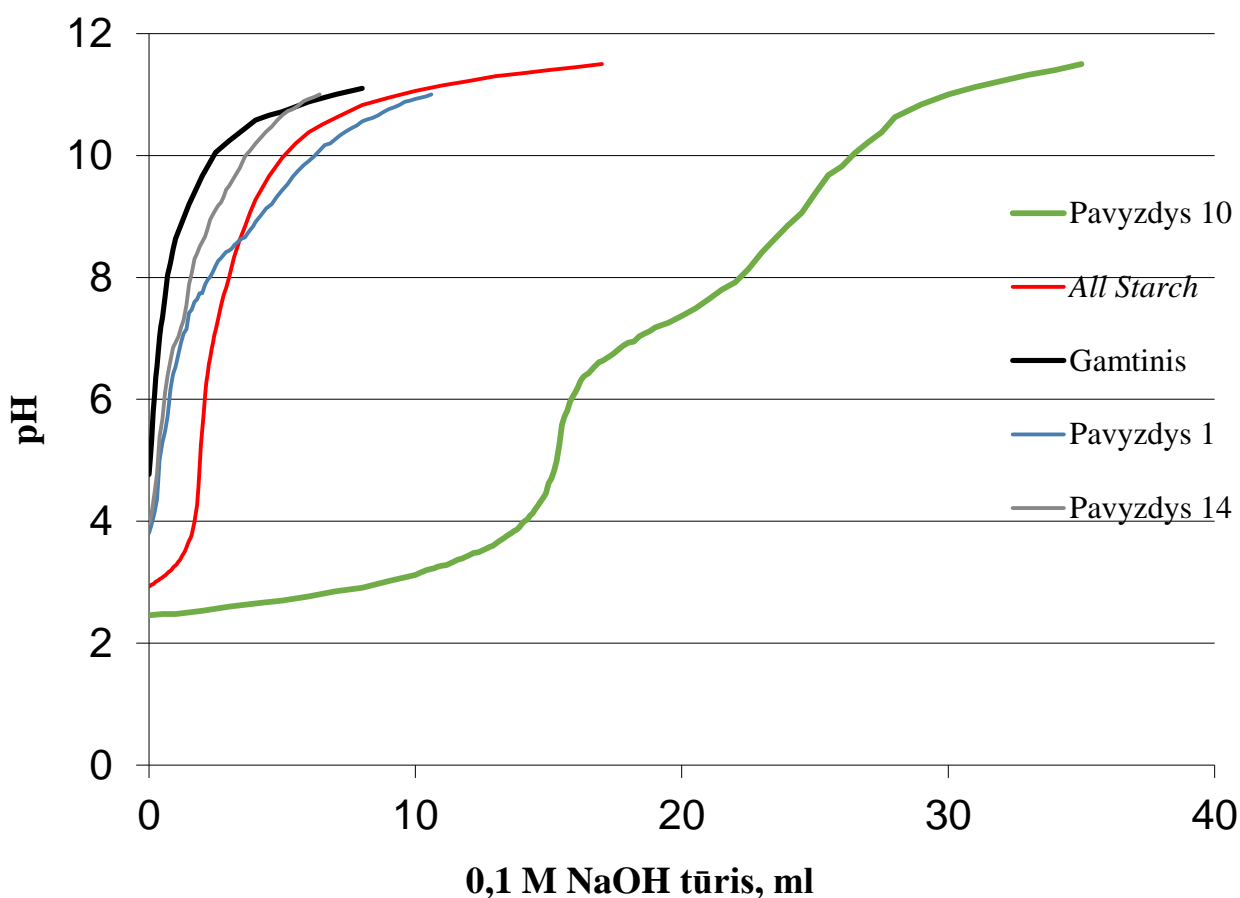
3.3 lentelė. Krakmolo pavyzdžių MSMP ir DSMP anjoninių grupių moliai 1g krakmolo ir jų molinis santykis fosforilintame krakmole

Pavyzdys	DSMP anjoninių grupių moliai 1g krakmolo, mol/g	MSMP anjoninių grupių moliai 1g krakmolo, mol/g	DSMP anjoninių grupių moliai, %	MSMP anjoninių grupių moliai, %
1	0,05	0	100	0
2	0,05	0	100	0
3	0,05	0	100	0
4	0,05	0	100	0
5	0,05	0	100	0
6	0,05	0	100	0
7	1,38	0,22	86,5	13,5
8	0,38	0,52	42,6	57,4
9	0,7	0,98	41,6	58,4
10	1,05	1,52	40,9	59,1
11	1,03	0,82	55,9	44,1
12	0,05	0	100	0
13	0,05	0	100	0
14	0,05	0	100	0
15	0,05	0	100	0
Gaminis	0,02	0	100	0
<i>All Starch</i>	1,23	0	100	0

Iš 3.3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad daugiausiai natrio hidroksido buvo sunaudota 10 pavyzdyje. Šiame krakmole buvo aiškiai matomi pH šuoliai titravimo metu. Tai įrodo, kad krakmole yra di-krakmolo ir krakmolo fosfato darinių. Tačiau atlikus tyrimus su kitais krakmolo pavyzdžiais, matyti, kad aiškiai įvertinti di-krakmolo ir krakmolo fosfato grupės galima tik 7-11 pavyzdžiuose, nes kituose krakmolo pavyzdžiuose šuolio nematyti (3.3 pav.) ir negalima

tiksliai pasakyti, kiek fosfatinių grupių yra susidarę gautuose pavyzdžiuose. Pramoninio krakmolo *MYLD BOND* potenciometrinio titravimo rezultatų nėra, nes šis krakmolas yra tinklintas POCl_3 ir šio titravimo atlikimas nėra aktualus.

Žemiau pateiktame 3.3 paveiksle matyti, kad visuose krakmolo pavyzdžiuose, kuriuose buvo mažiau nei 0,05 % elementinio fosforo, titravimo kreivėse nematyti pH šuolio ar staigaus pokyčio. Todėl galima teigti, kad šis metodas yra nepatikimas nustatant dikrakmolo ir krakmolo fosfato grupes, jei krakmole fosforo koncentracija neviršija 0,05 %.



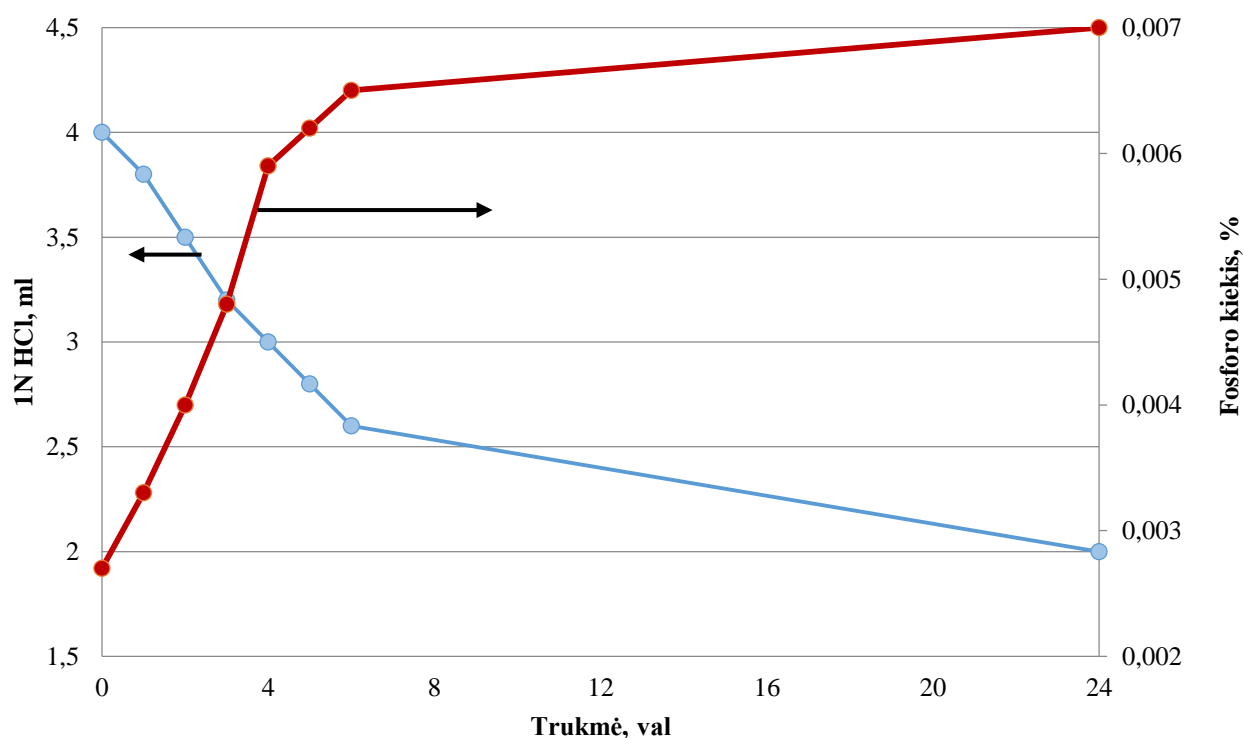
3.3 pav. Gamtinio ir modifikuoto krakmolo potenciometrinio titravimo kreivės

3.3 Krakmolo tinklinimo reakcijos kinetika

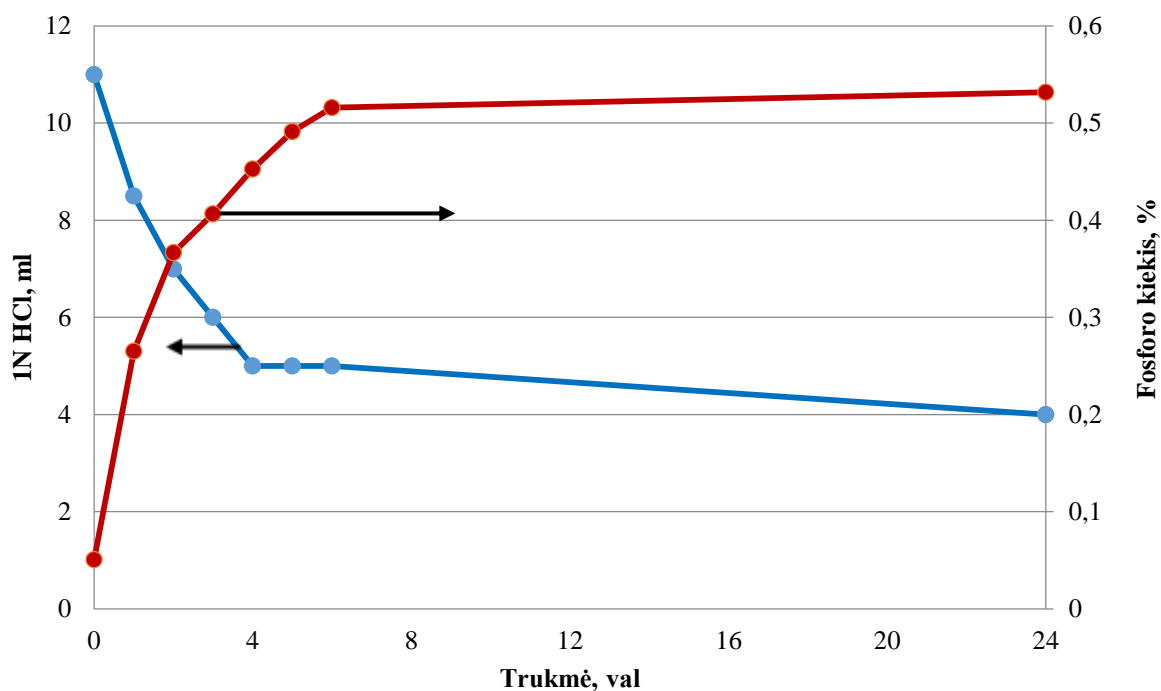
Viena iš šio darbo užduočių buvo nustatyti, per kokį laiką reakcijos metu krakmolas gali prisijungti maksimalų kiekį fosforo. Šildant krakmolo suspensiją, kas valandą buvo imamas mėginys, nustatomas suspensijos pH ir kiek reikia 1N HCl, norint neutralizuoti šarminę terpę. Taip įvertinama, kiek natrio hidroksido yra sunaudojama reakcijos metu.

Fosforilinio reakcijos kinetika buvo įvertinta nustatant prijungto fosforo ir sunaudoto NaOH kiekius. Fosforo kiekis tiesiogiai susijęs su reakcijos išeiga, o natrio hidroksidas dalyvauja ne tik reakcijos katalizavimui, bet ir lipidų hidrolizavimui. Todėl yra aktualu žinoti, kiek reakcijos metu yra sunaudojama šio tirpalo. Nustačius 1N NaOH kiekio kitimą vykstant modifikavimui, krakmolo suspensija buvo plaunama nuo susidariusių druskų ir hidrolizuotų lipidų. Atlikus krakmolo suspensijos plovimą, buvo nustatytas elementinio fosforo kiekis (3.4 ir 3.5 pav.).

Iš žemiau pateiktų duomenų matyti - kuo ilgiau išlaikant krakmolą, jis vis daugiau prisijungia fosforo. Taip pat matoma, kad reakcijai deaktyvuoti reikalingas vis mažesnis 1N HCl tirpalas (3.4 ir 3.5 pav.):



3.4 pav. Prijungto fosforo kiekio ir 1N NaOH kitimas vykstant kviečių krakmolo fosforilimo reakciją (10 pavyzdys).
 Reagentų molių santykis - [Kr]:[Na₂SO₄]:[NaOH]:[STMP]:[H₂O] = [1]:[171]:[53]:[0,32]:[11,2], T=65 °C



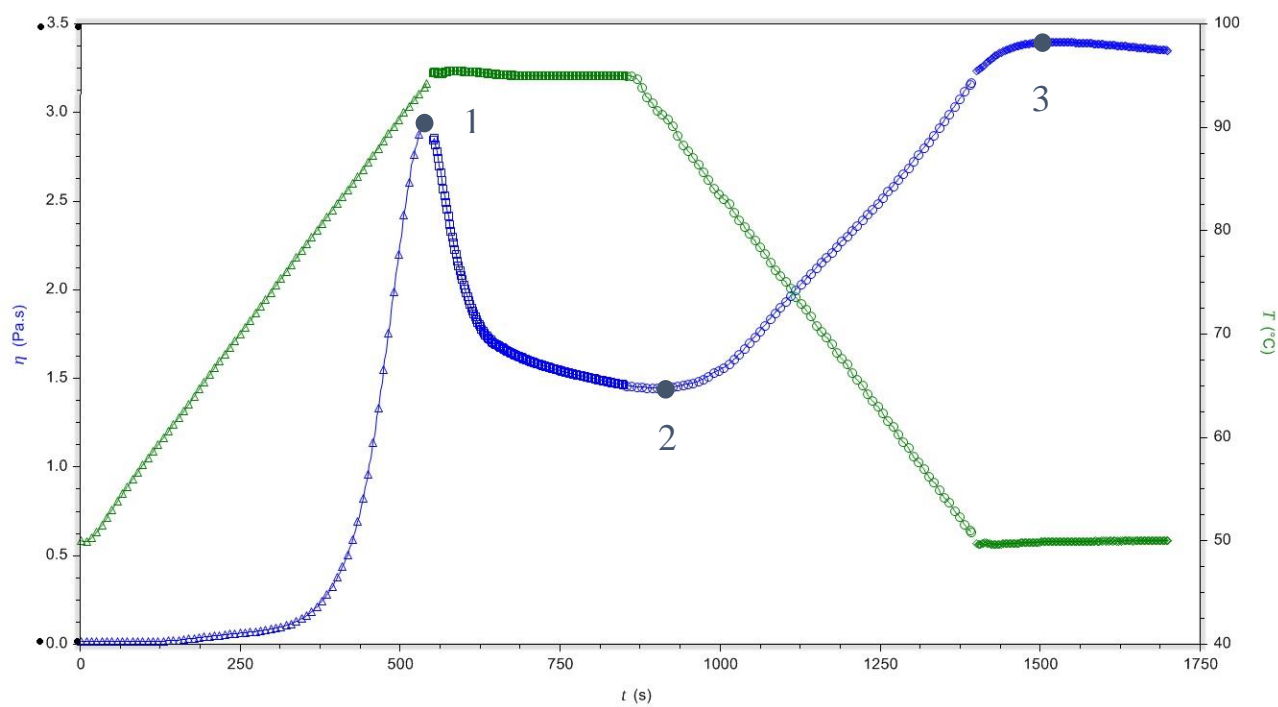
3.5 pav. Prijungto fosforo kiekio ir 1N NaOH kitimas vykdant kviečių krakmolo fosforilimo reakciją (12 pavyzdys).
 Reagentų molių santykis - [Kr]:[Na₂SO₄]:[NaOH]:[STMP]:[H₂O] = [1]:[114]:[40];[0,32]:[11,2], T=65 °C

Iš 3.4 ir 3.5 paveikslų matyti, kad vykstant reakcijai prisijungusio fosforo kiekis nuolat didėja, tačiau po 5 valandų nusistovi pusiausvyra ir fosforo kiekio kitimas labai nežymus. Iš to galima spręsti, kad optimaliausia reakcijos trukmė yra 5 valandos.

Iš 3.4 ir 3.5 paveikslų taip pat galima pasakyti, kad po 5 valandų reakcijos laiko sunaudotas natrio hidroksido kiekis šiek tiek skiriasi. Abiejose reakcijose buvo sunaudota daugiau nei 50 % į reakcijos mišinį įdėto natrio hidroksido, tačiau 12 pavyzdžio reakcijoje po 24 valandų buvo sunaudota pusė įdėto natrio hidroksido, o 10 pavyzdžio reakcijoje po 24 valandų buvo sunaudota 63,63 % natrio hidroksido. Tai gali būti siejama su tuo, kad 10 pavyzdyje naudotas natrio hidroksidas „atidarė“ tinklinimo agento ciklinį žiedą, tačiau nebeprišijungė prie krakmolo. Kadangi 12 pavyzdyje buvo naudota 100 kartų mažesnė tinklinimo agento koncentracija, tai reakcijos metu „atidarius“ tinklinimo agento ciklinius žiedus reakcijoje likusio natrio hidroksido koncentracijos užteko katalizuoti reakciją ir prijungti maksimalų kiekį fosforo prie krakmolo molekulių. Kaip ir minėta anksčiau, reakcijai reikalinga šarminė terpė, kurioje pH būtų apie 12, kad reakcija vyktų efektyviai, nes esant pH 10,5 krakmolo hidroksijonų koncentracija sumažėja 90 %. Taigi krakmolo hidroksi jonų reakcija su krakmolo trifosfatu ženkliai sulėtėja [26].

3.4 Fosforilinto krakmolo reologinių savybių tyrimas

Šildant krakmolo suspensiją, krakmolo granulės pradžioje brinksta - vyksta krakmolo kleisterizacija. 3.6 paveiksle pavaizduota gamtinio krakmolo kleisterizacijos kreivė, pasirinkus standartinį temperatūros kitimo režimą. Stebimas krakmolo suspensijos virtimas į kleisterį, jo atvėsinimas ir gelio susiformavimas. Iš paveikslo matoma, kad gamtinio krakmolo granulės pradeda brinkti, kai temperatūra pasiekia 60 °C. Krakmolo granulėms brinkstant, jos sąveikauja viena su kita ir dėl šios priežasties krakmolo suspensijos klampa pradeda didėti. Toliau keliant temperatūrą, krakmolo granulės brinksta vis daugiau ir krakmolo suspensijos klampa dar auga. Kai krakmolo granulės maksimaliai išbrinksta, klampa yra didžiausia (3.6 pav. 1 taškas), po to jos suyra ir praranda savo taisyklingą ovalinę formą. Nuo pirmojo taško, 3.6 paveiksle, suyra didžiausios krakmolo granulės, jų dydis būna apie 10 – 30 mikronų. Toliau išlaikant krakmolo kleisterį 95 °C temperatūroje, laikui bėgant pradeda irti ir mažesnės krakmolo granulės. Tačiau iš paveikslo matoma, kad krakmolo granulės suyra ne visos, nes suspensijos klampa nesumažėja iki tokio lygio, kaip proceso pradžioje. Vėstant krakmolo kleisteriui, vyksta fizikinis virsmas iš klampiatakės (krakmolo kleisteris) į elastišką būseną (krakmolo gelis). Krakmolo gelio susidarymas pažymėtas 3-uoju tašku, 3.6 paveiksle. Dinaminio reometro pagalba galima įvertinti maksimalią klampą prieš krakmolo kleisterizaciją, nustatyti krakmolo kleisterio klampą įvykus kleisterizacijai ir krakmolo kleisterio virtimą į elastišką būseną, tai yra gelį. Šio metodo tikslas buvo nustatyti krakmolo suspensijos ir gelio klamos priklausomybę nuo įdėto įvairaus kiekio tinklinimo agento bei kitų sąlygų pakeitimo.



3.6 pav. 10 % gamtinio kviečių krakmolo suspensijos klamos priklausomybė nuo temperatūros ir trukmės. 1 – maksimalios klamos taškas, 2 – kleisterizacijos pabaigos taškas, 3 – gelio klama aušinimo pabaigos taške

3.4 lentelė. Tinklinto krakmolo kleisterio ir gelio klamos matavimai

Pavyzdys	Maksimali klampa kleisterizacijos taške, Pa·s	Kleisterizacijos pabaigos taško klampa, Pa·s	Gelio klampa aušinimo pabaigos taške, Pa·s	Kleisterizacijos maksimumo ir pabaigos taško klamos santykis
1	2,46	1,44	5,44	1,71
2	3,1	2,06	6,6	1,5
3	3,17	2,36	6,78	1,34
4	3,12	2,31	5,79	1,35
5	2,51	1,97	5,13	1,27
6	2,99	2,36	4,56	1,27
12	1,2	1,12	2,78	1,07
13	1,25	1,18	2,58	1,06
14	1,29	1,23	2,53	1,05
15	1,91	1,43	4,36	1,33
Gamtinis	2,86	1,4	3,28	2,04
<i>MYLD BOND</i>	1,89	1,44	3,72	1,31
<i>All Starch</i>	1,76	1,63	3,59	1,08

Iš 3.4 lentelės matoma, kad po kiekvieno reakcijos pavyzdžio kleisterizacijos maksimumo ir kleisterizacijos pabaigos klamos santykis (iš 3.6 pav. 1 ir 2 taško verčių santykis) mažėja. Todėl galima teigti, kad po fosforilavimo reakcijos susidarę krakmolo tarpmolekuliniai tilteliai įtakoja granuliu brinkimą. Granulės brinksta ribotai, todėl mažėja krakmolo granuliu suirimas. Kaip žinoma, krakmolo granulėje esanti amilozė kleisterizacijos metu pereina į vandeninę fazę, o vanduo absorbuojasi į krakmolo granulę, todėl suspensijos klampa padidėja. Iš gautų duomenų galima daryti prielaidą, kad 12-15 pavyzdžiai buvo per daug sutinkinti, nes krakmolo granulės maksimaliai neišbrinko ir į krakmolo granulę absorbavosi mažiau vandens - granuliu tūris suspensijoje buvo mažesnis nei 1-4 pavyzdžiuose, tai įtakojo mažesnę krakmolo suspensijos klampą. 2-4 pavyzdžiuose kleisterizacijos maksimumo taško klampa buvo didesnė ir už gamtinio krakmolo. Šių pavyzdžių metu brinkimas buvo neribotas. Dėl tokio brinkimo būtų galima daryti prielaidą, kad krakmolo granulės, kurios labiau išbrinko nei gamtinio krakmolo, didesnė dalis amilozės perėjo į vandeninę fazę, o vanduo maksimaliai absorbavosi į krakmolo granulės vidų, taip padidindamas krakmolo suspensijos klampą. Tačiau iš 3.4 lentelės matoma, kad po kleisterizacijos,

t.y. po pirmojo taško, klampa pradėjo mažėti ir krakmolo granulės irti. Tai leidžia teigti, kad krakmolo granulės buvo tiek sutinkintos, kad padidintų granulių brinkimo laipsnį ir maksimalią kleisterizacijos klampą, bei nepanaikintų kleisterizacijos ir krakmolo granulių suirimo.

Taip pat 2-6 pavyzdžių atveju, po reagentų sumaišymo ir išlaikymo anksčiau nurodytoje metodikoje, buvo pastebėta, kad vandeninės fazės spalva beveik nepakito. Nors 1 ir 7-15 pavyzdžių, kuriuose buvo 40 ir daugiau mmol NaOH/mol krakmolo, vandeninės fazės spalva buvo sodriai geltona. Tai siejama su tuo, kad reakcijos metu naudotas natrio hidroksidas pašalino didelę dalį visų lipidų, esančių ant krakmolo granulės ir granulės viduje. Labai mažas kiekis natrio hidroksido (nuo 4 iki 8 mmol NaOH/mol krakmolo) nesugebėjo „atidaryti“ visų STMP ciklų ir tuo pačiu pašalinti krakmole esančių lipidų ar jų darinių, kurie sudaro amilozės ir lipidų kompleksus (ALK). Šių kompleksų panaikinimas arba jų suardymas krakmolo suspensijos maksimalią kleisterizacijos klampą sumažina [32]. Taigi nepašalinus visų minėtų kompleksų, maksimalus brinkimas padidėjo ne tik nuo fosforilavimo reakcijos, bet ir dėl to, kad reakcijos metu nebuvo pašalinta dalis ALK.

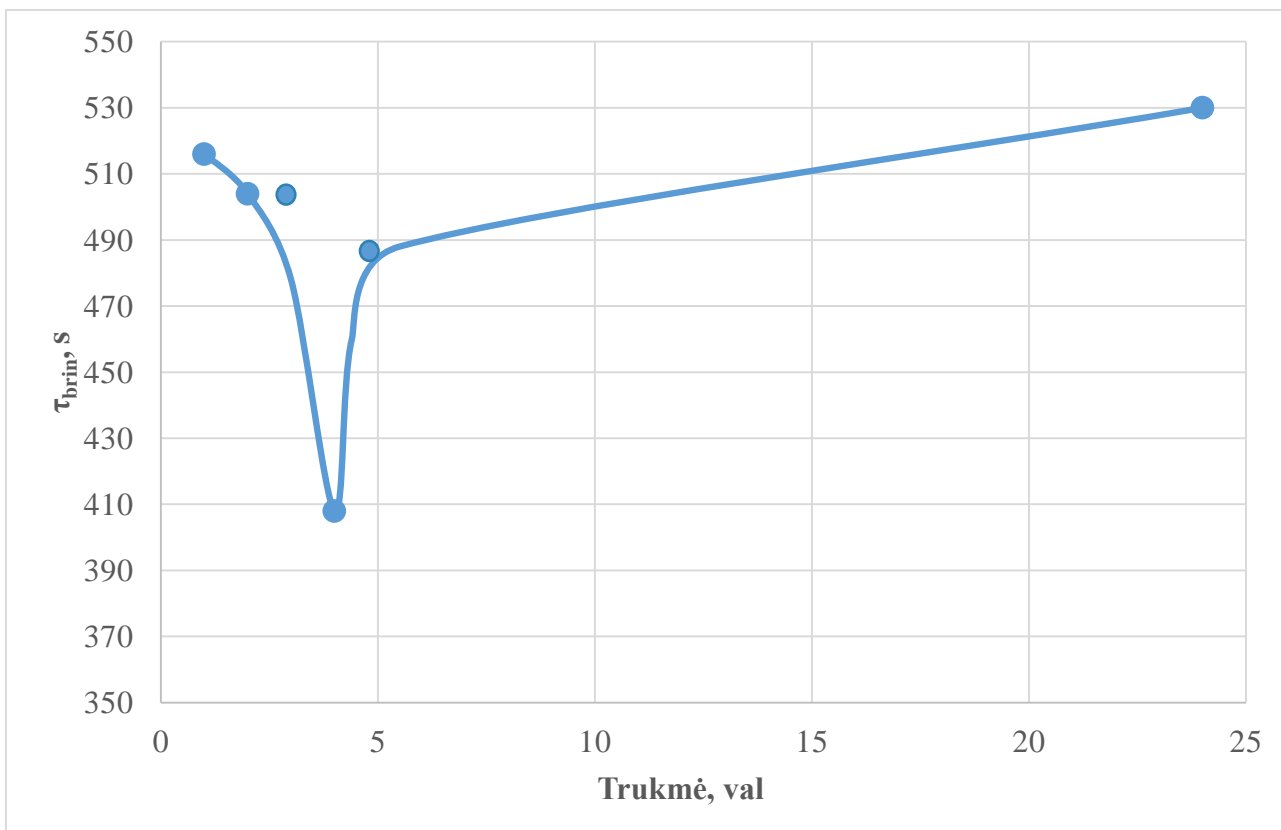
Proceso pabaigoje (3 taškas, 3.6 pav.) susidariusio gelio klamos 1-6 pavyzdžiuose labai skiriasi nuo kviečių gamtinio ir pramoninio tinklinto (*All Starch* bei *MYLD BOND*) krakmolo. Gamtinio krakmolo gelio klampa yra 3,28 Pa·s, o 1-6 pavyzdžių klampa padidėjo nuo 1,65 iki 2,07 karto. Gelio klamos padidėjimui didžiausią įtaką turėjo fosforilinimas. Kadangi amilopektinas prisijungė fosforo darinius, susitinklino tankiau, tai lėmė krakmolo gelio klamos padidėjimą.

Tačiau 1 pavyzdyje matoma (3.4 lentelė), kad gelio klampa yra mažesnė nei 2 ir 3 pavyzdyje. Gelio klamos sumažėjimas paaiškinamas tuo, kad buvo pašalinti ALK, kurie įtakoja ne tik krakmolo granulių brinkimo, bet ir gelio klampą. 4-6 pavyzdyje krakmolo gelio klamos sumažėjimą lemia mažesnis tinklinimo agento (STMP) kiekis ir fosforilavimo efektyvumas, kuris neviršijo 8 % (3.2 lentelė).

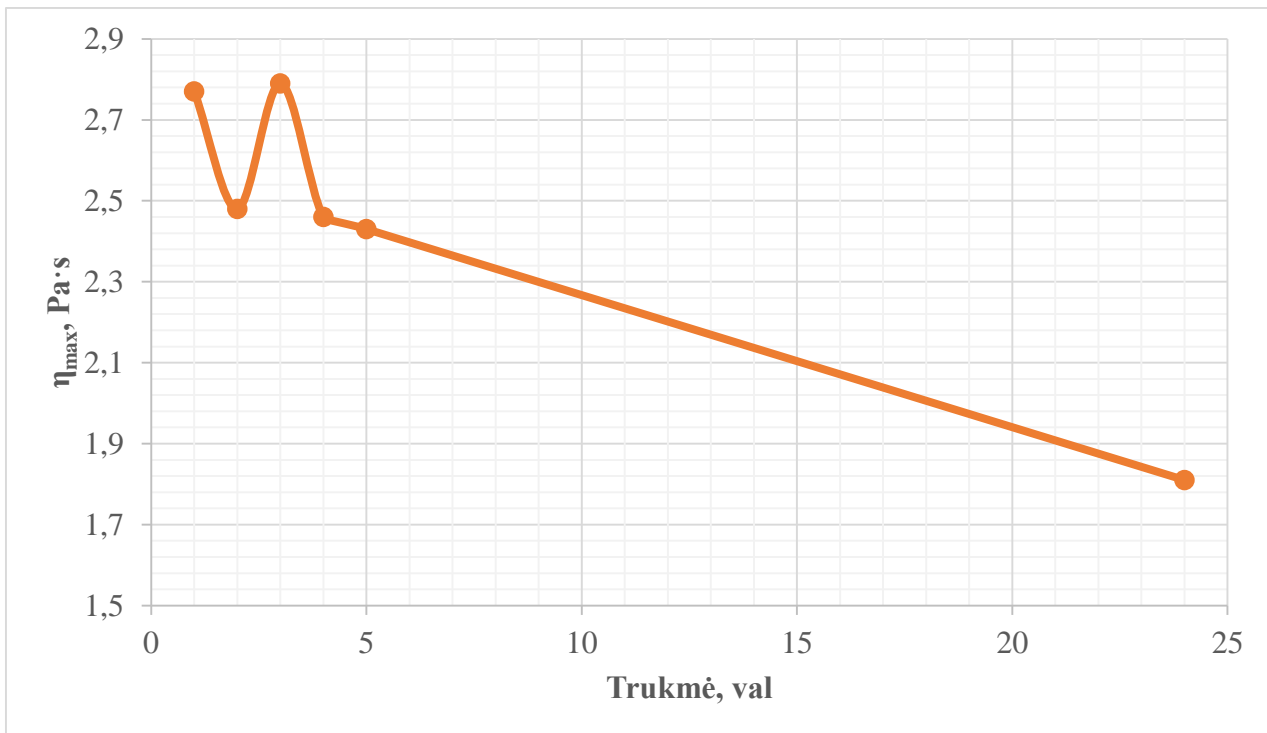
12-14 pavyzdžių atveju, gelio klampa sumažėjo nuo 0,86 iki 0,77 karto, lyginant su gamtinio krakmolo gelio klampa aušinimo taške. Kaip jau buvo minėta, tai siejama su tuo, kad krakmolo granulėms maksimaliai neišbrinkus, dėl susidariusių tarpmolekulinių tiltelių ir nevirtus kleisteriu, amilozei nepasišalinus į vandeninę krakmolo suspensijos fazę, bei maksimaliai pašalinus ALK, krakmolo gelis susidarė ne toks tvirtas, ir jo klampa tapo mažesnė.

Iš pateiktų duomenų galima teigti, kad 2-3 pavyzdžiai geriausiai atitiko norimas reologines savybes, t.y. krakmolo granulių brinkimas – maksimali kleisterizacijos klampa tapo didesnė nei gamtinio ar pramoninio krakmolo, taip pat galutinė gelio klampa padidėjo. Padidėjimas fiksuojamas iki 2,07 karto daugiau nei gamtinio krakmolo ir 1,88 karto daugiau nei pramoninio fosforilinto krakmolo.

Taip pat buvo atlikta 1 ir 3 fosforilinto krakmolo pavyzdžių reologiniai savybių tyrimai nuo modifikavimo trukmės. 1 ir 3 fosforilinto krakmolo pavyzdžiai buvo imami kas valandą ir lyginama kada pasiekiamas maksimalus granulių išbrinkimas, kokia maksimali krakmolo suspensijos klampa kleisterizacijos taške ir ataušinto gelio klampa.



3.7 pav. τ_{Brin} priklausomybė nuo išlaikymo trukmės reakcijos mišinyje (1 pavyzdys). Reagentų moliniu santykiu - [Kr]:[NaOH]:[STMP]:[H₂O] = [1]:[40]:[0,5]:[10], T=45 °C



3.8 pav. η_{\max} priklausomybė nuo išlaikymo trukmės reakcijos mišinyje (1 pavyzdys). Reagentų moliniu santykiu - [Kr]:[NaOH];[STMP]:[H₂O] = [1]:[40];[0,5]:[10], T=45 °C



3.9 pav. η_{gel} priklausomybė nuo išlaikymo trukmės reakcijos mišinyje (1 pavyzdys). Reagentų moliniu santykiu - [Kr]:[NaOH];[STMP]:[H₂O] = [1]:[40];[0,5]:[10], T=45 °C

Iš 3.7, 3.8 ir 3.9 paveikslo matyti, kad reakcijos metu ataušinto gelio klampa, maksimali klampa kleisterizacijos taške ir krakmolo granulių maksimalus išbrinkimo greitis skiriasi.

Po pirmos reakcijos valandos krakmolo granulės brinksta labai lėtai ir maksimali kleisterizacijos klampa panaši į gamtinio krakmolo. Tačiau atvėsinto gelio klampa padidėjo gamtinio krakmolo atžvilgiu, todėl galima teigti, kad jau po pirmos reakcijos valandos krakmolas pradėjo reaguoti su tinklinimo agentu. Spėjama, kad po pirmosios valandos reakcijos mišinyje susidaro MSTP, kuris šarminėje terpėje suskyla į MSMP ir PP [26].

Po antrosios reakcijos valandos maksimali kleisterizacijos klampa pradėjo mažėti, bet brinkimas pradėjo greitėti. Tai siejama su tuo, kad reakcijos metu praėjus 2 valandoms, natrio hidroksidas pašalina dalį lipidų ar jų darinių su amiloze, todėl suardžius ar panaikinus dalį ALK, krakmolo granulės brinko greičiau, nes lipidų kompleksai apriboja granulių brinkimą, bet kleisterizacijos maksimumo taške klampa sumažėjo dėl šių kompleksų suardymo ar panaikinimo.

Po trečios reakcijos valandos maksimali kleisterizacijos klampa pradėjo didėti ir granulių brinkimo greitis taip pat padidėjo. Granulių brinkimas greitėja dėl pašalinamų ALK nuo krakmolo granulių paviršiaus bei vidaus, kuo ilgiau krakmolas išlaikomas natrio hidroksido tirpale, tuo ALK pašalinama daugiau. Atvėsinto gelio klampa po trijų valandų labai pakito, lyginant su pirmosios valandos pavyzdžio rezultatais. Gelio klampa padidėjo 11,5 %, spėjama, kad šiame reakcijos etape, krakmolas pradėjo jungtis su tinklinimo agentu ir sudaryti tarpmolekulinius tiltelius [26]. Šios reakcijos etapo metu prasidėjo dikrakmolo fosfato susidarymas.

Po ketvirtosios reakcijos valandos maksimali kleisterizacijos klampa sumažėjo. Tikėtina, kad maksimali kleisterizacijos klampa sumažėjo, dėl krakmolo granulių sutinklinimo tarpmolekuliniais tilteliais, kurie riboja maksimalų granulių išbrinkimą. Tačiau granulių brinkimo greitis ryškiai padidėjo, iš 3.7 lentelės matoma, kad maksimali kleisterizacijos klampa pasiekta 408 sekunde, lyginant su trečios valandos kleisterizacijos maksimumu, kuris užfiksuotas 502 sekunde, granulių brinkimas pagreitėjo 23 %, o lyginant su gamtinio krakmolo, padidėjo 32,8 %. Tai siejama su tuo, kad pašalinus maksimalų kiekį ALK, šie įtarpos kompleksai neberiboja granulės brinkimo. Taip pat matoma, kad atvėsinto gelio klampa yra didžiausia - iš to galima spręsti, kad optimaliausias krakmolo fosforilinimas buvo pasiektas po ketvirtos reakcijos valandos.

Po penktosios reakcijos valandos maksimali klampa beveik nepakito, lyginant su ketvirtosios valandos parametrais, tačiau granulių brinkimo greitis sumažėjo. Tai siejama su tuo, kad po 5 valandų reakcijos metu, krakmolo granulės yra sutinklinamos taip, kad tarpmolekuliniai tilteliai pradeda riboti granulių brinkimą. Kadangi granulių brinkimas buvo apribotas, kleisterizacijos metu suiro mažesnė dalis granulių ir kleisteriui virstant geliu, gelio klampa sumažėjo.

Po dvidešimt keturių reakcijos valandų matoma, kad granuliu brinkimo greitis, maksimali kleisterizacijos klampa ir ataušinto gelio klampa sumažėjo. Tai paaiškinama tuo, kad granulės buvo taip sutinklintos, kad tarpmolekuliniai tilteliai apribojo visas minėtas savybes.

Iš 3.7, 3.8, 3.9 paveikslų matyti, kad didėjant fosforilinimo laipsniui maksimali kleisterizacijos klampa mažai kinta, tačiau paruošto gelio klampa ženkliai didėja, o pasiekus maksimumą, po 4 reakcijos valandos abiejų paminėtų rodiklių vertės pradeda mažėti. Galima daryti išvadą, kad po 4 valandų modifikavimo gautas geriausių savybių tinklintas krakmolos: brinkimo greitis minimalus, maksimali granuliu išbrinkimo ir ataušinto gelio klampa didžiausia.

Atlikta ir 3 fosforilinto krakmolos pavyzdžio klamos rodiklių priklausomybė nuo modifikavimo trukmės (3.5 lentelė):

3.5 lentelė. 3 fosforilinto krakmolos pavyzdžio klamos rodiklių priklausomybė nuo modifikavimo trukmės, kai reagentų molinis santykis [Kr]:[NaOH]:[STMP]:[H₂O] =[1]:[4];[0,5]:[10], T=45 °C.

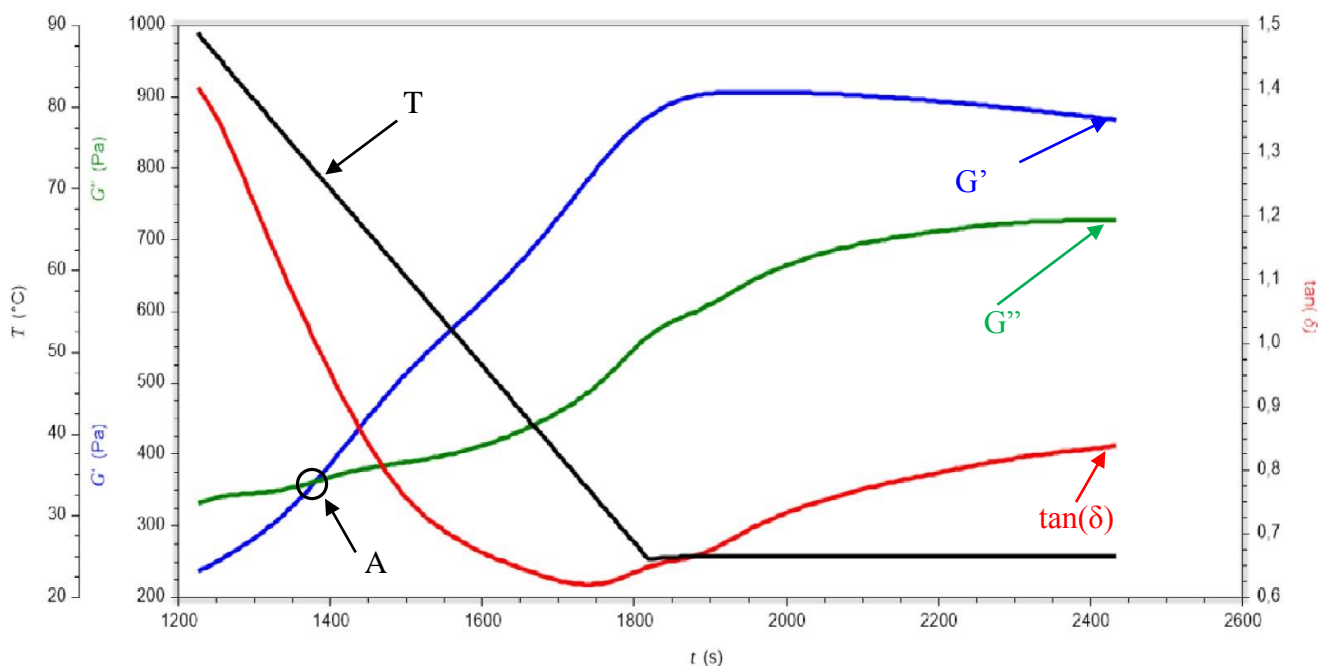
Modifikavimo trukmė, val	τ_{brin}	η_{max} , Pa·s	η_{gel} , Pa·s
1	520	2,76	4,65
2	502	2,66	5,24
3	466	2,98	5,98
4	404	3,17	6,78
5	452	3,02	6,11
24	526	2,63	5,19

Iš 3.5 lentelės matyti kad po pirmos reakcijos valandos, krakmolos granulės brinksta labai panašiu greičiu kaip ir pirmojo pavyzdžio, bet ataušintas krakmolos gelis susidarė tvirtesnis, kaip minėta anksčiau, tai tikriausiai dėl susidariusio krakmolos fosfato, kuris susidarė skylant krakmolos trifosfatui. Po antrosios reakcijos valandos matyti maksimalus granuliu išbrinkimas greitėja, taip pat kaip ir pirmajame pavyzdyje. Maksimali kleisterizacijos ir ataušinto gelio klampa pradeda didėti. Toks didėjimas vyksta iki 4 valandos. Išlaikius krakmolą 4 valandas vėl pastebimi geriausi rodikliai. Granuliu maksimalus išbrinkimas fiksuojamas anksčiausiai, maksimali kleisterizacijos klampa didžiausia, taip pat ir ataušinto gelio klampa didžiausia.

Iš gautų rezultatų galime teigti, kad 1 ir 3 fosforilinto pavyzdžio išlaikymo optimaliausias laikas, norint gauti geriausių savybių krakmolą, yra 4 valandos.

3.5 Fosforilinto krakmolo gelio reologinių savybių tyrimas

Po kleisterizacijos krakmolo tirpalas aušinamas ir išlaikomas pastovioje temperatūroje nemaišant, bet suteikiant ciklinę deformaciją, mažesnę už kritinę. Išlaikymo metu yra matuojamas gelio atsakas į deformaciją ir fazių skirtumas tarp deformacijos ir atsako – kampas delta. Elastiškumo, klampos moduliai ir delta kampas nustatomi proceso pabaigos taške krakmolo geliui ataušus, kuriame susidaro stabili gelio struktūra.(3.8 pav.)



3.10 pav. 10% gamtinio krakmolo suspensijos gelio reologinių savybių priklausomybė nuo temperatūros. G' – elastiškumo modulio pokytis; G'' – klampos modulis; $\tan(\delta)$ – delta parametro pokytis; T – temperatūra; A – kleisterio virtimo geliu taškas

Aušinant krakmolo kleisterį, taške A jis virsta geliu (3.10 paveiksle). Tame taške elastiškumo ir klampos modulio reikšmės yra vienodos, kai elastiškumo modulio (G') reikšmės tampa didesnės už klampos modulio (G'') reikšmes, gelis pradeda elgtis kaip kietas, standus kūnas.

3.6 lentelė. Krakmolo gelio reologinių tyrimų duomenys

Pavyzdys	G', Pa	G'', Pa	Delta, laipsniai
1	1495	837	0,56
2	1988	516	0,26
3	2137	491	0,23
4	1615	791	0,49
5	1384	858	0,62
6	1201	864	0,72
12	436	565	1,3
13	403	524	1,3
14	400	560	1,4
15	1152	910	0,79
Gamtinis	868	727	0,83
„All Starch“	951	761	0,8
“MYLD BOND”	1023	808	0,79

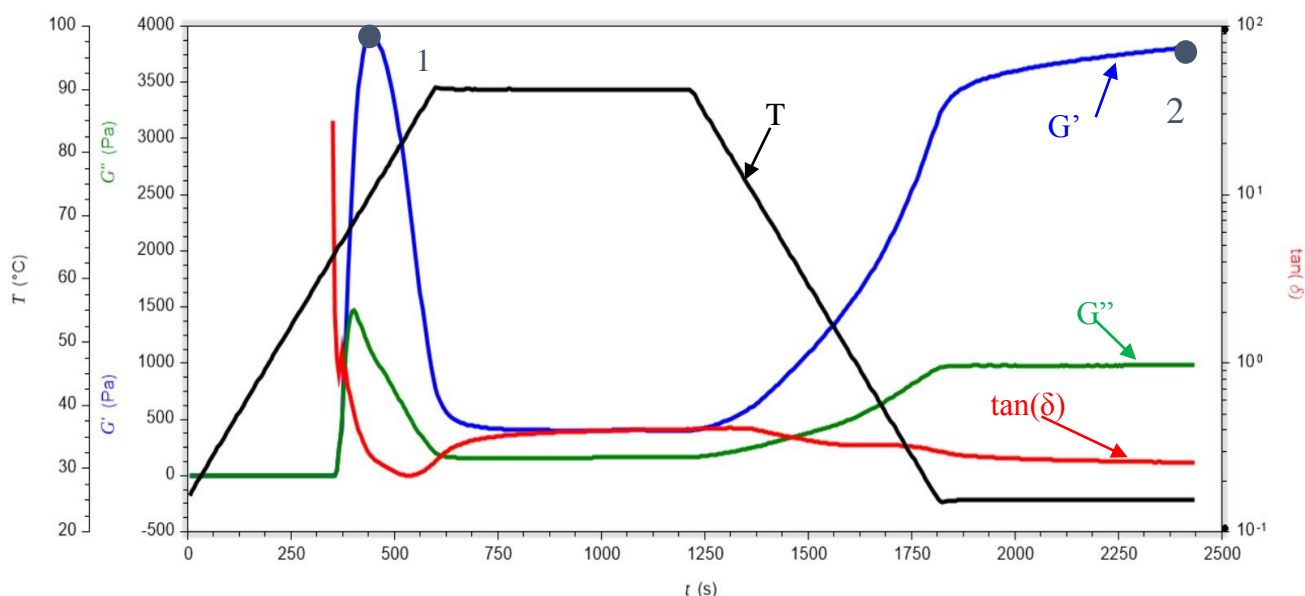
Iš visų pagamintų tinklino krakmolo pavyzdžių, kurių tinklo tankis buvo nedidelis ir jų granulės hidroterminio apdorojimo metu galėjo kleisterizuotis (1-6 ir 12-15), buvo ištirtos reologinės savybės. Gauti rezultatai palyginti su gamtinio krakmolo ir pramoninių krakmolo pavyzdžių („All Starch“ ir „MYLD BOND“) klampos matavimo rezultatais. Iš 3.6 lentelėje pateiktų reologinių tyrimų duomenų matoma, kad 1 – 4 fosforilinto krakmolo pavyzdžių G' vertės yra didžiausios. Šie tyrimai patvirtina, kad krakmolą fosforilinant, gelio klampa padidėja. 2 – 3 fosforilinto krakmolo pavyzdžių G' yra didžiausias, todėl galima teigti, kad jų gelis yra standesnis, lyginant su gamtinio ir pramoninio krakmolo geliais, bei mechaniškai atsparesnis deformacijai. 12 – 14 fosforilinto krakmolo geliai pasižymi labiau skysčio, nei kietojo kūno savybėmis, kadangi jų G' vertės yra mažesnės nei klampos modulio (G''). Iš rezultatų matyti, kad po fosforilinimo reakcijos su 40 ir daugiau mmol NaOH/mol krakmolo, krakmolo granulės (1,12-15 pavyzdžiuose) netik susitinklino taip, kad jos nebegali brinkti maksimaliai, bet ir pašalino maksimalų kiekį lipidų ar jų darinių. Po nekrakmolinių junginių pašalinimo 12 – 14 pavyzdžių G' reikšmės sumažėja, t. y. gelis tampa skystesnis ir labiau panašus į skystį nei į kietą kūną. Literatūros šaltiniuose [33] yra teigiama, kad delta atspindi gelio viskoelastiškumą: kuo gelis artimesnis kietam kūnui, tuo delta mažesnis, o kuo labiau gelio savybės primena klampų tirpalą, tuo delta didesnis. Taigi, remiantis tyrimų rezultatais galima teigti, kad 12 – 14 krakmolo pavyzdžių gelis po fosforilinimo reakcijos skystėja. Kritinės deformacijos reikšmė padidėja, kas irgi rodo gelio trapumo sumažėjimą.

Didžiausią įtaką gelio klampos ir elastiškumo modulio(G') padidėjimui turi tarpmolekulinių tiltelių susidarymas. Susidarius mažam tinklo tankiui, klampa didėja iki tol, kol tinklo tankis pasiekia tokį didelį tankį, kad nebeleidžia krakmolo granulėm kleisterizuotis ir sudaryti tvirto gelio.

3.6 Iš fosforilinto krakmolo pagamintų klijų reologinių savybių tyrimas

Viena iš šio darbo užduočių buvo pagaminti iš fosforilinto, pramoninio ir gamtinio krakmolo klijus ir įvertinti fosforilinimo įtaką reologinėms savybėms. Šiam darbo tikslui įvykdyti buvo naudojamas dinaminis reometras ir jau anksčiau aprašyta osciliacijos metodika.

Šio tyrimo metu buvo tirta geriausiai gautų fosforilinto krakmolo pavyzdžių (1,2,3 fosforilinti krakmolo pavyzdžiai) įtaka krakmolo klijų reologinėms savybėms ir lyginama su klijais, gautais iš gamtinio krakmolo bei tinklinto pramoninio.



3.11 pav. 23% gamtinio krakmolo klijų reologinių savybių priklausomybė nuo temperatūros. G' – elastiškumo modulio pokytis; G'' – klampos modulis; $\tan(\delta)$ – delta parametro pokytis; T – temperatūra. 1 – maksimalios klampos taškas, 2 – gelio klampa aušinimo pabaigos taške

Krakmolo klijų savybės labai panašios, kaip ir krakmolo suspensijos. Krakmolo klijai turi maksimalų kleisterizacijos tašką, kleisterizacijos pabaigos tašką, ataušinto gelio klampos tašką. Šios savybės panašios dėl to, kad į klijų sudėtį įeina apie 20% sauso nekleisterizuoto krakmolo. 2,8 % klijų sudaro jau kleisterizuotas krakmolas. Šis kleisterizuotas krakmolas dar žinomas kaip nešėjas (*angl. carrier*). Jis klijų sandaroje naudojamas siekiant pagerinti krakmolo klijų įgertį į popierių. Sukleisterizavus krakmolą, jo molekulinė masė sumažėja, todėl toks krakmolas gali lengviau įsiskverbti į popieriaus sluoksnį. Taip pat, kleisterizavus dalį krakmolo, galutinė klijų klampa tampa stabilesnė, t.y. laikui einant, klampos svyravimai yra mažesni. Pagrindinės krakmolo klijų savybės

yra aprašomos iš G' (1-ame taške, 3.11 pav.) ir G'' (2-ame taške, 3.11 pav.), įvertinant elastiškumo modulio, klamos modulio ir fazių skirtumus tarp deformacijos ir atsako (delta).

3.7 lentelė. Krakmolo klijų paruoštų iš 1, 2, 3, *MYLD BOND*, gamtinio krakmolo pavyzdžio reologinių tyrimų duomenys.

Duomenys	Maksimalus kleisterizacijos taškas (1 taškas)					Ataušinto gelio taškas (2 taškas)				
	1	2	3	<i>MYLD BOND</i>	Gamtinis	1	2	3	<i>MYLDBOND</i>	Gamtinis
G' , Pa	7153	10156	8550	6895	3929	7782	9153	8237	6411	3817
G'' , Pa	2579	2437	2052	1655	1473	1600	2288	2142	1602	983
Delta, laipsniai	0,23	0,24	0,24	0,24	0,29	0,2	0,25	0,26	0,25	0,26

Iš 3.7 lentelės matoma, kad geriausių savybių klijai buvo pagaminti iš 2 fosforilinto krakmolo pavyzdžio, kurio reagentų molinis santykis - $[Kr]:[NaOH]:[STMP]:[H_2O] = [1]:[8]:[0,5]:[10]$, $T=45\text{ }^\circ\text{C}$. Maksimali kleisterizacijos klampa 10156 Pa, tai net 2,5 karto didesnė nei gamtinio krakmolo ir 1,5 karto didesnė nei tinklinto pramoninio *MYLD BOND* krakmolo. Iš to galima teigti, kad 2 fosforilinto kramolo pavyzdžio granulės kleisterizacijos metu gali absorbuoti daugiau vandens, nei gamtinio ar pramoninio krakmolo granulės. Tai labai svarbu dėl minėtos kartono perdžiovinimo problemos. Jei krakmolo granulės bus absorbavusios didesnę vandens kiekį, yra mažas šansas, kad kartonas bus perdžiovinintas ir po išdžiovinimo pradės lankstytis ar taps traškus. Ataušinto gelio klampa taip pat didesnė už gamtinio krakmolo, apie 2,4 karto, o lyginant su *MYLD BOND* 1,4 karto. Todėl galima teigti, kad krakmole susidarę tarpmolekuliniai tilteliai labai įtakojo gelio tvirtumą. Taip pat, galime teigti, kad susidarę tilteliai padidino molekulinę masę, sutankino amilopektino molekulę, tai lėmė tokį klamos padidėjimą. Toks gelio klamos padidėjimas labai svarbus kartono ir popieriaus pramonėje. Kartono pramonėje reikėtų mažiau suvartoti krakmolo, norint išgauti tokią pačią klampą ir gelio tvirtumą tarp gofro ir popieriaus. Popieriaus pramonėje sutinkintas krakmolas pagerintų popieriaus tvirtumą padengimo metu, taip pat sumažintų krakmolo suvartojimą.

Iš 3.7 lentelės matoma, kad iš 1,3 fosforilinto ir *MYLD BOND* krakmolo pavyzdžių pagaminti klijai yra geresnių savybių nei gamtinio krakmolo, bet palyginti su 2 fosforilintu krakmolo pavyzdžiu, maksimalios kleisterizacijos ir ataušinto gelio klamos modulių reikšmės yra mažesnės.

Lyginant gautus rezultatus 2 fosforilinto krakmolo pavyzdžio, kurio reagentų molinis santykis [Kr]:[NaOH]:[STMP]:[H₂O] =[1]:[8]:[0,5]:[10], T=45 °C, reakcijos trukmė 4 valandos, prisijungusio fosforo kiekis 0,0032%, 10% krakmolo suspensijos kleisterizacijos maksimali klampa 3,1 Pa·s, ataušinto krakmolo gelio klampa 6,6 Pa·s, buvo gauti geriausių savybių klijai, kurie galėtų būti puikiai panaudoti kartono bei popieriaus pramonėje.

IŠVADOS

1. Atlikus fosforilimo sąlygų optimizavimą nustatyta, kad gerų savybių tinklintą krakmolą galima gauti, esant reagentų moliniam santykiui [krakmolas]:[natrio hidroksidas]:[natrio trimetafosfatas]:[vanduo] =[1]:[8]:[0,5]:[10], kai tinklinimo reakcija vykdoma 4 val, esant $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai.
2. Atlikus tinklinto krakmolo pavyzdžių reologinius savybių tyrimus nustatyta, kad naudojant didelį natrio hidroksido ir natrio trimetafosfato kiekį, atitinkamai daugiau nei 40 ir 0,32 mol/mol krakmolo, krakmolo sutinklinimo laipsnis didelis ir taip modifikuoto krakmolo granulės negali maksimaliai išbrinkti bei sudaryti kleisterių.
3. Po nekrakmolinių medžiagų pašalinimo natrio hidroksidu, modifikuoto krakmolo geliai tampa minkštesni – G' vertės sumažėja.
4. Pagaminus iš 2 fosforilinto krakmolo pavyzdžio klijus, buvo gauta iki 2,5 karto didesnė maksimali kleisterizacijos klampa lyginant su gamtinio krakmolo, o pramoninio krakmolo (*MYLD BOND*) atžvilgiu - 1,5 karto. Ataušinto gelio klampa buvo 2,4 karto didesnė lyginant su gamtinio krakmolo, o pramoninio krakmolo atžvilgiu 1,4 karto didesnė. Tinklintame krakmole susidarę tarpmolekuliniai tilteliai įtakoja granulių brinkimą ir gelio tvirtumą. Tai lėmė ryškų klamos padidėjimą, atitinkamai mažina klijų produkto sąnaudas bei popieriaus suklijavimo kokybę.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. BeMiller, J. N.; Whistler, R. L. Starch: Chemistry and technology// Third edition, 2009, p. 24-58, 194-227.
2. Kadziauskas, J. Biochemijos pagrindai, 2008, p. 194-196; 213-224.
3. Becker, A.; Hill, S. E.; Mitchell, J. R. Relevance of amylose-lipid complexes to the behaviour of thermally processed starches// Starch, 2001, Vol. 53, p. 121-130.
4. Blazek, J. Role of amylose in structure function relationship in starches from Australian wheat varieties// PhD thesis, Faculty of agriculture, The University of Sydney, 2008.
5. Winger, M.; Christen, M.; Wilfred van Gunsteren, F. On of the conformational properties of amylose and cellulose oligomers in solution// IJCC, 2009, p. 1-8.
6. Hibi, Y.; Hikone, Y. Pasting properties of various retrograded starches isolated with ethanol//Starch - Starke, 2000, Vol. 52, p.106-111.
7. Wei, C; Zhang, J; Chen, J.; Zhou, W.; Xu, B.; Wang, Y; Chen, J. Physicochemical properties and development of wheat large and small granules during endosperm development// Acta Physiol. Plant, 2010, Vol. 32, p. 905-916.
8. Svihus, B; Uhlen, A. K., Harstad, O. M. Effect of starch granule structure, associated components and processing on nutritive value of cereal starch: A review// Anim. Feed Sci. Technol., 2005, Vol. 122, p. 303-320.
9. Andersson, L.; Studies on starch structure and the differential properties of starch branching enzymes// PhD thesis, Department of Food science, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2001.
10. Blaszcak, W; Fornal, J.; Amarowicz, R. Lipids of wheat, corn and potato starch// J. Food Lipids, 2003, Vol.10, p. 301-312.
11. Srichuwong, S.; Sunarti, T. C.; Mishima, T.; Isono, N.; Hisamatsu, M. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties// Carbohydr. Polym., 2005, Vol.62, p. 25-34.
12. Debet, M. R.; Gidley, M. J. Three classes of starch granule swelling: influence of surface proteins and lipids// Carbohydr. Polym., Vol. 64, 2006, p. 452-465.
13. Zhenghong, C. Physicochemical properties of sweet potato starches and their application in noodle products// Ph.D. Thesis, Laboratory of food chemistry, Department of Agrotechnology and Food sciences, Wageningen University, The Netherlands, 2003.

14. Theabaudin, J. Y.; Lefebvre, A. C.; Doublier, J. L. Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces// ADRIA, INRA-LPCM, 1998, France.
15. Sandhu, K. S.; Singh, N. Some properties of corn starches II: physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties// Food Chem., 2007, Vol. 101, p. 1499-1507.
16. Tako, M; Tamaki, Y.;Koshini, T; Shibnuma, K, Hanashiro, I.; Takeda, Y. Gelatinization and retrogradation characteristics of wheat (Rosella) starch// Food Res. Int., 2008, Vol. 41, p. 797-802.
17. Singh, J.; Singh, N.; Saxena, S. K. Effect of fatty acids on the rheological properties of corn and potato starch// J. Food Eng., 2002, Vol. 52, p. 9–16.
18. Lii, C. Y.; Tsai, M. L.; Tseng, K. H. Effect of amylose content on the rheological property of rice starch// Cereal. Chem., 1996, Vol. 73, p. 415-420.
19. Kaur, L.; Singh N.; Sodhi, N. S.; Gujal, H. S. Some properties of potatoes and their starches. Cooking, textural and rheological properties of potatoes// Food Chem., 2002, Vol. 79, p. 177-181.
20. Swinkels, J. J., M. Composition and properties of commercial Native starches// Starch, 1985, Vol. 37, p. 1-5.
21. Thomas DJ, Atwell WA (1999) Starches: practical guide for the food industry. Eagan Press, St. Paul, pp 25–50
22. Jyothi AN, Moorthy SN, Rajasekharan V (2006) Effect of crosslinking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihotesculenta* Crantz) starch. Starch/Stärke 58:292–299
23. Hirsch JB, Kokini JL (2002) Understanding the mechanism of cross linking agents (POCl₃, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross linked waxy maize starches. Cereal Chem 79:102–107
24. Rutenberg MW, Solarek D (1984) Starch derivatives: production and uses. In: Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF (eds) Starch:chemistry and technology. Academic Press, London, p. 312–388
25. Singh J, Kaur L, McCarthy OJ (2007) Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. Food Hydrocol 21:1–22
26. Tshako, M., Nakajima, A., Miuajima, T., Ohashi, S., Nariai, H., & Motooka, I. (1985). The reaction of cyclo-triphosphate with L-a or b-Alanine. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 58, 3092–3098.

27. Herbert Holik, Handbook of paper and board, 2006, p. 358 – 360.
28. Hans W. Maurer, Laurel, Opportunities and challenges for starch in the paper industry, 2008, p. 396 – 402.
29. <http://www.starch.eu/european-starch-industry/>
30. Yijun Sang, Om Prakash, Paul A. Seib, Characterization of phosphorylated cross-linked resistant starch by ³¹P nuclear magnetic resonance (³¹P NMR) spectroscopy, 2006.
31. Howard A. Barnes A handbook of elementary rheology, 2000, p. 1-24, 81-139.
32. J. Galkin, A. Galkina, J. Liesienė, E. Mažonienė, Natrio hidroksido įtaka bulvių, kukurūzų ir kviečių krakmolo kleisterių ir gelių reologinėms savybėms, 2012
33. Gelders, G. G.; Goesaert, H.; Delcour, J.A.; Potato phosphorylase catalyzed synthesis of amylose-lipid complexes// Biomacromolecules, 2005, Vol. 6, p. 2622-2629.
34. Heinemann, C.; Conde-Petit, B.; Nuessli, J.; Escher, F. Evidence of starch inclusion complexation with lactones// Agric. Food Chem., Vol.49, p. 1370-1376.
35. Helbert, W.; Chanzy, H. Single crystals of V-amylose complexed with n-butanol or n-pentanol – structural features and properties// Int. J. Biol. Macromol., 1994, Vol. 16, p. 207-213.
36. Putseys, J. A.; Lamberts, L; Declour, J. A. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties//J. Cereal Sci., 2010, Vol.51, p. 238-247.
37. Nakanishi, Hiizu; Nagahiro, Shin-ichiro; Mitarai, Namiko, Fluid dynamics of dilatant fluids// Physical Review E Volume 85 issue 1 2012
38. R.L. Kearney, H.W. Maurer, Starch and Starch Products in Paper Coating, TAPPI Press, Atlanta 1990.

SANTRAUKA

Plačiausiai pasaulyje paplitęs gamtinis polimeras – krakmolą naudojamas ne tik maisto ir kosmetikos, bet ir popieriaus, klijų, tekstilės, chemijos, bioplastikų bei biokuro gamyboje. Tačiau gaminant produktus, kurių sudėtyje yra krakmolo, dažnai išskyla sunkumų dėl gamtinio krakmolo blogo atsparumo šlyčiams, temperatūros pokyčiams, rūgščių poveikiui. Taip pat, kviečių krakmole esančios nekrakmolinės kilmės medžiagos inicijuoja krakmolo retrogradacijos procesą, o tai gali pakenkti gaminamų produktų kokybei. Todėl norint pagerinti ir optimizuoti krakmolo savybes, jis yra modifikuojamas.

Atlikto tiriamojo darbo *tikslas* buvo surasti optimaliausią būdą modifikuoti gamtinį kviečių krakmolą ir ištirti jo reologines savybes. Skirtingais reagentų santykiais modifikuojant krakmolą, bei keičiant reakcijos mišinio temperatūrą, buvo pagamintas optimaliausias fosforilintas krakmolą. Buvo nustatyta, kiek krakmolą prisijungė elementinio fosforo, koks reakcijos efektyvumas, nustatyta susidariusių di-krakmolo ir krakmolo fosfatų anijonų molių kiekis 1 g krakmolo, potenciometrinio titravimo būdu. Buvo ištirta krakmolo fosforilinimo natrio trimetafosfatu kinetika ir nustatyta, kad optimaliausia reakcijos trukmė 4 valandos. Reologinių tyrimų metu buvo nustatytas geriausių savybių krakmolą, kuris buvo pagamintas tokiu moliniu reagentų santykiu: $[Kr]:[NaOH]:[STMP]:[H_2O]=[1]:[8]:[0,5]:[10]$, $T=45\text{ }^{\circ}C$. Gavus geriausių savybių krakmolo pavyzdžius, iš jų buvo gaminami klijai ir įvertinama maksimali kleisterizacijos klampa, kuri buvo 2,5 karto didesnė lyginant su gamtinio krakmolo klijais, o pramoninio krakmolo (*MYLD BOND*) atžvilgiu - 1,5 karto didesnė. Ataušinto gelio (esant $25\text{ }^{\circ}C$) klampa buvo 2,4 karto didesnė lyginant su gamtinio krakmolo klijais, o pramoninio krakmolo atžvilgiu 1,4 karto didesnė.

Taip pat buvo pastebėta, kad pašalinus nekrakmolinės kilmės medžiagas natrio hidroksidu, modifikuoto krakmolo geliai tampa minkštesni – G' vertės sumažėja.

SUMMARY

The most common natural polymer in the world - starch is used not only in food and cosmetics, but also in paper, adhesives, textiles, chemicals, bioplastics and biofuels production. However, the production of starch containing products, often encounter difficulties due to natural starch: in low shear resistance, temperature extremes, resistance to acidity. Also wheat starch contains non-starch materials such as lipids, proteins who initiates starch retrogradation process, which could affect product quality. Therefore, to improve and optimize properties of the starch, it is being modified.

Aim of the study was to find the best way to modify natural wheat starch and determine its rheological properties. Different reagent ratios of starch modification, and changing the temperature of the reaction mixture has been produced in obtaining phosphorylated starch with good properties. It was determined how much elemental phosphorus has reacted with starch, calculated reaction efficiency, determined how much of di-starch monophosphate and mono starch monophosphate anion moles are in 1 g of starch by potentiometric titration. The phosphorylation kinetics showed that the optimum reaction time is 4 hours, rheological studies have showed that the best features of the starch which has been produced in a molar ratio of reagent was: [St]: [NaOH]: [STMP]: [H₂O] = [1]: [8]: [0,5]: [10] T = 45 °C. Made starch glue from the finest phosphorylated starch which contained best properties and then measured maximum gelatinization viscosity which was 2,5 times higher than native starch glue and cooled gel (at 25 °C) viscosity was 2,4 times higher. Also measured difference from industrial starch (*MYLD BOND*) – maximum gelatinization viscosity was 1,5 times smaller, and gel viscosity was 1,4 times smaller compared to phosphorylated starch with best rheological properties.

Also found that removed non-starch materials effect gel viscosity – G' modulus is slightly smaller.