



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kraskmolo modifikavimas organinių rūgščių anhidridais

Baigiamasis magistro projektas

Ugnė Naruševičiūtė

Projekto autorė

lekt. dr. Laura Pečiulytė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kraskmolo modifikavimas organinių rūgščių anhidridais

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Ugnė Naruševičiūtė

Projekto autorė

lekt. dr. Laura Pečiulytė

Vadovė

lekt. dr. Monika Čekavičiūtė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Ugnė Naruševičiūtė

Krakmolo modifikavimas organinių rūgščių anhidridais

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Ugnė Naruševičiūtė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedra
Katedros vedėja doc. dr. Joana Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2021-04-15

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Krakmolo modifikavimas organinių rūgščių anhidridais

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti skirtingų pakeitimo laipsnio krakmolo esterius, naudojant skirtingus organinių rūgščių anhidridus ir ištirti krakmolo esterinimo agento bei pakeitimo laipsnio įtaką gautų darinių hidrofobiškumui ir terminėms savybėms.

Darbo uždaviniai:

- gauti skirtingo PL krakmolo esterius modifikavimui naudojant skirtingus organinių rūgščių anhidridus siekiant išlaikyti produkto granulimetrinę struktūrą;
- nustatyti optimalias krakmolo modifikavimo sąlygas: reakcijos temperatūrą, trukmę bei katalizatoriaus kiekį, kad gauti pageidaujamo pakeitimo laipsnio krakmolo esterį;
- ištirti modifikuotų krakmolo esterių savybes: gauti terminių savybių priklausomybes nuo krakmolo pakeitimo laipsnio, įvertinti hidrofiliškumo pokyčius priklausančius nuo naudojamo esterifikavimo agento;
- pateikti optimalias krakmolo esterių gamybos technologines rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Dr. Laura Pečiulytė

2021-02-09

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Ugnė Naruševičiūtė
(studento vardas, pavardė)

2021-02-09
(parašas, data)

Naruševičiūtė, Ugnė. Krakmolo modifikavimas organinių rūgščių anhidridais. Magistro baigiamasis projektas / vadovė dr. Laura Pečiulytė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: bulvių krakmolas, cheminis modifikavimas, termoplastinis krakmolas.

Kaunas, 2021. 69 p.

Santrauka

Dėl itin plataus ir gausaus plastikų naudojimo įvairiose srityse, yra padidėjęs atliekų kiekis sąvartynuose, didelė dalis išmetama į aplinką ir vandenynus. Ieškant alternatyvų, biologiškai skaidomi polimerai yra sprendimas dėl taršos sumažinimo. Dėl šios priežasties, krakmolas yra laikomas vienas iš perspektyviausių medžiagų dėl savo teigiamų savybių: biologinio skaidumo, mažos kainos ir gausaus prieinamumo. Krakmolo panaudojimo sritys išlieka ribotos, nes jam būdinga retrogradacija, didelė klampa. Cheminis krakmolo modifikavimas yra vienas iš aktyviausių tyrinėjimo būdų siekiant sumažinti vandenilinių ryšių kiekį krakmole. Modifikavus krakmolą sumažinama jam būdinga retrogradacija, bet ir pagerinamos savybės: adhezija, plėvelių susiformavimas.

Susintetinti įvairių pakeitimo laipsnių krakmolo esteriai, kurie gauti naudojant skirtingus organinių rūgščių anhidridus (acto rūgšties, oktenilsukcino, gintaro rūgšties ir ftalio rūgšties anhidridus). Buvo tirtos gautų skirtingais organiniais rūgščių anhidridais susintetintų krakmolo esterių terminės priklausomybės nuo pakeitimo laipsnio, įvertinti hidrofiliškumo ir granulimetrinės struktūros pokyčiai. Taip pat atlikta krakmolo esterinimo proceso optimizavimas keičiant pasirinktus parametrus: reakcijos temperatūrą, reakcijos trukmę ir katalizatoriaus kiekį. Nustatyta, kad optimaliomis savybėmis pasižymi krakmolo acetatas oktenilsukcinatas, kurio pakeitimo laipsnis pagal oktenilsukcino grupes yra 0,06, o acetatines grupes yra ne mažiau nei 1,23, tokio produkto stiklėjimo temperatūra yra 171 °C bei vilgymo kampo vertės yra pakankamai didelės. Taip pat buvo pasiūlyta tokio produkto gamybos technologinė linija.

Naruševičiūtė, Ugnė. Modification of Starch with Organic Anhydrides. Master's Final Degree Project / supervisor lect., dr. Laura Pečiulytė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: potato starch, chemical modification, thermoplastic starch.

Kaunas, 2021. 69 p.

Summary

Due to the extremely widespread and abundant use of plastics in various fields, there is an increase in the amount of waste in landfills, a large amount is released into the environment and the oceans. In the research for alternatives, biodegradable polymers are the solution to reducing pollution. For this reason, starch is considered to be one of the most promising substances due to its positive properties: biodegradability, low cost and abundant availability. The fields of application of starch remain limited due to its retrogradation, high viscosity. Chemical modification of starch is one of the most active research methods to reduce the amount of hydrogen bonds in starch. Modification of starch reduces its inherent retrogradation, but also improves its properties: adhesion, film formation.

Starch esters with different degrees of substitution were synthesized using different anhydrides of organic acids (acetic acid, octenylsuccinic, succinic acid and phthalic acid anhydrides). The thermal dependences of the obtained starch esters synthesized with different organic acid anhydrides on the degree of substitution were studied, also the changes in hydrophilicity and granulometric structure were evaluated. Optimization of the starch esterification process was also performed by changing the selected parameters: reaction temperature, reaction time and amount of catalyst. Starch acetate octenyl succinate has been found to have optimal properties with a degree of substitution of 0.06 by octenyl succinic groups and at least 1.23 by acetate groups, a glass transition temperature of 171 °C and sufficiently high contact angle values. A technological line for the production of such a product was also proposed.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Krakmolo sudėtis ir savybės.....	13
1.2. Krakmolo modifikavimas	14
1.2.1. Fizikinis krakmolo modifikavimas.....	15
1.2.2. Cheminis krakmolo modifikavimas	15
1.3. Krakmolo esterinimas.....	17
1.3.1. Krakmolo acetato sintezė.....	17
1.3.2. Krakmolo natrio sukcinato sintezė.....	20
1.3.3. Krakmolo oktenilsukcinato sintezė	20
1.3.4. Krakmolo natrio ftalato sintezė.....	21
1.4. Termoplastinis krakmolas.....	22
1.4.1. Termoplastinio krakmolo gamybai naudojama įranga.....	23
2. Tiriamoji dalis	24
2.1. Naudotos medžiagos	24
2.2. Naudota aparatūra ir programinė įranga.....	25
2.3. Tyrimų metodikos	25
2.3.1. Krakmolo acetato sintezė aukštoje temperatūroje.....	25
2.3.2. Krakmolo acetato sintezė žemoje temperatūroje	26
2.3.3. Krakmolo acetato pakeitimo laipsnio nustatymas.....	26
2.3.5. Krakmolo natrio oktenilsukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas	26
2.3.6. Krakmolo natrio sukcinato sintezė.....	27
2.3.7. Krakmolo natrio ftalato sintezė.....	27
2.3.8. Krakmolo natrio ftalato ir krakmolo natrio sukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas	27
2.3.9. Krakmolas modifikuotas oktenilsukcino rūgšties anhidridu ir acto rūgšties anhidridu	28
2.3.10. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo analizė Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija.....	28
2.3.11. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo vilgymo kampo matavimas.....	28
2.3.12. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo termogravimetrinė analizė	28
2.3.13. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizė.....	29
2.3.14. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo skenuojamoji elektroninė mikroskopija	29
2.3.15. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	29
2.4. Tyrimų rezultatai jų aptarimas	29
2.4.1. Krakmolo natrio ftalato sintezė ir savybės	29
2.4.2. Krakmolo natrio sukcinato sintezė ir savybės	33
2.4.3. Krakmolo natrio oktenilsukcinato sintezė ir savybės.....	36
2.4.4. Krakmolo acetato sintezė.....	39
2.4.5. Katalizatoriaus įtaka acetilinto krakmolo pakeitimo laipsniui	41
2.4.6. Reakcijos sąlygų įtaka krakmolo acetato pakeitimo laipsniui	42
2.4.7. Krakmolo acetato pakeitimo laipsnio įtaka jo savybėms	44

2.4.8. Krakmolo acetato oktenilsukcinato sintezė	47
2.4.9. Reakcijos sąlygų įtaka krakmolo acetato oktenilsukcinato pakeitimo laipsniui.....	49
2.4.10. Krakmolo acetato oktenilsukcinato pakeitimo laipsnio įtaka savybėms	49
3. Rekomendacijos	52
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	55
Išvados	63
Literatūros sąrašas.....	64
Publikacijų sąrašas	69

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Krakmolo acetatų PL, kai reakcijai naudojamos skirtingos acto rūgšties anhidrido koncentracijos	19
1.2 lentelė. Nemodifikuotų ir OSA modifikuotų kukurūzų krakmolų amilozės kiekis ir PL	21
2.1 lentelė. Cheminiai reagentai	24
2.2 lentelė. Temperatūros įtaka krakmolo ftalato pakeitimo laipsniui	30
2.3 lentelė. Krakmolo natrio sukcinato sintezės rezultatai	34
2.4 lentelė. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio oktenilsukcinato destrukcijos temperatūrai ..	38
2.5 lentelė. Katalizatorių (NaOH ir CaO) įtaka acetilinto krakmolo PL	42
2.6 lentelė. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetato destrukcijos temperatūrai ir stiklėjimo temperatūrai	46
2.7 lentelė. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetato oktenilsukcinato destrukcijos ir stiklėjimo temperatūrai	50
3.1 lentelė. Krakmolo acetato oktenilsukcinato gamybai reikalingų žaliavų kiekiai	54
4.1 lentelė. Pavojingi rizikos veiksniai	55
4.2 lentelė. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas	55

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Amilozės ir amilopektino struktūros	13
1.2 pav. Krakmolo granulių nuotraukos	14
1.3 pav. Cheminiai krakmolo modifikavimo metodai	16
1.4 pav. Krakmolo tinklinimo reakcijos	17
1.5 pav. Krakmolo acetilinimo reakcija	18
1.6 pav. Krakmolo acetilinimo schema	19
1.7 pav. Krakmolo modifikavimo su oktenilsukcino rūgšties anhidridu schema	20
1.8 pav. Termoplastinio krakmolo plėvelės gamyba.....	23
1.9 pav. Ekstruderio schema	23
2.1 pav. Krakmolo natrio ftalato sintezės schema.....	30
2.2 pav. FTIR spektrai	31
2.3 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio ftalatų vilgymo kampo vertėms	32
2.4 pav. SEM nuotraukos	33
2.5 pav. Krakmolo natrio sukcinato sintezės schema.....	33
2.6 pav. FTIR spektrai	35
2.7 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio sukcinatų vilgymo kampo vertėms	35
2.8 pav. SEM nuotrauka	36
2.9 pav. Krakmolo natrio oktenilsukcinato sintezės schema	36
2.10 pav. FTIR spektrai	37
2.11 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio oktenilsukcinatų vilgymo kampo vertėms	38
2.12 pav. SEM nuotraukos.....	39
2.13 pav. Krakmolo acetato sintezės schema	39
2.14 pav. FTIR spektrai	40
2.15 pav. SEM nuotraukos	41
2.16 pav. Reakcijos temperatūros įtaka krakmolo acetato pakeitimo laipsniui	43
2.17 pav. NaOH įtaka krakmolo acetato pakeitimo laipsniui	43
2.18 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetatų vilgymo kampo vertėms.....	44
2.19 pav. Termogravimetrinės analizės kreivės	45
2.20 pav. Gamtinio bulvių krakmolo ir krakmolo acetato DSC kreivės	46
2.21 pav. Krakmolo acetato oktenilsukcinato sintezės schema	47
2.22 pav. FTIR spektrai	48
2.23 pav. SEM nuotraukos.....	49
2.24 pav. Reakcijos temperatūros, NaOH, reakcijos trukmės įtaka krakmolo acetato oktenilsukcinato pakeitimo laipsniui.....	49
2.25 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetatų oktenilsukcinatų vilgymo kampo vertėms	50
3.1 pav. Krakmolo acetato oktenilsukcinato gamybos technologinė schema.....	53

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

DPAM – 4-dimetilaminopiridinas

DMF – dimetilformamidas

DMSO – dimetilsulfoksidas

DSC – diferencinė skenuojanti kalorimetrija

FTIR – furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

OSA – oktenilsukcino rūgšties anhidridas

PL – pakeitimo laipsnis

PAM – paviršiaus aktyvios medžiagos

PTSA – *p*-toluensulfono rūgštis

RE – reakcijos efektyvumas

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

TG – termogravimetrija

Įvadas

Plastiko naudojimas drastiškai yra išaugęs dėl plataus jo panaudojimo įvairiose srityse: maisto pakavimo, automobilių detalių gamyboje ir t. t. Padidėjęs plastikų naudojimas padidino ir jų atliekų kiekį sąvartynuose, taip pat dideli kiekiai atliekų yra išmetami į aplinką ir tai tampa ilgalaikiais taršos šaltiniais [1, 2]. Biologiškai skaidomi polimerai yra sprendimas dėl užterštumo, kurį sukelia įprasti sintetiniai polimerai. Šiuo tikslu krakmolai yra laikomi perspektyvia medžiaga dėl biologinio skaidumo, mažos kainos ir gausaus prieinamumo [3]. Krakmolai – polisacharidai sudaryti iš linijinių amilozės ir šakotų amilopektino makromolekulių mišinio. Krakmolo panaudojimo sritys išlieka ribotos dėl jo neigiamų savybių. Viena iš jų yra didelis kiekis vandenių ryšių tarp krakmolo makromolekulių bei pačių makromolekulių viduje. Dėl šios priežasties krakmolai pasižymi aukšta stiklėjimo temperatūra, t. y. kaitinant krakmolai pirmiau pradeda destraguoti nei fiksuojama stiklėjimo temperatūra. Taip pat krakmolui būdinga yra retrogradacija, kuri taip pat yra jo neigiama savybė. Siekiant, kad krakmolai būtų panaudoti įvairesnėse srityse svarbu patobulinti jo savybes ir pašalinti esančius trūkumus. Šiam tikslui pasiekti, gali būti atliekamas cheminis, fizikinis arba cheminis/fizikinis modifikavimas. Cheminiai modifikavimo metodai gali būti oksidacija, eterinimas, esterinimas ir t. t. Fizikinis modifikavimas atliekamas pasitelkiant tokius metodus kaip daugkartinis gilus užšaldymas ir atšaldymas, terminė inhibicija ir kt. Taip pat cheminį modifikavimą galima sujungti su fizikiniais: cheminis modifikavimas veikiant mikrobangų spinduliuote arba ekstruzija. Atlikus krakmolo modifikavimą, ne tik sumažėja retrogradacijos reiškiniai, bet ir pagerėja plėvėdarinės savybės bei adhezija [4].

Šio darbo tikslas – susintetinti skirtingų pakeitimo laipsnio krakmolo esterius, naudojant skirtingus organinių rūgščių anhidridus ir ištirti krakmolo esterinimo agento bei pakeitimo laipsnio įtaką gautų darinių hidrofobiškumui ir terminėms savybėms.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie uždaviniai:

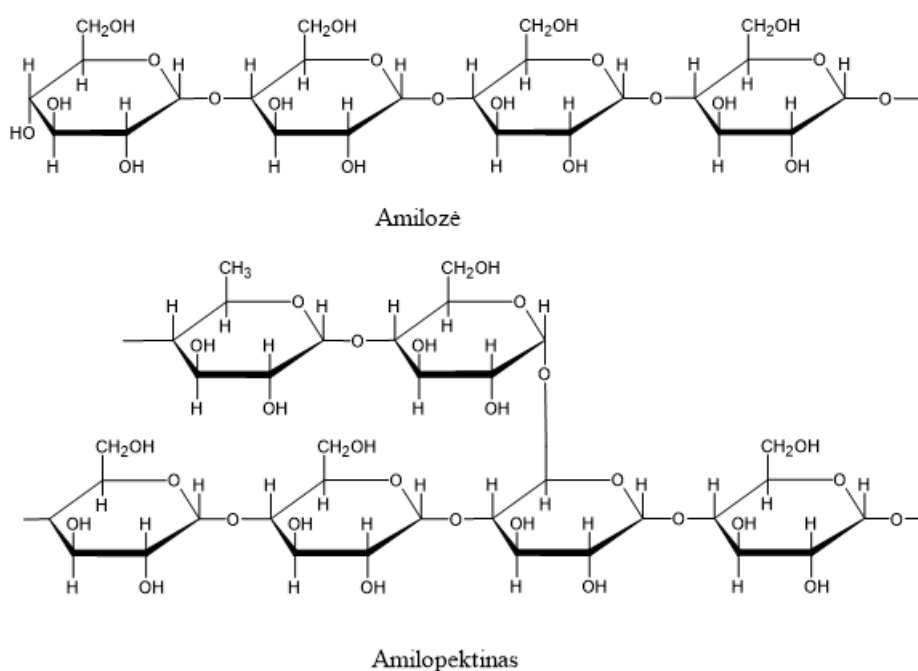
- gauti skirtingo PL krakmolo esterius modifikavimui naudojant skirtingus organinių rūgščių anhidridus siekiant išlaikyti produkto granulometrinę struktūrą;
- nustatyti optimalias krakmolo modifikavimo sąlygas: reakcijos temperatūrą, trukmę bei katalizatoriaus kiekį, kad gauti pageidaujamo pakeitimo laipsnio krakmolo esterį;
- ištirti modifikuotų krakmolo esterių savybes: gauti terminių savybių priklausomybes nuo krakmolo pakeitimo laipsnio, įvertinti hidrofiliškumo pokyčius priklausančius nuo naudojamo esterifikavimo agento;
- pateikti optimalias krakmolo esterių gamybos technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Krakmolo sudėtis ir savybės

Krakmolas yra polisacharidas, kuris tampa vis dažnesniu tyrinėjimo objektu dėl savo puikių savybių: mažos kainos, biologinio skaidumo bei technologinių ypatybių. Šis gamtinis polimeras yra plačiai taikomas maisto pramonėje: gaminant konditerinius, kulinarinius gaminius, produktų sutirštinimui ir t. t. Taip pat krakmolas yra naudojamas ir kitose pramonės šakose, pavyzdžiui: tekstilės, klijų, popieriaus [5].

Gamtinis krakmolas yra sudarytas iš dviejų polisacharidų: amilozės ir amilopektino. Amilozė – linijinis polimeras, kuris sudarytas iš α -D-gliukapiranozės anhidridų, sujungtų α -1, 4 glikozidiniais ryšiais, o amilopektinas yra šakotas polimeras, kurio šoninės grandinės sujungtos α -1, 6 glikozidiniais ryšiais (žr. 1.1 pav.) [4, 6].



1.1 pav. Amilozės ir amilopektino struktūros [6]

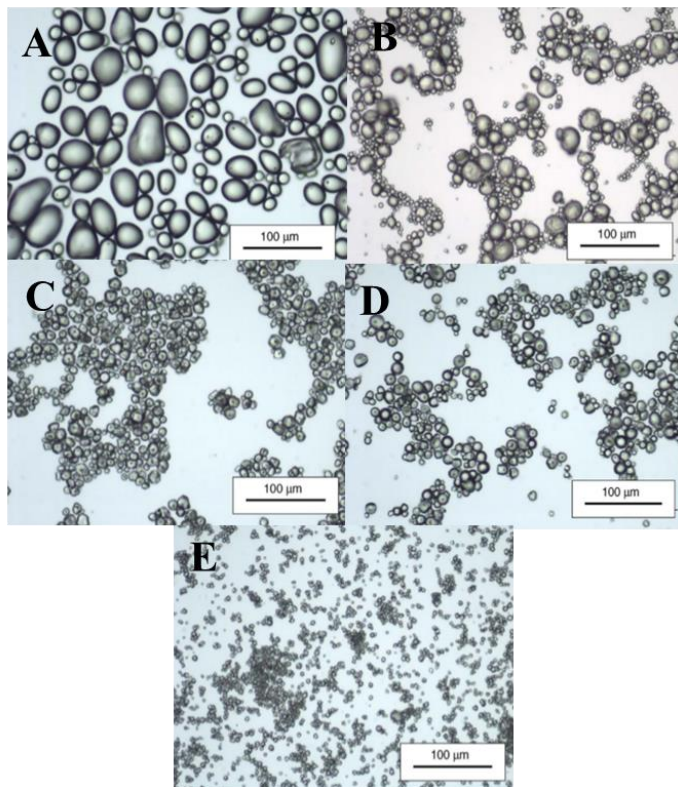
Krakmolo sudėtyje dažniausiai yra apie 20–30 % amilozės ir apie 70–80 % amilopektino. Nuo botaninės kilmės (bulvių, ryžių ir t. t.) priklauso krakmolo amilozės ir amilopektino santykis, kristališkumas bei granulėlių dydis. Tyrimai parodė, kad amilopektino struktūra atlieka svarbų vaidmenį krakmolo funkcionalumui [7, 8]. Nustatyta, kad krakmolas, kuris turi santykinai daugiau amilozės yra linkęs suformuoti kietesnius gelius, stipresnes plėveles, o krakmolas, turintis santykinai daugiau amilopektino, yra linkęs suformuoti minkštesnius gelius bei silpnesnes plėveles.

Krakmolas yra biologiškai skaidus polisacharidas, kurį sintetina dauguma augalų, todėl egzistuoja įvairių rūšių:

- bulvių krakmolas;
- kukurūzų krakmolas;
- ryžių krakmolas;
- kviečių krakmolas;

– tapijokos krakmolos ir kt.

Granulių forma ir dydis priklauso nuo krakmolo rūšies [9]. 2006 metais E. Gregorova su grupe tyrėjų atliko penkių skirtingų krakmolų rūšių (bulvių, kviečių, tapijokos, kukurūzų ir ryžių) analizę [10]. Mokslininkų grupė nustatė, kad bulvių krakmolo granulės yra didžiausios (46–49 μm), o ryžių krakmolo granulės mažiausios (4,4–4,8 μm). Šių mokslininkų darbe taip pat teigiama, kad kviečių, kukurūzų ir tapijokos krakmolo granulės yra vidutinio dydžio (12–21 μm). 1.2 paveiksle pateiktos optiniu mikroskopu fiksuotų skirtingų rūšių krakmolo granulių nuotraukos [5, 10].



1.2 pav. Krakmolo granulių nuotraukos: A – bulvių krakmolos, B – kviečių krakmolos, C – tapijokos krakmolos, D – kukurūzų krakmolos, E – ryžių krakmolos [10]

Krakmolo granulėse yra tiek amorfinių, tiek ir kristalinių sričių, kurios netirpios vandenyje kambario temperatūroje. Krakmolo kleisterizacijos temperatūra skiriasi priklausomai nuo jo botaninės kilmės. Krakmolo, kuris gaunamas iš bulvių šakniavaisių, kleisterizacijos temperatūra yra 55–66 °C, kukurūzų krakmolo kleisterizacijos temperatūra yra 62–77 °C, o kviečių – 52–66 °C [11].

Krakmolo granulės brinksta ne tik jas šildant, bet gali brinkti ir kambario temperatūroje, jei yra veikiamos kai kurių metalų druskų (pvz.: Ca^{2+} , Mg^{2+}) tirpalais. Šarmų tirpaluose krakmolo granulės ne tik brinksta, bet gali ir ištirpti. Keičiant reagentų koncentraciją, galima reguliuoti krakmolo granulių brinkimo greitį ir laipsnį [4].

1.2. Krakmolo modifikavimas

Gamtinio krakmolo panaudojimo sritys yra ribotos dėl jo neigiamų savybių: didelės klampos, retrogradacijos ir netirpumo šaltame vandenyje. Norint pakeisti natūralaus krakmolo savybes ir išplėsti panaudojimo galimybes krakmolos gali būti modifikuojamas tiek fizikiniais, tiek ir cheminiais būdais [12].

1.2.1. Fizikinis krakmolo modifikavimas

Fizikinis krakmolo modifikavimas – krakmolo savybių keitimas vien tik fizikiniu apdorojimu. Šis modifikavimo būdas yra pigus ir saugus, nes nėra naudojami cheminiai reagentai [13].

Fizikinis modifikavimas gali būti skirstomas į terminį ir neterminį. Terminiam fizikiniam modifikavimui yra priskiriami tokie metodai kaip kleisterizacija, grūdinimas, terminė inhibicija, krakmolo pakartotinis kaitinimas, daugkartinis gilus užšaldymas ir atšaldymas ir kt. Neterminiam fizikiniam modifikavimui gali būti priskiriami tokie metodai kaip veikimas osmosiniu slėgiu, apdorojimas impulsiniu elektriniu lauku, apdorojimas ultragarsu ir kt. [13, 14].

Vienas iš paprasčiausių fizikinių modifikavimo metodų – prežlatinizacija. Tokiu būdu apdorotas krakmolas yra tirpesnis vandenyje ir pasižymi mažesne karšto kleisterio klampa. Dažniausiai taip modifikuotas krakmolas yra naudojamas maisto pusegaminiams ir tapetų klijams gaminti.

Naudojant grūdinimo metodą krakmolo granulės yra kaitinamos vandenyje, kurio temperatūra turi būti mažesnė už kleisterizacijos temperatūrą. Tokiu būdu apdorotas krakmolas pasižymi didesniu terminiu stabilumu kleisterizacijos temperatūroje. Terminės inhibicijos metodu gauti krakmolo dariniai pasižymi stabilesne klampa, vientisesne tekstūra.

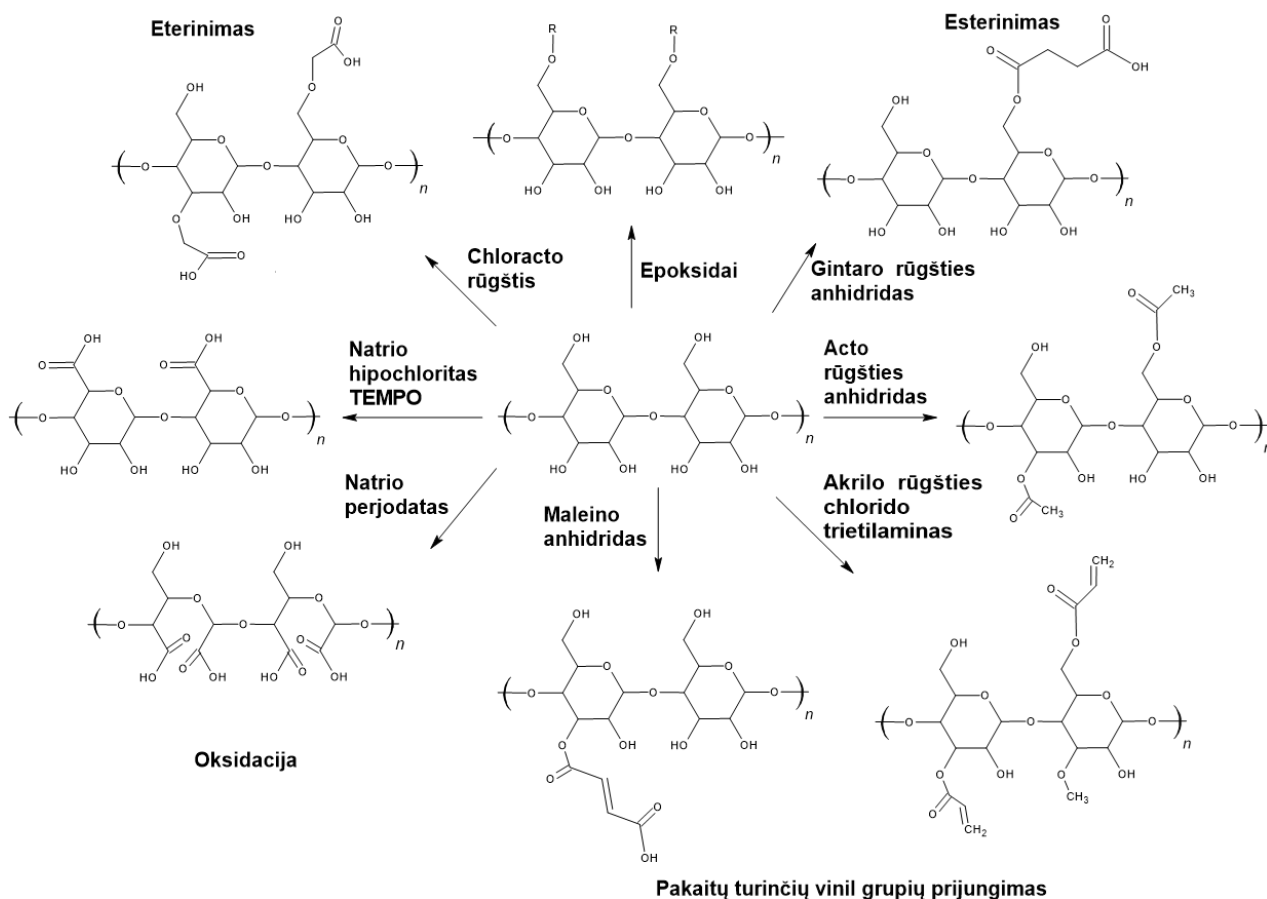
Modifikuojant krakmolą impulsiniu elektriniu lauku sumažėja krakmolo klampa bei kristališkumas. Atliekant krakmolo modifikavimą daugkartiniu giliu užšaldymu ir atšildymu, yra paveikiamos krakmolo reologinės savybės, padidėja klampa bei terminis stabilumas [6, 15].

1.2.2. Cheminis krakmolo modifikavimas

Chemiškai krakmolas modifikuojamas reagentais, kurie geba reaguoti su amilopektino ir amilozės hidroksigrupėmis. Cheminio modifikavimo mastą apibūdina krakmolo pakeitimo laipsnis (PL), kuris gali keistis nuo 0 iki 3. Pagal krakmolo būseną reakcijos mišinyje cheminiai modifikavimo būdai gali būti:

- krakmolo grūdelių suspensijoje;
- vandeniniame krakmolo kleisteryje;
- su sausomis arba dalinai sausomis krakmolo granulėmis.

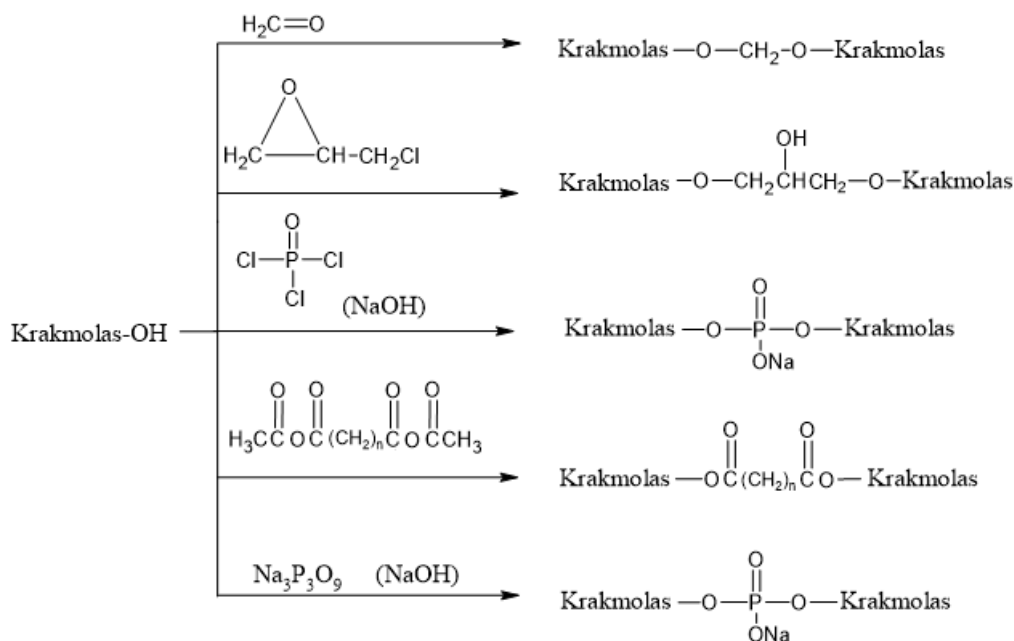
Dažniausiai krakmolas chemiškai modifikuojamas oksidacijos, tinklinimo, esterinimo ir eterinimo reakcijų metu (žr. 1.3 pav.). Taip pat krakmolą galima chemiškai modifikuoti rūgštinės ar fermentinės hidrolizės, skiepijimo ir kt. reakcijomis [6, 15, 16].



1.3 pav. Cheminiai krakmolo modifikavimo metodai [15]

Gali būti taikomi vienu metu skirtingi cheminiai krakmolo modifikavimo metodai (pvz.: acetilinimas / oksidacija, tinklinimas / oksidacija) arba cheminiai metodai kartu su fizikiniais metodais (pvz.: cheminis modifikavimas veikiant mikrobangų spinduliuote arba reaktyvi ekstruzija) [16, 17, 18].

Krakmolo tinklinimui yra naudojami di- arba polifunkciniai junginiai, kurie reaguodami su amilozės ir / arba amilopektino keliomis hidroksigupėmis sudaro skersinius ryšius tarp krakmolo makromolekulių. Reakcijose naudojami įvairūs tinklinimo reagentai: fosforo oksichloridas, natrio polifosfatas, natrio trimetafosfatas, adipo rūgštis, boraksas ir kt. 1.4 pav. pavaizduotos dažniausiai atliekamos tinklinimo reakcijos naudojant skirtingus tinklinimo reagentus [19, 20].



1.4 pav. Krakmolo tinklinimo reakcijos [19]

Krakmolo oksidavimui gali būti naudojamas kalio permanganatas, natrio hipochloritas, vandenilio peroksidas, natrio persulfatas ir azoto dioksidas. Oksidacijos reakcijoms įtaką labiausiai daro temperatūra, pH ir oksidatoriaus tipas. Oksidacijos reakcijų metu yra oksiduojamos hidroksigrupės, kurios yra krakmolo molekulėje C-2, C-3 ir C-6 padėtyse. Oksidacijos metu krakmolo molekulėje pirmiausia vyksta hidroksigrupių oksidacija iki aldehydinių, o tada iki karboksirūgščių. Oksiduotas krakmolas pasižymi mažesne klampa, didesniu stabilumu, didesne kleisterizacijos temperatūra nei gamtinis krakmolas.

Krakmolo esterinimui yra naudojami organinių rūgščių anhidridai (acto rūgšties anhidridas, oktenilsukcino rūgšties anhidridas ir t. t.), rūgščių chloridai. Krakmolo esteriai pasižymi mažesne kleisterizacijos temperatūra ir retrogradacija [19, 21, 22].

Rūgštinės hidrolizės būdu krakmolas modifikuojamas naudojant mineralines rūgštis (HCl, H₂SO₄). Yra manoma, kad rūgštinė hidrolizė vyksta dviem etapais:

1. veikiamos amorfinės sritys.
2. atakuojamos kristalinės sritys.

Neorganinėmis rūgštimis modifikuotas krakmolas yra tirpesnis ir mažiau linkęs retrograduoti [22, 23].

1.3. Krakmolo esterinimas

1.3.1. Krakmolo acetato sintezė

Krakmolo acetatams gauti dažniausiai yra naudojamas acto rūgšties anhidridas, kuris reakcijoje dalyvauja kaip acetilinimo agentas. Vykstant acetilinimo reakcijai trys laisvosios hidroksigrupės prie C₂, C₃ ir C₆ krakmolo molekulėje gali būti pakeistos trimis CH₃COO– grupėmis. Prijungtų acetilgrupių skaičius prie krakmolo molekulės priklauso nuo acetilinimo agento koncentracijos, terpės pH, reakcijos trukmės ir nuo katalizatoriaus dalyvavimo [24, 25].

Vykstant reakcijai tarp krakmolo ir acto rūgšties anhidrido, palankiausiai susidaro C-3 ir C-6 esteriai. Tačiau katalizatoriaus dalyvavimas gali turėti įtakos kokio tipo acetatai susiformuos. Acetilimo reakcijose dažniausiai naudojami katalizatoriai yra NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃ ir H₂SO₄ [24, 26].

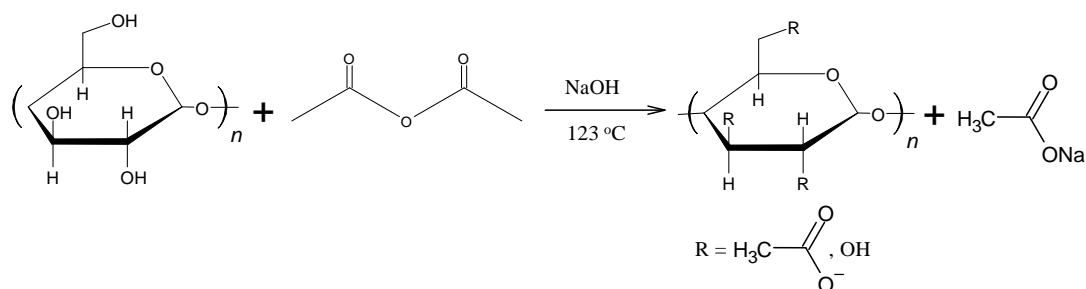
2004 metais R. Dicke'is su bendraautoriais palygino katalizatorių (4-dimetilaminopiridinas (DPAM) / piridinas ir dinatriofostatas / piridinas) įtaką krakmolo acetato susidarymui acetilindami ištirpintą dimetilsulfoksido (DMSO) krakmolą acto rūgšties anhidridu. Mokslininkai pastebėjo, kad naudojant DPAM / piridinas katalizatorių, buvo gauta 50 % C-6 esterių, 37 % C-2 esterių ir 13 % C-3 esterių. Panaudojus dinatriofostato / piridino katalizatorių, susidarė daugiausiai C-2 esterių (69 %), o C-6 ir C-3 esterių atitinkamai 20 % ir 11 % [27].

Praėjusiame dešimtmetyje siekiant susintetinti didelio PL krakmolo acetatus, katalizatoriumi buvo naudotas piridinas, nes esterinio reakcijos įvykdavo sėkmingai bei nesukeldavo krakmolo degradacijos reakcijos metu. Tačiau dėl piridino didelės kainos, reikalingo papildomo apdorojimo prieš reakciją bei nestabilumo, technologijos vystymas komerciškai buvo ribotas [25].

Paprastai krakmolo acetatai sintetinami vandenyje, bet gali būti naudojami ir organiniai tirpikliai (pvz.: DMSO) [27, 28]. DMSO naudojimas nėra populiarus, nes sudėtingas yra šio tirpiklio atskyrimas nuo krakmolo [29]. 2010 metais H. Muljana su grupe tyrėjų ieškodami sprendimo dėl tirpiklių, pasiūlė mažo PL krakmolo acetatą sintetinti sutankintame CO₂. Acetilinant krakmolą ir naudojant tankintą CO₂ kaip tirpiklį ir katalizatorių NaOH, buvo gauti krakmolo acetatai, kurių PL siekė nuo 0,01 iki 0,46. Mokslininkai nustatė, kad tankintas CO₂ gali būti potencialus tirpiklis šioje reakcijoje [30].

Acetilinto krakmolo panaudojimo galimybės skiriasi priklausomai nuo jo PL. Krakmolo acetatai, kurie turi mažą PL (0,01–0,2) gali veikti kaip rišamoji medžiaga, kaip stabilizatorius, taip pat toks krakmolas plačiai pritaikomas maisto pramonėje (šaldyto maisto produkcijoje, įvairiuose salotų padažuose, užkandžiuose) siekiant pagerinti stabilumą ir tekstūrą. Krakmolo acetatai, kurių PL yra vidutinis (0,2–1,5) arba didelis (1,5–3,0) pasižymi geru tirpumu chloroforme ir gali būti panaudojami kaip termoplastinė medžiaga [31, 32].

1972 metais Mark'as ir Mehlrer'as sukūrė krakmolo acetato sintezę, kurios metu kaip katalizatorius yra naudojamas NaOH (žr. 1.5 pav). Pagal šių mokslininkų metodiką Shogren'as 1996 metais atliko krakmolo acetato sintezę, kurios metu buvo pasiekti dideli PL (1,5–2,5) [33, 34].



1.5 pav. Krakmolo acetilinimo reakcija [25]

2004 metais Y. Xu'as su grupe tyrėjų susintetino didelio PL krakmolo acetatus remdamasis Mark'o ir Mehlrer'o metodika. Sintzei atlikti buvo naudotas krakmolas (turintis apie 70 % amilozės), acto

rūgštis anhidridas bei 50 % vandeninis NaOH tirpalas kaip katalizatorius. Susintintų 123 °C temperatūroje reakcijos produktų PL siekė nuo 0,57 iki 2,23. Naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM) buvo stebėti krakmolo acetatų morfologiniai pasikeitimai. Mokslininkai pastebėjo, kad didėjant PL iki 1,11, krakmolo acetatų granulių paviršius tampa šiurkštesnis. Krakmolo granulių struktūra prarandama pasiekus PL daugiau kaip 1,68 [25].

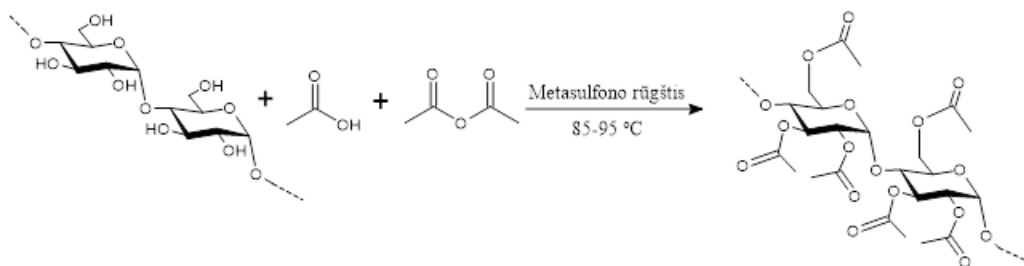
Krakmolo acetatų sintezei atlikti galima naudoti kaip katalizatorių *p*- toluensulfono rūgštį (PTSA). 2013 metais F. Han'as su grupe tyrėjų atliko krakmolo acetato sintezę 70 °C temperatūroje, kurios metu kaip acetilinimo agentą naudojo acto rūgštis anhidridą, o katalizatorių – PTSA [35]. Siekiant gauti krakmolo acetatus su kuo didesniais PL, buvo tirta kokią įtaką turi reakcijos trukmė PL. Mokslininkai nustatė, kad didžiausias PL (2,85) pasiekiamas po 150 min. Reakcijai trunkant ilgiau, krakmolo PL pradeda mažėti dėl vykstančios krakmolo acetato hidrolizės. Naudojant SEM buvo lyginama kaip skiriasi nemodifikuoto krakmolo granulių struktūra nuo acetilinto krakmolo granulių struktūros. Mokslininkai nustatė, kad gamtinio krakmolo granulės buvo lygios, granulių diametras siekė nuo 2 iki 15 μm. Acetilintų krakmolo granulių struktūra šiurkštesnė nei nemodifikuoto krakmolo granulių.

2015 metais R. Colussi'is su grupe tyrė acto rūgštis anhidrido koncentracijos įtaką krakmolo PL [36]. Krakmolą veikiant NaOH ir acto rūgštis anhidridu 25 °C temperatūroje, buvo gauti krakmolo acetatai, kurių PL siekė nuo 0,05 iki 0,10 (žr. 1.1 lentelė). Mokslininkų grupė nustatė, kad naudojant didesnį kiekį acto rūgštis anhidrido, gauti didesnio PL krakmolo acetatai.

1.1 lentelė. Krakmolo acetatų PL, kai reakcijai naudojamos skirtingos acto rūgštis anhidrido koncentracijos [36]

Acetilinimo produktas	Acto rūgštis anhidridas (g/100g krakmolo)	PL
Krakmolo acetatas	5	0,05
Krakmolo acetatas	10	0,08
Krakmolo acetatas	20	0,10

2020 metais P. Cuenca su bendraautoriais atliko krakmolo acetato sintezę naudojant metasulfono rūgštį kaip esterinimo katalizatorių (žr. 1.6 pav.) [37]. Mokslininkai nustatė, kad PL didėjo, ilgėjant reakcijos trukmei (30–120 min.). Reakcijos produktų PL siekė nuo 1,9 iki 2,9. Naudojant SEM nustatyta, kad gamtinio krakmolo granulės apvalios, granulių dydis buvo nuo 5 iki 15 μm, acetilintų krakmolų granulės praradusios savo struktūrą.



1.6 pav. Krakmolo acetilinimo schema [37]

1.3.2. Krakmolo natrio sukcinato sintezė

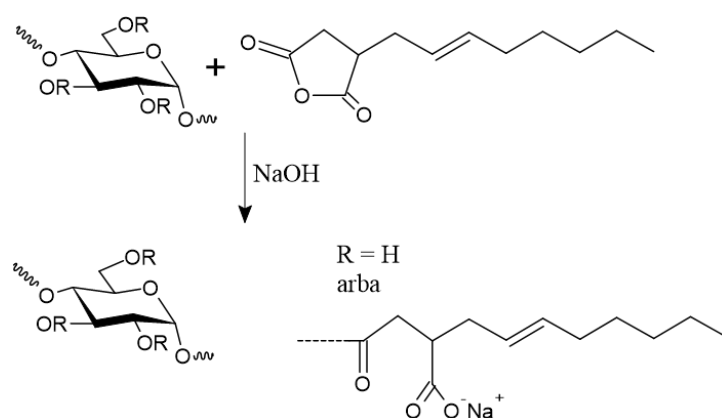
Krakmolo sukcinatai yra naudojami kaip rišamieji ir tirštinimo agentai, tablečių dezintegrantai farmacijos pramonėje taip pat paviršiaus dydžio matavimo agentai popieriaus srityje [38].

Atliekant krakmolo natrio sukcinato sintezę, svarbus parametras – pH. Ruan'as su bendraautoriais tyrė pH įtaką produkto PL [39]. Kadangi sunku išlaikyti pH labai siaurose ribose, todėl buvo tirta Na_2CO_3 molinio santykio įtaka PL pagal gintaro rūgšties anhidridą. Buvo nustatyta, kad didinant molinį santykį nuo 0,5 iki 0,7, krakmolo sukcinato PL kito nuo 0,057 ir 0,110. Esant mažesniau moliniam santykiui nei 0,5, OH grupės nėra efektyviai aktyvuojamos reaguoti su gintaro rūgšties anhidridu. Didinant molinį santykį nuo 0,7 iki 0,9, buvo pastebėtas PL mažėjimas nuo 0,110 iki 0,038. Mokslininkai aiškino, kad taip įvyko, dėl to kad vyko šalutinės reakcijos.

N. Chunmei'as su grupe tyrėjų aprašė reakcijos trukmės, temperatūros, Na_2CO_3 ir gintaro rūgšties anhidrido molinio santykio bei gintaro rūgšties anhidrido ir krakmolo molinio santykio įtaką krakmolo natrio sukcinato PL ir RE [40]. Mokslininkai nustatė, kad produkto PL ir RE išlieka pastovūs didinant reakcijos trukmę ir išlaikant pastovų Na_2CO_3 ir gintaro rūgšties anhidrido molinį santykį, taip pat gintaro rūgšties anhidrido ir krakmolo molinį santykį. Šį reiškinį aiškino, kad reakcijos greitis buvo labai greitas ir reakcijos ilginimas nebeturėjo įtakos PL didėjimui. Taip pat mokslininkai pabrėžė, kad reakcijos temperatūra buvo svarbus parametras. Didinant temperatūrą nuo 25 °C iki 35 °C, PL kito nuo 0,089 iki 0,110. Vykdamas reakciją aukštesnėje temperatūroje (virš 35 °C) buvo stebimas PL sumažėjimas nuo 0,110 iki 0,087. Tyrėjų grupė aiškino, kad aukštesnėje temperatūroje vyksta šalutinės reakcijos.

1.3.3. Krakmolo oktenilsukcinato sintezė

Krakmolo oktenilsukcinatai dažniausiai yra sintetinami esterinant krakmolą su oktenilsukcino rūgšties anhidridu (OSA) vandenyje šarminėje terpėje (žr. 1.7 pav.) [41, 42].



1.7 pav. Krakmolo modifikavimo su oktenilsukcino rūgšties anhidridu schema [41]

Optimali temperatūra krakmolui reaguoti su OSA yra 30–40 °C [41]. Esterinimo reakcijos optimalus pH yra nuo 7 iki 8. Šiame pH intervale krakmolo molekulės yra suaktyvinamos nukleofilinei atakai. Fermentais katalizuojamos reakcijos optimali pH vertė yra 8. Jeigu pH viršija 9,5 tada vyksta nepageidaujamos šalutinės reakcijos ir susiformuoja didelis kiekis šalutinių produktų [43, 44].

R. Hui'as su bendraautoriais aprašė bulvių krakmolo esterinimą naudojant OSA [45]. Buvo tirta kokią įtaką krakmolo PL turi reakcijos trukmė, temperatūra ir krakmolo koncentracija. Nustatyta, kad didžiausias PL pasiekiamas po 3 val., o toliau ilginant reakcijos trukmę PL pradeda mažėti dėl vykstančios hidrolizės. Tiriant temperatūros įtaką, nustatyta, kad didžiausias PL pasiekiamas 35 °C, o toliau didinant temperatūrą PL mažėja. Nustatant krakmolo koncentracijos įtaką PL, pastebėta, kad didinant krakmolo koncentraciją nuo 20 % iki 35 % (proporcingai vandens kiekiui g/g) gautas stabilus PL didėjimas. Toliau didinant krakmolo koncentraciją iki 40 %, PL pradėjo mažėti, nes reakcijos mišinys sunkiai maišėsi.

M. L. Silva su grupe tyrėjų lygino trijų turinčių skirtingus amilozės kiekius kukurūzų krakmolus (vaškinių, normalus ir Hylon VII) [46]. Buvo tirta kokią įtaką turi amilozės kiekis, kai krakmolą modifikuojamas oktenilsukcino rūgšties anhidridu. Nustatyta, kad po modifikavimo amilozės kiekis sumažėjo. Mažiausias PL pasiektas, kai buvo modifikuotas vaškinis kukurūzų krakmolą, o didžiausias PL, kai Hylon VII (žr. 1.2 lentelėje).

1.2 lentelė. Nemodifikuotų ir OSA modifikuotų kukurūzų krakmolų amilozės kiekis ir PL [46]

Kukurūzų krakmolą		Amilozės kiekis (%)	PL
Vaškinis	Nemodifikuotas	5,4±0,2	-
	Modifikuotas	4,0±0,6	0,0103±0,003
Normalus	Nemodifikuotas	25,2±0,5	-
	Modifikuotas	14,9±0,5	0,0112±0,001
Hylon VII	Nemodifikuotas	65,8±0,7	-
	Modifikuotas	54,1±1,0	0,0125±0,004

Krakmolo oktenilsukcinatai yra naudojami kaip emulsijų stabilizatoriai, PAM, maistui tekstūrą suteikiantys agentai. Taip pat plačiai naudojami farmacijos pramonėje [47, 48].

1.3.4. Krakmolo natrio ftalato sintezė

Dažniausiai krakmolo esterinimas atliekamas naudojant tokius anhidridus kaip acto rūgšties, oktenilsukcino rūgšties bei maleino [49, 50, 51]. Palyginus su šiais alifatiniais anhidridais aromatinis anhidridus, pavyzdžiui, ftalio rūgšties anhidridą, yra pastebima tendencija, kad šis anhidridas pradeda sulaukti daugiau mokslininkų dėmesio krakmolo esterinimo procese. Prijungiant aromatinę esterio grupę yra pranašumas prieš alifatinis anhidridus:

- esterio grupės su benzeno žiedu gali pagerinti modifikuoto krakmolo suderinamumą su komerciniais aromatiniais poliesteriais ir taip praplėsti krakmolo panaudojimą ne maisto pramonės srityje [52].

Dažniausiai krakmolo esterinimas ftalio rūgšties anhidridu atliekamas naudojant, organinius [53] ar joninius [54] tirpiklius. Nustatyta, kad atliekant reakcijas su tirpikliu, užtikrinamas pastovus reakcijos mišinio maišymas [50]. Tačiau šių reakcijų trukumai, kad yra brangi sintezė ir gamtos tarša plaunant ir džiovinant gautus produktus, todėl nėra tinkamas naudoti pramonėje [55, 56].

2014 metais mokslininkų grupė tyrė krakmolo natrio ftalatų panaudojimo galimybes kaip žarnyno ligoms skirtų tablečių dengimo medžiaga [57]. Krakmolą modifikuotas dviem etapais. Pirmame etape krakmolo tirpalas pakaitintas virš 70 °C temperatūros, o antrojoje stadijoje reakcija atlikta kambario temperatūroje naudojant NaOH, ftalio rūgšties anhidridą bei tirpiklį etanolį palaikant

reakcijos pH nuo 8 iki 10. Pasiektas produkto PL – 0,0541. Mokslininkai nustatė, kad susintetintas krakmolo ftalatas geriau tirpsta šarminėje terpėje negu rūgštinėje, todėl yra potencialus produktas panaudoti jį kaip žarnyno ligoms gydyti tablečių dengimo medžiagą.

Taip pat ftalio rūgšties anhidridas gali būti naudojamas krakmolui modifikuoti ne tik esant tirpikliui bet ir sausu metodu, norint pagaminti naują gaminį su geresniu sukibimu su poliesterio pluoštais ir plėvelėmis [58]. Sausas metodas galėtų išvengti tirpiklio sąnaudų ir taršos šalinant tirpiklį plaunant medžiagą. Tačiau taikant sausąjį metodą, cheminius reagentus sunku tolygiai paskirstyti, kad tolygiai vyktų reakcija, ypač su kietos fazės reagentais, net ir atliekant reakcijas temperatūrose aukštesnėse nei tokių reagentų lydymosi temperatūros [51, 58]. Kita iš alternatyvių yra pusiau sausas metodas (angl. *semi-dry*) [56].

Y. Chengdong'as su bendraautoriais lygino krakmolo natrio ftalato pusiau sausą sintezės metodą su sausu sintezės metodu [52]. Sintezės atliktos 120–160 °C temperatūros intervale, laiko trukmę keičiant nuo 30 min. iki 3 val. Mokslininkų grupė nustatė, kad geresnis reakcijos efektyvumas (RE) pasiekiamas reakcijas atliekant naudojant nedidelį tirpiklio DMF kiekį (RE siekė nuo 25 iki 67,5 %), nei visai nenaudojant šio tirpiklio (RE siekė nuo 5 iki 35 %). Taip pat naudojant SEM buvo lyginta kaip skiriasi nemodifikuoto krakmolo granulės nuo modifikuoto pusiau sausu metodu. Didėjant krakmolo natrio ftalato PL nuo 0,051 iki 0,145 granulės paviršius tampa šiurkštesnis, tačiau granulometinė struktūra išlieka panaši kaip nemodifikuoto krakmolo.

1.4. Termoplastinis krakmolas

Dėl didėjančio susidomėjimo atsinaujinančių medžiagų panaudojimu, mokslininkai intensyviai tiria ir bando kurti biologiskai skaidžius plastikus. Palyginus krakmolą su baltymais ir lipidais, krakmolas tampa viena iš perspektyviausių medžiagų gaminant plastikus dėl savo teigiamų savybių: biologinio skaidumo, universalumo [59]. Gamtinis krakmolas neturi termoplastinių savybių, tačiau pridėjus plastifikatorių, panaudojus terminius procesus, krakmolas kleisterizuojasi ir įgyja termoplastinių savybių.

Krakmolo pagrindu pagaminti plastikai yra naudojami pramonėje įvairiose srityse: maisto pakavimui, saldainių padėklams, lėkštėms, komposto maišeliams ir t. t. [60]. Krakmolo pagrindu pagaminti plastikai turi du pagrindinius trūkumus: didelis jautrumas vandeniui ir mažas mechaninis stiprumas. Mokslininkai vis dar ieško sprendimo būdų kaip pašalinti šiuos trūkumus bandant įvairius sprendimo būdus. Vienas iš sprendimo būdų – panaudoti plastifikatorius.

Plastifikatoriai – priedai, kurie dedami į polimerines medžiagas, siekiant pakeisti jų fizines savybes: suteikti ar padidinti elastingumą arba plastiškumą perdirbimo ir eksploatacijos metu. Be plastifikatorių, gamtinis krakmolas nėra laikomas termoplastiniu plastikumu [61, 62]. Norint sėkmingai plastifikuoti, plastifikatorius turi atitikti tam tikrus pagrindinius reikalavimus:

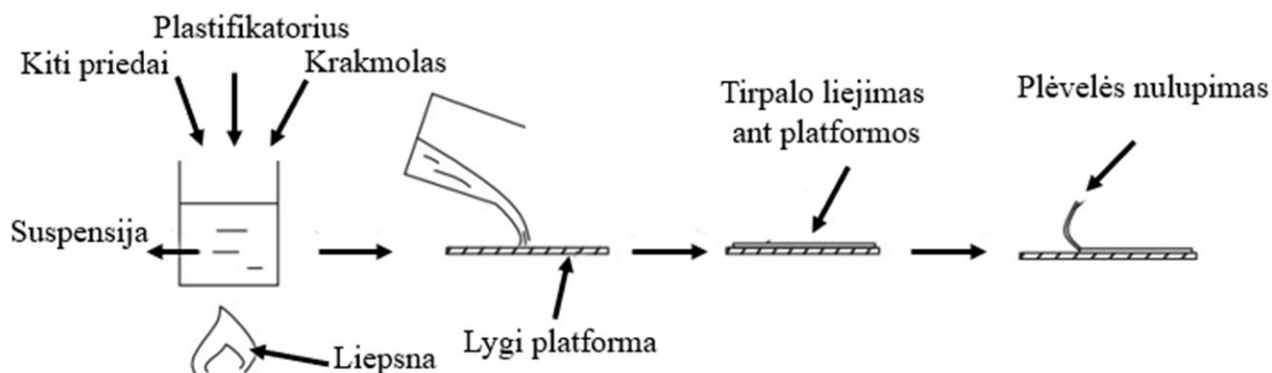
- maža molekulė,
- polinis,
- hidrofilinis,
- suderinamas su krakmolo molekule [63].

Kiti papildomi svarbūs plastifikatoriui keliami reikalavimai yra tai, kad jo virimo temperatūra turėtų būti pakankamai aukšta, kad plastifikatorius neišgaruotų iš medžiagos perdirbimo ir džiovavimo metu

[50]. Dažniausiai dedami plastifikatoriai į krakmolą: vanduo, glicerolis, etilenglikolis, sorbitolis, fruktozė, gliukozė, amino rūgštys ir amidai [64, 65, 66].

1.4.1. Termoplastinio krakmolo gamybai naudojama įranga

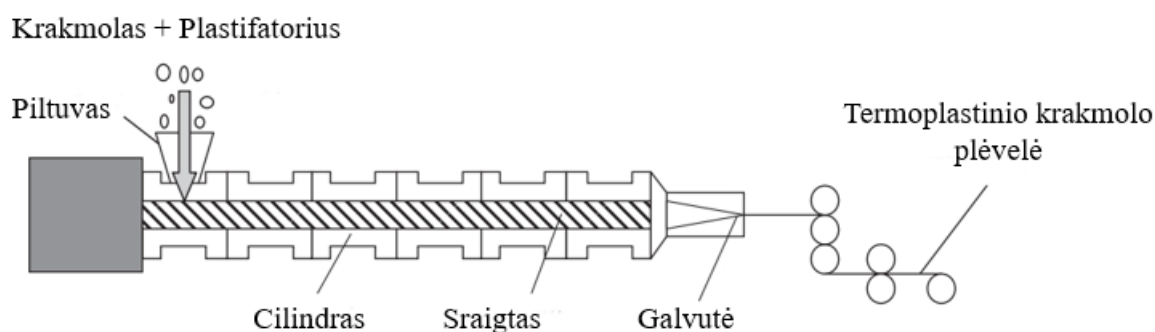
Termoplastinis krakmolas gamybai gali būti panaudojama liejimo įranga arba ekstruzijos. Naudojant liejimo įrangą, (žr. 1.8 pav.) pirmiausia, iš krakmolo plastifikatoriaus ir kitų priedų padaroma krakmolo suspensija vandenyje, kurią kaitinant krakmolo granulės kleisterizuojasi. Pakaitinta suspensija liejama ant lygios platformos, ataušinama ir džiovinama tol, kol bus galima plėvelę nulupti nuo platformos [61].



1.8 pav. Termoplastinio krakmolo plėvelės gamyba: 1 – krakmolo suspensijos formulavimas ir kaitinimas, 2 – suspensijos liejimas ant platformos, 3 – vėsinimas ir džiovinimas, 4 – plėvelės nulupimas nuo platformos paviršiaus [61]

Liejimas dažniausiai yra naudojamas laboratorijose ir nėra praktiškas pramoninei gamybai. Didelio masto pramoninei termoplastinio krakmolo gamybai yra naudojami ekstruderiai. Dviejų sraigčių ekstruderis susideda iš piltuvo, cilindro, sraigčių ir sriegiamosios galvutės (žr. 1.9 pav.) [67].

Ekstruzijos metu veikiant šlyties jėgoms ir temperatūrai suardomos krakmolo kristalinės sritys ir susiformuoja ištisa, nepertraukiama amorfinė masė. Vanduo esantis krakmole ir kiti plastifikatoriai sąveikauja su krakmolo OH grupėmis, blokuodamos krakmolo intermolekulinius ir intramolekulinius vandenilinius ryšius [68].



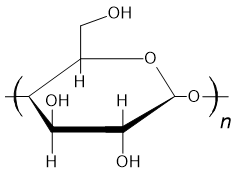
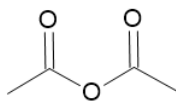
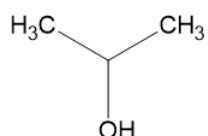
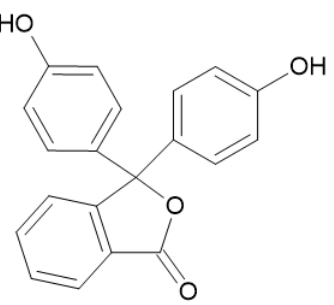
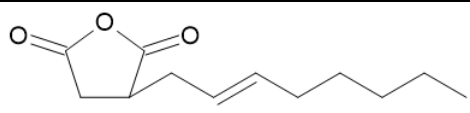
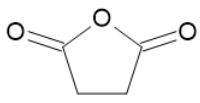
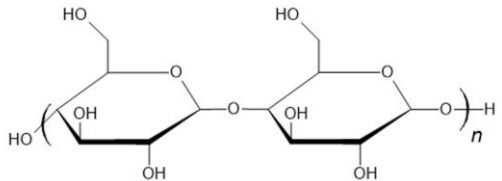
1.9 pav. Ekstruderio schema [67]

2. Tiriamoji dalis

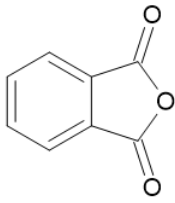
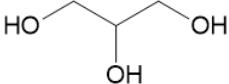
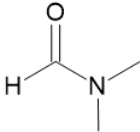
2.1. Naudotos medžiagos

Reagentai, kurie buvo naudojami eksperimentams atlikti, pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Cheminiai reagentai

Gamintojas	Reagentas	Struktūra
Aloja–Starkelsen	Bulvių krakmolos	
Eurochemicals	Natrio hidroksidas	NaOH
Eurochemicals	Acto rūgšties anhidridas	
REAHIM	Natrio sulfatas	Na ₂ SO ₄
Eurochemicals	Izopropanolis	
Sigma Aldrich	Fenolftaleinas (indikatorius, 0,1 % etanolinis tirpalas)	
Sigma Aldrich	Oktenilsukcino rūgšties anhidridas	
Sigma Aldrich	Gintaro rūgšties anhidridas	
Eurochemicals	Kalio jodidas	KI
Supelco	Jodo monochloridas	ICl
Sigma Aldrich	Tirpus krakmolos	

2.1 lentelės tęsinys. Cheminiai reagentai

Gamintojas	Reagentas	Struktūra
Sigma Aldrich	Ftalio rūgšties anhidridas	
Eurochemicals	Glicerolis	
Eurochemicals	N,N-dimetilformamidas	
Eurochemicals	Kalcio oksidas	CaO
Eurochemicals	Druskos rūgštis	HCl
Chempur	Jodas	I ₂

2.2. Naudota aparatūra ir programinė įranga

Eksperimentams naudota aparatūra:

- analitinės svarstyklės „AD600“ (Axis);
- pH matuoklis (Hanna Instruments);
- magnetinė maišyklė „C-mag HS 7“ (IKA);
- centrifūga „320R“ (Hettich Universal)
- laboratorinė krosnelė „SNOL“ (Umega);
- drėkinimo kampo matavimo prietaisas „Attension“ (Biolin Scientific);
- skenuojantis elektroninis mikroskopas "Quanta 200 FEG" (FEI, JAV);
- mechaninė maišyklė „RH basic“ (Eurostar);
- TG analizatorius „TGA 4000“ (PerkinElmer);
- DSC prietaisas „DSC 8500“ (PerkinElmer).

2.3. Tyrimų metodikos

2.3.1. Krakmolo acetato sintezė aukštoje temperatūroje

Trigurklėje apvaliadugnėje kolboje krakmolas (0,62 mol) ir Na₂SO₄ (0,04 mol) sumaišyti su acto rūgšties anhidridu (3 mol). Kolba temperatūros palaikymui įstatoma į kaitinamą alyvos vonelę ir sujungiama su vandens šaldytuvu. Temperatūrai reguliuoti kontaktinis termometras įmerkiamas į reakcijos mišinį. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 5 min. magnetine maišykle. Po 5 min. į reakcijos mišinį lėtai sulašinamas reikiamas kiekis (1–1,4 mol) 50 % NaOH tirpalo, palaikant reakcijos temperatūrą intervale 30–50 °C. Po to, reakcijos mišinio temperatūra pakeliama iki reikiamos (100–140 °C) temperatūros. Reakcijos trukmė buvo nuo 30 min iki 240 min. Po reakcijos reakcijos mišinys išsodinamas šaltame vandens izopropanolio (1:3) mišinyje maišant

mechanine maišykle esant 500 aps/min greičiu 10 min. Po to, reakcijos mišinys supilstomas į 50 ml talpos mėgintuvėlius ir centrifuguojamas 6000 aps/min greičiu 5 min. 20 °C temperatūroje. Po centrifūgavimo nusėdęs krakmolo acetatas plaunamas vandens izopropanolio (1:3) mišiniu. Reakcijos mišinys vėl išmaišytas ir procedūra kartota aštuonis kartus tokiomis pačiomis sąlygomis. Po centrifūgavimo, krakmolo acetatas džiovintas 50 °C temperatūroje 24 val., konvekciniėje krosnelėje.

2.3.2. Krakmolo acetato sintezė žemoje temperatūroje

Cheminiėje stiklinėje krakmolas (0,62 mol) ir CaO (0–0,08 mol) sumaišyti su acto rūgšties anhidridu (3 mol). Į reakcijos mišinį sulašinamas NaOH (0,04–0,085 mol) ir vandens mišinys (3 mol). Cheminė stiklinė uždengiama plėvele ir įdedama į konvekcinę krosnelę esant 45 °C temperatūrai. Reakcijos trukmė 16 val. ir 40 val. Reakcijos mišinys išsodinamas šaltame vandens ir izopropanolio (1:3) mišinyje maišant mechanine maišykle esant 500 aps/min greičiu 10 min. Po to, reakcijos mišinys filtruojamas Biuchnerio piltuvu plaunant vandens izopropanolio (1:3) mišiniu. Krakmolo acetatas džiovintas konvekciniėje krosnelėje 50 °C temperatūroje 24 val.

2.3.3. Krakmolo acetato pakeitimo laipsnio nustatymas

250 ml kūginėje matavimo kolboje pasvertas krakmolo acetatas (sverta bandinio masė apie 0,5 g) užpiltas distiliuotu vandeniu (50 ml), tuomet lašintas 0,01 mol/l HCl iki neutralios terpės, t. y. 7. Tuomet supilamas 25 ml 0,5 mol/l koncentracijos NaOH ir paruoštas bandinys kaitintas iki to, kol gautas skaidrus tirpalas. Tirpalas ataušinamas, po to, į kūginę kolbą įlašinama 3–4 lašai fenolftaleino tirpalo ir NaOH perteklius titruojamas 0,5 mol/l HCl iki rausvos spalvos dingimo. Krakmolo acetato pakeitimo laipsnis apskaičiuotas pagal 2.1 formulę:

$$PL = \frac{162 \times (N_{NaOH} \times V_{NaOH} - N_{HCl} \times V_{HCl})}{1000 \times m - 42(N_{NaOH} \times V_{NaOH} - N_{HCl} \times V_{HCl})}; \quad (2.1)$$

čia N_{NaOH} – užpilto ant bandinio NaOH koncentracija, mol/l; V_{NaOH} – užpilto ant bandinio NaOH tūris, ml; N_{HCl} – titravimui naudoto HCl koncentracija, mol/l; V_{HCl} – titravimui sunaudotos HCl tūris, ml; m – bandinio masė, g.

2.3.4. Krakmolo natrio oktenilsukcinato sintezė

Stiklinėje krakmolas (0,62 mol) sumaišytas su distiliuotu vandeniu. Mišinys maišytas magnetine maišykle 5 min. Po 5 min. lašintas 3 % NaOH tirpalas iki reakcijos mišinio pH 8. Reikiamas kiekis OSA (0,1 mol) ištirpintas izopropanolyje (40 ml). Ištirpintas OSA izopropanolyje į reakcijos mišinį supiltas trimis lygiomis porcijomis. Po kiekvienos porcijos supylimo, lašintas 3 % NaOH tirpalas palaikant 8 pH iki kol stabiliai laikosi pH vertė apie valandą. Reakcijos mišinys paliktas per naktį. Tuomet į reakcijos mišinį lašintas 0,1 mol/l HCl tirpalas iki silpnai rūgštinės terpės, t. y. 6,5. Oktenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuotas krakmolas plautas distiliuoto vandens ir izopropanolio mišiniu (santykis 3:1). Krakmolo natrio oktenilsukcinatas džiovintas 40 °C temperatūroje 24 val., konvekciniėje krosnelėje 50 °C temperatūroje.

2.3.5. Krakmolo natrio oktenilsukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas

Į 250 ml konusinę kolbutę pasverta apie 1 g krakmolo natrio oktenilsukcinato. Supilta 50 ml distiliuoto vandens ir 10 ml Wijs reagento (angl. *Wijs Solution*). Bandinys maišytas magnetine maišykle 400

aps/min 60 min. tamsoje. Po 1 val. užpilta 5 ml 10 % koncentracijos KI tirpalo ir 25 ml 0,1 mol/l koncentracijos Na₂S₂O₃ ir mišinys maišytas magnetine maišykle 400 aps/min, kol dingsta mėlyna spalva. Na₂S₂O₃ perteklius nutitruotas 0,1 mol/l I₂ tirpalu, kol pakinta spalva (iš baltos į šviesiai mėlyną spalvą). Titravimui naudotas indikatorius – tirpus krakmolos. Krakmolo natrio oktenilsukcinato pakeitimo laipsnis apskaičiuotas pagal 2.2 formulę:

$$PL = \frac{16,2 \times (V - V_0)}{2000 \times m - 21(V - V_0)}; \quad (2.2)$$

čia V – bandiniui nutitruoti naudotas 0,1 mol/l I₂ kiekis, ml; V_0 – nemodifikuotam krakmolui nutitruoti naudotas 0,1 mol/l I₂ kiekis, ml; m – bandinio masė, g.

2.3.6. Krakmolo natrio sukcinato sintezė

Krakmolos (0,62 mol) stiklinėje sumaišytas su distiliuotu vandeniu. Mišinys maišytas magnetine maišykle 5 min. Po 5 min. lašintas 3 % NaOH tirpalas iki 8 pH. Gintaro rūgšties anhidridas subertas į reakcijos mišinį trimis lygiomis porcijomis. Po kiekvienos porcijos subėrimo, lašintas 3 % NaOH tirpalas palaikant pH 8 iki kol stabiliai laikosi pH vertė apie valandą. Reakcijos mišinys paliktas per naktį. Tuomet į reakcijos mišinį lašintas 0,1 mol/l HCl tirpalas iki silpnai rūgštinės terpės, t. y. 6,5. Reakcijos mišinys plautas distiliuotu vandeniu. Krakmolo natrio sukcinatas džiovintas 40 °C temperatūroje 24 val., konvekciniame krosnelėje 50 °C temperatūroje.

2.3.7. Krakmolo natrio ftalato sintezė

Stiklinėje krakmolos (0,62 mol) sumaišytas su distiliuotu vandeniu. Mišinys maišytas magnetine maišykle 5 min. Po 5 min. lašintas 3 % NaOH tirpalas iki 8 pH. Ftalato rūgšties anhidridas (0,2 mol) ištirpintas N, N – dimetilformamide (DMF) (40 ml). Ištirpintas ftalato rūgšties anhidridas DMF į reakcijos mišinį supiltas trimis lygiomis porcijomis. Po kiekvienos porcijos supilimo, lašintas 3 % NaOH tirpalas iki 8,5 pH. Reakcijos mišinys paliktas per naktį. Tuomet į reakcijos mišinį lašintas 0,1 mol/l HCl tirpalas iki silpnai rūgštinės terpės, t. y. 6,5. Reakcijos mišinys plautas distiliuotu vandens ir DMF mišiniu (santykis 3:1). Krakmolo natrio ftalatas džiovintas 24 val. kambario temperatūroje 50 °C temperatūroje.

2.3.8. Krakmolo natrio ftalato ir krakmolo natrio sukcinato pakeitimo laipsnio nustatymas

250 ml kūginėje matavimo kolboje pasverta apie 0,5 g modifikuoto krakmolo ir užpilta 50 ml distiliuoto vandens. Lašintas 0,01 mol/l koncentracijos HCl iki neutralios terpės, t. y. 7. Tuomet supilta 25 ml 0,5 mol/l NaOH ir taip paruoštas bandinys kaitintas iki tol, kol gautas skaidrus tirpalas. Tirpalas ataušinamas, po to, NaOH perteklius titruojamas 0,5 mol/l HCl. Į kūginę kolbą įlašinami 3–4 lašai fenolftaleino ir titruojama iki rausvos spalvos dingimo. Krakmolo natrio ftalato pakeitimo laipsnis apskaičiuotas pagal 2.3 formulę:

$$PL = \frac{162 \times N_{HCl} \times (V_0 - V)}{1000 \times m - 171(V_0 - V)}; \quad (2.3)$$

čia N_{HCl} – titravimui naudoto HCl koncentracija, mol/l; V – bandiniui nutitruoti naudotas 0,5 mol/l HCl kiekis, ml; V_0 – nemodifikuotam krakmolui nutitruoti naudotas 0,5 mol/l HCl kiekis, ml; m – bandinio masė, g.

Krakmolo natrio sukcinato pakeitimo laipsnis apskaičiuotas pagal 2.4 formulę:

$$PL = \frac{162 \times N_{HCl} \times (V_o - V)}{1000 \times m - 123(V_o - V)}, \quad (2.4)$$

čia N – titravimui naudoto HCl koncentracija, mol/l; V – bandiniui nutitruoti naudotas 0,5 mol/l HCl kiekis, ml; V_o – nemodifikuotam krakmolui nutitruoti naudotas 0,5 mol/l HCl kiekis, ml; m – bandinio masė, g.

2.3.9. Krakmolas modifikuotas oktenilsukcino rūgšties anhidridu ir acto rūgšties anhidridu

Krakmolo natrio oktenilsukcinatas sintetintas dviem stadijomis: pirmoje stadijoje susintetintas pagal metodiką aprašytą 2.3.4. skyrelyje. Trigurklėje apvaliadugnėje kolboje gautas produktas (0,058 mol) ir Na_2SO_4 (0,04 mol) sumaišyti su acto rūgšties anhidridu (0,4 mol). Kolba temperatūros palaikymui įstatoma į kaitinamą alyvos vonelę ir sujungiamo su vandens šaldytuvu. Temperatūrai reguliuoti kontaktinis termometras įmerkiamas į reakcijos mišinį. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 5 min. magnetine maišykle. Po 5 min. į reakcijos mišinį lėtai sulašinamas reikiamas kiekis (1–1,2 mol) 50 % NaOH tirpalo, palaikant reakcijos temperatūrą intervale 30–50 °C. Po to, reakcijos mišinio temperatūra pakeliama iki reikiamos (100–140 °C) temperatūros. Reakcijos trukmė nuo 30 min iki 240 min. Reakcijos mišinys išsodinamas šaltame vandens izopropanolio (1:3) mišinyje maišant mechanine maišykle esant 500 aps/min greičiu 10 min. Po to, reakcijos mišinys supilstomas į 50 ml talpos mėgintuvėlius ir centrifuguojamas 6000 aps/min greičiu 5 min. 20 °C temperatūroje. Po centrifugavimo nusėdęs krakmolo acetatas plaunamas vandens izopropanolio (1:3) mišiniu. Reakcijos mišinys vėl išmaišytas ir procedūra kartota aštuonis kartus tokiomis pačiomis sąlygomis. Po centrifugavimo, modifikuotas krakmolas džiovintas 50 °C temperatūroje 24 val., konvekciniame krosnelėje.

2.3.10. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo analizė Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Bandinių FT-IR (Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija) spektrai užrašyti atspindžio režime, naudojant *Frontier* FT-IR spektrometrą (*Perkin Elmer*). Šio prietaiso skiriamoji geba 1 cm^{-1} , skenavimo greitis $0,2 \text{ cm/s}$, skenavimų skaičius 16.

2.3.11. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo vilgymo kampo matavimas

Vilgymo kampo matavimams atlikti buvo pasiruoštos bandinių tabletės. Tablečių paruošimui buvo naudota apie 0,3 g medžiagos, kuri buvo supresuota į tabletę. Vilgymo kampo nustatymui naudotas vilgymo kampo matavimo prietaisas *Attension* (*Biolin Scientific*). Įrenginyje esanti skaitmeninė kamera vizualiai fiksuoja lašelio geometriją ant tabletės paviršiaus ir kompiuterinė programa „*Attension*“ pateikia matuojamąsias vilgymo kampo vertes. Vilgymo kampas vandeniui matuotas nuo tabletės paviršiaus.

2.3.12. Modifikuoto ir nemodifikuoto krakmolo termogravimetrinė analizė

Bandinių TG analizė buvo atlikta naudojant TGA 4000 (*Perkin Elmer*) termogravimetrinį analizatorių. Tyrimo sąlygos: mėginio masė (apie 10 mg), buvo kaitinamas temperatūros intervale nuo 40 iki 800 °C, keliant temperatūrą 10 °C/min. greičiu, azoto atmosferoje (20 ml/min). Bandinio destrukcijos temperatūra apskaičiuota naudojant programą *Pyris* liestinių metodu.

2.3.13. Modifikuoto ir nmodifikuoto krakmolo diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos analizė

Bandinių DSC analizė buvo atlikta naudojant DSC 8500 (*PerkinElmer*) prietaisą. Tyrimo sąlygos: mėginio masė (apie 20 mg), režimas kaitinimas, aušinimas ir vėl kaitinimas temperatūros intervale nuo 20 – 240 – 20 – 240 °C 10 °C/min. greičiu, azoto atmosferoje (20 ml/min).

2.3.14. Modifikuoto ir nmodifikuoto krakmolo skenuojamoji elektroninė mikroskopija

Krakmolo darinių milteliai morfologiškai apibūdinti atliekant SEM tyrimus. Bandiniai užberti ant specialios lipnios juostelės, kuri buvo pritvirtinta prie metalinio stalo paviršiaus ir SEM nuotraukos gautos aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Quanta 200 FEG (FEI, JAV).

2.3.15. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Aritmetinis vidurkis \bar{x} apskaičiuotas pagal 2.5 formulę:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad (2.5)$$

čia x_i – tiriamasis atsitiktinis dydis; n – rezultatų skaičius.

Vidutinis kvadratinis nuokrypis s apskaičiuotas pagal 2.6 formulę:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (2.6)$$

čia x_i – tiriamasis atsitiktinis dydis; \bar{x} – atsitiktinio rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio; n – rezultatų skaičius.

Variacijos koeficientas v apskaičiuotas pagal formulę:

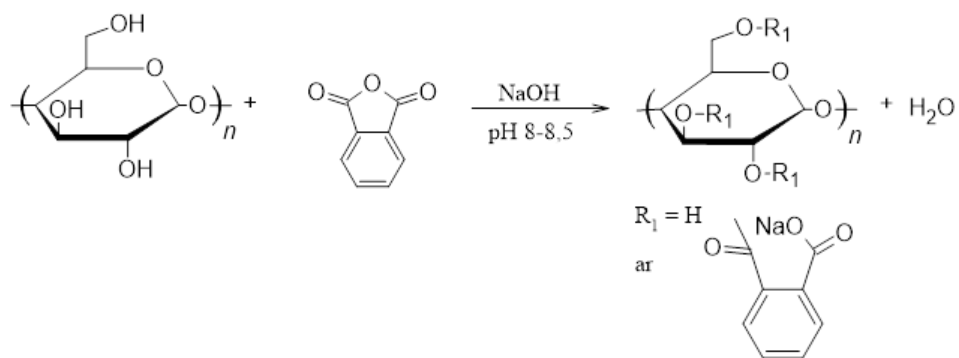
$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%; \quad (2.7)$$

čia s – vidutinis kvadratinis nuokrypis; \bar{x} – atsitiktinio rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio.

2.4. Tyrimų rezultatai jų aptarimas

2.4.1. Krakmolo natrio ftalato sintezė ir savybės

Krakmolas esterintas dalyvaujant ftalio rūgšties anhidridui ir NaOH. Reakcijos mišinio pH palaikytas nuo 8 iki 8,5, kad nesusiformuotų daug šalutinių produktų ir neįvyktų krakmolo kleisterizacija (žr. 2.1 pav.)



2.1 pav. Krakmolo natrio ftalato sintezės schema

Siekiant nustatyti temperatūros įtaką krakmolo ftalato PL, reakcijos atliktos trijose skirtingose temperatūrose – kambario, 45 °C ir 120 °C. Pirmiausia, eksperimentai atlikti kambario temperatūroje. Buvo atlikta produkto sintezė, kurios metu planuotas PL buvo 0,05. Šios reakcijos efektyvumas siekė 100% (žr. 2.2 lentelė, 1 eilutė). Tuomet buvo bandytas susintetinti didesnio PL produktas, kurio RE buvo beveik 8 % mažesnis (žr. 2.2 lentelė, 2 eilutė).

Didesnių PL produktų kambario temperatūroje nepavyko susintetinti dėl nepakankamos temperatūros bei vykusių nepageidaujamų šalutinių reakcijų, dėl ko susidarė itin didelis šalutinių produktų kiekis (žr. 2.2 lentelė, 3–4 eilutė). Tolimesni bandymai atlikti 45 °C temperatūroje, siekiant gauti didesnio PL krakmolo natrio ftalatus. Tačiau reakcijų efektyvumai siekė nuo 57 iki 68 % (žr. 2.2 lentelė 5–6 eilutės) ir gauti didesnio PL produktų taip pat nepavyko.

Tolesnis temperatūros didinimas taip pat teigiamų rezultatų nedavė. Eksperimentai atlikti aukštoje 120 °C temperatūroje, tikintis susintetinti itin didelio PL krakmolo natrio ftalatus. Aukštoje temperatūroje atliktų sintezių efektyvumai siekė vos iki 3 % (žr. 2.2 lentelė 7–9 eilutės). Labai maži reakcijos efektyvumai gauti dėl galimai aukštos temperatūros, kuri lėmė greitesnę šalutinių produktų formavimąsi nei pagrindinio produkto – krakmolo natrio ftalato ir dėl reakcijos pusiausvyros persistūmimo t. y. atgalinės reakcijos greičio padidėjimo.

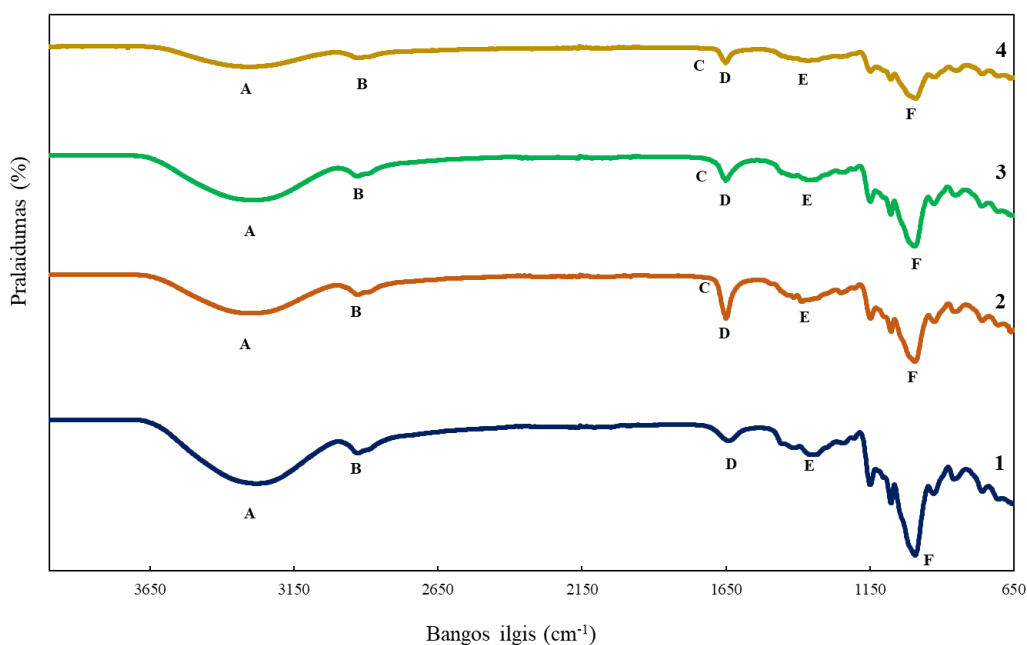
2.2 lentelė. Temperatūros įtaka krakmolo ftalato pakeitimo laipsniui

Reakcijos nr.	Reakcijos temperatūra, °C	Planuotas PL	Gautas PL	RE, %
1	k.t.	0,05	0,05	100,00
2	k.t.	0,1	0,09	92,36
3	k.t.	0,2	0,09	46,18
4	k.t.	0,5	0,05	10,49
5	45	0,2	0,14	68,49
6	45	0,2	0,11	57,02
7	120	1	0,03	3,41
8	120	3	0,02	0,55
9	120	3	0,09	3,08

Siekiant patvirtinti skirtingų PL krakmolo natrio ftalatų cheminę sandarą, užrašyti FTIR spektrai. Gamtinio bulvių krakmolo ir krakmolo natrio ftalatų FTIR spektrai pateikti 2.2 paveikslėlyje.

Gamtinio bulvių krakmolo spektre ties bangos ilgiu 3200 cm^{-1} yra intensyvi OH grupių smailė identifikuojanti valentinius OH virpesius, o ties banga 2950 cm^{-1} yra matomi CH valentiniai virpesiai (žr. 2.2 1A–B) [69]. Priešingai nei nemodifikuoto krakmolo spektre gautų darinių spektruose ties $3307\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$ sritimi OH grupių smailių intensyvumas mažėja, didėjant krakmolo natrio ftalatų PL (žr. 2.2 pav. 2–4A) ir ties 2950 cm^{-1} sritimi (žr. 2.2 pav. 2–4B).

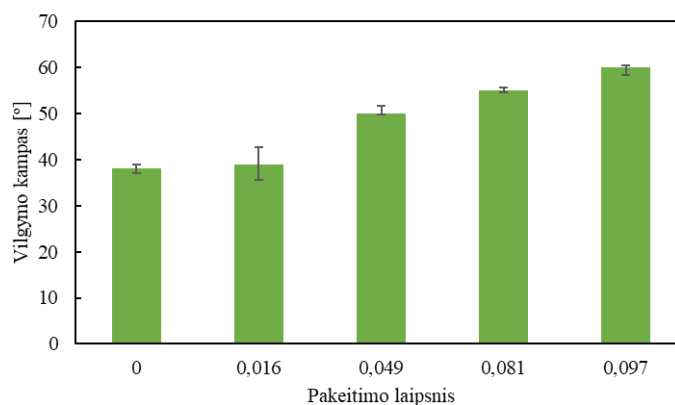
Taip pat lyginant gautų darinių spektrus su gamtinio bulvių krakmolo spektru yra matyti, kad krakmolo natrio ftalatų spektruose ties sritimi $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ yra atsiradusios nedidelio intensyvumo karbonilinei grupei būdingos smailės, kurios patvirtina apie sėkmingą krakmolo modifikavimą (žr. 2.2 pav. 2–4C). Atliekant krakmolo esterinimą ftalio rūgšties anhidridu, reakcijoje dalyvauja OH grupės, kurių sumažėjimą didėjant gautų dariniu PL parodo 1650 cm^{-1} banga, kuri identifikuoja OH deformacinius virpesius (žr. 2.2 pav. 1–4D). Ties bangos ilgiu 1360 cm^{-1} sritis būdinga CH grupių virpesiams (žr. 2.2 pav. 1–4E). Yra stebimas ties 995 cm^{-1} sritimi C-O ryšiams būdingų smailių intensyvumo mažėjimas didėjant gautų darinių PL lyginant su nemodifikuoto krakmolo smailė (žr. 2.2 pav. 1–4F).



2.2 pav. FTIR spektrai: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo natrio ftalato, kurio PL – 0,049 (2), PL – 0,081(3), PL – 0,11 (4)

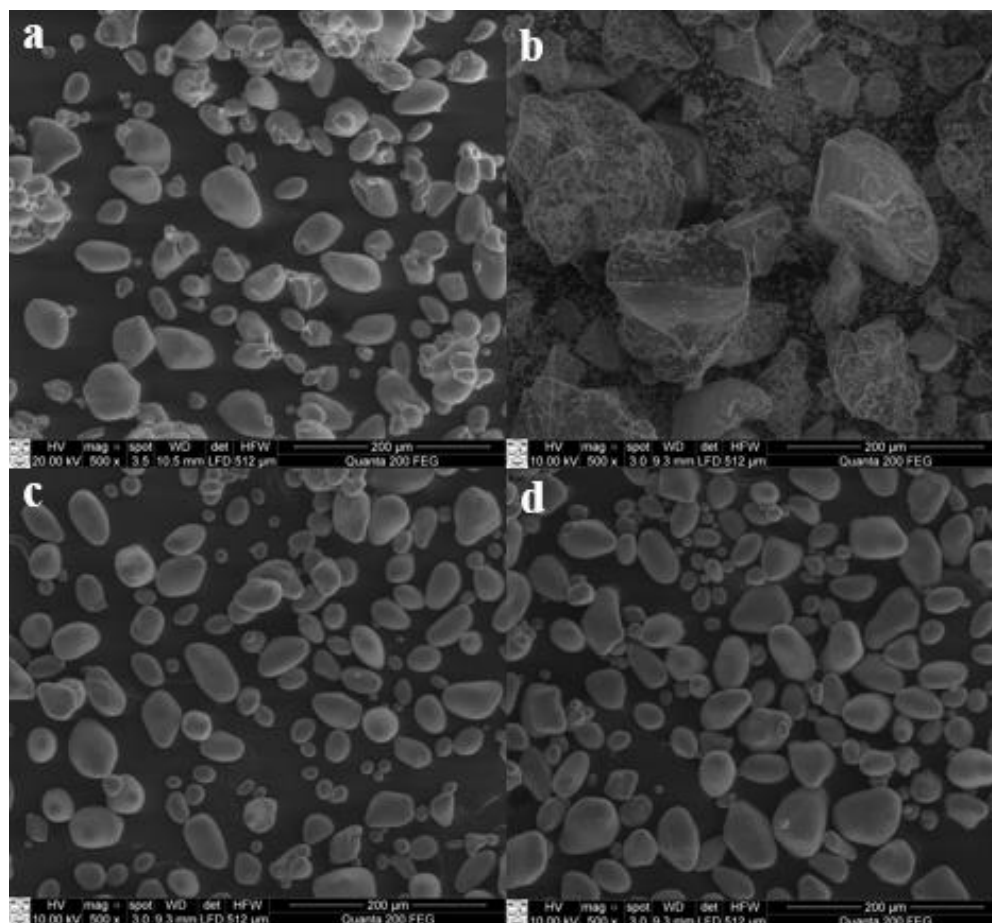
Nustatyta, kad nedidelio PL krakmolo natrio ftalatams gauti pakanka kambario temperatūros, nes tolesnio jos didinimo rezultatas yra sumažėjęs reakcijos efektyvumas.

Siekiant nustatyti gautų produktų hidrolifiliškumo pokyčius, buvo išmatuoti krakmolo natrio ftalatų vilgymo vandeniu kampai. Gamtinio bulvių krakmolo vilgymo kampo vertė mažai skiriasi nuo krakmolo natrio ftalato vilgymo vertės, kurio PL – 0,016. Didėjant gautų produktų PL nuo 0,049 iki 0,097 vilgymo vertės didėja t. y. gaunami hidrofobiškesni produktai nei gamtinis krakmolas, nes didėjant pakeitimo laipsniui sumažėja vandenilinių ryšių susidarymo galimybė ir dėl šios priežasties padidėja krakmolo natrio ftalatų hidrofobiškumas (žr. 2.3 pav.). Pasiekus krakmolo PL 0,097 vilgymo kampo vertės padidėja beveik 57 %.



2.3 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio ftalatų vilgymo kampo vertėms

Naudojant SEM buvo lyginama kaip skiriasi nemodifikuoto krakmolo granulių struktūra nuo krakmolo natrio ftalatų granulių struktūros (žr. 2.4 pav. a–d). Nustatyta, kad gamtinio krakmolo granulės buvo ovalios ir lygaus paviršiaus, o krakmolo natrio ftalato, kurio sintezė atlikta kambario temperatūroje, granulės turi šiek tiek pažeista granulių paviršių, bet išlaikyta granulių formą ir mažai skiriasi nuo nemodifikuoto krakmolo granulių struktūros (žr. 2.4 pav. a, c ir d). Susintetinto aukštoje 120 °C temperatūroje krakmolo natrio ftalato granulės yra visiškai suardytos ir labai šiurkščiu paviršiumi (žr. 2.4 pav. b). Granulimetrinės struktūros suardymas galėjo atsitikti dėl įvykusios krakmolo kleisterizacijos, kurią sukėlė šalutinio produkto (vandens) išsiskyrimas ir aukšta temperatūra.

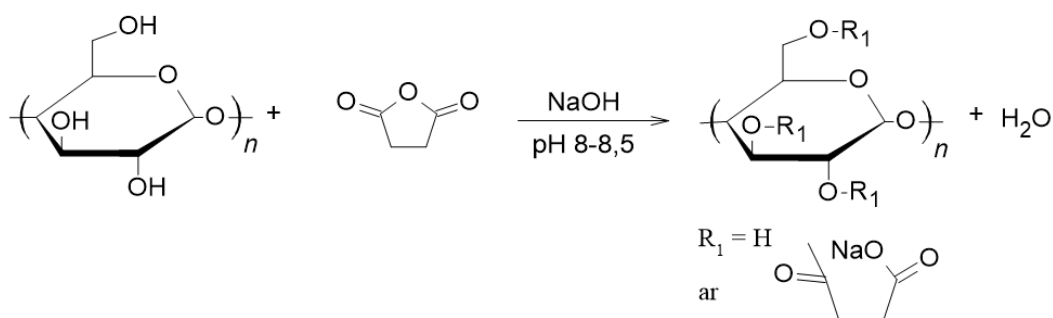


2.4 pav. SEM nuotraukos: gamtinio bulvių krakmolo (a), krakmolo natrio ftalato, kurio PL – 0,016 (b), PL – 0,049 (c), PL – 0,081 (d)

Apibendrinant buvo gauti krakmolo natrio ftalatai, kurių PL siekė nuo 0,016 iki 0,097. Keliant temperatūrą didelio PL krakmolo natrio ftalatų gauti nepavyko. Taip pat nors ir didėjant krakmolo PL, gaunami hidrofobiškesni produktai, bet labai didelių pokyčių negauta.

2.4.2. Krakmolo natrio sukcinato sintezė ir savybės

Krakmolo natrio sukcinato sintezė atlikta dalyvaujant NaOH ir gintaro rūgšties anhidridui kambario temperatūroje. Reakcijos mišinio pH palaikant nuo 8 iki 8,5 siekiant nesuardyti granuliu struktūros bei išvengti nepageidaujamų šalutinių reakcijų (žr. 2.5 pav.)



2.5 pav. Krakmolo natrio sukcinato sintezės schema

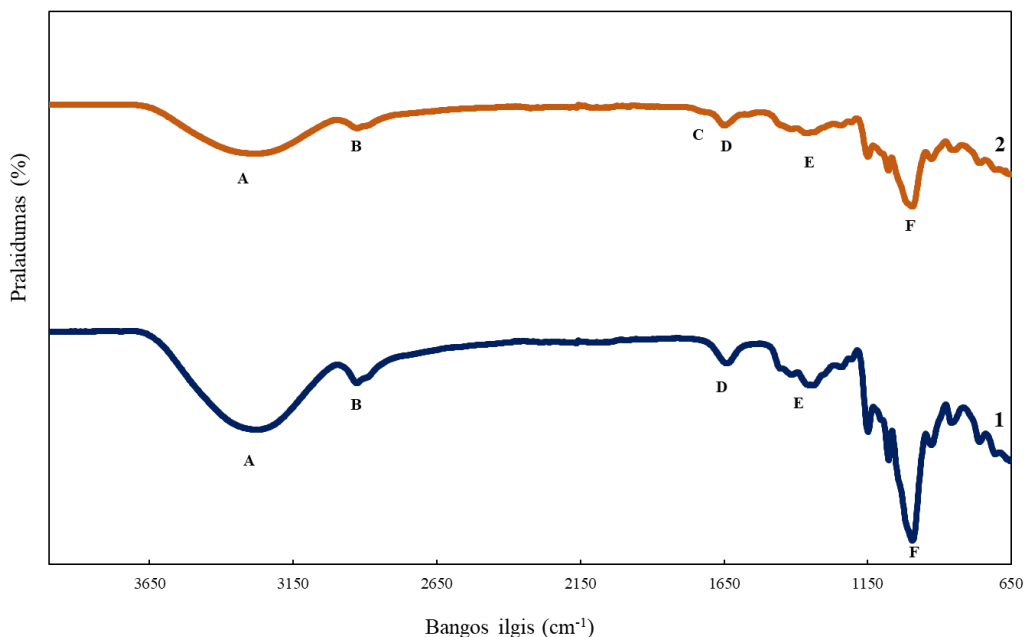
Iš literatūros duomenų yra žinoma, kad krakmolo esterinimas gintaro rūgšties anhidridu geriau atlikti žemesnėje temperatūroje siekiant gauti didesnio PL, nes atliekant reakcija virš 35 °C temperatūros padidėja šalutinių reakcijų vandeninėje šarminėje terpėje [40]. Dėl šios priežasties eksperimentai pasirinkti atlikti kambario temperatūroje planuojant susintetinti 0,05–0,1 PL krakmolo natrio sukcinatus. Didžiausias reakcijos efektyvumas pasiektas, kai suplanuotas produkto PL buvo 0,05 (žr. 2.3 lentelė 1 eilutė). Didesnio planuoto PL nepavyko gauti dėl įvykusios reakcijos pusiausvyros persistūmimo vandeninėje šarminėje terpėje. Tai galėjo lemti didesnę kiekį susidariusių šalutinių produktų.

2.3 lentelė. Krakmolo natrio sukcinato sintezės rezultatai

Nr.	Planuotas PL	Reakcijos temperatūra, °C	Gautas PL	Reakcijos efektyvumas (RE), %
1	0,05	k.t	0,05	100,00
2	0,1	k.t	0,05	50,00
3	0,1	k.t	0,03	34,07

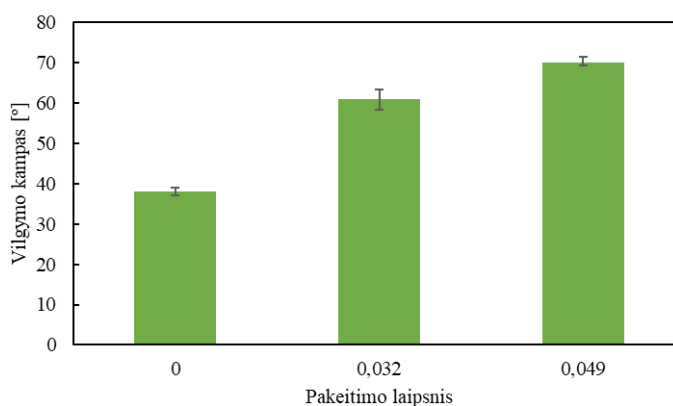
FTIR spektrai patvirtino apie įvykusią krakmolo natrio sukcinato sintezę. Kaip matyti, gamtinio bulvių krakmolo spektre ties bangos ilgiu 3200 cm^{-1} yra intensyvi OH grupių smailė identifikuojanti valentinius OH virpesius, o ties banga 2950 cm^{-1} yra matomi CH valentiniai virpesiai (žr. 2.6 1A–B). Priešingai nei nmodifikuoto krakmolo spektre krakmolo natrio sukcinato spektre ties 3275 cm^{-1} bangos ilgiu yra OH grupių smailių intensyvumas mažesnis, nes produktas turi mažiau laisvų OH grupių, nes vietoje jų yra prisijungę gintaro rūgšties anhidridas (žr. 2.6 pav. 1–2A).

Taip pat gauto produkto spektre ties sritimi 1725 cm^{-1} yra atsiradusi mažo intensyvumo smailė identifikuojanti karbonilines grupes. Ši smailė įrodo, kad krakmolai modifikuotas gintaro rūgšties anhidridu (žr. 2.6 pav. 2C). Reakcijos metu dalyvauja krakmole esančios OH grupės, kurių sumažėjimą identifikuoja bangos ilgis esantis ties 1650 cm^{-1} (žr. 2.6 pav. 1–2D). Ties bangos ilgiu 1360 cm^{-1} sritis yra būdinga CH grupių virpesiams (žr. 2.6 pav. 1–2E). Lyginant nmodifikuoto krakmolo smailę su gauto produkto smaile, yra matomas ties 995 cm^{-1} sritimi C-O ryšiams būdingų smailių intensyvumo mažėjimas (žr. 2.6 pav. 1–2F)



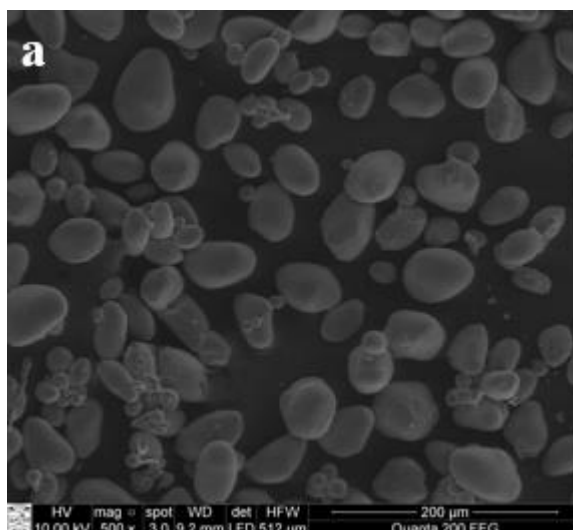
2.6 pav. FTIR spektrai: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo natrio sukcinato, kurio PL – 0,049 (2)

Hidrofiliškumo pokyčiai įvertinti matuojant krakmolo natrio sukcinatų vilgymo vandeniui kampus. Kaip matyti iš 2.7 pav. kaip ir krakmolo ftalato atveju didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui, gautų produktų hidrofobiškumas didėja dėl sumažėjusio OH kiekio krakmolo molekulėje. Tačiau šiuo atveju gaunamas produktas pasižymi didesniu hidrofobiškumu nei krakmolo natrio ftalatas. Pavyzdžiui, esant PL 0,049 krakmolo ftalato vilgymo kampas yra 50°, o krakmolo sukcinato 70°, t. y. 40 % didesnis.



2.7 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio sukcinatų vilgymo kampo vertėms

Siekiant įvertinti krakmolo granulių pokyčius modifikavimo sukcinato rūgšties anhidridu metu buvo naudotas SEM būdas. Lyginant gamtinio bulvių krakmolo granules (žr. 2.4 pav. a) su krakmolo natrio sukcinato granulėmis, nustatyta, modifikavimo metu granulės nežymiai pakito – granulės sulipusios kartu dėl įvykusios krakmolo dalinės kleisterizacijos (žr. 2.8 pav. a).



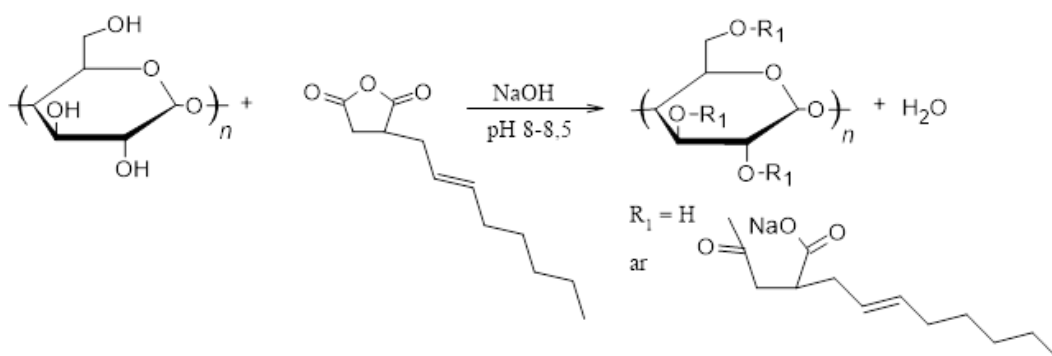
2.8 pav. SEM nuotrauka: krakmolo natrio sukcinato, kurio PL – 0,049 (a)

Apibendrinant nustatyta, kad galima sėkmingai susintetinti mažo PL krakmolo natrio sukcinatus kambario temperatūroje, tačiau norint gauti didesnio PL produktus reikia keisti reakcijos sąlygas. Mažo PL krakmolo natrio sukcinatų giminingumas vandeniui sumažėja, tačiau pokyčiai nėra itin dideli.

2.4.3. Krakmolo natrio oktenilsukcinato sintezė ir savybės

Krakmolo sukcinato hidrofobiškumo rezultatai buvo gauti geresni, nei krakmolo ftalato, tačiau siekiant dar padidinti krakmolo hidrofobiškumą, buvo nuspręsta dar prijungti alifatinę grandinę, kuri turėtų pagerinti rezultatus. Taigi, šiam tikslui buvo pasirinktas modifikavimo agentas turintis 8 anglies atomų alifatinę grandinę oktenilsukcino rūgšties anhidridas. Krakmolo natrio oktenilsukcinato sintezės schema pateikta 2.9 pav. Esterinimo reakcijos optimalus pH yra nuo 8 iki 8,5, nes šiame pH intervale krakmolo molekulės yra suaktyvinamos nukleofilinei atakai [43, 44].

Jeigu pH viršytų 9,5 tada vyktų nepageidaujamos šalutinės reakcijos, susiformuotų didelis kiekis šalutinių produktų, vyktų krakmolo kleisterizacija ir net tirpimas dėl ko būtų suardyta granulimetrinė struktūra [43, 44].

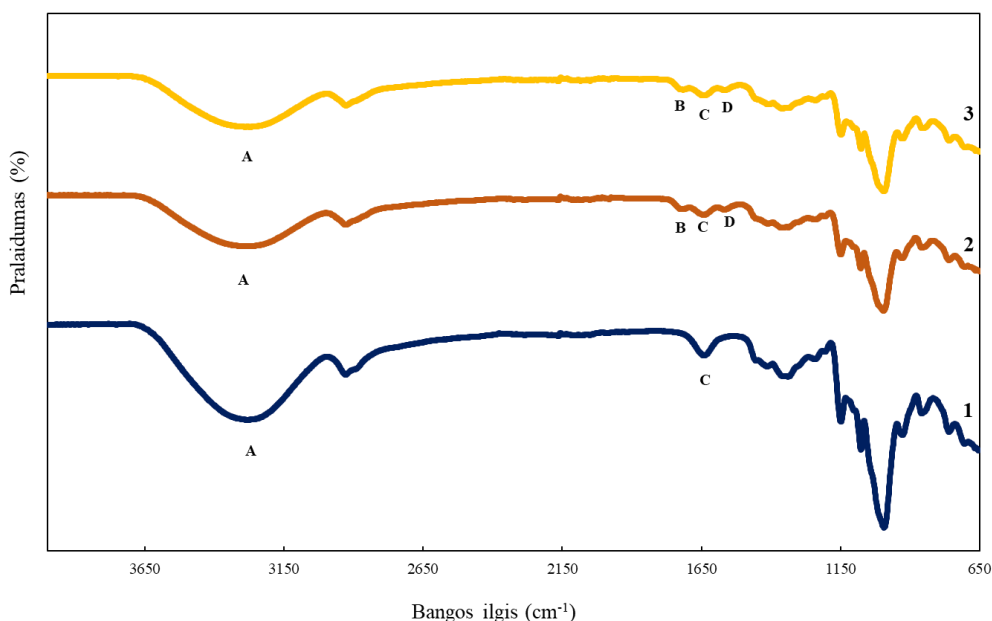


2.9 pav. Krakmolo natrio oktenilsukcinato sintezės schema

Naudojant reakcijai skirtingus OSA, NaOH kiekius, buvo susintetinti įvairių PL krakmolo natrio oktenilsukcinatai. Siekiant patvirtinti skirtingų PL krakmolo natrio oktenilsukcinatų cheminę sandarą

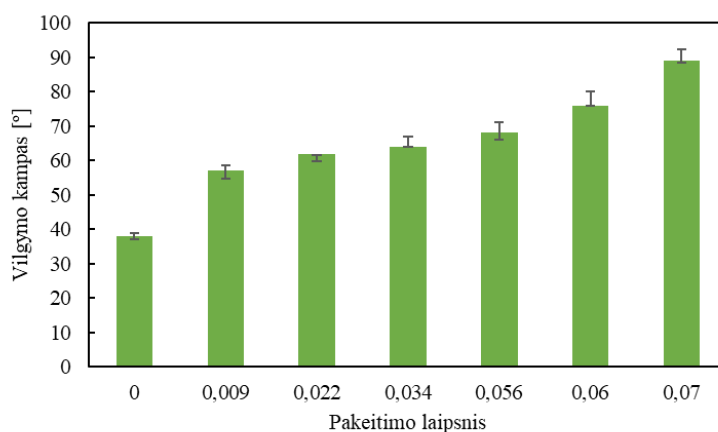
buvo užrašyti FTIR spektrai (žr. 2.10 pav). Kaip matyti iš 2.10 pav. gamtinio krakmolo ir krakmolo natrio oktenisukcinato spektrai yra panašūs, tačiau krakmolo natrio oktenilsukcinatų spektruose atsiranda naujos smailės ties 1730 cm^{-1} ir 1557 cm^{-1} bangos ilgiu (žr. 2.10 pav. 2–3 B, D). 1730 cm^{-1} smailė identifikuoja karbonilinės grupės virpesius, o 1557 cm^{-1} – karboksilinės grupės ir šių grupių intensyvumas didėja, didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui.

Lyginant spektrus taip pat matyti, kad OH grupės virpesiams priskiriamos smaيليų ties $3210\text{--}3275\text{ cm}^{-1}$ intensyvumas mažėja, didėjant PL (žr. 2.10 pav. 1–3 A). Reakcijoje dalyvaujančios OH grupės smailės ties 1650 cm^{-1} sritimi intensyvumas yra sumažėjęs krakmolo natrio oktenilsukcinatų spektruose lyginant su nemodifikuoto krakmolo spektre esančia smaile (žr. 2.10 pav. 1–3C).



2.10 pav. FTIR spektrai: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo natrio oktenilsukcinato, kurio PL – 0,009 (2), PL – 0,056 (3)

Siekiant nustatyti gautų produktų hidrofobiškumą, buvo išmatuoti modifikuotų krakmolų vilgymo vandeniui kampai. Kaip matyti iš 2.11 pav. didėjant krakmolo natrio oktenilsukcinato PL, didėja vilgymo kampo vertė. Esant krakmolo natrio oktenilsukcinato PL 0,009, jau yra pasiekama vilgymo kampo vertė – 57° , kai tuo tarpu krakmolo natrio ftalato atveju panaši vertė pasiekama esant PL 0,097, o krakmolo natrio sukcinato 0,032. Didėjant krakmolo natrio oktenilsukcinato PL nuo 0,022 iki 0,06 vilgymo kampo vertė didėja nuo 62° iki 76° . Pasiekus PL 0,07 vilgymo kampo vertės pasiekia 90° , kai tuo tarpu anksčiau aprašytų krakmolo darinių vilgymo kampų vertės tesiekia 55° ir 70° atitinkamai krakmolo natrio ftalatato (PL = 0,049) ir sukcinato (PL = 0,049). Tokį didelį hidrofobiškumą įgauna krakmolas modifikuotas oktenilsukcinato rūgšties anhidrido dėl ilgos alifatinės buvimo krakmolo modifikuoto šio anhidrido sudėtyje [70].



2.11 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio oktenilsukcinatų vilgymo kampo vertėms

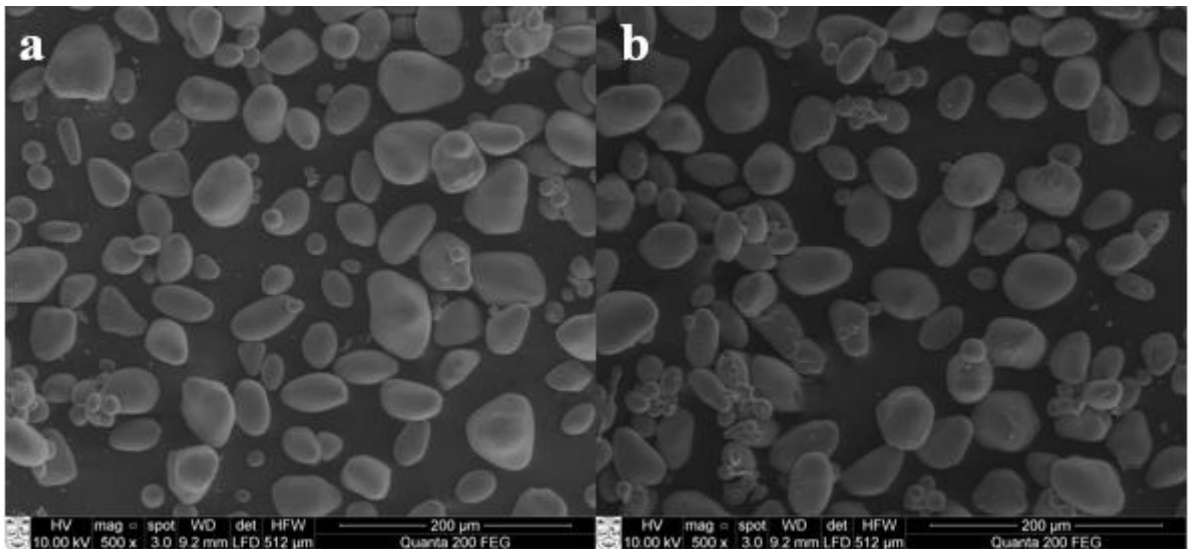
Kadangi gautos pakankamai didelės vilgymo kampo vertės tai dar įvertinta šių darinių perdirbimo į produktus galimybe terminiais metodais, t. y. įvertintos terminės savybės. 2.4 lentelėje yra pateikta skirtingų PL krakmolo natrio oktenilsukcinatų termogravimetrinės analizės rezultatai. Krakmolo natrio oktenilsukcinatų destrukcijos temperatūros yra mažesnės nei gamtinio krakmolo (žr. 2.4 lentelė 1–4 eilutės) t. y. gauti produktai mažiau termiškai stabilūs nei nemodifikuotas krakmolas.

2.4 lentelė. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo natrio oktenilsukcinato destrukcijos temperatūrai

Nr.	Krakmolo PL	Destrukcijos temperatūra, °C
1	0	291
2	0,009	283
3	0,056	272
4	0,08	276

Taip pat buvo atlikta krakmolo natrio oktenilsukcinatų DSC analizė, tačiau nei vienas susintetintas krakmolo natrio oktenilsukcinatas neturėjo stiklėjimo temperatūros kaip ir gamtinis krakmolas, nes greičiau pradėjo destruguoti nei buvo fiksuojama stiklėjimo temperatūra.

Krakmolo granulių pokyčiai modifikavimo metu įvertinti SEM būdu. Lyginant su gamtinio krakmolo granulėmis (žr. 2.4 pav. a), gautų produktų granulių struktūra šiek tiek šiurkštesnė nei nemodifikuoto krakmolo granulių (žr. 2.12 a–b). Granulių paviršiuje stebimi įspaudimai, tikriausiai nuo granulių lietimosi vienai su kita, bet krakmolą modifikuojant OSA granuliometrinė krakmolo struktūra buvo išlaikyta, tikriausiai dėl to, kad buvo pasiektas nedidelis PL, nes modifikavimas vyko granulių paviršiuje, oktenilsukcino rūgšties anhidridas nesiskverbė į gilesnius sluoksnius ir taip nesuardė granulių.

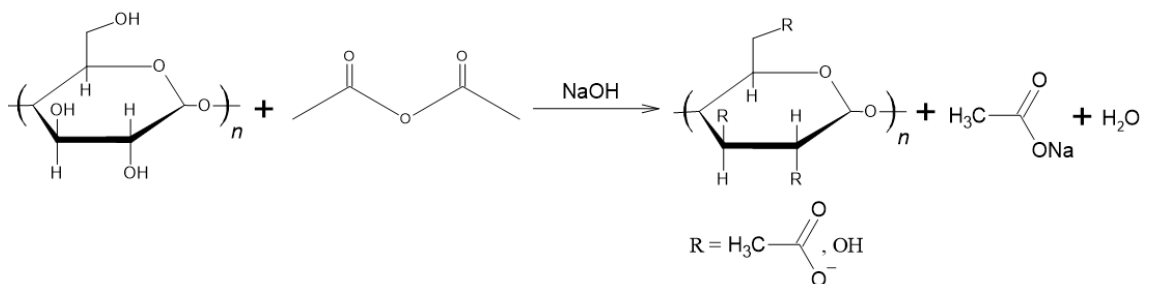


2.12 pav. SEM nuotraukos: krakmolo natrio oktenilsukcinato, kurio PL – 0,009 (a), PL – 0,08 (b)

Apibendrinant galima teigti, kad modifikuojant krakmolą oktenilsukcino rūgšties anhidridu, gaunamas didelio hidrofobiškumo produktas bei pakankamai termiškai stabilus, tačiau modifikavimo metu vandenilinių ryšių kiekis nebuvo pakankamai sumažintas, kad produktas turėtų stiklėjimo temperatūrą.

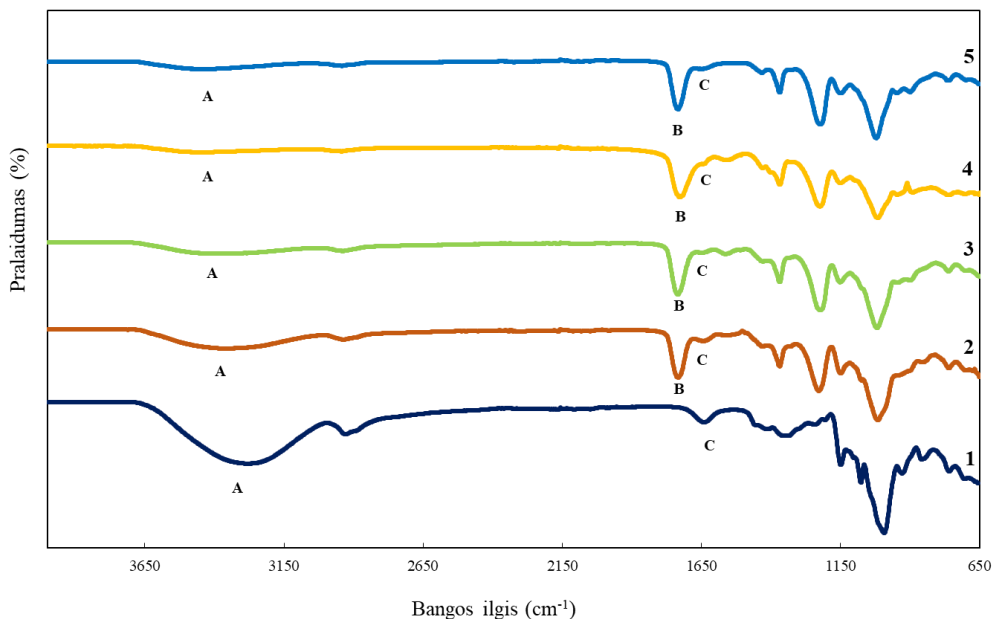
2.4.4. Krakmolo acetato sintezė

Kadangi anksčiau aprašytais metodais nebuvo gauti didelio pakeitimo laipsnio krakmolo dariniai, o iš literatūros [35] žinoma, kad didelio PL krakmolo acetatą galima gauti, todėl siekiant sumažinti vandenilinių ryšių kiekį krakmole iki tokio laipsnio, kad būtų fiksuojama stiklėjimo temperatūra, buvo pasirinktas krakmolo modifikavimas acto rūgšties anhidridu (žr. 2.13 pav.).



2.13 pav. Krakmolo acetato sintezės schema

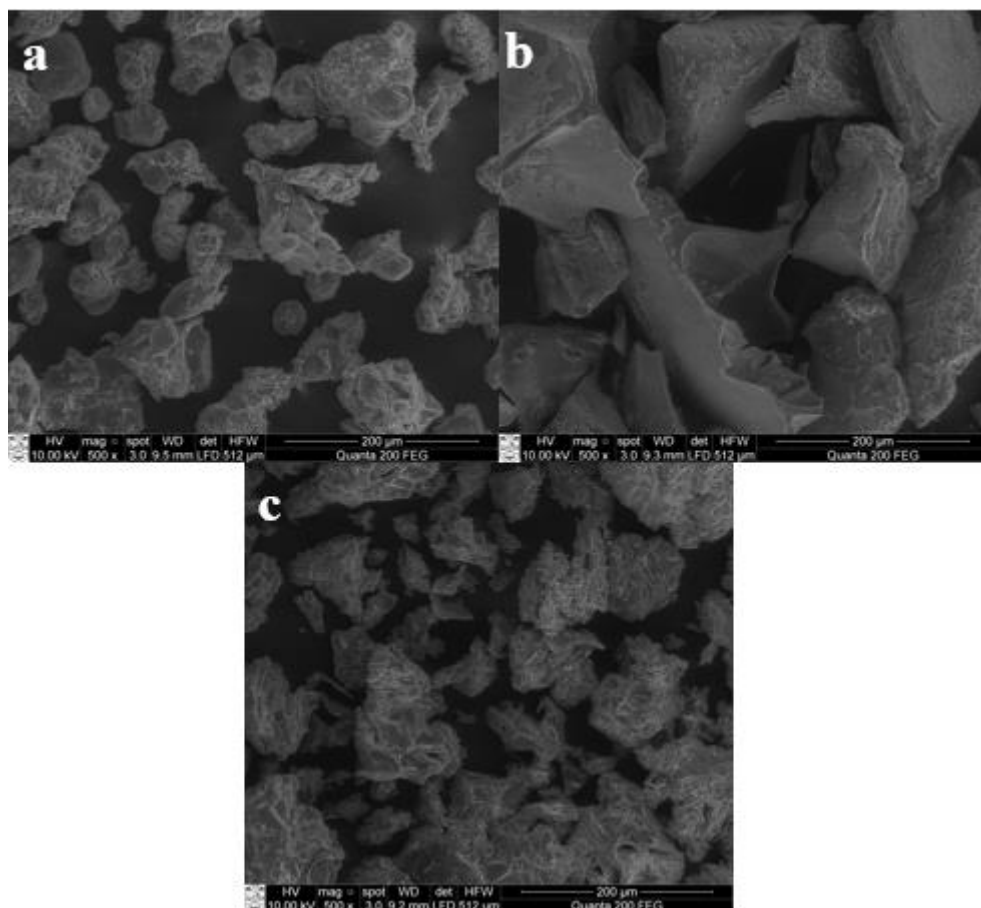
Reakcijai naudojant skirtingus kiekius katalizatoriaus, acetylavimo agento taip pat koreguojant reakcijos trukmę ir temperatūrą, buvo susintetinti įvairių PL krakmolo acetatai. Skirtingų PL krakmolo acetatų cheminei sandarai patvirtinti užrašyti FTIR spektrai. Kaip ir kitų krakmolo darinių atveju buvo fiksuojamas OH grupių smailių (1650 cm^{-1} ir 3200 cm^{-1}) (žr. 2.14 pav. 1-5 A, C) intensyvumo sumažėjimas priklausantis nuo pakeitimo laipsnio bei stipraus intensyvumo acetatams būdingos absorbcijos smailės atsiradimas ties 1737 cm^{-1} (žr. 2.14 pav. 2–5B). Šios smailės atsiradimas rodo karbonilinės grupės buvimą ir kuo ji intensyvesnė, tuo didesnis krakmolo PL.



2.14 pav. FTIR spektrai: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato, kurio PL – 0,5 (2), PL – 1,1 (3), PL – 1,67 (4), PL – 2,6 (5)

Apibendrinus galima teigti, kad gamtinį bulvių krakmolą pavyko modifikuoti acto rūgšties anhidridu, nes tai patvirtina užrašyti FTIR spektrai. Priešingai nei nemodifikuoto krakmolo spektre, krakmolų acetatų spektruose yra atsiradusi acetatams būdinga smailė ties 1737 cm^{-1} .

Naudojant SEM buvo lyginamos skirtingų acetilinto krakmolo PL granulių struktūros su nemodifikuoto krakmolo granulių struktūra. Šiuo atveju matyti, kad modifikavimo metu granulių struktūra buvo žymiai paveikta (žr. 2.15 pav. a–c) lyginant su gamtinio krakmolo granulėmis (žr. 2.4 pav. a). Didėjant krakmolo acetato PL nuo 0,8 iki 2,6 krakmolo acetatų granulių struktūra yra visiškai suardoma. Granulių struktūros suardymas įvyko greičiausiai dėl to, kad acto rūgšties anhidridas jungėsi ne tik granulių paviršiuje, bet ir skverbėsi į gilesnius sluoksnius ir taip suardydamas granules, taip pat granulių suardymui įtakos turėjo ir su NaOH patenkantis bei susidarantis šalutinis produktas vanduo ir aukšta temperatūra dėl ko galėjo vykti dalinė krakmolo kleisterizacija.



2.15 pav. SEM nuotraukos: krakmolo acetato kurio PL – 0,8 (a), PL – 1,67 (b), PL – 2,6 (c)

Apibendrinus galima teigti, kad darinių, gautų modifikuojant krakmolą acto rūgšties anhidridu, granulometrinės struktūros suardymas didėja didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui.

2.4.5. Katalizatoriaus įtaka acetilinto krakmolo pakeitimo laipsniui

Iš literatūros [71] žinoma, kad katjonizuojant krakmolą modifikuojant naudojant ne tik natrio šarmą, bet ir kalcio oksidą, gaunamas tolygiau modifikuotas, bei geresnių eksploatacinių savybių produktas. Siekiant ištirti CaO ir NaOH įtaką krakmolo acetilinimo eigai, buvo naudoti du skirtingi katalizatoriai – NaOH ir CaO. Reakcijos atliktos 45 °C temperatūroje. Visų pirma, buvo išbandyta atlikti reakciją be CaO. Reakcijoje naudojant 0,04 mol NaOH, gautų produktų PL siekė 0,26–0,30 (žr. 2.5 lentelė 1–2 eilutės). Padidinus NaOH kiekį dvigubai, buvo gauti didesnių PL krakmolo acetatai (žr. 2.5 lentelė 3–4 eilutės).

Siekiant nustatyti, ar įmanoma gauti didesnių PL krakmolo acetatus naudojant du katalizatorius vienu metu, tolimesni eksperimentai atlikti naudojant abu katalizatorius – NaOH ir CaO. Reakcijoje naudojant 0,04 mol NaOH ir tokį patį kiekį CaO, gautų produktų PL siekė 0,22–0,35 (žr. 2.5 lentelė 5–6 eilutės). Padidinus NaOH kiekį, gautų produktų PL nežymiai skyrėsi nuo susintetintų su mažesniu NaOH kiekiu (žr. 2.5 lentelė 7–8 eilutės).

2.5 lentelė. Katalizatorių (NaOH ir CaO) įtaka acetilinto krakmolo PL

Nr.	Krakmolas:NaOH:CaO:Acto rūgšties anhidrido molinis santykis	Reakcijos temperatūra, °C	Trukmė, val.	PL
1	1: 0,04: 0: 3	45	16	0,30
2	1: 0,04: 0: 3	45	40	0,26
3	1: 0,08: 0: 3	45	16	0,30
4	1: 0,08: 0: 3	45	40	0,31
5	1: 0,04: 0,04: 3	45	16	0,22
6	1: 0,04: 0,04: 3	45	40	0,35
7	1: 0,08: 0,04: 3	45	16	0,26
8	1: 0,08: 0,04: 3	45	40	0,30

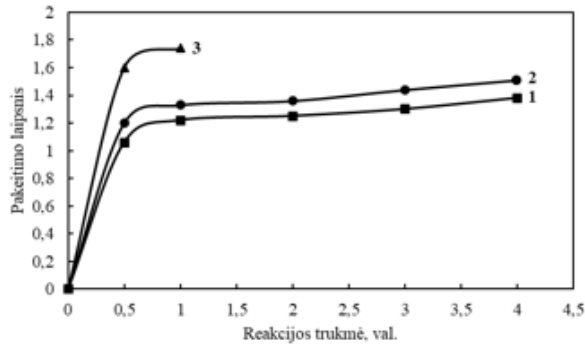
Apibendrinant galima teigti, kad modifikuojant krakmolą žemoje temperatūroje gautų krakmolų acetatų PL didesnę įtaką darė NaOH kiekis nei CaO priedas. Tačiau žemoje temperatūroje didelių krakmolo PL pasiekti nepavyko.

2.4.6. Reakcijos sąlygų įtaka krakmolo acetato pakeitimo laipsniui

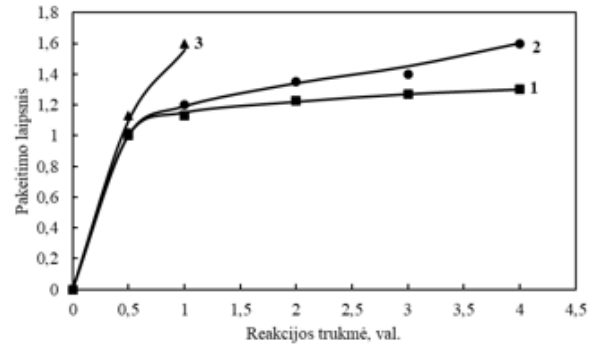
Iš ankstesnių bandymų matyti, kad žemoje temperatūroje didelių PL gauti negalima, dėl to, siekiant gauti didelio PL krakmolo acetatą, tolimesni eksperimentai atlikti aukštoje temperatūroje (100 °C, 120 °C ir 140 °C).

Reakcijos sąlygų įtaka krakmolo PL yra pavaizduota 2.16 paveikslėlyje. Krakmolo acetato PL didėja didinant reakcijos temperatūrą nuo 100 iki 140 °C (žr. 2.16 pav. a–c). Taip yra dėl to, kad aukštesnė temperatūra atpalaiduoja krakmolo struktūrą ir paspartina krakmolo acetato formavimąsi. Buvo pastebėtas reiškinys, kad 140 °C temperatūroje reakciją vykdant ilgiau vizualiai pastebima, kad gaunamas pakitusios spalvos (gelsvai rudas) produktas. Manoma, kad tai greičiausiai yra krakmolo destrukcijos (vykstančios rūgštinės hidrolizės) požymis [72], todėl reakcija atlikta iki 1 val. trukmės (žr. 2.16 pav. a–c 3 kreivė).

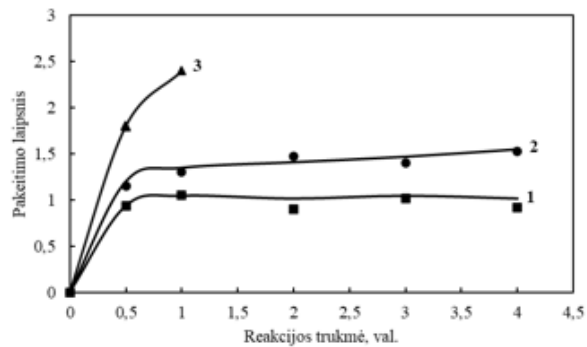
Siekiant nustatyti, ar reakcijos trukmės ilginimas turi įtakos PL, eksperimentai atlikti laiko intervale 0,5–4 val. Yra matoma tendencija, kad krakmolo acetato PL didėja, ilgėjant reakcijos trukmei nuo 30 min. iki 4 val. Svarbu paminėti, kad nepriklausomai nuo reakcijos temperatūros didžiausias krakmolo PL pokytis gaunamas per pirmąsias 30 reakcijos minučių, toliau reakcijos metu PL vertės kinta ne tokiu dideliu greičiu. O pasiekus 2 val. PL nežymiai didėja ilgiant reakcijos trukmę, nes pradeda nusistovėti cheminė pusiausvyra (žr. 2.16 pav. a–c 1–2 kreivės).



(a)



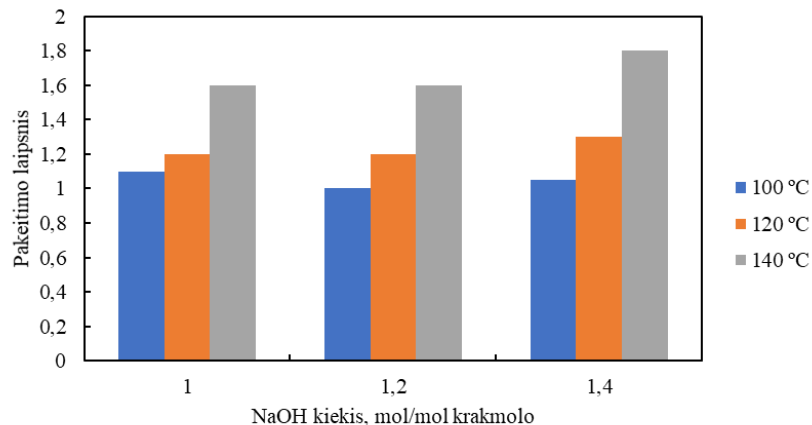
(b)



(c)

2.16 pav. Reakcijos temperatūros įtaka krakmolo acetato pakeitimo laipsniui: a – katalizatoriaus NaOH kiekis 1 mol (1 – 100 °C, 2 – 120 °C, 3 – 140 °C), b – katalizatoriaus NaOH kiekis 1,2 mol (1 – 100 °C, 2 – 120 °C, 3 – 140 °C), c – katalizatoriaus NaOH kiekis 1,4 mol (1 – 100 °C, 2 – 120 °C, 3 – 140 °C)

Siekiant nustatyti katalizatoriaus įtaką krakmolo acetato PL, eksperimentai buvo atlikti naudojant tris skirtingus NaOH kiekius – 1, 1,2 ir 1,4 mol/mol krakmolo (žr. 2.17 pav.). Atliekant reakciją 100 °C temperatūroje PL mažai kito, didinant katalizatoriaus kiekį, nes tikėtina, kad buvo per maža temperatūra ir nebuvo prasiskverbta į gilesnius krakmolo granulės sluoksnius. Atliekant reakciją 120 °C ir 140 °C temperatūroje, yra matomas krakmolo acetato PL didėjimas, didinant NaOH kiekį (žr. 2.17 pav.).



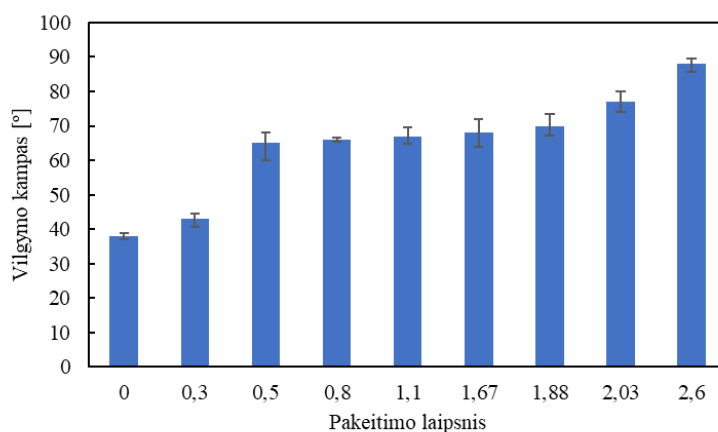
2.17 pav. NaOH įtaka krakmolo acetato pakeitimo laipsniui

NaOH yra svarbus katalizatorius, kad krakmolo esterinio reakcija vyktų efektyviai. NaOH katalizatorius išbrinkina krakmolo makromolekules taip palengvindamas acto rūgšties anhidrido patekimą į granulių gilesnius sluoksnius tuo pačiu ir geresnį laisvų hidroksigrupių pakeitimą CH_3COO – grupėmis.

Ištyrus reakcijos sąlygų įtaką krakmolo acetato pakeitimo laipsniui, nustatyta, kad optimalios sąlygos yra, kai reakcijos temperatūra 120 °C, reakcijos trukmė 4 val. ir optimalus katalizatoriaus NaOH kiekis – 1,2 mol/mol krakmolo.

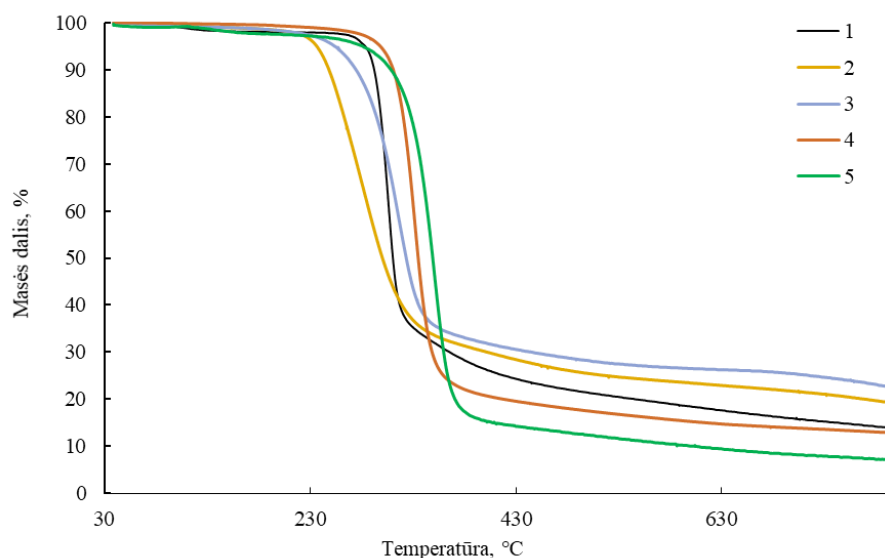
2.4.7. Krakmolo acetato pakeitimo laipsnio įtaka jo savybėms

Susintetinus skirtingų PL krakmolo acetatus, buvo siekiama įvertinti gautų produktų hidrofobiškumo pokyčius. Iš tyrimų rezultatų pateiktų 2.18 paveiksle matyti, kad prie 1 mol krakmolo prijungus 0,3 mol acto rūgšties anhidrido vilgymo kampo vertės pakinta nežymiai, o prijungus 0,5 mol/mol krakmolo vilgymo kampo vertės padidėja 71 %. Toliau didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui iki 1,88, vilgymo kampo verčių pokytis išlieka paklaidų ribose, t. y. praktiškai nekinta. Ir tik gavus produktą, kurio PL yra ne mažesnis nei 2,03 stebimas žymesis hidrofobiškumo padidėjimas, kuris siejamas su laisvų OH grupių užblokavimu, jas pakeičiant acetilgrupėmis dėl ko sumažėja vandenilinių ryšių susidarymo galimybė ir dėl to padidėja hidrofobiškumas (žr. 2.18 pav.) [73].



2.18 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetatų vilgymo kampo vertėms

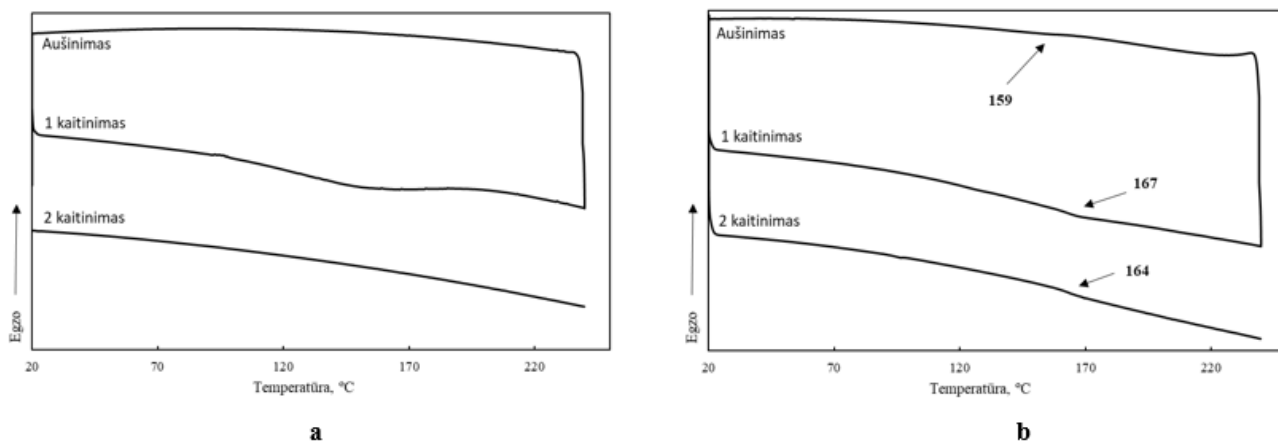
Siekiant, kad krakmolo dariniai būtų perspektyvūs pakeisti plastikais, jie ne tik turi būti hidrofobiniai, bet ir perdirbami į gaminius įprastais plastikams perdirbimo būdais. Dėl šios priežasties svarbu gauti produktus su reikiamomis terminėmis savybėmis. Siekiant įvertinti termines savybes krakmolo dariniai buvo tirti termogravimetrijos ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos metodais. 2.19 pav. yra pateikta termogravimetrinės analizės kreivės gamtinio bulvių krakmolo ir krakmolo acetatų, kurių PL nuo 0,6 iki 2,6. Terminio skilimo temperatūra nustatyta liestiniu metodu, priimant, kad taške kur jos susikerta ir yra terminės destrukcijos temperatūra. Kaip matyti (žr. 2.6 lentelė) krakmolo acetatai, kurių PL yra 0,62–1,67 mažiau termiškai stabilesni nei gamtinis bulvių krakmolas, nes pradeda anksčiau destruguoti, t. y. žemesnėje temperatūroje pradeda sparčiai mažėti masė. Krakmolo acetatas, kurio PL siekia 1,88 yra termiškai stabilesnis už gamtinį bulvių krakmolą, nes pradeda destruguoti esant 312 °C temperatūrai, o gamtinis bulvių krakmolas – 291 °C.



2.19 pav. Termogravimetrinės analizės kreivės: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato, kurio PL – 0,62 (2), PL – 1,67 (3), PL – 1,88 (4), PL – 2,6 (5)

Siekiant įvertinti krakmolo modifikavimo acto rūgšties anhidridu įtaką gautų produktų terminėms savybėms, buvo atlikta DSC analizė. Gautų produktų bandiniai buvo kaitinami virš stiklėjimo temperatūros, kad panaikinti mechaninę atmintį, t. y., kad įvyktų terminė relaksacija, po to ataušinti ir kaitinti antrą kartą, kad nustatyti medžiagos tikrąją stiklėjimo temperatūrą. Kaip matyti iš 2.20 pav. pateiktų rezultatų pirmojo kaitinimo ir antrojo kaitinimo metu gautos kreivės skiriasi. Pirmojo kaitinimo metu krakmolo acetato, kurio PL – 0,8, stiklėjimo temperatūra yra nežymiai didesnė (167 °C) greičiausiai dėl atsiradusių įtempimų tarp molekulių gavimo metu (pvz.: centrifūgavimas, traukimasis džiūstant, sutrinant grūstuvėje). Kai medžiaga yra pakaitinama virš stiklėjimo ar lydymosi temperatūros molekulės pasidaro judresnės ir suteiktas mechaninis poveikis išnyksta, todėl ataušinus ir vėl kaitinant jau fiksuojama tikra medžiagos stiklėjimo temperatūra nesant mechaninio poveikio įtakai. Antro kaitinimo metu užfiksuota krakmolo acetato stiklėjimo temperatūra yra 164 °C (žr. 2.20 pav. b).

Gamtinio krakmolo DSC kreivėje matyti (žr. 2.20 pav. a), kad nėra fiksuojama stiklėjimo temperatūros. Dėl didelio vandenilinių ryšių kiekio tarp krakmolo makromolekulių, bei pačių makromolekulių viduje krakmolas kaitinant krakmolas pirmiau pradeda destruguoti nei fiksuojama stiklėjimo temperatūra [74].



2.20 pav. Gamtinio bulvių krakmolo (a) ir krakmolo acetato, kurio PL – 0,8 (b) DSC kreivės

Iš rezultatų pateiktą 2.6 lentelėje matyti, kad krakmolo acetatų, kurių PL yra maži (iki 0,62) stiklėjimo temperatūra nėra fiksuojama (žr. 2.6 lentelė 2–4 eilutės), dėl to, kad vis dar didelis kiekis OH grupių gali sudaryti vandenilinius ryšius. Esant didesnėms krakmolo acetato PL vertėms stiklėjimo temperatūra jau yra fiksuojama, bet didėjant krakmolo acetato PL didelių pokyčių nėra fiksuojama (žr. 2.6 lentelė 5–11 eilutės). Greičiausiai dėl to, kad krakmolo acetato T_s vertėms įtaką daro ne tik pakeitimo laipsnis, bet ir krakmolo molekulinė masė. Literatūroje [75] rasta panašių duomenų kaip celiuliozės acetato T_s veikia pakeitimo laipsnis ir molekulinė masė.

2.6 lentelė. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetato destrukcijos temperatūrai ir stiklėjimo temperatūrai

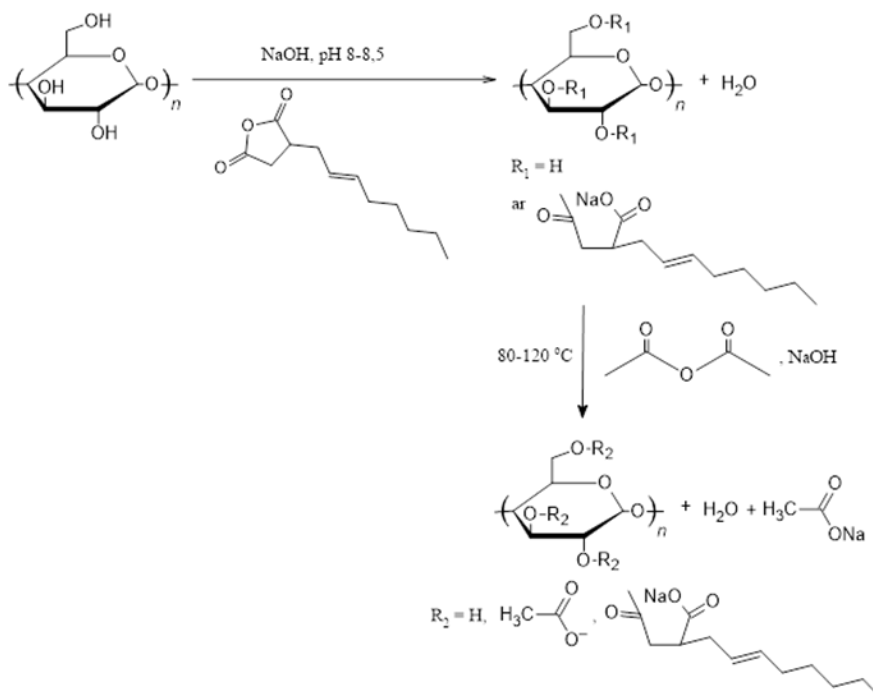
Nr.	Krakmolo acetato PL	Destrukcijos temperatūra, °C	Stiklėjimo temperatūra, °C
1	0	291	-
2	0,3	292	-
3	0,43	267	-
4	0,62	240	-
5	0,8	249	162
6	1,07	267	166
7	1,1	249	162
8	1,67	278	167
9	1,88	312	165
10	2,03	300	166
11	2,6	321	167

Apibendrinus galima teigti, kad darinių, gautų modifikuojant krakmolą acto rūgšties anhidridu, hidrofobiškumas bei granulometrinės struktūros suardymas didėja didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui. Taip pat nustatyta, kad susintetinus krakmolo esterius su pakankamu pakeitimo laipsniu gauti dariniai turi stiklėjimo temperatūrą, kuri yra intervale 162–167 °C.

2.4.8. Krakmolo acetato oktenilsukcinato sintezė

Krakmolą modifikuojant acto rūgšties anhidridu galima pasiekti didelius pakeitimo laipsnius ir gauti produktą turintį stiklėjimo temperatūrą, bet pakeitimo laipsnio didinimas virš 0,8 didelės įtakos T_s neturėjo, o didesniam hidrofobiškumui pasiekti reikalingas didelis PL. Krakmolą modifikuojant su OSA vilgymo kampo vertės didėja drastiškai net ir esant mažoms krakmolo PL vertėms. Modifikuojant krakmolą (didinant PL) bioskaidumas mažėja. Taigi siekiant suteikti šias pageidaujamas savybes krakmolui ir minimizuoti krakmolo modifikavimo laipsnį, kad išlaikyti maksimaliai didelį bioskaidumą buvo pasirinkta krakmolą modifikuoti dviem geriausiems rezultatus parodžiusiais anhidridais.

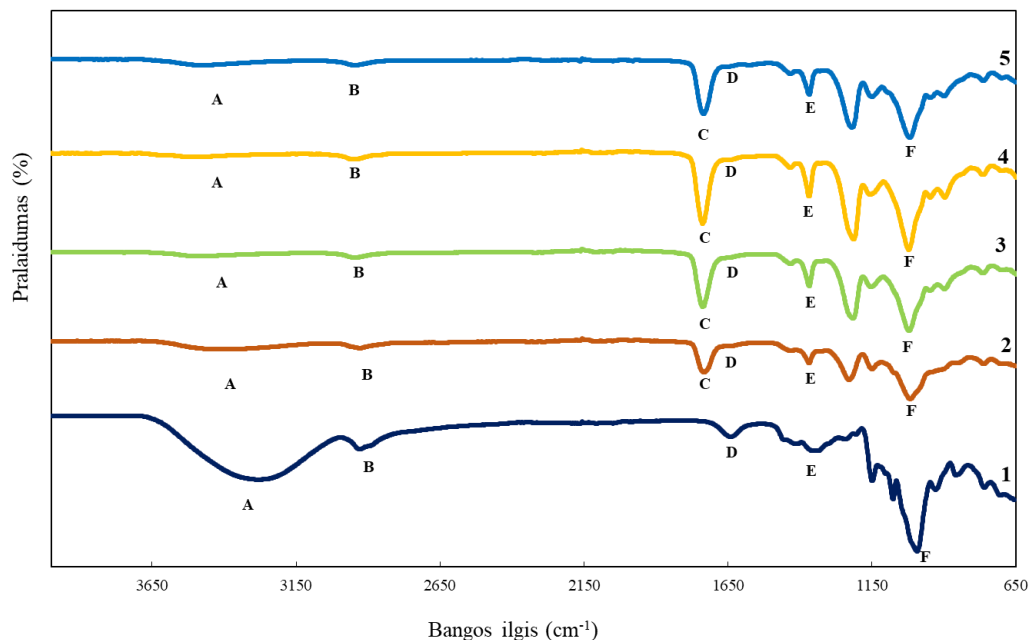
Krakmolo acetato oktenilsukcinatas susintetintas dviem stadijomis. Pirmoje stadijoje atliktas krakmolo esterinimas oktenilsukcino rūgšties anhidridu kambario temperatūroje, dalyvaujant NaOH. Reakcijos metu išlaikant pH nuo 8 iki 8,5, kad būtų išvengta nepageidaujamų šalutinių reakcijų ir granulometrinės struktūros suardymo. Antroje stadijoje krakmolo natrio oktetilsukcinatas modifikuotas acto rūgšties anhidridu dalyvaujant NaOH reakcijas atliekant 80 °C, 100 °C ir 120 °C temperatūroje. Sintezės schema pateikta 2.21 pav.



2.21 pav. Krakmolo acetato oktenilsukcinato sintezės schema

Siekiant išsiaiškinti ar pavyko susintetinti skirtingų PL krakmolo acetatų oktenilsukcinatus cheminei sandarai patvirtinti buvo užrašyti FTIR spektrai. Gamtinio bulvių krakmolo spektre ties bangos ilgiu 3200 cm^{-1} yra intensyvi OH grupių smailė identifikuojanti valentinius OH virpesius, o krakmolo acetatų oktenilsukcinatų spektruose ties $3307\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$ sritimi OH grupių smailių intensyvumas mažėja, didėjant gautų darinių PL (žr. 2.22 pav. 2–5A) ir ties 2950 cm^{-1} sritimi (žr. 2.22 pav. 2–5B). Krakmolo acetatų oktenilsukcinatams būdingos absorbcijos smailės atsiranda ties $1727\text{--}1733\text{ cm}^{-1}$ sritimi (žr. 2.22 pav. 2–5C). Ši smailė identifikuoja karbonilinės grupės buvimą ir kuo ji intensyvesnė, tuo didesnis krakmolo PL.

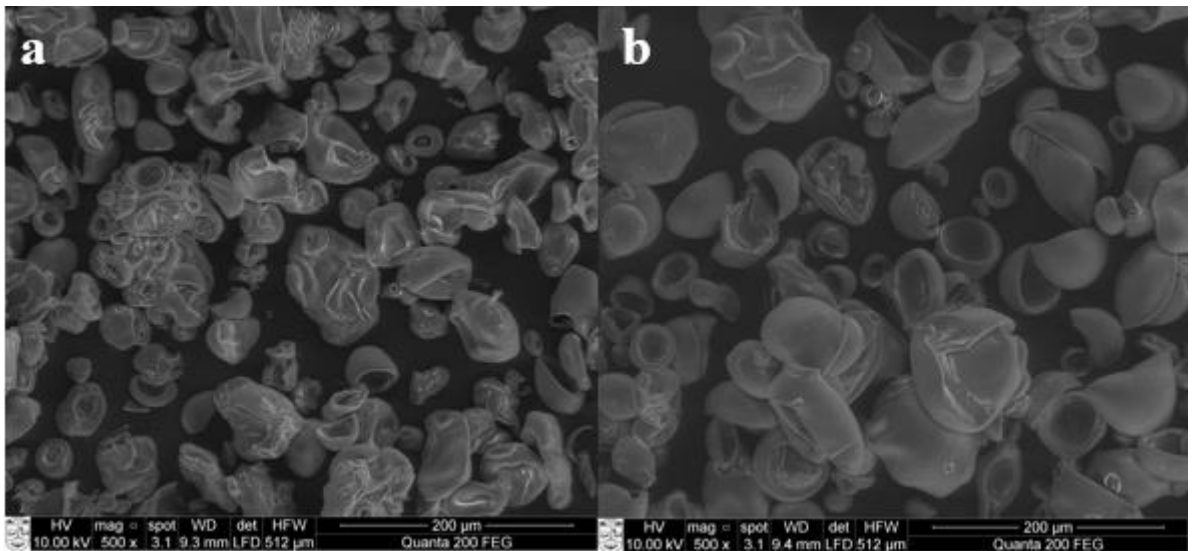
Atliekant krakmolo modifikavimą dviem anhidridais, reakcijoje dalyvauja OH grupės, kurių sumažėjimą didėjant gautų dariniu PL taip pat parodo 1650 cm^{-1} banga, kuri identifikuoja OH deformacinius virpesius (žr. 2.22 pav. 1–5D). Ties bangos ilgiu 1360 cm^{-1} sritis būdinga CH grupių virpesiams (žr. 2.22 pav. 1–5E). Ties 995 cm^{-1} bangos ilgio sritimi yra C-O ryšiams būdingos smailės (žr. 2.22 pav. 1–5F).



2.22 pav. FTIR spektrai: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato oktenilsukcinato, kurio PL – 0,44 (2), PL – 1,06 (3), PL – 1,32 (4), PL – 1,68 (5)

Apibendrinant, nustatyta, kad modifikavus krakmolą dviem anhidridais, reakcijos įvyko sėkmingai. Tai patvirtina gautų produktų FTIR spektruose atsiradusi didelio intensyvumo smailės identifikuojančios karbonilinės grupės buvimą.

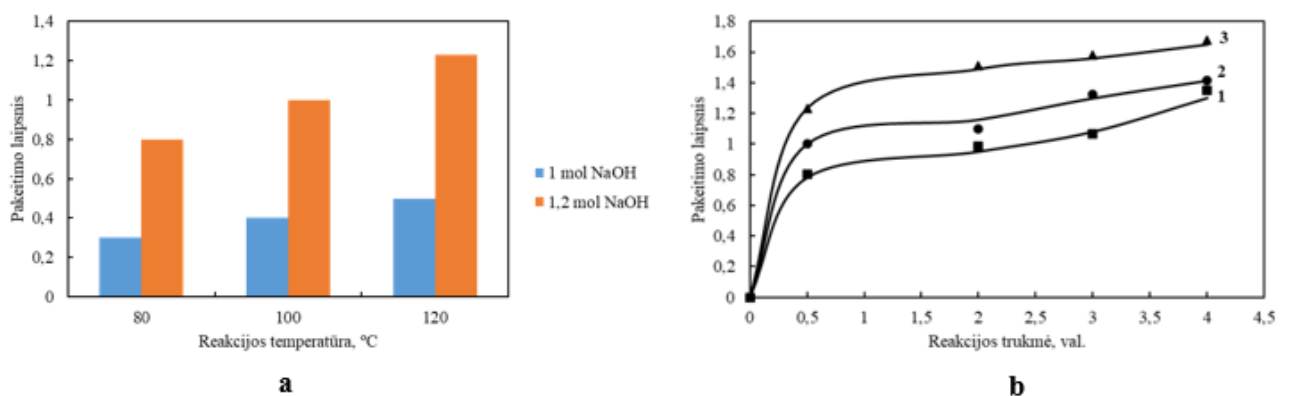
Analizuojant dviem anhidridais modifikuoto krakmolo SEM nuotraukas (žr. 2.23 pav. a–b) matyti kardinalūs skirtumai lyginant su krakmolo acetato panašaus PL nuotraukomis (žr. 2.15 pav.) Nors gautų produktų granulės yra pažeistos, praradusios savo struktūrą bei vietomis sulipusios, tačiau ne vientisą gabalą kaip krakmolo acetato atveju (žr. 2.15 pav. a–c). Tai galėtų būti dėl to, kad prie krakmolo prijungto oktenilsukcinato ilgos alifatinės grandinės atstumia vandenį ir dėl to granulės nesulimpa į vieną visumą, o tik deformuojasi.



2.23 pav. SEM nuotraukos: krakmolo acetato oktenilsukcinato, kurio PL – 0,06_{OSA}/1,58_{Ac} (a), PL – 0,06_{OSA}/1,68_{Ac} (b)

2.4.9. Reakcijos sąlygų įtaka krakmolo acetato oktenilsukcinato pakeitimo laipsniui

Kaip išsiaiškinta iš ankstesnių tyrimų sintetinant krakmolo acetatus, reikalinga aukšta temperatūra ir didelis NaOH kiekis. Kaip matyti iš 2.24 pav. a pateiktų rezultatų, reakciją atliekant aukštesnėje temperatūroje gaunamas didesnio PL krakmolo acetato oktenilsukcinatas. Taip pat atliekant reakciją su didesniu katalizatoriaus kiekiu buvo gautas didesnio PL produktas, nes didesnis natrio šarmo kiekis labiau brinkina krakmolo granules ir dėl to, anhidridas gali prasiskverbti į gilesnius krakmolo granulės sluoksnius. Iš reakcijos trukmės įtakos tyrimų rezultatų (žr. 2.24 b pav.) matyti, kad greičiausiai reakcija vyksta pirmąjį pusvalandį, o po to didėjant reakcijos trukmei krakmolo PL kinta lėčiau.

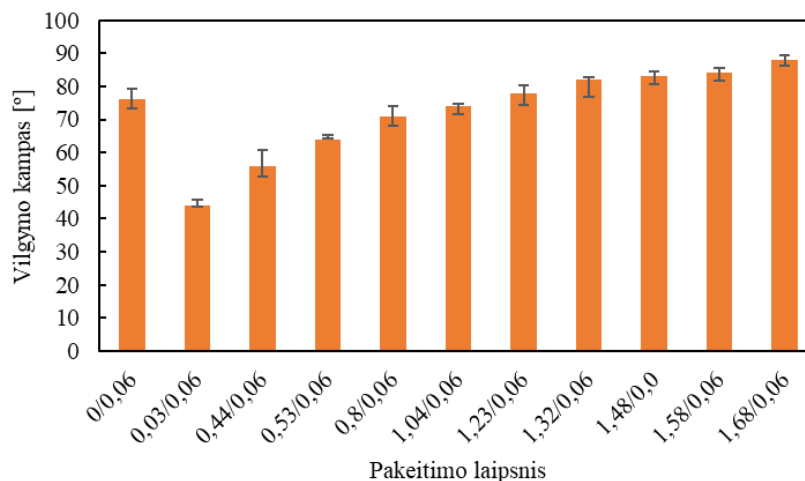


2.24 pav. a – reakcijos temperatūros ir NaOH įtaka krakmolo acetato oktenilsukcinato pakeitimo laipsniui, b – reakcijos trukmės įtaka (1 – 80 °C, 2 – 100 °C, 3 – 120 °C)

2.4.10. Krakmolo acetato oktenilsukcinato pakeitimo laipsnio įtaka savybėms

Siekiant nustatyti krakmolo darinių hidrofiliškumo pokyčius, išmatuoti modifikuoto krakmolo vilgymo vandeniui kampai (žr. 2.25 pav.). Analizuojant rezultatus stebimas įdomus efektas: iš pradžių

modifikuotas krakmolai tik oktenilsukcino rūgšties anhidridu turi didesnę vilgymo kampą nei modifikuotas dviem anhidridais iki PL 1,23_{Ac}/0,06_{OSA}. Toliau prijungiant daugiau acto rūgšties anhidrido krakmolo acetatų oktenilsukcinatų vilgymo kampai didėja t. y. yra gaunami hidrofobiškesni produktai. Deja, tokio efekto priežasties išsiaiškinti nepavyko, tam reikalingi papildomi tyrimai. Tačiau dviem anhidridais modifikuoto krakmolo dariniai, kai PL pagal acetatines grupes yra daugiau už 1,23, rodo geresnius rezultatus nei tik krakmolo natrio oktenilsukcinatas ar tokio pat PL krakmolo acetatas.



2.25 pav. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetatų oktenilsukcinatų vilgymo kampo vertėms (PL_{Ac}/PL_{OSA})

Siekiant ištirti krakmolo darinių termines savybes jie buvo tirti termogravimetrijos ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos metodais. 2.7 lentelėje pateikti skirtingų PL krakmolo acetatų oktenilsukcinatų destrukcijos ir stiklėjimo temperatūros.

Iš 2.7 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad krakmolo darinių destrukcijos temperatūros mažesnės nei gamtinio krakmolo, kai PL vertės yra nedidelės (iki 0,44), o krakmolo acetato oktenilsukcinato, kurio PL daugiau nei 0,53 destrukcijos temperatūra netgi padidėja, t. y. gautas produktas yra termiškai stabilesnis nei gamtinis krakmolai.

Kaip matyti iš 2.7 lentelės duomenų, krakmolo acetatams oktenilsukcinatams fiksuojama stiklėjimo temperatūra net ir esant mažoms PL vertėms priešingai nei tik acto rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo, kad būtų fiksuojama T_s PL turi būti bent 0,8. Dviem anhidridais modifikuoto krakmolo stiklėjimo temperatūra nežymiai didėja prijungiant vis daugiau acto rūgšties anhidrido. Esant krakmolo acetato oktenilsukcinato PL vertėms virš 1 stiklėjimo temperatūros vertės neturi tendencijos didėti, didėjant PL vertei. Šiuo atveju yra stebima stiklėjimo temperatūros priklausomybė nuo destrukcijos temperatūros. Gali būti, kad stiklėjimo temperatūros vertę labiau veikia krakmolo darinio molekulinė masė nei pakeitimo laipsnis.

2.7 lentelė. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetato oktenilsukcinato destrukcijos ir stiklėjimo temperatūrai

Nr.	PL _{Ac}	PL _{OSA}	T _{destrukcijos} , °C	T _{stiklėjimo} , °C
1	0	0	291	-
2	0,03	0,06	287	-

2.7 lentelės tęsinys. Pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo acetato oktenilsukcinato destrukcijos ir stiklėjimo temperatūrai

Nr.	PL _{Ac}	PL _{OSA}	T _{destrukcijos, °C}	T _{stiklėjimo, °C}
3	0,44	0,06	279	162
4	0,53	0,06	302	164
5	1,06	0,06	318	175
6	1,23	0,06	316	171
7	1,58	0,06	315	167
8	1,68	0,06	312	171

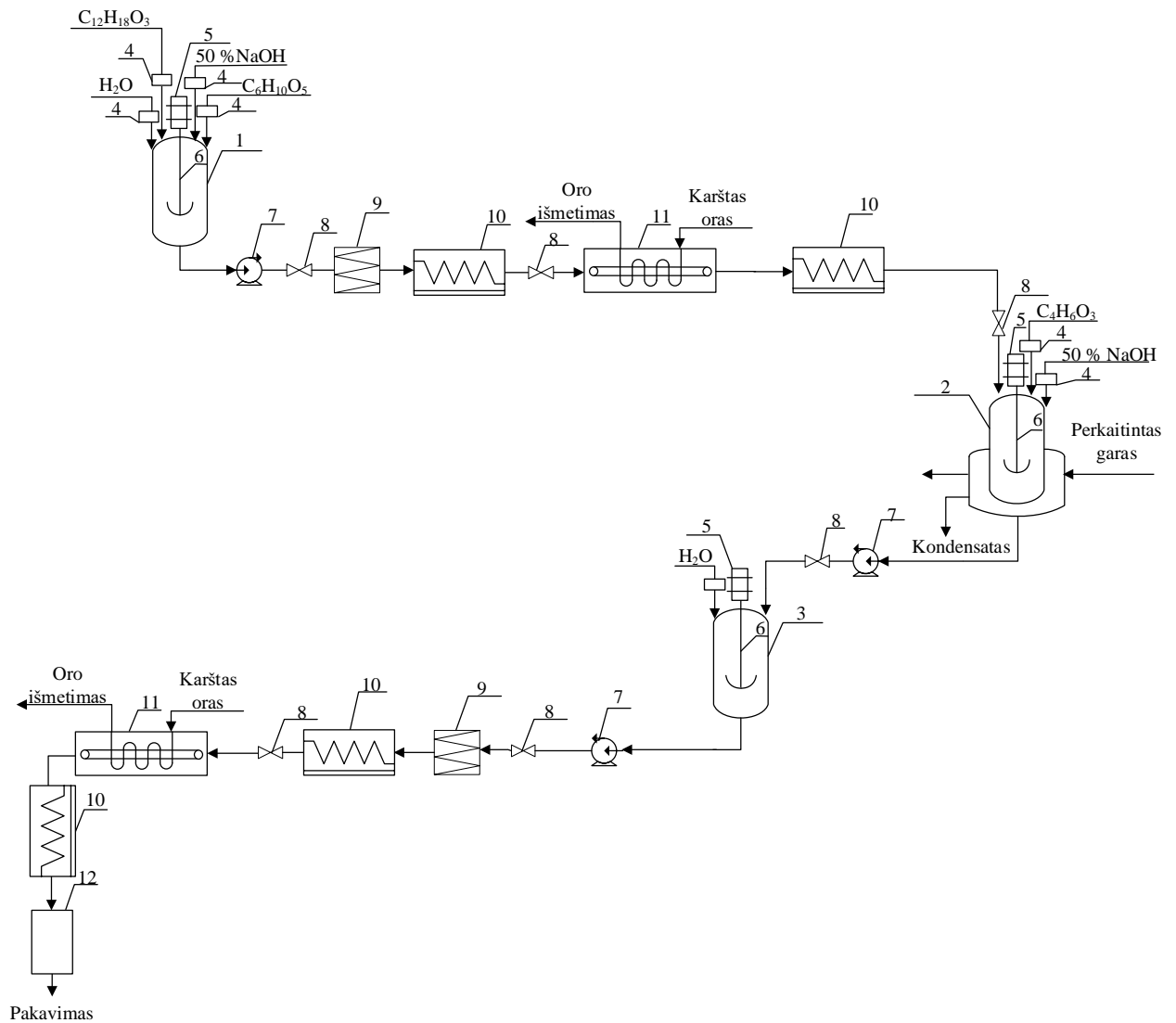
Apibendrinant galima teigti, kad krakmolą modifikavus dviem anhidridais įgyja didesnę atsparumą vandeniui, taip pat dariniams fiksuojama stiklėjimo temperatūra. Optimaliomis savybėmis pasižymi krakmolo acetatas oktenilsukcinatas, kurio PL – 0,06_{OSA}/1,23_{Ac}, nes šis darinys yra pakankamai hidrofobiškas ir turi stiklėjimo temperatūrą.

3. Rekomendacijos

Apibendrinus gautų eksperimentų rezultatus buvo pasirinktos krakmolo acetato oktenilsukcinato PL – 0,06_{OSA}/1,23_{Ac} gamybos sąlygos. Sintezės technologinė schema pateikta 3.1 pav.

Krakmolo acetato oktenilsukcinato gamyba atliekama dviem stadijomis. Pirmoje stadijoje bulvių krakmolą tiekiamas į periodinio maišymo reaktorių 1 su reikiamu vandens kiekiu, pakoregavus reakcijos mišinio pH iki 8 50% NaOH tirpalu, dozatoriumi 4 sudozuojamas reikiamas kiekis oktenilsukcino rūgšties anhidrido. Siekiant užtikrinti, kad vyktų efektyvūs šilumos ir masės mainai, reakcijos mišinys yra maišomas inkarine maišykle 6, kurią suka variklis 5. Krakmolo acetato oktenilsukcinato sintezė atliekama kambario temperatūroje palaikant pH 8 nuolat dozuojuant 50 % NaOH tirpalą. Reakcija nutraukiama, kai reakcijos mišinio pH nustoja mažėti ir nekinta valandą. Kadangi vanduo stipriai deaktyvuoja acto rūgšties anhidridą, tai po šios stadijos gautas produktas transportuojamas išcentrinio siurbliu 7 į filtravimo įrenginį 9, o nufiltruotas toliau transportuojamas sraigtinio siurbliu 10 į džiovyklą 11, kurioje yra atliekamas džiovinimas karšto oro srautu.

Antrojoje stadijoje išdžiovintas produktas toliau transportuojamas į periodinio veikimo reaktorių 2, kuriame jau yra dozatoriumi 4 sudozuotas acto rūgšties anhidridas. Inkarine maišykle 6, kurią suka variklis 5, maišomas reikiamas acto rūgšties anhidrido kiekis reakcijos mišinys, kaitinant perkaitintu garu ir lėtai dozuojuant reikiamą 50% koncentracijos NaOH tirpalą. Krakmolo oktenilsukcinatas acetilintas 120 °C temperatūroje, 4 val. Po reakcijos gautas produktas transportuojamas išcentrinio siurbliu 7 į periodinio veikimo reaktorių 3, kuriame plaunamas vandeniu. Išplautas krakmolo acetato oktenilsukcinatas transportuojamas išcentrinio siurblio 7 pagalba į filtravimo įrenginį 9. Tuomet produktas transportuojamas sraigtinio siurblio pagalba į džiovyklą 11, kurioje džiovinamas karšto oro srautu. Išdžiovinto krakmolo acetato oktenilsukcinato milteliai transportuojami į saugojimo bunkerį 12 ir po to yra pakuojami.



3.1 pav. Krakmolo acetato oktenilsukcinato gamybos technologinė schema: 1, 2, 3 – periodinio veikimo reaktoriai, 4 – dozatorius, 5 – variklis, 6 – maišyklė, 7 – išcentrinis siurblys, 8 – sklendė, 9 – filtravimo įrenginys, 10 – sraigtinis siurblys, 11 – oro srauto džiovyklė, 12 – produkto bunkeris

Reikalingų žaliavų kiekiai pagaminti krakmolo acetato oktenilsukcinato PL – 0,06_{OSA}/1,23_{Ac} 10 tonų pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Krakmolo acetato oktenilsukcinato gamybai reikalingų žaliavų kiekiai

Pirma stadija		
Eilės nr.	Žaliava	Kiekis, t
1.	Bulvių krakmolas	11,48
2.	OSA	0,77
3.	NaOH	3,54
4.	H ₂ O	20
Antra stadija		
Eilės nr.	Žaliava	Kiekis, t
1.	Acto rūgšties anhidridas	40
2.	NaOH	3,4
3.	H ₂ O	3,4

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbo aplinka – darbo vietą supanti erdvė, kurioje gali būti darbuotojo sveikatai kenksmingų, pavojingų rizikos veiksnių (fizinių, fizikinių, cheminių, biologinių, ergonominių ir psichosocialinių) (žr. 4.1 lentelė) [76].

4.1 lentelė. Pavojingi rizikos veiksniai [76]





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

Magistrinio mokslinio-tiriamąjo pobūdžio baigiamajame darbe pagrindinė žaliava – gamtinis bulvių krakmolai, kuris nėra toksiškas žmogaus sveikatai. Gamtinis bulvių krakmolai ir kitos naudotos medžiagos baigiamajame darbe apžvelgtos 4.2 lentelėje.






4.2 lentelė. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

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





4.2 lentelės tęsinys. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Natrio hidroksidas	<p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>  <p>Pavojingumo frazės: H290, H314</p> <p>Atsargumo frazės: P233, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis 10–15 min. skalauti vandeniu, prarijus skalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Acto rūgšties anhidridas	<p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Degus skystis ir garai</p>  <p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>  <p>Pavojingumo frazės: H226, H320+H332, H314</p> <p>Atsargumo frazės: P210, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis 10–15 min. skalauti vandeniu, prarijus išskalauti burną ir išgerti daug vandens. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Natrio sulfatas	<p>Nepavojinga medžiaga pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelis minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai.</p>




4.2 lentelės tęsinys. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Izopropanolis	<p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Degus skystis ir garai</p>  <p>Pavojingumo frazės: H225, H319, H336 Atsargumo frazės: P210, P280, P305+P351+P338, P337+P313</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti mažiausiai 10 min. vandeniu, prarijus reikia skalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai.</p>
Fenolfaleinas	<p>Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus</p>  <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Degus skystis ir garai</p>  <p>Pavojingumo frazės: H225, H319, H341, H350 Atsargumo frazės: P210, P280, P305+P351+P338, P308+P313</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis mažiausiai 10 min. skalauti vandeniu, prarijus reikia skalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas arba alkoholiui atsparios putos</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai.</p>






4.2 lentelės tęsinys. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Oktenilsukcino rūgšties anhidridas	<p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Pavojingumo frazės: H302, H314, H317, H334, H335</p> <p>Atsargumo frazės: P260, P280, P303+P312, P303+P361, P304+P340, P305+P351+P338</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti mažiausiai 10 min. vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Gintaro rūgšties anhidridas	<p>Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus</p>  <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>  <p>Pavojingumo frazės: H302, H314, H317, H334, H335</p> <p>Atsargumo frazės: P260, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelias minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>




4.2 lentelės tęsinys. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Kalio jodidas	<p>Kenkia organams (skyd liaukė), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (prarijus)</p>  <p>Pavojingumo frazės: H372 Atsargumo frazės: P270</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelis minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Jodo monochloridas (angl. <i>Wijs solution</i>)	<p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis</p>   <p>Degus skystis ir garai</p> <p>Pavojingumo frazės: H303, H314 Atsargumo frazės: P260, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis 10–15 min. skalauti vandeniu, prarijus reikia skalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Glicerinas	<p>Nepavojinga medžiaga pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelis minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai.</p>




4.2 lentelės tęsinys. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Ftalio rūgšties anhidridas	<p>Smarkiai pažeidžia akis, gali sukelti alerginę odos reakciją</p>  <p>Gali dirginti kvėpavimo takus, apsunkinti kvėpavimą</p>  <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Pavojingumo frazės: H302+H332, H315, H317, H318, H334, H335 Atsargumo frazės: P280, P302+P352, P305+P351+P338, P310, P332+P313, P342+P311</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nedelsiant plauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis 10–15 min. skalauti vandeniu, prarijus reikia skalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Dimetilformamidas	<p>Gali pakenkti negimusiam kūdikiui</p>  <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Pavojingumo frazės: H226, H312+H332, H319, H360D Atsargumo frazės: P280, P305+P351+P338, P308+P313</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis 10 min. skalauti vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai.</p>

4.2 lentelės tęsinys. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Asmeninės apsaugos priemonės
Kalcio oksidas	<p>Smarkiai pažeidžia akis, gali sukelti alerginę odos reakciją</p>  <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Pavojingumo frazės: H260, H315, H318, H335 Atsargumo frazės: P223, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P310</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos atsargiai ir švelniai nuvalyti užterštas kūno vietas ir rūbus, plauti odą vandeniu su muilu, nedelsiant nusivilkti užterštus rūbus, po sąlyčio su akimis kelias minutes plauti vandeniu, prarijus reikia skalauti vandeniu, gerti daug vandens. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą. Priešgaisrinės priemonės: sausų miltelių, putų arba CO₂ ugnies gesintuvą. Gaisro gesinimui nerekomenduoja naudoti vandenį.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai, kvėpavimo takų apsaugai naudoti respiratorių.</p>
Druskos rūgštis	<p>Smarkiai pažeidžia akis, gali sukelti alerginę odos reakciją</p>  <p>Pavojingumo frazės: H290 Atsargumo frazės: P234, P390</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti vandeniu, po sąlyčio su akimis plauti kelias minutes vandeniu, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai.</p>

4.2 lentelės tęsinys. Rizikos veiksniai ir jų kiekybinis vertinimas [77]

<p>Jodas</p>	<p>Gali pakenkti negimusiam kūdikiui</p>  <p>Kenksminga prarijus arba įkvėpus</p>  <p>Pavojinga aplinkai</p>  <p>Pavojingumo frazės: H302+H312+H332, H315, H319, H335, H372, H400</p> <p>Atsargumo frazės: P273, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos plauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis 10 min. skalauti vandeniu, laikydami vokus atmerktus, prarijus reikia praskalauti vandeniu. Bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai arba anglies dioksidas.</p>	<p>Akių/veido apsauga, rankų apsauga (apsauginės pirštinės), apsauginiai drabužiai.</p>
--------------	--	--	---

Išvados

1. Modifikuojant krakmolą sukcinato ar oktenilsukcinato rūgšties anhidridais išlaikoma krakmolo granulių struktūra dėl žemos reakcijos temperatūros ir nedidelio krakmolo pakeitimo laipsnio. Ftalio rūgšties anhidridu arba acto rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo granulometrinė struktūra yra suardyta, tačiau acetilinant krakmolo oktenilsukcinatą granulės yra šiek tiek pažeidžiamos, tačiau visiškai nesuyra dėl hidrofobinio pakaito buvimo krakmolo makromolekulėse.
2. Krakmolo esterinimo metu gaunamo produkto pakeitimo laipsnis priklauso nuo reakcijos sąlygų:
 - 2.1. Didinant reakcijos temperatūrą krakmolo pakeitimo laipsnis didėja tiek krakmolo acetato, tiek krakmolo acetato oktenilsukcinato atveju, tačiau 140 °C temperatūroje suintensyvėja šalutinė hidrolizės reakcija.
 - 2.2. Didinant natrio šarmo kiekį nuo 1 iki 1,4 mol/mol krakmolo reakcijos mišinyje, gaunami didesnio pakeitimo laipsnio krakmolo esteriai, tačiau norint gauti didelio pakeitimo laipsnio krakmolo acetatą oktenilsukcinatą natrio šarmo reakcijos mišinyje turi būti ne mažiau kaip 1,2 mol/mol krakmolo.
 - 2.3. Didžiausias susidarančių krakmolo esterių pakeitimo laipsnio pokytis gaunamas per pirmąsias 30 reakcijos minučių, toliau didinant reakcijos trukmę tiek krakmolo acetato, tiek krakmolo acetato oktenilsukcinato pakeitimo laipsnis didėja, tačiau mažesniu greičiu.
3. Krakmolo darinių savybės priklauso nuo esterinimo agento bei gauto produkto pakeitimo laipsnio:
 - 3.1. Didžiausią įtaką krakmolo darinių hidrofobiškumui turi esterinimo agento cheminė prigimtis: krakmolo natrio oktenilsukcinato vilgymo kampo vertės siekia 90 ° net esant mažoms krakmolo pakeitimo laipsnio vertėms (0,07), kai tuo tarpu krakmolo acetatui tokios vilgymo kampo vertės gaunamos tik kai jo pakeitimo laipsnis yra 2,6. Tačiau krakmolą modifikavus dviem anhidridais (oktenilsukcinato rūgšties ir acto rūgšties anhidridais) gaunamas didesnio hidrofobiškumo produktas net esant mažesnėms pakeitimo laipsnio vertėms nei atskirai šiais anhidridais modifikuoto krakmolo dariniai.
 - 3.2. Dėl mažo pakeitimo laipsnio krakmolo natrio oktenilsukcinatams, ftalatams ir sukcinatams stiklėjimo temperatūros nefiksuotos. Krakmolo acetatas, kurio pakeitimo laipsnis ne mažesnis nei 0,8 turi stiklėjimo temperatūrą, kuri yra intervale 162–175 °C, o krakmolo acetatas oktenilsukcinatas stiklėjimo temperatūrą turi kai pakeitimo laipsnis pagal oktenilsukcinato grupes yra 0,06, o pagal acetatines grupes yra ne mažiau nei 0,44, be to, pastarųjų stiklėjimo temperatūra yra aukštesnė nei tokio pat pakeitimo laipsnio krakmolo acetato.
4. Pateiktos krakmolo acetato oktenilsukcinato gamybos technologijos rekomendacijos pagal kurias galima pagaminti 1 toną produkto.

Literatūros sąrašas

1. WEBER, C.J., HAUGAARD, V., FESTERSEN, R. and BERTELSEN, G. Production and Applications of Biobased Packaging Materials for the Food Industry. *Food Additives and Contaminants*, 2002, vol. 19. pp. 172-177 ISSN 0265-203X.
2. XIAOFEI, M., JIUGAO, Y. and JIN, F. Urea and Formamide as a Mixed Plasticizer for Thermoplastic Starch. *Polymer International*, 2004, vol. 53, no. 11. pp. 1780-1785 ISSN 0959-8103.
3. KHAN, B., BILAL KHAN NIAZI, M., SAMIN, G. and JAHAN, Z. *Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review.*, 2017 ISBN 0145-8876. DOI 10.1111/jfpe.12447.
4. SIMANAVIČIŪTĖ, D. Krakmolo Cheminis Ir Fizikinis Modifikavimas: Apžvalga. *Cheminė Technologija*, 2015, vol. 66, no. 1. pp. 45-54 ISSN 1392-1231.
5. MOHAMMADI NAFCHI, A., MORADPOUR, M., SAEIDI, M. and ALIAS, A.K. *Thermoplastic Starches: Properties, Challenges, and Prospects*. Weinheim, 2013 ISBN 0038-9056. DOI 10.1002/star.201200201.
6. NAWAZ, H., WAHEED, R., NAWAZ, M., and SHAHWAR D. *Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity*. 2020. DOI 10.5772/intechopen.88870
7. CASE, S. E., CAPITANI T., WHALEY J. K., SHI Y. C., TRZASKO P., JEFFCOAT R. and GOLDFARB H. B. *Physical Properties and Gelation Behavior of a Low-Amylopectin Maize Starch and Other High-Amylose Maize Starches*. 1998, vol. 27, pp. 301–314.
8. JIMÉNEZ, A., FABRA, M., TALENS, P. and CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, vol. 5, no. 6. pp. 2058-2076 ISSN 1935-5130.
9. HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 2001, vol. 45, pp. 253-267.
10. GREGOROVÁ, E., PABST, W. and BOHAČENKO, I. Characterization of Different Starch Types for their Application in Ceramic Processing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, no. 8. pp. 1301-1309 ISSN 0955-2219.
11. UBWA S. T., ABAH J., ASEMAVE K. and SHAMBE T. Studies on the Gelatinization Temperature of Some Cereal Starches. *International Journal of Chemistry*, 2012, Vol. 4. DOI 10.5539/ijc.v4n6p22.
12. BELGACEM M. N., GANDINI A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008.
13. BEMILLER J. N. *Starch in Food*, 2018. DOI 10.1016/B978-0-08-100868-3.00005-6
14. BEMILLER, J.N. *Physical Modification of Food Starch Functionalities*. United States, Annual Reviews, 2015 ISBN 19411413. DOI 10.1146/annurev-food-022814-015552.
15. THARANATHAN, R.N. Starch - Value Addition by Modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, vol. 45, no. 5. pp. 371-384 ISSN 1040-8398.
16. KAUR, B., ARIFFIN, F., BHAT, R. and KARIM, A.A. Progress in Starch Modification in the Last Decade. *Food Hydrocolloids*, 2012, vol. 26, no. 2. pp. 398-404 ISSN 0268-005X.
17. ZAMUDIO-FLORES, P.B., TORRES, A.V., SALGADO-DELGADO, R. and BELLO-PÉREZ, L.A. Influence of the Oxidation and Acetylation of Banana Starch on the Mechanical and Water

- Barrier Properties of Modified Starch and Modified starch/chitosan Blend Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 115, no. 2. pp. 991-998 ISSN 0021-8995.
18. XIAO, H., LIN, Q., LIU, G. and YU, F. A Comparative Study of the Characteristics of Cross-Linked, Oxidized and Dual-Modified Rice Starches. *Molecules*, 2012, vol. 17, no. 9. pp. 10946-10957.
 19. CHEN, Q., et al. Recent Progress in Chemical Modification of Starch and its Applications. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 83. pp. 67459-67474 ISSN 2046-2069; RSC Advances.
 20. CRINI, G. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials used as Adsorbents in Wastewater Treatment. *Progress in Polymer Science*, 2005, vol. 30, no. 1. pp. 38-70 ISSN 0079-6700.
 21. CHEN Y. F., KAUR L., SINGH J. *Starch in Food*, 2018. DOI 10.1016/B978-0-08-100868-3.00005-6
 22. ZIA-UD-DIN, XIONG, H. and FEI, P. Physical and Chemical Modification of Starches: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, vol. 57, no. 12. pp. 2691-2705 ISSN 1040-8398.
 23. WANG, L. and WANG, Y. Structures and Physicochemical Properties of Acid-Thinned Corn, Potato and Rice Starches. *Starch - Stärke*, 2001, vol. 53, no. 11. pp. 570-576 ISSN 0038-9056.
 24. ACKAR, D., et al. Starch Modification by Organic Acids and their Derivatives: A Review. *Molecules*, 2015, vol. 20, no. 10. pp. 19554-19570.
 25. XU Y., MILADINOV V. and MILFORD A. H. Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution. *Cereal Chem.*, 2004, vol. 81, pp.735–740.
 26. ASHOGBON, A.O. and AKINTAYO, E.T. *Recent Trend in the Physical and Chemical Modification of Starches from Different Botanical Sources: A Review.* , 2014 ISBN 0038-9056. DOI 10.1002/star.201300106.
 27. DICKE, R. A Straight Way to Regioselectively Functionalized Polysaccharide Esters. *Cellulose*, 2004, vol. 11, no. 2. pp. 255-263 ISSN 0969-0239.
 28. SHOGREN, R.L. Rapid Preparation of Starch Esters by High temperature/pressure Reaction. *Carbohydrate Polymers*, 2003, vol. 52, no. 3. pp. 319-326 ISSN 0144-8617.
 29. SHOGREN, R.L. and BISWAS, A. Acetylation of Starch with Vinyl Acetate in Imidazolium Ionic Liquids and Characterization of Acetate Distribution. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 81, no. 1. pp. 149-151 ISSN 0144-8617.
 30. MULJANA, H., PICCHIONI, F., HEERES, H.J. and JANSSEN, L.P.B.M. Green Starch Conversions: Studies on Starch Acetylation in Densified CO₂. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 82, no. 3. pp. 653-662 ISSN 0144-8617.
 31. LUO, Z. and SHI, Y. Preparation of Acetylated Waxy, Normal, and High-Amylose Maize Starches with Intermediate Degrees of Substitution in Aqueous Solution and their Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, vol. 60, no. 37. pp. 9468-9475 ISSN 0021-8561.
 32. DE GRAAF, R.A., BROEKROELOFS, A. and JANSSEN, L. The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion. *Starch - Stärke*, 1998, vol. 50, no. 5. pp. 198-205 ISSN 0038-9056.
 33. MARK, A.M. and MEHLTRETTER, C.L. Facile Preparation of Starch Triacetates. *Starch - Stärke*, 1972, vol. 24, no. 3. pp. 73-76 ISSN 0038-9056.

34. SHOGREN R. L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. *Carbohydrate Polymers*, 1996, vol. 29, pp. 57-62.
35. HAN, F., et al. Synthesis, Optimization and Characterization of Acetylated Corn Starch with the High Degree of Substitution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, vol. 59. pp. 372-376 ISSN 0141-8130.
36. COLUSSI, R., et al. Acetylation of Rice Starch in an Aqueous Medium for use in Food. *Food Science & Technology*, 2015, vol. 62, no. 2. pp. 1076-1082 ISSN 0023-6438.
37. CUENCA, P., FERRERO, S. and ALBANI, O. Preparation and Characterization of Cassava Starch Acetate with High Substitution Degree. *Food Hydrocolloids*, 2020, vol. 100 ISSN 0268-005X.
38. JYOTHI A.N., RAJASEKHARAN K.N., MOORTHY S.N. and SREEKUMAR J. *Starch – Starke*, 2005, vol. 57, pp. 319-324.
39. RUAN, H., CHEN, Q.H., FU, M.L., XU, Q. and HE G.Q. *Food Chem*, 2009, vol. 124, pp.81-86.
40. CHUMNEI, N., SHAOYING, L. and YONG XIANG, G. Synthesis and properties of the cassava starch succinate. *Advanced Materials Research*, 2014, vol.1033-1034, pp. 346–351.
41. SWEEDMAN, M.C., TIZZOTTI, M.J., SCHÄFER, C. and GILBERT, R.G. Structure and Physicochemical Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Starches: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 92, no. 1. pp. 905-920 ISSN 0144-8617.
42. BAI, Y. and SHI, Y. Structure and Preparation of Octenyl Succinic Esters of Granular Starch, Microporous Starch and Soluble Maltodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, no. 2. pp. 520-527 ISSN 0144-8617
43. XU, J., et al. Lipase-Coupling Esterification of Starch with Octenyl Succinic Anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87, no. 3. pp. 2137-2144 ISSN 0144-8617.
44. SEGURA-CAMPOS, M., CHEL-GUERRERO, L. and BETANCUR-ANCONA, D. Synthesis and Partial Characterization of Octenylsuccinic Starch from Phaseolus Lunatus. *Food Hydrocolloids*, 2008, vol. 22, no. 8. pp. 1467-1474 ISSN 0268-005X.
45. HUI, R., et al. Preparation and Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Potato Starch. *Food Chemistry*, 2009, vol. 114, no. 1. pp. 81-86 ISSN 0308-8146.
46. LOPEZ-SILVA, M., et al. In Vitro Digestibility Characteristics of Octenyl Succinic Acid (OSA) Modified Starch with Different Amylose Content. *Food Chemistry*, 2020, vol. 304 ISSN 0308-8146.
47. QIU, D., BAI, Y. and SHI, Y. Identification of Isomers and Determination of Octenylsuccinate in Modified Starch by HPLC and Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, 2012, vol. 135, no. 2. pp. 665-671 ISSN 0308-8146.
48. SIMSEK, S., et al. Chemical Composition, Digestibility and Emulsification Properties of Octenyl Succinic Esters of various Starches. *Food Research International*, 2015, vol. 75. pp. 41-49 ISSN 0963-9969.
49. THIRATHUMTHAVORN, D. and CHAROENREIN, S. Thermal and Pasting Properties of Native and Acid-Treated Starches Derivatized by 1-Octenyl Succinic Anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 66, no. 2. pp. 258-265 ISSN 0144-8617.
50. BAO, J., XING, J., PHILLIPS, D.L. and CORKE, H. Physical Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Rice, Wheat, and Potato Starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, vol. 51, no. 8. pp. 2283-2287 ISSN 0021-8561.

51. ZUO Y., GU J., YANG L., QIAO Z., TIAN H., ZHANG Y. and J. BIOL. *Macromol.* 2013, vol. 62, pp. 241.
52. YANG, C., et al. Synthesis and Characterization of Corn Starch Phthalate by a Semidry Method. *Starch - Stärke*, 2019, vol. 71, no. 9-10. pp. 1800315-n/a ISSN 0038-9056.
53. TAN, Y., et al. Fabrication of Starch-Based Nanospheres to Stabilize Pickering Emulsion. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 88, no. 4. pp. 1358-1363 ISSN 0144-8617.
54. WILPISZEWSKA, K. and SPYCHAJ, T. Ionic Liquids: Media for Starch Dissolution, Plasticization and Modification. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 86, no. 2. pp. 424-428 ISSN 0144-8617.
55. RADOSTA, S., et al. Properties of Low-Substituted Cationic Starch Derivatives Prepared by Different Derivatisation Processes. *Starch - Stärke*, 2004, vol. 56, no. 7. pp. 277-287 ISSN 0038-9056.
56. HEINZE, T., HAACK, V. and RENSING, S. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 7. Preparation of Cationic 2-Hydroxypropyltrimethylammonium Chloride Starches. *Starch - Stärke*, 2004, vol. 56, no. 7. pp. 288-296 ISSN 0038-9056.
57. SURINI, S., PUTRI, K. and ANWAR, E. Preparation and characterization of praelatinized cassava starch phthalate as a pH-sensitive polymer for enteric coated tablet formulation. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2014, vol. 6, pp. 17-23 ISSN 0975-1491.
58. PORTER R. and SCHMITTOU J. V. Novel reaction product of starches and aromatic acids and/or aromatic anhydrides. *US Patent App.* 20030159788A1, 2003.
59. WILHELM, H.-., SIERAKOWSKI, M.-., SOUZA, G.P. and WYPYCH, F. Starch Films Reinforced with Mineral Clay. *Carbohydrate Polymers*, 2003, vol. 52, no. 2. pp. 101-110 ISSN 0144-8617
60. STEPTO, R.F.T. The Processing of Starch as a Thermoplastic. *Macromolecular Symposia*, 2003, vol. 201, no. 1. pp. 203-212 ISSN 1022-1360.
61. ZHANG, Y., REMPEL, C. and MCLAREN, D. *Innovations in Food Packaging*. Second Edition ed. Elsevier Ltd, 2014 ISBN 9780123946010; 9780123948359; 0123946018; 0123948355.
62. MA, X.F., YU, J.G. and WANG, N. Fly Ash-Reinforced Thermoplastic Starch Composites. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 67, no. 1. pp. 32-39 ISSN 0144-8617
63. ZHANG, Y., REMPEL, C. and LIU, Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2014, vol. 54, no. 10. pp. 1353-1370 ISSN 1040-8398.
64. PUSHPADASS, H.A., MARX, D.B. and HANNA, M.A. Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. *Starch - Stärke*, 2008, vol. 60, no. 10. pp. 527-538 ISSN 0038-9056.
65. ZHANG, Y. and HAN, J.H. Mechanical and Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized with Monosaccharides and Polyols. *Journal of Food Science*, 2006, vol. 71, no. 2. pp. E109-E118 ISSN 0022-1147.
66. ZHANG, Y. and HAN, J.H. Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols. *Journal of Food Science*, 2006, vol. 71, no. 6. pp. E253-E261 ISSN 0022-1147
67. LI, M., et al. Extrusion Processing and Characterization of Edible Starch Films with Different Amylose Contents. *Journal of Food Engineering*, 2011, vol. 106, no. 1. pp. 95-101 ISSN 0260-8774.

68. PUSHPADASS, H.A. and HANNA, M.A. Age-Induced Changes in the Microstructure and Selected Properties of Extruded Starch Films Plasticized with Glycerol and Stearic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no. 18. pp. 8457-8463 ISSN 0888-5885.
69. MANO, J. F., KONIAROVA, R. and REIS, R. L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potencial biomedical applicability. *Journal materials science: materials in medicine*, 2003, vol. 14, pp. 127-135.
70. JIANG, S., et al. Preparation and Characterization of Octenyl Succinic Anhydride Modified Taro Starch Nanoparticles. *PloS One*, 2016, vol. 11, no. 2. pp. e0150043-e0150043 ISSN 1932-6203.
71. ALMONAITYTE, K., et al. Structure and Properties of Cationic Starches Synthesized by using 3-Chloro-2-Hydroxypropyltrimethylammonium Chloride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 164. pp. 2010-2017 ISSN 0141-8130.
72. PRATIWI, M., FARIDAH, D.N. and LIOE, H.N. Structural Changes to Starch After Acid Hydrolysis, Debranching, autoclaving-cooling Cycles, and Heat Moisture Treatment (HMT): A Review. *Starch - Stärke*, 2018, vol. 70, no. 1-2. pp. n/a ISSN 0038-9056.
73. ASHOGBON, A.O. and AKINTAYO, E.T. Recent Trend in the Physical and Chemical Modification of Starches from Different Botanical Sources: A Review. *Starch - Stärke*, 2014, vol. 66, no. 1-2. pp. 41-57 ISSN 0038-9056.
74. PIĞŁOWSKA, M., et al. Kinetics and Thermodynamics of Thermal Degradation of Different Starches and Estimation the OH Group and H₂O Content on the Surface by TG/DTG-DTA. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 2. pp. 357 ISSN 2073-4360.
75. KAMIDE, K. and SAITO, M. Thermal Analysis of Cellulose Acetate Solids with Total Degrees of Substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92. *Polymer Journal*, 1985, vol. 17, no. 8. pp. 919-928 ISSN 0032-3896.
76. Profesinės rizikos vertinimo bendrieji nuostatai Nr. A1-457/V-961. Vilnius. Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija ir Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. [žiūrėta 2021-01-28]. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.5B121E9A63FD>.
77. PubChem. [žiūrėta 2021-01-28]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

Publikacijų sąrašas

1. Aleknaitė, Karolina; Naruševičiūtė Ugnė; Pečiulytė Laura; Rutkaitė Ramunė. Influence of esterification agent and substitution degree on starch hydrophobicity. // VII International Congress “Engineering, Environment and Materials in Process Industry“ March 17– 19, 2021, Jahorina.
2. Aleknaitė, Karolina; Rosliuk Deimantė; Naruševičiūtė Ugnė. Starch acetate sorbent for removal of metilparaben from water. // Open readings 2020: programme and abstracts of the international conference, March 17–20, Vilnius.
3. Naruševičiūtė Ugnė; Pečiulytė Laura. Influence of catalyst on synthesis and properties of starch acetate. // Open readings 2020: programme and abstracts of the international conference, March 17–20, Vilnius.
4. Naruševičiūtė Ugnė; Pečiulytė Laura. Krakmolo modifikuoto acto rūgšties ar/ir oktenilsukcino rūgšties anhidridais savybės. // Chemija ir cheminė technologija 2021: studentų mokslinė konferencija, gegužės 14 d., Kaunas.