

УДК 664.22-96:661.741.3+542.8

О.С. Шульга, Н.В. Сімурова, С.І. Шульга, О.П. Перепелиця

МОДИФІКАЦІЯ КАРТОПЛЯНОГО КРОХМАЛЮ ХЛОРАНГІДРИДОМ ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАНОГО ПРОДУКТУ

Національний університет харчових технологій, м. Київ

В статті надані результати модифікації картопляного крохмалю хлорангідридом пропіонової кислоти та фізико-хімічні характеристики одержаного продукту. На основі літературних даних запропоновано зручний метод модифікації крохмалю з використанням диметилсульфоксиду (ДМСО). Обраний розчинник широкого застосується в органічному синтезі, оскільки повністю розчинний у воді, що дозволяє повністю видалити його залишки після реакції. Крім того, ДМСО має низьку токсичність, застосовується в якості лікарського засобу у фармацевтиці. В якості модифікатора обрана пропіонова кислота, яка широко використовується в харчовій промисловості як харчова добавка Е 280. Вибір наведених вихідних реагентів обумовлений подальшим використанням одержаного продукту в харчовій промисловості. За допомогою ЯМР та елементного аналізу встановлено ступінь заміщення у молекулі крохмалю, який становить 1:1. В ІЧ-спектрі модифікованого крохмалю наявна смуга при 1731 см^{-1} , що характерно для коливань $\text{C}=\text{O}$ у складі естерної групи. Рентгенофазовий аналіз нативного та модифікованого крохмалів показав, що ацилування призводить до зменшення кристалічної фази з 12% до 2%. З використанням оптичної мікроскопії встановлено, що модифікація картопляного крохмалю хлорангідридом пропіонової кислоти змінює розмір та форму зерен крохмалю. За даними термогравіметричного аналізу встановлено, що механізм розкладання модифікованого картопляного крохмалю більш складний, ніж для вихідного нативного крохмалю. Це підтверджує ефективність запропонованого способу одержання етерифікованого крохмалю.

Ключові слова: нативний крохмаль, етерифікований крохмаль, ацилування, ІЧ-спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, термоліз, ЯМР-спектроскопія.

Вступ

Полісахариди та їх похідні викликають постійний інтерес дослідників, що обумовлено широким спектром застосування цих речовин в різних галузях промисловості. Модифікація крохмалю дозволяє змінювати його фізико-хімічні властивості та створювати нові матеріали з корисними властивостями. Зокрема, модифіковані крохмалі (харчові добавки Е 1400–Е 1451) застосовують в різних галузях харчової промисловості: кондитерській, хлібопекарській, пивоварній, м'ясо-молочній, харчоконцентратній, а також для технічних цілей: в текстильній, паперовій галузях промисловості, для стабілізації та обробки бурових розчинів у нафто- та газовидобуванні [1]. Крохмалі, модифіковані хлоридною, фосфатною, сульфатною кис-

лотами, оцтовим ангідридом, оцтовою та бурштиновою кислотами, гідроксидом калію, персульфатом амонію тощо, промислово виробляються у багатьох країнах світу.

Значна кількість робіт стосується взаємодії різних видів крохмалю з похідним октен сукцинілу [2], хлорангідридами жирних кислот [3,4], пропіоновим ангідридом [5].

Оскільки матеріали на основі крохмалю піддаються біодеструкції, цікавим є їх застосування в якості полімерних матриць для виготовлення екологічно чистих пакувальних матеріалів [6].

Реакція модифікації відбувається, як правило, шляхом взаємодії крохмалю з хлорангідридами кислот в органічних розчинниках – піридин, толуол, диметилформамід, N,N-диметил-

ацетамід. Однак, органічні розчинники є токсичними та важко видаляються з кінцевого продукту, що перешкоджає використанню в харчовій та фармацевтичній промисловості. Деякі автори [7] пропонують метод синтезу естерів жирних кислот крохмалю без розчинників як найбільш ефективний, проте цей метод має свої недоліки.

Як свідчить аналіз літературних джерел, більшість запропонованих схем модифікації полісахаридів багатостадійні, складні, потребують дорогих і токсичних реагентів, що неприпустимо для харчової промисловості. Все вищезазначене ускладнює впровадження в практику нових модифікованих похідних крохмалю. Отже, синтетичний потенціал крохмалю далеко не вичерпаний.

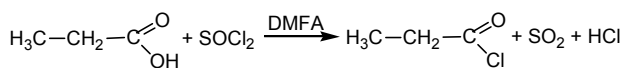
Метою нашої роботи було дослідження модифікації картопляного крохмалю хлорангідридом пропіонової кислоти з метою подальшого фізико-хімічного вивчення одержаного продукту. Ми пропонуємо зручний метод модифікації крохмалю при використанні в якості розчинника диметилсульфоксиду (ДМСО). Цей розчинник, що набув широкого застосування в органічному синтезі, має низку переваг, основною з яких є його повна розчинність у воді, що дозволяє повністю видалити його залишки після реакції, до того ж ДМСО має низьку токсичність, застосовується в якості лікарського засобу у фармацевтиці, наприклад, протизапальний засіб «Димексид». Пропіонова кислота обрана нами у зв'язку з тим, що вона є харчовою добавкою Е 280 та успішно застосовується в якості консерванту.

Експериментальна частина

В роботі використовували картопляний крохмаль вищого сорту ДСТУ 4286:2004 (виробник ТОВ «Август-Кий»), пропіонова кислота ГОСТ 32746-2014. Розчинники – ДМСО, ДМФА, метанол, етанол.

Підготовка крохмалю виконувалася наступним чином: в колбу на 500 см³ поміщали 100,02 г картопляного крохмалю, під'єднували до водоструменевого насоса і нагрівали на киплячій водяній бані протягом 8 год. Вихід продукту: 88,00 г (втрата вологи за рахунок сушіння 12%).

Синтез хлорангідриду пропіонової кислоти виконували за наступною схемою:

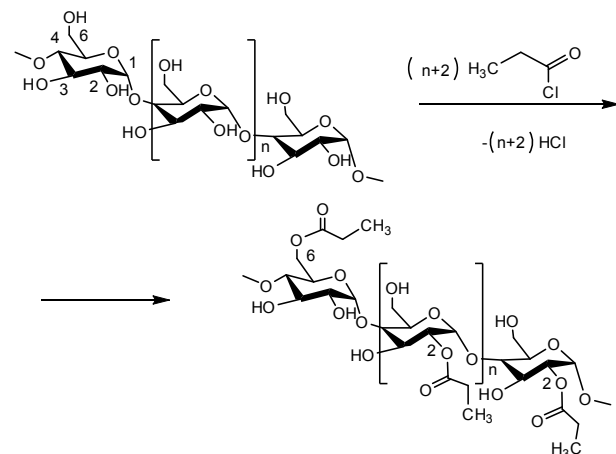


В тригорлий реактор на 50 см³, обладна-

ний магнітною мішалкою з підігрівом, крапельною лійкою, термометром і зворотним холодильником з лічильником газу і газовідвідною трубкою, поміщали 18,5 г (0,25 моль) пропіонової кислоти. При перемішуванні через крапельну лійку невеликими порціями додавали 32,7 г (0,275 моль) SOCl_2 . Спостерігали спокійне виділення газу і невеликий розігрів реакційної маси. Через 1 год додавали краплю ДМФА, температуру підтримували на рівні 40–45°C ще протягом 1 год. Надлишок SOCl_2 відганяли за кімнатної температури у вакуумі водоструменевого насоса.

Підготовка ДМСО проводилася наступним чином. 300 см³ ДМСО витримували над прожареним за температури 400°C CaO протягом 2 діб. Далі ДМСО переносили в колбу на 500 см³ і додавали 30 см³ сухого бензену. Залишки води відігнали за атмосферного тиску у вигляді азеотропу з бенzenом, ДМСО переганяли у вакуумі водоструменевого насоса.

Естерифікація крохмалю хлорангідридом пропіонової кислоти відбувалася відповідно до наступної реакційної схеми:



В тригорлий реактор на 150 см³, обладнаний магнітною мішалкою з підігрівом, крапельною лійкою, термометром і зворотним холодильником з лічильником газу і газовідвідною трубкою, поміщали 1,8 г (0,01 моль у розрахунок на глюкозу) висушеного крохмалю і 25 см³ безводного ДМСО. Перемішували протягом 3 год за температури 70°C до утворення прозорого безбарвного драглю. Далі знімали нагрів і додавали 0,04 г K_2CO_3 (приблизно 2% від маси крохмалю). При перемішуванні краплями додавали

3,7 г (0,04 моль) хлорангідриду пропіонової кислоти. Реакційна маса густішала і температура піднімалася до 70°C. Через 1 год реакційна маса перетворювалася на дуже густий драгель світло-жовтого кольору, температура знижувалася до кімнатної. Далі додавали 75 см³ метанолу або етанолу та інтенсивно перемішували протягом 1 год. Білий осад, що випав, відфільтровували у вакуумі водоструменевого насосу і промивали метанолом або етанолом (4×20 см³). Отриманий продукт сушили на повітрі за кімнатної температури. Використана методика відрізняється від методики запропонованою авторами [8] доступністю та використаними реагентами.

ІЧ-спектрометричні дослідження здійснювалися на приладі Nexus-475 фірми Nicolet, в таблетках з КВг.

Рентгенофазовий аналіз проводився на приладі ДРОН-3М у випромінюванні CuK_α з Ni фільтром; $U=35$ кВ, $I=20$ мА; кут переміщення лічильника $\Delta 2\theta=0,04^\circ$; час підрахунку інтенсивності 3 с.

Термогравіметричні дослідження проводилися відповідно до ГОСТ 29127-91 на приладі Q-1500В в атмосфері повітря, 10°C/хв.

ЯМР-спектри реєстрували на ЯМР спектрометрі MERCURY, фірми VARIAN, 400 МГц в розчині DMCO-d_6 .

Результати та їх обговорення

ІЧ-спектрометричні дослідження

Основним методом дослідження змін, що відбулись в результаті реакції ацилювання крохмалю обраний метод ІЧ-спектроскопії. Вже досить давно ІЧ-спектроскопія використовується для дослідження харчових продуктів. Останнім часом з'явилась низка публікацій [9,10] в яких наводяться дані ІЧ-спектрів природних полімерів та їх інтерпретація.

При аналізі ІЧ-спектрів нативного та етерифікованого крохмалю (рис. 1) ми проаналізували нехарактеристичну ділянку спектра (400–1000 см⁻¹). Як видно з рис. 1, зразки вихідного нативного картопляного крохмалю та етерифікованого похідного мають різний спектр на цій його ділянці. Як відомо, в цій частині проявляються чисельні валентні коливання зв'язків С–С, С–N, N–O і деформаційні коливання, що практично не піддаються певному віднесенню. Ця ділянка коливань вуглецевого скелету молекули чутливо реагує на незначні зміни у структурі молекули.

Нехарактеристичні коливання складають основну частину спектру і для кожної речовини утворюють свій неповторний набір смуг. Не існує

сполук, за винятком енантіомерів, які мали б однакові ІЧ-спектри. З літератури відомо, що саме цим фактором користуються для встановлення тотожності речовин, так як збіг ІЧ-спектрів є переконливим доказом ідентичності зразків, що досліджувалися.

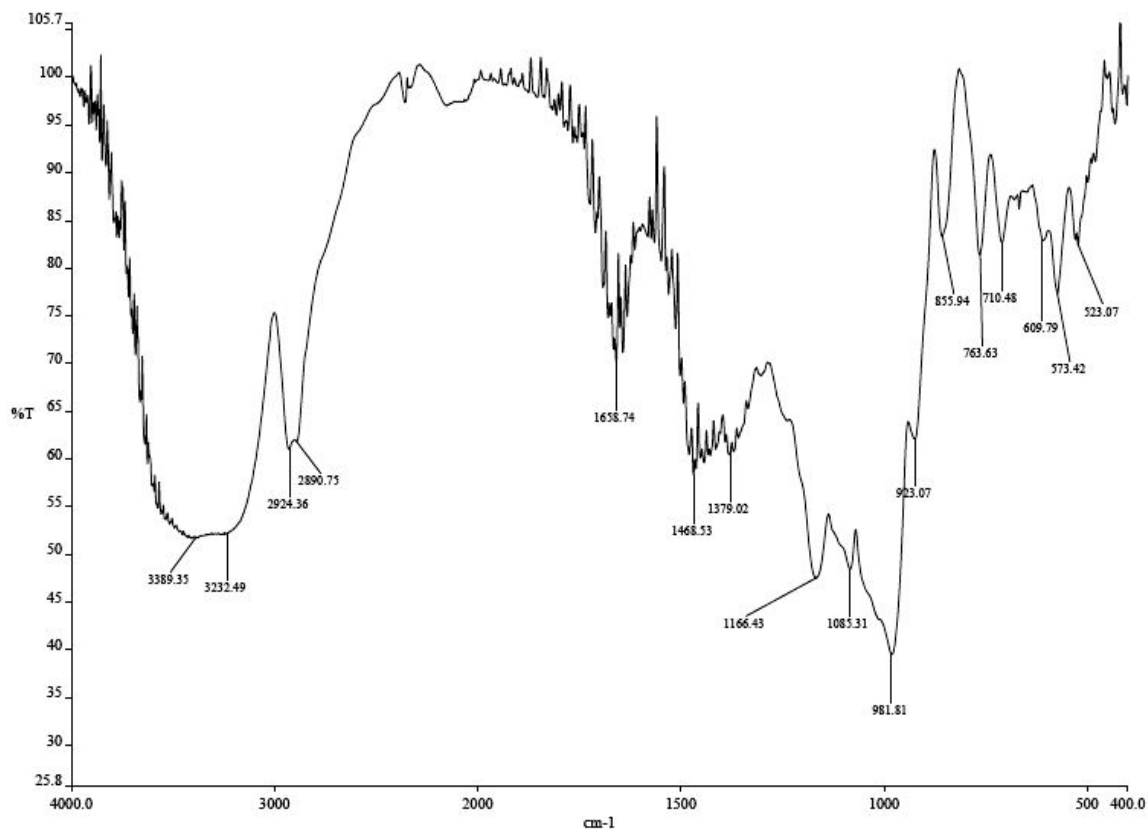
В нашому випадку зразок вихідного нативного картопляного крохмалю (рис. 1,а) містить низку коливань нехарактеристичної ділянки, зокрема 982 см⁻¹, 923 см⁻¹, 856 см⁻¹, 764 см⁻¹, 710 см⁻¹, 610 см⁻¹, 573 см⁻¹, 523 см⁻¹, а в спектрі зразка етерифікованого похідного (рис. 1,б) – 1024 см⁻¹, 859 см⁻¹, 797 см⁻¹, 758 см⁻¹, 708 см⁻¹, 610 см⁻¹, 573 см⁻¹, 531 см⁻¹.

При порівнянні цих даних видно, що в спектрі зразка вихідного нативного картопляного крохмалю частота коливань при 982 см⁻¹ зміщується до 1023 см⁻¹, а частота коливань при 923 см⁻¹ до 859 см⁻¹, що вказує на зміну нехарактеристичного діапазону спектра зразка вихідного нативного картопляного крохмалю після ацилювання. Отже, зразок вихідного нативного картопляного крохмалю і етерифікованого похідного мають різний хімічний склад внаслідок хімічної модифікації картопляного крохмалю.

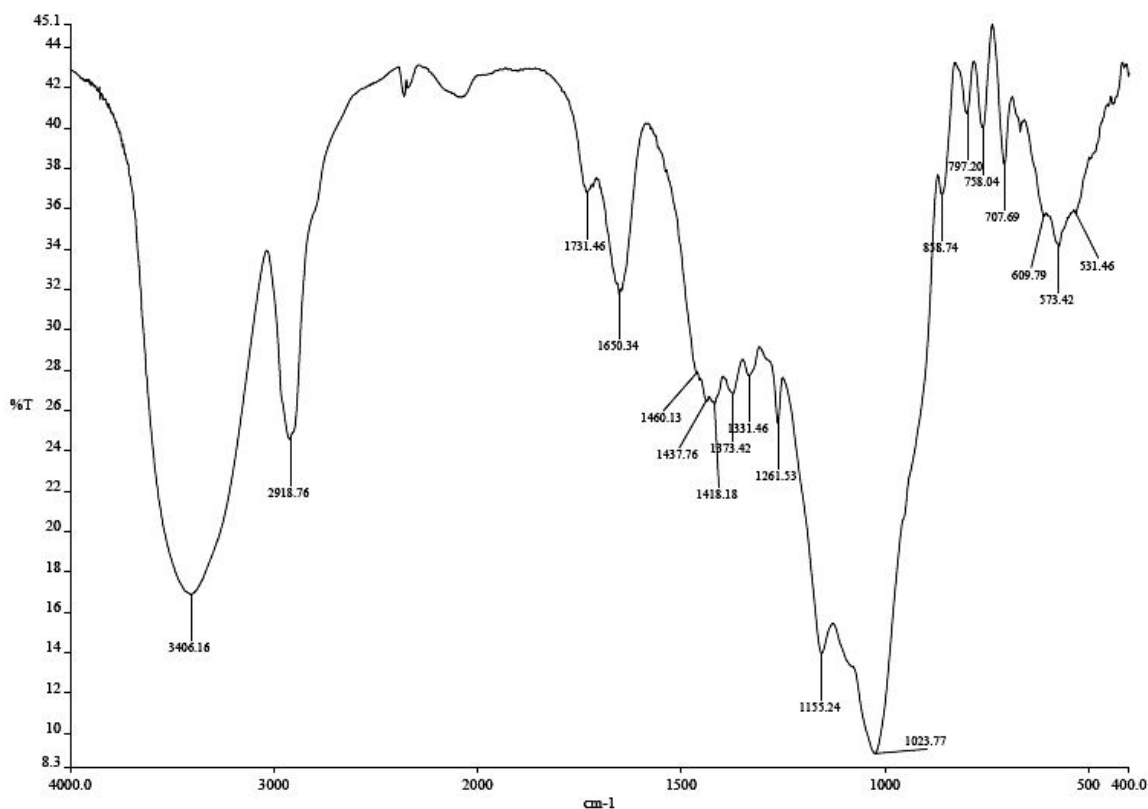
Важливим є те, що в характеристичній ділянці спектра зразка етерифікованого похідного (рис. 1,б) з'явився максимум при 1731 см⁻¹, що характерно для С=О у складі естерної групи. Підтвердження реакції ацилювання картопляного крохмалю здійснюється також на основі характеру смуги валентних коливань νOH . В спектрі зразка вихідного нативного картопляного крохмалю присутня достатньо широка інтенсивна смуга, яка знаходиться при 3389 см⁻¹, а в спектрі зразка етерифікованого похідного, ця смуга більш інтенсивна і менш широка та знаходиться при 3406 см⁻¹.

Відомо [11], що положення і характер смуги νOH залежать від ступеня участі гідроксильної групи у водневих зв'язках. Водневі зв'язки змінюють силову константу зв'язку О–Н, що зменшує частоту коливань. Гідроксильна група, яка бере участь у міжмолекулярному водневому зв'язку, характеризується широким інтенсивним максимумом поглинання на ділянці 3200–3600 см⁻¹.

В спектрі зразка модифікованого крохмалю смуга валентних коливань νOH є більш вузькою та більш інтенсивною, знаходиться при 3406,16 см⁻¹, а в спектрі нативного крохмалю ця смуга більш широка і менш інтенсивна, і знаходиться при 3389,35 см⁻¹. Зазначений факт підтверджує, що в модифікованому крохмалі

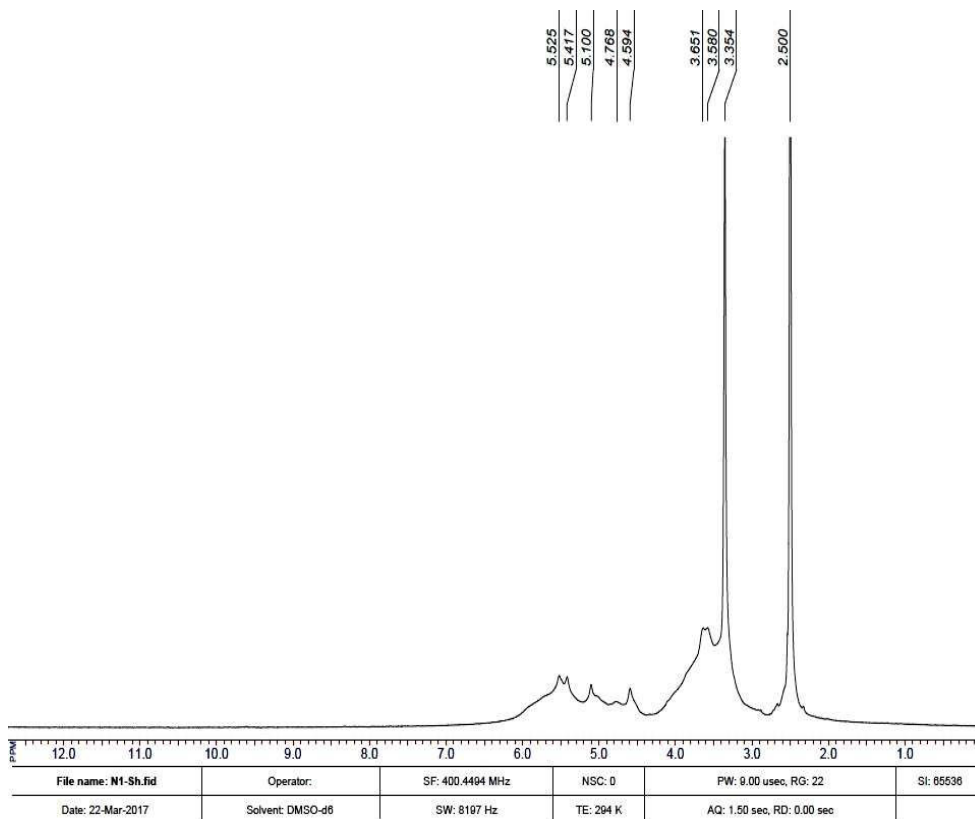


a

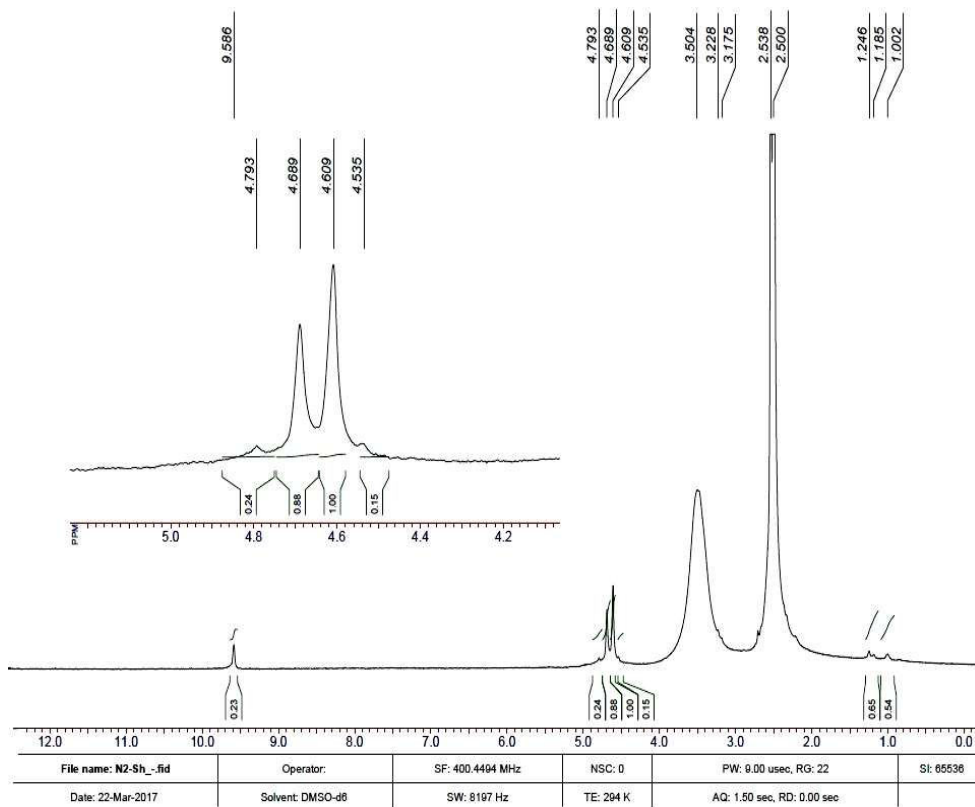


b

Рис. 1. ІЧ-спектри вихідного нативного картопляного крохмалю (а) та його етерифікованого похідного (б)



a



б

Рис. 2. ЯМР-спектри вихідного нативного картопляного крохмалю (а) та його етерифікованого похідного (б)

менше водневих зв'язків, що пояснюється меншою кількістю вільних гідроксильних груп, що і вплинуло на характер та частоту коливань ν_{OH} ацильованого картопляного крохмалю.

Елементний аналіз

Дані елементного аналізу свідчать, що етерифікація картопляного крохмалю хлорангідридом пропіонової кислоти відбулася по одній гідроксильній групі в залишках глюкопіранозних кілець, оскільки вуглецю знайдено 48,13%, а розраховано 48,21%. Водню знайдено 6,57%, а розраховано 6,55%. Згідно з даними [3,12,13] найбільш легко ацетилуються первина спиртова група і гідроксильна група при C_2 .

ЯМР дослідження

У зв'язку з тим, що модифікований хлорангідридом пропіонової кислоти, крохмаль дуже мало розчинний в ДМСО, за його спектром можливо лише оцінювально визначити ступінь заміщення гідроксильних груп, тобто кількісне визначення пропіонільних груп на одну мономерну ланку. Встановлено, що ступінь заміщення крохмалю, в умовах модифікації, що зазначені в експериментальній частині, становить 1:1. Розрахунок проведено, порівнюючи інтегральну інтенсивність сигналу трьох протонів метильної групи пропіонільного радикалу (1,25 м.ч.) з загальною кількістю протонів мономерної ланки ($5CH+CH_2$), що добре узгоджується з даними елементного аналізу. Визначити положення замісника за спектром ЯМР виявилось практично неможливо (рис. 2).

Рентгенофазове дослідження

Для з'ясування ступеня впливу процесу етерифікації на кристалічність структури етерифікованого картопляного крохмалю використано метод рентгенофазового аналізу. Дифрактограми наведені на рис. 3.

Згідно з дифрактограмою картопляного крохмалю (рис. 3) було підраховано, що крохмаль до етерифікації має аморфно-кристалічну структуру зі ступенем кристалічності 12%, в той же час модифікований картопляний крохмаль має ступінь кристалічності 2%.

Отже, як свідчать результати рентгенограм, хімічна модифікація крохмалю призводить до руйнування його кристалічної будови, що також спостерігали автори [14] при дослідженні реологічних і структурних властивості модифікованих крохмалів з молодих пагонів *Borassus aethiopicum*.

Дані оптичної мікроскопії

Вищенаведені дослідження показали, що запропонований метод синтезу дозволяє достат-

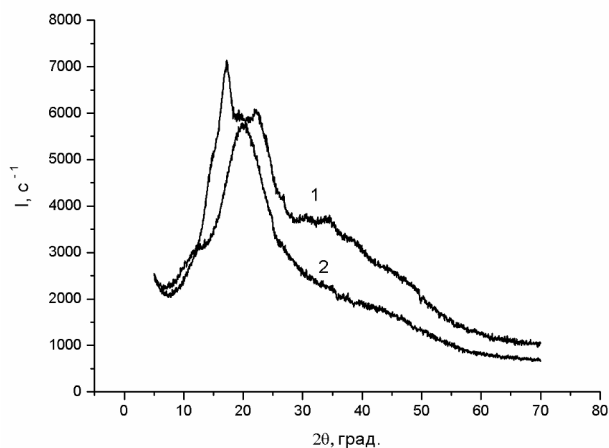


Рис. 3. Рентгенограми зразків вихідного нативного картопляного крохмалю (1) та його етерифікованого похідного (2)

ньо ефективно отримати етерифікований крохмаль. Цікавим було дослідити вихідний нативний картопляний крохмаль та його етерифікований похідний методом оптичної мікроскопії (рис. 4).

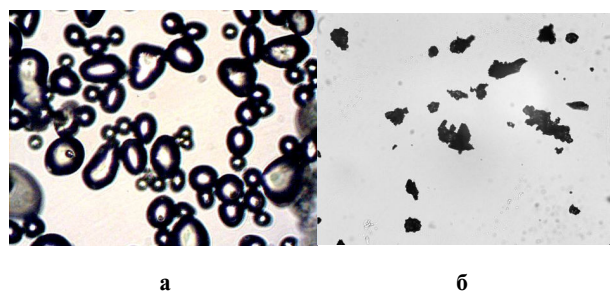


Рис. 4. Вигляд нативного картопляного (а) та етерифікованого крохмалів (б) під мікроскопом ($\times 400$)

Порівняльний аналіз отриманих мікрофотографій також показав на суттєві зміни у зовнішньому вигляді нативного картопляного крохмалю після його модифікації. При цьому після модифікації одержуються зруйновані зерна вихідного крохмалю.

Термогравіметричні дослідження

За даними термогравіметричних досліджень встановлено, що хімічно модифікований крохмаль за характеристиками водоутримання та термічної стабільності суттєво відрізняється від вихідного нативного картопляного крохмалю до модифікації (рис. 5).

На кривій ТГ зразка нативного картопляного крохмалю (рис. 5) є чотири відрізки втрати маси: перший за температури 65–148°C становить 3,7%. Зазначена втрата маси викликана

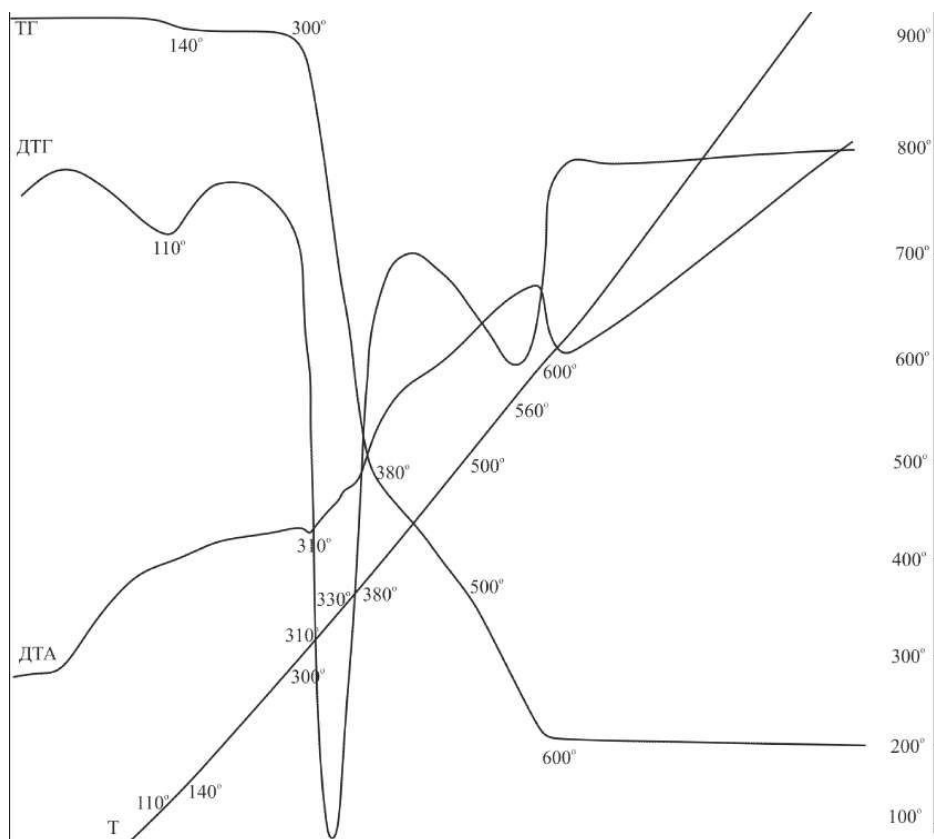


Рис. 5. Дериватограма нативного картопляного крохмалю

відщепленням адсорбованої води (до 100°C) і кристалізаційної води (100–140°C). На кривій ДТГ зразка нативного картопляного крохмалю (рис. 5) наведеній втраті відповідає розмитий ефект втрати маси з мінімумом за температури 110°C, який доцільно розглядати як накладання двох окремих ефектів, пов'язаних з видаленням вологи. Другий відрізок втрати маси відповідає температурному інтервалу 300–380°C і становить 57,5%. На кривій ДТГ цьому процесу відповідає різкий і глибокий ефект втрати маси з мінімумом за температури 330°C, який викликаний термічним розкладанням безпосередньо полісахариду.

На третьому відрізку втрати маси відбувається за температури 380–500°C і становить 15% від початкової маси. В цьому температурному інтервалі відбувається обуглення попередньо утворених до 380°C проміжних продуктів термолізу. На четвертому відрізку кривої ТГ втрата маси $\Delta m_4 = 17,5\%$. Цей етап спричинений повним термічним розкладанням та обугленням крохмалю за температури 600°C. Після нагрівання до 950°C коксовий залишок цього зразка становить 5,6%.

На кривій ТГ зразка етерифікованого кар-

топляного крохмалю (рис. 6) можна виділити шість відрізків: перший при 30–100°C, пов'язаний з виділенням адсорбованої води $\Delta m_1 < 7,5\%$. Втрата маси за температури 110–240°C є наслідком відщеплення кристалізаційної води, $\Delta m_2 = 6,25\%$. У третьому температурному інтервалі 240–320°C $\Delta m_3 = 36,25\%$, відбувається процес термічного розкладання безводної речовини, що залежить від хімічного складу досліджуваного зразка. П'ятий температурний інтервал 380–500°C з $\Delta m_5 = 13,75\%$ є наслідком обуглення. Шостий температурний інтервал 500–640°C відповідає подальшому розкладанню попередньо утворених обуглених продуктів. Вище 640°C маса зразка модифікованого крохмалю не змінюється. Після нагрівання до 900°C коксовий залишок становить 6,25%.

Таким чином, здійснені термогравіметричні дослідження опосередковано підтверджують відмінність в хімічній будові та властивостях вихідного нативного крохмалю та його етерифікованого похідного.

Висновки

В результаті виконаної роботи нами було здійснено реакцію етерифікації картопляного

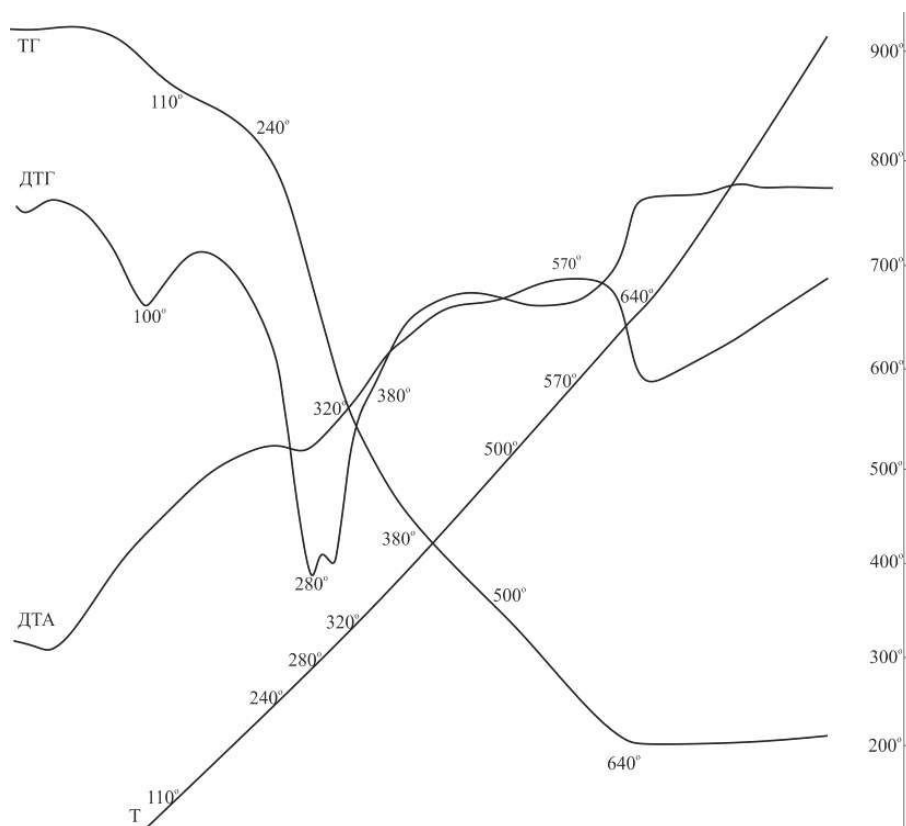


Рис. 6. Дериватограма етерифікованого крохмалю

крохмалю хлорангідридом пропіонової кислоти у ДМСО та досліджено одержаний продукт сучасними фізико-хімічними методами. За допомогою ЯМР та елементного аналізу встановлено ступінь заміщення у молекулі крохмалю, який становить 1:1. Виконано порівняльний аналіз ІЧ-спектрів нативного та модифікованого крохмалів, який показав, що спектри мають різну нехарактеристичну частину ($400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), крім того в ІЧ-спектрі етерифікованого крохмалю наявна смуга при 1731 см^{-1} , що характерно для $\text{C}=\text{O}$ у складі естерної групи. Рентгенофазовий аналіз нативного та модифікованого крохмалів показав, що ацилування призводить до зменшення кристалічної фази з 12 до 2%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кряжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // *Химия растительного сырья*. – 2010. – № 1. – С.5-12.
2. Bhosale R., Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – Vol.66. – No. 4.

– P.521-527.

3. *Synthesis of higher fatty acid starch esters using vinyl laurate and stearate as reactants* / Junistia L., Sugih A.K., Manurung R., Picchioni F., Janssen L.P.B.M., Heeres H.J. // *Starch Stärke*. – 2008. – Vol.60. – No. 12. – P.667-675.

4. Sagar A.D., Merrill E.W. Properties of fatty acid esters of starch // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1995. – Vol.58. – No. 9. – P. 1647-1656.

5. Santayanon R., Woothikanokkhan J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane // *Carbohydrate Polymers*. – 2003. – Vol.51. – No. 1. – P.17-24.

6. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // *Успехи химии*. – 2000. – Т.69. – № 5 – С.494-504.

7. Aburto J., Alric I., Borredon E. Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent // *Starch Stärke*. – 1999. – Vol. 51. – No. 4. – P.132-135.

8. Пат. США 20070073051 А1, МКИ С08В 33/02. Starch esterification method / Vesa Myllymaki, Reijo Aksela. – № PCT/FI04/00523; Заявл. 10.09.2004; Опубл. 29.03.2007. – 12 с.

9. *The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions* / Fang J.M., Fowler P.A., Sayers C.,

Williams P.A. // *Carbohydrate Polymers*. – 2004. – Vol.55. – No. 3. – P.283-289.

10. *The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches* / Fang J.M., Fowler P.A., Tomkinson J., Hill C.A.S. // *Carbohydrate Polymers*. – 2002. – Vol.47. – No. 3. – P.245-252.

11. *Stuart B.H.* *Infrared spectroscopy: fundamental and applications*. – John Wiley & Sons, Inc., 2004. – 221 p.

12. *Namazi H., Fathi F., Dadkhah A.* Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles // *Scientia Iranica*. – 2011. – Vol.18. – No. 3. – P.439-445.

13. *Characterisation of physicochemical properties of propionylated corn starch and its application as stabiliser* / Hong L.-F., Cheng, L.-H., Lee C.-Y., Peh K.K. // *Food Technology and Biotechnology*. – 2015. – Vol.53. – No. 3. – P.278-285.

14. *Rheological and structural properties of modified starches from the young shoots of Borassus aethiopicum* / Nep E.I., Ngwuluka N.C., Kemas C.U., Ochekepe N.A. // *Food Hydrocolloids*. – 2016. – Vol.60. – P. 265-270.

Надійшла до редакції 18.09.2017

MODIFICATION OF POTATO STARCH BY PROPIONIC ACID CHLOROANHYDRIDE AND PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATION OF THE RESULTING PRODUCT

O.S. Shulga, N.V. Simurova, S.I. Shulga, O.P. Perepelytsya
National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

The article presents the results of the modification of potato starch by propionic acid chloroanhydride and the physical and chemical characteristics of the resulting product. Based on the analysis of published data, the modification method was suggested in which dimethyl sulfoxide (DMSO) is used. The chosen solvent is widely used in organic synthesis since it is completely soluble in water, therefore its residues can be completely removed after the reaction. In addition, DMSO is low-toxic, it is used as a drug in pharmaceutical industry. Propionic acid was selected as a modifier, because it is widely used in food industry as a food additive E 280. The modified starch is intended for the further application in food industry; that is why the aforesaid reagents have been selected. The degree of substitution in starch molecule was determined by means of NMR analysis and elemental analysis, it proved to be 1:1. There is a band at 1731.46 cm^{-1} in the IR spectrum of modified starch, this band is characteristic of C=O in the ester group. The X-ray diffraction analysis of native and modified starches showed that acylation leads to a decrease in crystalline phase from 12% to 2%. The microscopic study revealed that the modification of potato starch by propionic acid chloroanhydride changes the size and shape of starch grains. The thermal analysis showed that the thermogravimetric curve of the modified potato starch is more complicated than that of native potato starch which is explained by the change in the chemical structure.

Keywords: native starch; esterified starch; acylation; IR spectroscopy; X-ray phase analysis; thermolysis; NMR spectroscopy.

REFERENCES

1. Kryazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. Poslednie dostizheniya khimii i tekhnologii proizvodnykh krakhmala [Recent achievements of chemistry and technology of starch derivatives]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2010, no. 1, pp. 5-12. (in Russian).

2. Bhosale R., Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 66, pp. 521-527.

3. Junistia L., Sugih A.K., Manurung R., Piccioni F., Janssen L.P.B.M., Heeres H.J. Synthesis of higher fatty acid starch esters using vinyl laurate and stearate as reactants. *Starch-Stärke*, 2008, vol. 60, no. 12, pp. 667-675.

4. Sagar A.D., Merrill E.W. Properties of fatty acid esters of starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, vol. 58, no. 9, pp. 1647-1656.

5. Santayanan R., Wootthikanokkhan J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, 2003, vol. 51, pp. 17-24.

6. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. Biorazlagaemye polimernye materialy na osnove krakhmala [Biodegradable polymeric materials based on starch]. *Uspekhi Khimii*, 2000, vol. 69, no. 5, pp. 494-504. (in Russian).

7. Aburto J., Alric I., Borredon E. Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent. *Starch-Stärke*, 1999, vol. 51, no. 4, pp. 132-135.

8. Myllymaki V., Aksela R., *Starch esterification method*. Patent US, no. 20070073051, 2007.

9. Fang J.M., Fowler P.A., Sayers C., Williams P.A. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. *Carbohydrate Polymers*, 2004, vol. 55, pp. 283-289.

10. Fang J.M., Fowler P.A., Tomkinson J., Hill C.A.S. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 2002, vol. 47, pp. 245-252.

11. *Stuart B.H.*, *Infrared spectroscopy: fundamental and applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2004. 221 p.

12. *Namazi H., Fathi F., Dadkhah, A.* Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. *Scientia Iranica*, 2011, vol. 18, pp. 439-445.

13. *Hong L.-F., Cheng, L.-H., Lee C.-Y., Peh K.K.* Characterisation of physicochemical properties of propionylated corn starch and its application as stabiliser. *Food Technology and Biotechnology*, 2015, vol. 53, no. 3, pp. 278-285.

14. *Nep E.I., Ngwuluka N.C., Kemas C.U., Ochekepe N.A.* Rheological and structural properties of modified starches from the young shoots of *Borassus aethiopicum*. *Food Hydrocolloids*, 2016, vol. 60, pp. 265-270.