

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Željko P. Stojanović

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NEKIH DERIVATA
SKROBA RASTVORIVIH U VODI**

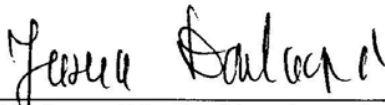
- DOKTORSKA DISERTACIJA -

Beograd, 2010

Članovi Komisije:



Dr Katarina Jeremić, red. prof. TMF, Beograd



Dr Jasna Djonlagić, red. prof. TMF, Beograd



Dr Aleksandra Nastasović, viši naučni saradnik
IHTM-Centru za hemiju

Beograd,
Oktobar 2010.

Izvod

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bila su dva tipa derivata skroba: anjonski i katjonski skrob. Za sintezu anjonskog skroba (karboksimetil-skrob) korišćena je monohlorosirćetna kiselina (ili njena natrijumova so), a za sintezu katjonskog skroba korišćen je 3-hlor-2-hidroksipropil-trimetilamonijum hlorid.

U prvom delu rada ispitivan je uticaj reakcionih uslova i količine reagenasa na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj karboksimetil-skroba. Na osnovu dobijenih rezultata određeni su optimalni uslovi pod kojima je sintetisano šest uzoraka karboksimetil-skroba - tri uzorka su pripremljena od skroba iz krompira, a tri od skroba iz kukuruza. Stepenu supstitucije sintetisanih uzoraka je iznosio od 0.40 do 1.10. Uzorcima karboksimetil-skroba ispitivana su svojstva u razblaženim rastvorima upotrebom viskozimetrije, statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti. Kao rastvarač korišćeni su voda i rastvori natrijum hlorida u vodi. Za svaki uzorak određene su vrednosti molarne mase po masenoj zastupljenosti, M_w , poluprečnika rotacije, R_g , hidrodinamičkog poluprečnika, R_h , i graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$. Utvrđeno je da u rastvorima soli poreklo skroba i stepen supstitucije (u ispitivanom opsegu) ne utiču na oblik i unutrašnju strukturu makromolekula. Svojstva u razblaženim rastvorima natrijum-hlorida zavise samo od jonske jačine rastvarača.

Ispitivanje termičke stabilnosti sintetisanih uzoraka karboksimetil-skroba termogravimetrijskom analizom pokazalo je da porast temperature ima specifičan uticaj na osobine karboksimetil-skroba zavisno da li se on nalazi u kiselom obliku ili u obliku soli. Temperature na kojima dolazi do gubitka 5 i 50 mas.% su nezavisne od stepena supstitucije kod uzoraka karboksimetil-skroba u obliku soli, dok kod uzoraka karboksimetil-skroba u kiselom obliku postoji linearna zavisnost ovih temperatura od stepena supstitucije. Uzorcima su određene i energije aktivacije termičke degradacije i pokazalo se da je energija aktivacije termičke degradacije uzoraka karboksimetil-skroba u obliku soli niža, a energija aktivacije termičke degradacije uzoraka karboksimetil-skroba u kiselom obliku viša od energije aktivacije termičke degradacije nemodifikovanog skroba.

Katjonski derivat je pripremljen modifikacijom skroba iz kukuruza. Sintetisan je jedan uzorak katjonskog skroba od koga su kontrolisanom ultrazvučnom degradacijom pripremljena još četiri uzorka. Vrednosti molarne mase po masenoj zastupljenosti, M_w , poluprečnika rotacije, R_g , hidrodinamičkog poluprečnika, R_h , i raspodele molarnih masa uzoraka, su određene upotrebom gel-propusne hromatografije, statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti. Utvrđeno je da se sa povećanjem vremena ultrazvučne degradacije smanjuje molarna masa uzoraka uz istovremeno suženje raspodele molarnih masa. Ultrazvučnom degradacijom dobijeni su makromolekuli čiji oblik i unutrašnja struktura nisu međusobno slični.

Na osnovu podataka dobijenih metodom statičkog rasipanja svetlosti utvrđeno je da nedeградirani katjonski skrob ima kompaktniju strukturu i u vodi i u rastvorima soli od odgovarajućih uzoraka karboksimetil-skroba. Takođe, na osnovu ispitivanja zavisnosti viskoznosti od brzine smicanja koncentrovanih rastvora katjonskog skroba, kao i karboksimetil-skroba u vodi kao rastvaraču utvrđeno je da katjonski skrob ima nižu viskoznost od uzorka karboksimetil-skroba slične molarne mase, ali izraženije pseudoplastično ponašanje.

Abstract

The investigation of two type of starch derivates - anionic and cationic starch – is described in this thesis. Mono-chlor-acetic acid (or its sodium salt) was used for synthesis of anionic starch while its cationic derivate was synthesized by the use of 3-chlor-2-hidroxypropyl-N,N,N-trimethylamonium chloride.

The experiments focused on the influence of reaction conditions and the amount of reagents on the degree of substitution and limiting viscosity number of carboxymethyl starch are presented in the first part of the thesis. According to the obtained results the optimal conditions for the starch carboximethylation were defined. Six samples of carboxymethyl starch differing in the degree of substitution (ranging from 0.4 to 1.1) were synthesized under previously defined optimal conditions – corn or potato starch were used as starting material for the synthesis of carboxymethyl starch.

The properties of carboxymethyl starch were further examined in diluted solutions by means of viscometry, static and dynamic light scattering. Water and sodium chloride dissolved in water were used as solvent. Weight-average molecular weight, M_w , radius gyration, R_g , hydrodynamic radius, R_h , and limiting viscosity number, $[\eta]$ were determined for each sample. It was shown that starch origin and degree of substitution (within the investigated range) did not affect the shape and the internal structure of macromolecules in salt solution. Properties of macromolecules in diluted solutions depended only on the solvent ionic strength.

The influence of temperature on acidic and salt form of carboxymethyl-starch was also analyzed. Thermogravimetric analysis showed that there are some differences in the behavior of these carboxymethyl starch forms. In salt form, temperatures needed for 5 or 50 mas.% weight loss were independent on degree of substitution in analyzed carboximethyl-starch samples while a linear dependence of temperature on degree of substitution were recorded for samples of carboxymethyl-starch in acid form. Comparing to unmodified starch, activation energy of thermal degradation for salt form of carboxymethyl starch was lower while it was higher for carboximethyl-starch acidic form.

Finally, cationic derivate was prepared by modification of corn-originated starch. One sample of cationic starch was synthesized and four additional samples were prepared by its controlled ultrasonic degradation. Diluted solutions of cationic starch samples were investigated by gel-permeability chromatography, static and dynamic light scattering. Weight-average molecular weight, M_w , radius gyration, R_g , hydrodynamic radius, R_h , and molar mass distribution were determined for each sample. It was shown that: 1) duration of ultrasonic degradation inversely correlated to sample molar mass; 2) increase in duration of ultrasonic degradation resulted in narrowing of the molar mass distribution. Changes in the internal structure of macromolecules that depended on duration of ultrasonic degradation were also observed.

Comparison of synthesized cationic starch with samples of carboxymethyl starch showed that in both water and salt solutions cationic starch has more compact structure. It was also shown that viscosity of concentrated cationic starch solution was lower than viscosity of solution of carboxymethyl starch having similar molar mass. However, concentrated cationic starch solution showed more pronounced pseudoplastic behavior.

Lista simbola i skraćenica

M_W – molarna masa srednja po masenoj zastupljenosti
 M_n – molarna masa srednja po brojnoj zastupljenosti
 M_Z – z-srednja vrednost molarne mase
 R_g – poluprečnik rotacije
 R_h – hidrodinamički poluprečnik
 R_η – viskozitetni poluprečnik
 $[\eta]$ – granični viskozitetni broj
 $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ – srednja promena kvadrata gustine
 $\langle \Delta c^2 \rangle$ – srednja promena kvadrata koncentracije
 $P(\theta) = P(q)$ – faktor (funkcija) rasipanja čestice
 R_θ – Rejljev odnos
 $i(\theta)$ – intenzitet rasute svetlosti
 I_0 – intenzitet upadne svetlosti
 $I_{B,R}$ – relativna vrednost intenziteta rasute svetlosti benzena
 I_B – apsolutna vrednost intenziteta rasute svetlosti benzena
 $I_r(\theta)$ – intenzitet rasute svetlosti rastvarača pri različitim uglovima
 $I(c, \theta)$ – intenzitet rasute svetlosti rastvora pri različitim uglovima i koncentracijama
 $R_{kor} = R_\theta$
 n_0, n_B – indeks prelamanja svetlosti rastvarača i benzena
 λ_0 – talasna dužina svetlosti
 K' i K – optičke konstante
 μ – hemijski potencijal
 π – osmotski pritisak
 dn/dc – priraštaj indeksa prelamanja svetlosti
 $\partial \pi / \partial c$ – osmotska kompresibilnost
 q – vektor rasipanja svetlosti
 $\langle S^2 \rangle$ – srednji kvadrat poluprečnika rotacije
 G_2 – vremenski korelisana funkcija (intenzitet-intenzitet autokorelisana funkcija)
 G_1 – autokorelaciona funkcija električnog polja
 g_2 – normalizovana vremenski korelisana funkcija
 g_1 – normalizovana autokorelaciona funkcija električnog polja
 $\beta (\approx 1)$ – odstupanje od idealne korelacije (koherentni faktor)
 Γ – prvi kumulant
 D_{app} – prividni koeficijent difuzije
 C_h – karakterističan koeficijent
 D_0 – translacioni koeficijent difuzije
 D_c – translacioni koeficijent difuzije zavisan od interakcija između čestica
 k_B – Bolcmanova konstanta
 T – temperatura
 f – koeficijent trenja
 η_s – viskoznost rastvarača
 $\rho = R_g/R_h$ – karakteristični parametar zavisan od oblika makromolekula (segmentalne gustine)
 $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ – specifična viskoznost rastvora
 N_a – Avogadrov broj
 Φ – Foks-Florijev parametar penetracije
 d_f – fraktalna dimenzija čestice
 $d_{f,e}$ – fraktalna dimenzija polidisperznog sistema

A_2 - drugi virijalni koeficijent
 a_{A2} – koeficijent stepene zavisnosti A_2 od M_w
 ν - koeficijent stepene zavisnosti karakterističnih poluprečnika od M_w
 Ψ - segment-segment interpenetraciona funkcija
 K^* - optička konstanta polielektrolita
 C_s – masena koncentracija soli
 c – koncentracija polimera
 c_s – molarna koncentracija soli
 c_p – molarna koncentracija polijona
 M_s – molarna masa soli
 Z_p - valenca polijona
 A_2 - prividni drugi virijalni koeficijent
 ζ - eksponent $R_g \sim c_s^{-\zeta}$,
 $f = f_{SE} + f_{edis}$ - ukupni koeficijent trenja
 K_η i a_η – koeficijenti u KMHS jednačini
 η - viskoznost
 c^* , c^{**} - prva i druga kritična koncentracija
 η_0 - viskoznost pri nultoj brzini smicanja
 M_c – kritična molarna masa
 $\dot{\gamma}_c$ - kritična brzina smicanja
 n – Osvald de Valov koeficijent
 $d = 1 - n$ – koeficijent u $\eta \propto \dot{\gamma}^{-d}$ (Osvald de Valov koeficijent)
 f_0 - translacioni koeficijent trenja
 τ_R - najduže relaksaciono vreme
 G' - modul sačuvane energije
 G'' - modul izgubljene energije
 ω – frekvencija
 τ_e – vreme potrebno za relaksaciju segmenata
 G_N – modul sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja
 M_e – molarna masa između tačaka preplitanja
 E_a^d - energija aktivacije termičke degradacije
 R – univerzalna gasna konstanta
 β' – brzina zagrevanja pri neizotermskoj TGA
 k_{SB} – Šulc-Blaškeova konstanta
 G^* - kompleksni oscilatorni modul
 $\tan \delta$ - faktor gubitaka
 σ - napon smicanja
 ρ_p – gustina rastvora polimera
 ν_e – gustina preplitanja
 ξ - rastojanje između tačaka preplitanja
 ΔE_{vis} – energija aktivacije tečenja
 k – konstanta brzine ultrazvučne degradacije
GPC - gel-propusna hromatografija
AGU - anhidroglukozidna jedinica
 DP – stepen polimerizacije
 DS – stepen supstitucije
 RE – reakciona efikasnost
NS – nativni kukuruzni skrob
CMS - karboksimetil-skrob ili karboksimetil-skrob u obliku natrijumove soli
H-CMS – kiseo oblik karboksimetil-skroba

KS – katjonski skrob
QUAB 188 - 65 mas.% 3-hloro-2-hidroksipropil-trimetilamonijum hlorid
Na-MCA - natrijum-monohloracetat
MCA – monohlorsirćetna kiselina
SLS - statičko rasipanje svetlosti
DLS - dinamičko rasipanje svetlosti
SAXS - rasipanje X-zraka pri malim uglovima
SANS - rasipanje neutrona pri malim uglovima
GVB - granični viskozitetni broj
KMHS - *Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada* jednačina
TGA - termogravimetrijska analiza
DTG – diferencijalna termogravimetrijska analiza
DSC - dinamička skenirajuća kalorimetrija
DTA – diferencijalna termijska analiza
IPD – indeks polidisperznosti

Sadržaj

1. UVODNI DEO	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1 SKROB	3
2.2 MOLEKULSKA STRUKTURA SKROBA	4
2.2.1 Amiloza	4
2.2.2 Amilopektin	5
2.3 NADMOLEKULSKA STRUKTURA SKROBA	7
2.4 DERIVATI SKROBA	8
2.4.1 Karboksimetil-skrob	8
2.4.2 Katjonski skrob	9
2.5 OBLIK I VELIČINA MAKROMOLEKULA U RAZBLAŽENIM RASTVORIMA	10
2.5.1 Statičko rasipanje svetlosti	11
2.5.2 Dinamičko rasipanje svetlosti	14
2.5.3 Viskoznost beskonačno razblaženih rastvora	17
2.5.4 Oblik makromolekula u razblaženim rastvorima	18
2.5.5 Metode rasipanja svetlosti primenjene na rastvore polielektrolita	21
2.5.5.1 Molarna masa polijona	21
2.5.5.2 Dinamička svojstva polielektrolita	24
2.5.6 Oblik i veličina makromolekula skroba u razblaženim rastvorima	25
2.5.7 Upotreba ultrazvučne degradacije za regulaciju molarnih masa	27
2.6 REOLOŠKA SVOJSTVA	28
2.6.1 Reološka svojstva koncentrovanih rastvora polimera	28
2.6.1.1 Zavisnost viskoznosti od brzine smicanja u semirazblaženim i koncentrovanim rastvorima polimera	30
2.6.2 Viskoelastična svojstva rastvora polisaharida	32
2.6.2.1 Razblaženi rastvori	32
2.6.2.2 Semirazblaženi rastvori (preplitanje lanaca)	33
2.6.3 Polisaharidni gelovi	34
2.7 TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	34
3. EKSPERIMENTALNI DEO	37
3.1 HEMIKALIJE	37
3.2 SINTEZA DERIVATA SKROBA	37
3.2.1 Sinteza karboksimetil-skroba u cilju optimizacije reakcionih uslova i količine reaktanata	37
3.2.2 Priprema uzoraka karboksimetil-skroba u cilju ispitivanja svojstava karboksimetil-skroba u razblaženim i koncentrovanim rastvorima i za termogravimetrijsku analizu	37
3.2.3 Sinteza katjonskog skroba	38
3.3 ODREĐIVANJE SADRŽAJA VLAGE	38
3.4 ODREĐIVANJE STEPENA SUPSTITUCIJE	39
3.4.1 Određivanje stepena supstitucije karboksimetil-skroba	39
3.4.1.1 Određivanje stepena supstitucije direktnom titracijom	39
3.4.1.2 Određivanje stepena supstitucije povratnom titracijom hlorovodoničnom kiselinom	39
3.4.1.3 Određivanje stepena supstitucije karboksimetil-skroba taloženjem bakar-sulfatom	40
3.4.2 Određivanje stepena supstitucije katjonskog skroba	41
3.5 PRIPREMA RASTVORA ZA ISPITIVANJE UZORAKA METODOM STATIČKOG I DINAMIČKOG RASIPANJA SVETLOSTI I ZA ODREĐIVANJE GRANIČNOG VISKOZITETNOG BROJA	42
3.5.1 Priprema rastvora karboksimetil-skroba	42
3.5.2 Priprema rastvora katjonskog skroba	43
3.6 STATIČKO RASIPANJE SVETLOSTI RAZBLAŽENIH RASTVORA KARBOKSIMETIL-SKROBA I KATJONSKOG SKROBA	43
3.6.1 Određivanje priraštaja indeksa prelamanja svetlosti	44
3.7 DINAMIČKO RASIPANJE SVETLOSTI RAZBLAŽENIH RASTVORA KARBOKSIMETIL-SKROBA I KATJONSKOG SKROBA	44
3.8 ODREĐIVANJE GRANIČNOG VISKOZITETNOG BROJA	44
3.9 REOLOŠKA SVOJSTVA KONCENTROVANIH RASTVORA SKROBA, KARBOKSIMETIL-SKROBA I KATJONSKOG SKROBA	44
3.9.1 Priprema rastvora	45
3.9.2 Reološka merenja	45

3.10	TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA SKROBA I KARBOKSIMETIL-SKROBA	45
3.11	GEL-PROPUSNA HROMATOGRAFIJA KATJONSKOG SKROBA	46
3.12	INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA	46
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	47
4.1	– OPTIMIZACIJA REAKCIJE KARBOKSIMETILOVANJA SKROBA	47
4.1.1	<i>Uticaj vremena odigravanja reakcije karboksimetilovanja na stepen supstitucije skroba</i>	<i>47</i>
4.1.2	<i>Uticaj temperature odigravanja reakcije na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj nastalog karboksimetil-skroba</i>	<i>47</i>
4.1.3	<i>Uticaj količine NaOH u reakcionoj smeši na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj karboksimetil-skroba</i>	<i>48</i>
4.1.4	<i>Uticaj količine monohlorsirćetne kiseline na stepen supstitucije skroba i granični viskozitetni broj nastalog karboksimetil-skroba</i>	<i>49</i>
4.1.5	<i>Uticaj koncentracije reaktanata i reakcionog medijuma na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj karboksimetil-skroba</i>	<i>50</i>
4.2	SVOJSTVA KARBOKSIMETIL-SKROBA	51
4.2.1	<i>FTIR spektroskopija karboksimetil-skroba</i>	<i>52</i>
4.2.2	<i>Određivanje stepena supstitucije karboksimetil-skroba.....</i>	<i>53</i>
4.2.3	<i>Oblik i veličina makromolekula karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima.....</i>	<i>56</i>
4.2.3.1	<i>Određivanje molarne mase, poluprečnika rotacije i drugog virijalnog koeficijenta uzoraka karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima upotrebom metode statičkog rasipanja svetlosti</i>	<i>56</i>
4.2.3.2	<i>Određivanje koeficijenta difuzije makromolekula karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima upotrebom metode dinamičkog rasipanja svetlosti.....</i>	<i>60</i>
4.2.3.3	<i>Uticaj jonske jačine rastvarača na ponašanje razblaženih rastvora karboksimetil-skroba</i>	<i>61</i>
4.2.3.4	<i>Uticaj molarne mase na ponašanje razblaženih rastvora karboksimetil-skroba</i>	<i>64</i>
4.2.3.5	<i>Uticaj molarne mase i jonske jačine rastvarača na parametar p.....</i>	<i>68</i>
4.2.4	<i>Ispitivanja reoloških svojstava koncentrovanih rastvora skroba i karboksimetil-skroba</i>	<i>73</i>
4.2.4.1	<i>Rezultati ispitivanja reoloških svojstava koncentrovanih rastvora skroba.....</i>	<i>74</i>
4.2.4.2	<i>Rezultati ispitivanja reoloških svojstava koncentrovanih rastvora karboksimetil-skroba.....</i>	<i>81</i>
4.2.5	<i>Rezultati termogravimetrijske analize skroba i karboksimetil-skroba</i>	<i>86</i>
4.2.5.1	<i>Rezultati termogravimetrijske analize skroba.....</i>	<i>86</i>
4.2.5.2	<i>Rezultati termogravimetrijske analize karboksimetil-skroba u kiselom obliku</i>	<i>88</i>
4.2.5.3	<i>Rezultati termogravimetrijske analize karboksimetil-skroba u obliku natrijumove soli.....</i>	<i>90</i>
4.2.5.4	<i>Analiza diferencijalnih termogravimetrijskih krivih.....</i>	<i>94</i>
4.2.5.5	<i>Prividna energija aktivacije termičke degradacije</i>	<i>97</i>
4.3	SVOJSTVA KATJONSKOG SKROBA	99
4.3.1	<i>Ponašanje u razblaženim rastvorima – oblik i veličina makromolekula katjonskog skroba.....</i>	<i>99</i>
4.3.1.1	<i>Uticaj vremena ultrazvučne degradacije na veličinu makromolekula katjonskog skroba</i>	<i>101</i>
4.3.1.2	<i>Brzina ultrazvučne degradacije katjonskog skroba.....</i>	<i>103</i>
4.3.1.3	<i>Uticaj ultrazvučne degradacije na oblik makromolekula katjonskog skroba</i>	<i>104</i>
4.3.1.4	<i>Uticaj rastvarača na ponašanje razblaženih rastvora katjonskog skroba.....</i>	<i>107</i>
4.3.1.5	<i>Uticaj molarne mase na ponašanje razblaženih rastvora katjonskog skroba.....</i>	<i>110</i>
4.4	POREĐENJE SVOJSTAVA KARBOKSIMETIL-SKROBA I KATJONSKOG SKROBA	112
4.4.1	<i>Uparedna analiza ponašanja karboksimetil-skroba i katjonskog skroba u razblaženim rastvorima.....</i>	<i>112</i>
4.4.2	<i>Uparedna analiza ponašanja karboksimetil-skroba i katjonskog skroba u koncentrovanim rastvorima.....</i>	<i>113</i>
5.	ZAKLJUČAK.....	115
6.	LITERATURA	118

1. Uvodni deo

Svest o tome da su raspoložive količine fosilnih sirovina ograničene, kao i svest o potrebi zaštite životne sredine, značajno su doprineli ponovnom povećanju interesa za obnavljajuće sirovine^[1]. Zbog toga se u literaturi sreće sve više radova posvećenih izučavanju mogućnosti modifikovanja biodegradabilnih makromolekulskih supstanci na bazi obnavljajućih sirovina u cilju prilagođavanja njihovih svojstava različitim namenama i povećanja njihove potrošnje^[2-5]. Od oko 200 milijardi tona biomase koju biljke reakcijama fotosinteze svake godine sintetizuju na površini zemlje, najveći deo otpada na polisaharide. Među polisaharidima najviše je zastupljena celuloza, sa oko 90 mas.%, dok se na drugom mestu nalazi skrob. Zbog toga se pri razvoju velikog broja novih tehnologija za dobijanje niskomolekulskih hemijskih proizvoda i novih polimernih materijala polazi od ova dva prirodna polimera kao osnovnih polaznih sirovina. Jedan od načina dobijanja biodegradabilnih polimera sa zadovoljavajućim mehaničkim i hemijskim svojstvima je modifikacija prirodnih polimera kao što su celuloza i skrob. Modifikacija ovih prirodnih polimera se zasniva na supstituciji hidroksilnih grupa skroba i celuloze odgovarajućim grupama. Supstitucija grupa se najčešće izvodi reakcijama esterifikacije i eterifikacije. U cilju poboljšanja rastvorljivosti u vodi hidroksilne grupe se zamenjuju grupama kao što su karboksimetil, hidroksietil, potom supstituentima sa terci-jarnim i kvaternernim aminom. U cilju poboljšanja hidrofobnosti skroba vrši se esterifikacija hidroksilnih grupa skroba višim alifatskim kiselinama ili aromatskim kiselinama i eterifika-cija višim alifatskim alkoholima ili fenolima. U poslednje vreme takođe se sve više radi na graft kopolimerizaciji skroba kao i na umešavanju derivata skroba sa sintetskim polimerima. Dobijeni derivati su našli primenu u industriji papira, tekstilnoj industriji, farmaceutskoj industriji, naftnoj industriji, industriji boja itd.

Na svojstva derivata skroba mogu da utiču brojni parametri, između ostalog i poreklo skroba i stepen supstitucije. Veličina granula, sadržaj amiloze i amilopektina u skrobu, stepen kristaliničnosti i tip kristalne rešetke, građa amiloze i amilopektina zavise od biološkog porekla skroba. Koncentrovani rastvori skroba u vodi su skloni retrogradaciji, tj. promeni viskoznosti tokom stajanja rastvora. Ova pojava je uočena kod svih skrobova koji sadrže amilozu izuzev kod skroba iz krompira. Biološko poreklo skroba između ostalog utiče i na termička svojstva skroba. Temperatura pri kojoj dolazi do gubitka mase pri termogravi-metrijskoj analizi zavisi od molarne mase, pH, a verovatno i sadržaj amiloze u skrobu. Kako svojstva skroba zavise od biološkog porekla za očekivati je da će i svojstva derivata skroba zavisiti od porekla skroba. Kada se prilikom hemijske modifikacije skroba reakcija izvodi u suspenziji, odigravanje hemijske reakcije zavisi od dostupnosti hidroksilnih grupa skroba modifikujućem agensu. Zbog toga veličina granula, stepen kristaliničnosti i temperatura klajsterizacije mogu imati veliki uticaj na stepen supstitucije dobijenog derivata skroba. Uvođenjem polarnih grupa u makromolekul skroba povećava se hidrofilnost derivata skroba, a ukoliko su grupe jonogene, dobija se derivat skroba koji ima polielektrolitna svojstva. Vodeni rastvori polielektrolita skloni su agregaciji. Generalno, na pojavu agregaciji veliki uticaj ima prisustvo malih elektrolita (soli). Kod derivata skroba, na nastanak agregata veliki uticaj ima i stepen supstitucije.

Imajući sve ovo u vidu, osnovni cilj ove doktorske teze je ispitivanje svojstava vodorastvo-rivih derivata skroba u razblaženim i koncentrovanim rastvorima u vodi i rastvorima soli. U tu svrhu biće sintetisana dva tipa derivata: anjonski i katjonski derivat skroba. Za dobijanje anjonskog derivata skroba biće korišćena monohlorosirćetna kiselina a za sintezu katjonskog skroba 3-hlor-2-hidroksipropil-trimetilamonijum hlorid.

Za sintezu karboksimetil skroba biće korišćena dva tipa skroba: skrob od krompira i skrob od kukuruza. Ova dva tipa skroba se razlikuju po veličini granula, temperaturi klajsterizacije, stepenu kristaliničnosti, tipu kristalne rešetke, sadržaju amiloze i amilopektina, molarnim masama amiloze i amilopektina, stepenu grananja amiloze i amilopektina, dužini bočnih

grana amilopektina. Od oba tipa skroba biće sintetisana po tri derivata različitih stepena supstitucije. Pripremljenim uzorcima biće određen stepen supstitucije kako bi se utvrdilo da li poreklo skroba utiče na reakciju eterifikacije skroba. Za određivanje stepena supstitucije koristiće se tri metode: metoda direktne titracije, povratna titraciona metoda i taložna metoda. Upotrebom viskozimetrije i metoda statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti uzorcima će biti određeni karakteristični parametri (granični viskozitetni broj, molarna masa, poluprečnik rotacije, drugi virijalni koeficijent, koeficijent difuzije i hidrodinamički poluprečnik) u razblaženim rastvorima. Kao rastvarači biće korišćeni voda i vodeni rastvori natrijum hlorida. Iz dobijenih rezultata moći će da se zaključi u kojoj meri poreklo skroba, stepen supstitucije i prisustvo soli male molarne mase utiču na oblik i veličinu makromolekula karboksimetil-skroba. Takođe, od dobijenog karboksimetil-skroba biće pripremljeni koncentrovani rastvori u vodi kao rastvaraču. Kako bi ispitali da li poreklo skroba i stepen supstitucije utiču na viskoznost koncentrovanih rastvora, koncentrovanim rastvorima karboksimetil-skroba biće određene krive tečenja. Za pripremu rastvora karboksimetil-skroba u vodi i vodenim rastvorima natrijum hlorida koristiće se karboksimetil-skrob prethodno preveden u oblik natrijumove soli jer je kiseo oblik karboksimetil-skroba nerastvoran u vodi. Oba tipa (i kiseli i oblik soli) karboksimetil-skroba biće ispitana termogravimetrijskom analizom kako bi se utvrdilo da li oblik karboksimetil-skroba utiče na termička svojstva, kao što je to slučaj kod lignina gde je utvrđeno da natrijum ima katalitičko dejstvo. Takođe, ispitaće se uticaj porekla skroba i stepena supstitucije na termička svojstva skroba. Za razliku od karboksimetil-skroba, katjonski skrob je daleko detaljnije izučavan. Postoji veliki broj radova u kojima je izučavana sama hemijska reakcija katjonizacije i uticaj različitih reakcionih parametara na prinos i reakcionu efikasnost. Optimizacija hemijske reakcije katjonizacije skroba i karakterizacija hemijske građe katjenskog skroba je takođe dobro obrađena. Pored toga ispitivana su i svojstva katjenskog skroba u razblaženim rastvorima, kao i primenska svojstva katjenskog skroba pogotovo adsorpciona. Enzimaska degradacija katjenskog skroba je takođe izučavana. Zbog toga je akcenat pri ispitivanju svojstava katjenskog skroba stavljen na mogućnosti upotrebe ultrazvučne degradacije u cilju regulacije molarnih masa. Molarna masa derivata skroba zavisi od porekla skroba, načina izolovanja skroba, reakcionih uslova pri sintezi derivata, načina prečišćavanja itd., pa je stoga vrlo teško dobiti derivate skroba željenih molarnih masa. Željene molarne mase se mogu dobiti kontrolisanom degradacijom makromolekula. Jedna od vrlo zahvalnih metoda kontrolisane degradacije je ultrazvučna degradacija. Nije još ispitano kako ultrazvučna degradacija utiče na molarne mase katjenskog skroba, kao i da li ultrazvučna degradacija dovodi do promene u obliku i unutrašnjoj strukturi katjenskog skroba. Za sintezu katjenskog skroba biće korišćen skrob iz kukuruza. Ultrazvučnom degradacijom katjenskog skroba biće pripremljeno 5 uzoraka različite molarne mase. Očekuje se da će ultrazvučna degradacija dovesti do suženja raspodele makromolekula pa će upotrebom gel-propusne hromatografije (GPC) biti ispitan uticaj vremena ultrazvučne degradacije na raspodelu molarnih masa. Molarne mase katjenskog skroba biće određene upotrebom metode statičkog rasipanja svetlosti. Dobijene molarne mase će biti korišćene za kalibraciju gel-propusne hromatografije. Na osnovu dobijenih podataka biće određena kinetika ultrazvučne degradacije katjenskog skroba. Kako prilikom ultrazvučne degradacije dolazi do kidanja makromolekula uglavnom u centru mase upotrebom metoda statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti biće ispitano da li ultrazvučna degradacija dovodi do promene oblika makromolekula. Kod oba derivata skroba ispitivaće se uticaj jonske jačine rastvarača (koncentracije natrijum hlorida u vodenom rastvoru) na vrednosti poluprečnika rotacije, hidrodinamičkog poluprečnika i drugog virijalnog koeficijenta.

2. Teorijski deo

2.1 Skrob

Skrob je polisaharid koji se sastoji od amiloze i amilopektina. Oba makromolekula predstavljaju homopolimere D-glukoze. Razlika između ovih komponenti je u stepenu grananja. Amiloza je dominantno linearna dok je amilopektin razgranata komponenta skroba.

Skrob se nalazi u svim zelenim biljkama. Fotosintezom, iz ugljendioksida i vode, nastaje glukoza koja enzimski katalizovanom polimerizacijom daje skrob. U asimilacionoj fazi, kao prvi produkt asimilacije nastaje teško rastvorni, takozvani asimilacioni skrob i skladišti se u obliku sitnih bezbojnih mikroskopskih čestica, granula, između hloroplasta. U tamnoj fazi fotosinteze (noću) biljka ovaj skrob ponovo, enzimski, razgrađuje na glukozu i maltozu. Jedan deo nastalih šećera biljka koristi za formiranje novih ćelija i dobijanje energije potrebne za održavanje životnih funkcija. Drugi deo nastale glukoze i maltoze, koje su rastvorne u vodi, transportuje se u "skladišne" organe (seme, koren, lukovica, itd.), prevodi u skrob i u obliku granula skladišti u amiloplastu. Veličina i oblik granula skroba, kao i svojstva skroba zavise od vrste biljke koja ga sintetiše. Prirodni skrobovi se razlikuju u odnosu amiloze i amilopektina i u sadržaju vode. Pored amiloze i amilopektina, u skrobu su prisutna i neka neugljenohidratna jedinjenja kao što su masti, proteini, fosfati, itd. „Normalni“ (genetski nemodifikovani) skrobovi, kao što su kukuruzni, pšenični i skrob iz pirinča i krompira sadrže od 70 do 80 % amilopektina i 20 do 30 % amiloze. Gustina suvog skroba kreće se od 1,514 do 1,520 g/cm³, dok je gustina pri ravnotežnom sadržaju vlage od 1,468 do 1,485 g/cm³.

U SAD, kao i Evropi u početku se industrijski prerađivao samo pšenični skrob ali ubrzo su i drugi tipovi skroba uvedeni u proizvodnju – skrob iz pirinča 1815. godine, iz krompira 1820. godine, kukuruzni skrob 1844-1846, itd. Danas su u industrijskoj preradi zastupljeni brojni tipovi skroba, koji se razlikuju po svom biološkom poreklu. Neke od najčešće korišćenih biljaka iz kojih se dobija skrob su prikazane u tabeli 2-1. Rasprostranjenost ovih biljaka u pojedinim oblastima sveta je različita i zavisi od klime i ekonomskih uslova.

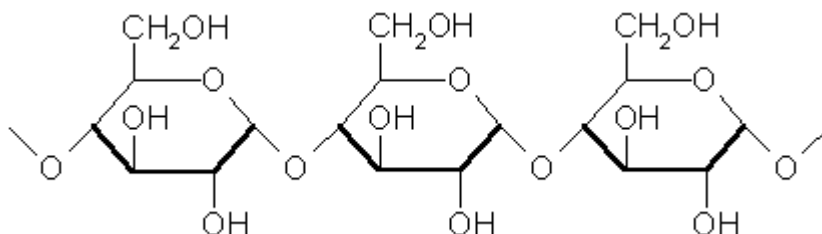
Tabela 2-1 Najčešće korišćene biljke za proizvodnju skroba

Vrsta biljke	Tip skroba	Oblast uzgajanja	Sadržaj skroba, mas. %	Sadržaj amiloze u skrobu, mas. % ^[6]	Tip skroba
Kukuruz	Žitarica	Svi kontinenti	64-78	22,5	A
Pšenica	Žitarica	Svi kontinenti	55-78	25,8	A
Pirinač	Žitarica	Azija, Amerika, Evropa	87-93	20,5	A
Ječam	Žitarica	Svi kontinenti	54-60	28,0	A
Beli krompir	Krtola	Svi kontinenti	8-29	16,9	B
Tapioka	Krtola	Tropske oblasti Azije i južne Amerike	12-33	17,8	A
Sago	Srž	Tropske oblasti Azije	Oko 40	25,8	C

2.2 Molekulska struktura skroba

2.2.1 Amiloza

Amiloza (slika 2-1) je dominantno linearna komponenta skroba. Ona je homopolimer D-glukoze u kome su anhidroglukozidne jedinice (AGU), u piranoznom obliku, međusobno povezane α -1,4-glikozidnim vezama. U svakom molekulu amiloze nalazi se jedna neredukujuća i jedna redukujuća grupa.



Slika 2-1 Segment molekula amiloze

Iako se svi molekuli amiloze posmatraju kao linearni, mnogi molekuli amiloze ne mogu biti kompletno hidrolizovani upotrebom β -amilaze. Naime, β -amilaza razgrađuje makromolekul počevši od neredukujuće grupe, odvajajući po dve AGU, ali isključivo u linearnom delu jer ne može da pređe preko mesta grananja polisaharidnog niza. Smatralo se da nekompletna hidroliza potiče od retrogradacije ali neka najnovija istraživanja pokazuju da su i u amilozi prisutne bočne grane, i da je nepotpuna hidroliza amiloze upotrebom β -amilaze posledica grananja. Neke amiloze, pogotovo one velike molarne mase imaju i po 10 ili više grana po molekulu. Kada se amiloza podvrgne dejstvu β -amilaza razgradi se od 72 do 95 % amiloze, dok je taj procenat kod amilopektina od 55 do 61 %. Procenat razgradnje amiloze upotrebom β -amilaze zavisi od porekla skroba iz koga je amiloza izolovana. Tako, β -amilaza razgradi više od 80 % amiloze izolovane iz skroba od žitarica, a oko 72 % amiloze od slatkog krompira.

Amiloza i amilopektin su uniformno raspoređeni u granulama skroba. Amiloza se nalazi u amorfnim oblastima dok amilopektin čini kristalne domene. Sadržaj amiloze i amilopektina varira u širokom opsegu, zavisno od tipa skroba. U većini skrobova sadržaj amiloze je 20-30 mas.% (tabela 2-1). Skrobovi sa neuobičajeno visokim ili niskim sadržajem amiloze, kao što su voskasti skrobovi i visokoamilozni kukuruzni skrobovi, izolovani su iz specijalnih biljaka dobijenih genetskim inženjeringom.

Molarna masa amiloze zavisi od tipa skroba iz koga je izolovana tj. od biološkog porekla skroba. Amiloza izolovana iz žitarica ima manju molarnu masu od amiloze izolovane iz drugih biljaka (tabela 2-2)^[6].

Tabela 2-2 Svojstva amiloze zavisno od biološkog porekla skroba^[6]

	Kukuruz	Pirinač	Pšenica	Tapioka	Sladak krompir
Jodni afinitet, g/100 g	21,1	20,6	19,9	20,0	19,7
λ_{\max} , nm	644	658	664	662	660
DP	960	1110	1290	2660	3280
Broj grana po molekulu	2,9	3,5	4,8	7,8	9,8
β -amilazom razgrađeno	82	81	82	75	76
β -amilazom i pululanazom razgrađeno	99	103	101	99	99

Molski udeo razgranatih jedinica u amilozi iz žitarica je od 0,27-0,44, dok je kod amiloze izolovane iz korenih biljaka udeo od 0,34 do 0,70. Neke amiloze, kao što su one izolovane iz kukuruza i pšenice imaju uglavnom kratke bočne lance (stepen polimerizacije, DP , oko 18), dok amiloze izolovane iz krompira ili slatkog krompira sadrže i duge i kratke bočne lance. Nakon tretiranja izoamilazama (raskidaju veze na mestima grananja) kod amiloze iz kukuruza i pšenice nema značajnije promene u molarnim masama, dok se kod amiloze iz krompira uočavaju značajne promene.

U sveže pripremljenom rastvoru amiloza se nalazi u obliku nasumičnog klupka. U prisustvu kompleksirajućeg agensa vrlo brzo formira jednolančani heliks. U prisustvu nekih kompleksirajućih agenasa (1-butanol, masne kiseline i glicerol monostearat) amiloza formira heliks sa oko šest glukoznih jedinica po zavoju, dok u prisustvu izo-butanola, tercijarnog butanola, dimetilsulfoksida formira heliks sa sedam jedinica po krugu. U prisustvu 1-naftola amiloza formira kompleks sa 8 jedinica po zavoju. U odsustvu kompleksirajućeg agensa amiloza formira dupli heliks. Minimalna dužina lanca za formiranje duplog heliksa je pri $DP = 10$. Brzina retrogradacije raste sa porastom molarne mase do oko $DP = 90$ do 110, a opada ako je DP veće od 250. Amiloze sa veličinom manjom od 110 AGU talože se iz rastvora na svim temperaturama. Amiloze veličine od 250 do 660 AGU se u zavisnosti od temperature i koncentracije talože ili formiraju gel. Amiloze koje imaju više od 1100 AGU uglavnom formiraju gel.

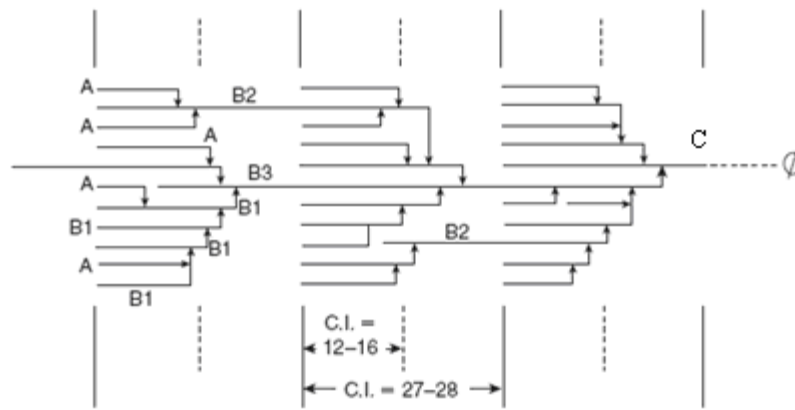
2.2.2 Amilopektin

Druga komponenta skroba, amilopektin, od amiloze se razlikuje u stepenu grananja. Iako smo videli da i kod amiloze postoji određeno grananje ipak je taj broj grana daleko manji nego u amilopektinu. Amilopektin čini u proseku 72-85 mas. % skroba. Na razgranatost amilopektina ukazuje činjenica da se pod dejstvom β -amilaze amilopektin razlaže do približno 55 do 60 mas.% od ukupne mase.

Srednja dužina bočnih lanaca amilopektina varira zavisno od tipa skroba: od 19 do 28 za A tip, 29 do 31 za B tip i 25 do 27 za C-tip skrobova. Podela skroba na A, B i C tip je urađena na osnovu izgleda spektra difrakcije X-zraka¹[65]. Sekvenciona analiza makromolekula amilopektina je pokazala da makromolekul poseduje nekoliko populacija polimernih lanaca koji se definišu: kratki ($12 < DP < 20$), dugi ($30 < DP < 45$) i vrlo dugi lanci ($DP > 60$). Kako bi se utvrdila dužina grana u amilopektinu, amilopektin se podvrgava dejstvu izoamilaze pri čemu dolazi do raskidanja lanaca na mestima grananja. Nakon razgradnje uzorak se frakcioniše hromatografskim metodama. Na ovaj način se dobija bimodalna raspodela lanaca, za razliku recimo od glikogena gde je raspodela unimodalna. Udeo kratkih lanaca je manji kod amilopektina B-tipa u odnosu na A-tip. Poboľšanim hromatografskim razdvajanjem dobijena je polimodalna raspodela grana. Amilopektin izolovan iz kukuruza i pšenice ima ekstremno duge lance sa 700 do 1000 AGU, kojih nema u amilopektinu izolovanom iz krompira. Amilopektin A-tipa ima značajno manji udeo dugih grana, ali je dužina dugih grana kod amilopektina A-tipa mnogo veća nego kod B-tipa.

Lanci u amilopektinu se dalje klasifikuju na: A-, B- i C-lance. A-lanci su povezani sa drugim lancima (B- ili C-) preko redukujućih krajeva α -D-(1-6) vezom, ali sami nisu razgranati. B-lanci su povezani sa drugim B- ili C-lancima, ali B-lanci se granaju od A-lanaca ili drugih B-lanaca na C6 poziciji u glukozidnoj jedinici. Svaki molekul amilopektina ima samo jedan C-lanac, koji nosi redukujući kraj molekula (slika 2-2).

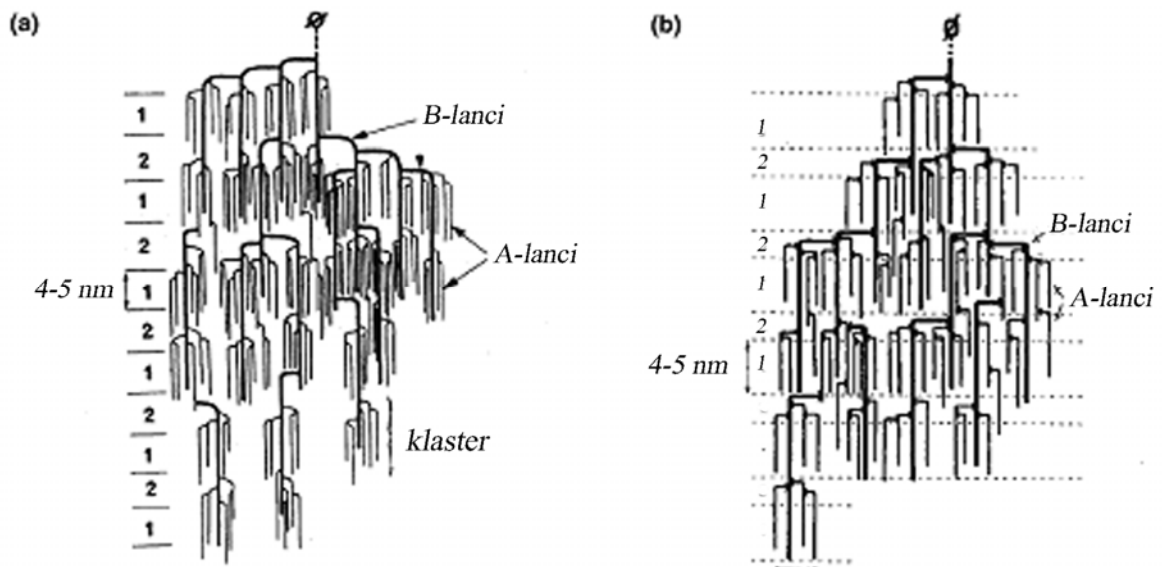
¹ Spektar A-tipa ima "šumu" pikova.; B-tipa ima manji broj pikova, ali dobro definisanih; a izgled spektra C-tipa je između A i B-tipa.



Slika 2-2 Klaster model amilopektina sa A i B1-B3 lancima. Na C-lancu se nalazi redukujući kraj

Najšire prihvaćen model za opisivanje strukture amilopektina je klaster („*cluster*“) model. U ovom modelu tačke grananja nisu nasumično raspoređene već se nalaze u klasterima. Klasteri velikog broja kratkih lanaca (sa *DP* između 12 i 70) formiraju kristalne domene (lamele) debljine 5-7 nm koji su ispresecani amorfnim regionima debljine 3-4 nm u kojima se nalaze tačke grananja. Pokazano je da se B-lanci mogu nalaziti u više od jednog klastera. Ovo je dovelo do podele B-lanaca na: B1-lance (nalaze se samo u jednom klasteru), B2-lance i B3-lance (nalaze se u dva odnosno tri klastera) i B4-lance koji prožimaju 4 i više klastera. Kod skroba A-tipa tačke grananja se nalaze i u amorfnim i u kristalnim regionima, dok kod skroba B-tipa tačke grananja su dominantno u amorfnim regionima. Odnos A i B lanaca varira od 1:1 do 1:1.5.

Whelan je 1971. god. predstavio amilopektin u obliku razgranatog drveta. Pošto su rastvori amilopektina veoma viskozni, zahvaljujući asimetričnosti strukture i dobroj kristaliničnosti, *French* je 1972. god. modifikovao *Whelan*-ov model makromolekula amilopektina. Ovaj model je predstavljen na slici 2-3.

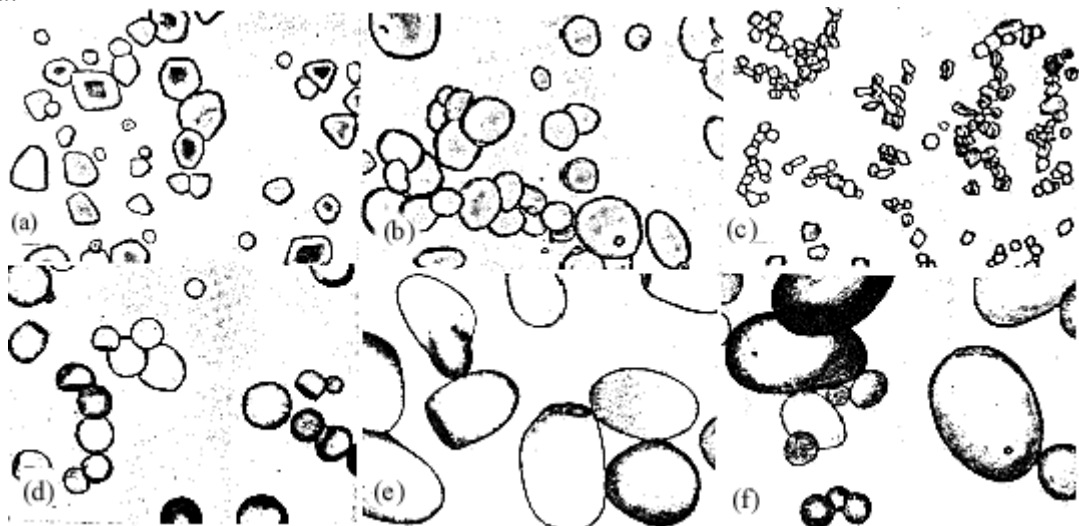


Slika 2-3. Robin -ov i French – ov model amilopektina iz a) kukuruza i b) krompira^[7]

Usled vrlo velike molarne mase i polidisperznosti i sklonosti degradaciji usled smicanja, određivanje molarne mase amilopektina je teško a rezultat varira od metode i korišćene tehnike. Molarna masa amilopektina varira od 50 do 500 miliona g/mol i jedan je od najvećih prirodnih polimera.

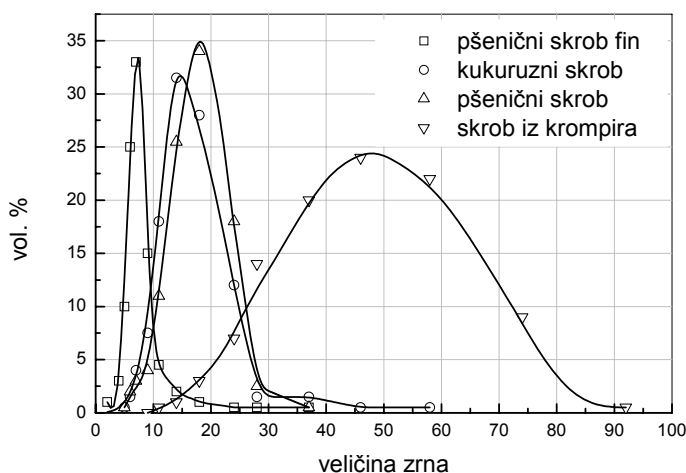
2.3 Nadmolekulska struktura skroba

Kao što je već rečeno, u amiloplastu skrob se nalazi u obliku granula. Nadmolekulska struktura, oblik i veličina granula skroba zavise od njegovog porekla. Na slici 2-4 prikazani su različiti oblici granula skroba dobijenog iz kukuruza, pšenice, pirinča, tapioke, sagoa i krompira.



Slika 2-4 Oblik granula skroba različitog porekla: a) kukuruz, b) pšenica, c) pirinač, d) tapioka, e) sago i f) krompir

Molekulska struktura amiloze i amilopektina, kao osnovnih sastojaka skroba, kao i udeo ovih komponenti utiču na nadmolekulsku strukturu. Granule skroba se razlikuju po obliku (slika 2-4) - od oštrouglih u pirinčanom i kukuruznom do okruglih i ovalnih u pšenici i tapioka skrobu, ili jajolikim u sago skrobu i skrobu iz krompira. Veličina granula različitih tipova skroba (iz kukuruza, pšenice, pirinča, tapioke, sagoa i krompira) varira u širokom opsegu vrednosti - od oko 3 do 100 μm . Raspodela veličine granula skroba takođe zavisi od biljke iz koje je skrob izolovan. Na slici 2-5 prikazana je raspodela veličine granula različitih tipova skroba.



Slika 2-5 Raspodela veličine granula različitih skrobova

Većina granula skroba je sačinjena od alternirajućih amorfni i kristaliničnih slojeva koji su debljine od 100 do 400 nm. Radijalna organizacija vodi do pojave optičke polarizacije. Rasipanje X-zraka povezano sa elektronskom mikroskopijom je pokazalo postojanje periodičnih domena debljine 9-10 nm. Periodičnost se interpretira kroz postojanje kristalnih i amorfni

lamela formiranih od klastera. Ovo je univerzalna karakteristika skroba i ne zavisi od botaničke vrste.

2.4 Derivati skroba

Hemijska modifikacija skroba generalno obuhvata esterifikaciju, eterifikaciju ili oksidaciju hidroksilnih grupa na AGU. Mnogi komercijalni derivati se dobijaju reakcijama adicije u vodi ili organskim rastvaračima. Vrednost pH rastvora se kontroliše i iznosi za reakcije esterifikacije od 7 do 9, a za reakcije eterifikacije od 11 do 12. Temperatura reakcije je obično ispod 60 °C. Natrijum-sulfat ili natrijum-hlorid se obično dodaju da se spreči bubrenje granula skroba u toku reakcije. Neutralizacija reakcionog medijuma nakon reakcije se obično izvodi hlorovodoničnom ili sumpornom kiselinom, praćena ispiranjem vodom, filtriranjem i sušenjem pri čemu se derivat skroba dobija u vidu praha. Uobičajeni stepeni supstitucije komercijalnih derivata su niži od 0,2.

Skrob se često delimično depolimerizuje pri čemu nastaju proizvodi koji imaju manju molarnu masu pa i viskoznost. Depolimerizacija se izvodi kiselinama ili oksidantima. Ova degradacija se najčešće izvodi na granularnom skrobu. Kisela degradacija se izvodi upotrebom sumporne ili hlorovodonične kiseline pri temperaturi od 40 – 60 °C. Zagrevanjem skroba u prisustvu kiseline na temperaturama od 100 do 200 °C, nastaju dekstrini koji imaju mnogo manje molarne mase. U toku ovog procesa dolazi do transglikolizacije pri čemu nastaju visoko razgranati molekuli. Prilikom kisele hidrolize, narušava se kristalna struktura unutar granule. Kisela hidroliza neumreženih estara ili etara skroba u vodenom rastvoru etanola pri temperaturi od 50 – 150 °C i pod povišenim pritiskom dovodi do nastanka degradiranih derivata skroba rastvornih u hladnoj vodi. Ovi derivati formiraju transparentne rastvore koji se koriste kao lepila, zaštitni koloidi za emulzionu polimerizaciju. Skrob se često depolimerizuje i upotrebom različitih enzima. U ovom slučaju koriste se skrobne paste a degradacija se vodi do mnogo većeg stepena pri čemu nastaje D-glukoza i/ili oligosaharidi. Najveća upotreba skroba, pored prehrambene industrije, je u proizvodnji papira. Savremene linije za proizvodnju papira se kreću brzinom do 1800 m/min, pri čemu je širina trake i do 9 m. Tako pri proizvodnji 75 g/m² papira, pri širini trake od 8 m i brzini od 1000 m/min u jednom minutu se proizvede 600 kg papira (ili 864 t/dan). Prilikom rafinacije, celulozna vlakna prolaze kroz uske proreze između diskova koji se obrću velikom brzinom i fibriluju spoljašnji sloj, tako povećavajući specifičnu površinu. Rafinisana vlakna se kombinuju sa pigmentima, punilima, bojama i različitim aditivima. U različitim fazama u toku procesa dodaju se flokulanti. Osnovni flokulacioni aditivi su katjonski skrob, poliakrilamidi, polietilenimini i različita jedinjenja aluminijuma. Većina flokulanata ima katjonsko naelektrisanje. Novi retencioni sistemi sadrže amfoterni skrob, sistem katjenskog i anjonskog polimera sa malim mineralnim česticama, uključujući i nanočestice.

Prilikom proizvodnje papira skrob se koristi kao flokulant i retenciono sredstvo, agens za vezivanje, vezivo za premaz i kao adheziv. Za proizvodnju papira u SAD-u se godišnje potroši oko 1,1 milion tona skroba od čega je 40 % hemijski modifikovano. Nemodifikovani skrob se koristi samo za proizvodnju laminata i sličnih proizvoda.

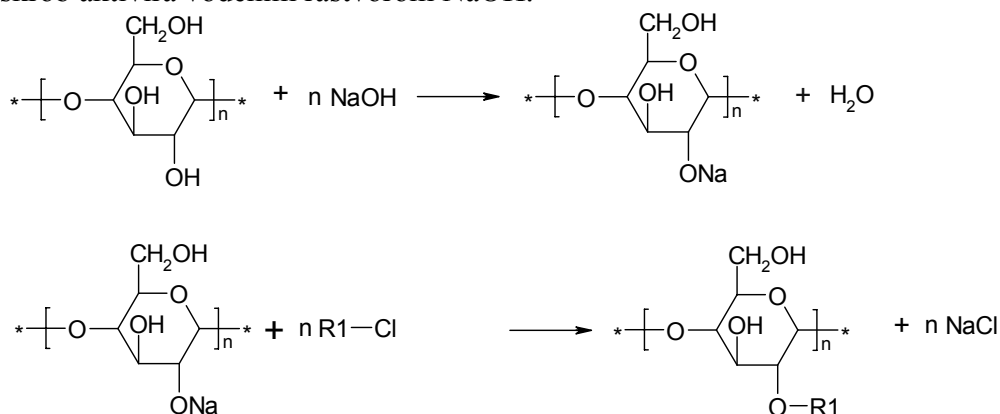
2.4.1 Karboksimetil-skrob

Karboksimetil-skrob (CMS) je poznat već duže vreme. Karboksimetil-skrob je jedan od najvažnijih derivata skroba koji se koristi u neprehrambenoj industriji, kao aditiv za papir, ugušćujući agens, pomoćno sredstvo u farmaceutskoj industriji. Komercijalni CMS ima prilično nizak stepen supstitucije (*DS*) koji obično nije viši od 0,3^[17].

CMS se kao aditiv u industriji papira^[4], tekstilnoj industriji^[5] i naftnoj industriji^[5]. U farmaceutskoj industriji CMS se koristi za tabletiranje lekova, čime obezbeđuje laku razgradnju. Takođe, CMS se koristi i u prehrambenoj industriji. Prilikom proizvodnje

džemova i kandiranog voća poboljšava viskoznost, stabilnost, sprečava gubitak vlage i oblika. Pri proizvodnji sokova, mleka i čajeva povećava viskoznost, stabilnost i suspenduje čvrste ingredijente. Kako bi se sprečio nastanak kristala leda pri hlađenju sladoleda takođe se dodaje CMS. Istovremeno CMS podiže i viskoznost sladoleda. Karboksimetil-skrob se koristi kao ugušćivač u premazima ili kao vezivo u premazima za posebne tipove papira. Anjonski skrobovi, dobijeni karboksimetilacijom skroba iz krompira, poboljšavaju jačinu formiranog filma, bistrinu i td. Naročito se upotrebljavaju u proizvodnji papira koji sadrže visok sadržaj recikliranih vlakana^[6].

Karboksimetil-skrob se dobija kao proizvod reakcije skroba i monohlorosirćetne kiseline, u prisustvu natrijum-hidroksida. Ovo je dvostepena reakcija gde prvi stupanj predstavlja alkalizacija skroba^[8], a drugi stupanj je reakcija karboksimetilovanja skroba (poglavlje 3.2.1.)^[64-66]. Prva sinteza karboksimetil-skroba datira još iz 1924. godine, a reakcija je vođena u 40 % NaOH i natrijum-monohloracetatom. Reakcija se može izvoditi u vodi^[9, 15-16] ili u organskim rastvaračima mešljivim sa vodom^[10-12]. Viši stepeni stepena supstitucije (do oko 1) dobijaju se upotrebom nevedenog medijuma. Na AGU postoje tri položaja na kojima može da se veže karboksimetil grupa: O-2, O-3 i O-6. Utvrđeno je da se prilikom karboksimetilovanja skroba reakcija odigrava uglavnom na položaju O-2, nešto slabije na O-6. Reakcija je najslabije zastupljena u poziciji O-3^[13-14]. CMS se dobija reakcijom skroba sa monohlorosirćetnom kiselinom ili upotrebom natrijumove soli monohlorosirćetne kiseline. Pre toga se skrob aktivira vodenim rastvorom NaOH.



Slika 2-6 Dvostepena sinteza derivata skroba upotrebom hlornih supstituenata. Pri sintezi karboksimetil-skroba R1 je -CH₂COONa, a pri sintezi katjonskog skroba R1 je -CH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₃⁺Cl⁻

Reakcija se izvodi u suspenziji u organskim rastvaračima, najčešće alkoholima jer se na taj način dobija CMS u obliku suspenzije dok se u vodi kao rastvaraču CMS dobija u obliku gela. Postoji veliki broj radova^[15-16, 66] u kojima je izučavan uticaj različitih parametara na prinos, reakcionu efikasnost i stepen supstitucije. Svojstva CMS-a kao što su viskoznost rastvora, interakcije sa katjonima, formiranje agregata su određene stepenom supstitucije.

2.4.2 Katjonski skrob

Katjonski skrob ima značajnu upotrebu u proizvodnji papira^[18], gde se koristi za slepljivanje papirne mase i bolje zadržavanje celuloznih vlakana i punilaca, kao i smanjenje gubitka vode koja prolazi kroz traku za formiranje papira. Takođe, koristi se za poboljšanje flokulacije fino dispergovanih suspenzija prilikom prečišćavanja otpadnih voda. Katjonski skrob se dobija upotrebom 2,3-epoksiipropiltrimetilamonijum-hlorida ili mnogo stabilnije hlorohidriinske forme (3-hloro-2-hidroksiipropiltrimetilamonijum hlorid), koji se konvertuje do reaktivnog epoksida prilikom sinteze u jako baznim reakcionim uslovima^[19]. Takođe, katjonski skrob se može dobiti i upotrebom kvaternernih amonijum katjonizujućih reagenasa u kojima je jedna metil grupa zamenjena hidrofobnom grupom (dodecil, oktadecil i sličnom). Ovi katjonski

skrobovi imaju izuzetna ugušćujuća svojstva (podižu viskoznost rastvora). Većina komercijalnih katjonskih skrobova sadrži od 0,1 – 0,4 % azota ($DS < 0.05$).

Pored kvaternernih amino skrobova prisutni su i tercijarni amino skrobovi nastali eterifikacijom dietilaminoetilhloridom. Protonizacijom tercijarnog amina u kiselim pH uslovima nastaju katjonska naelektrisanja, koja nestaju porastom pH. Ovi skrobovi se koriste kao aditivi za imobilizaciju prevlaka za papir. Na pH 8-8,5 ove grupe nisu protonizovane ali u toku primene premaza uz zagrevanje dolazi do otparavanja amonijaka uzrokujući opadanje pH, protonizaciju grupa i flokulacije pigmenata što dovodi do imobilizacije premaza na površini papira poboljšavajući površinska svojstva papira.

Poboljšanje katjonizacije se postiže mešanjem 65 % rastvora 3-hloro-2-hidroksipropiltrimetilamonijum hlorida sa 21 mas. % rastvorom NaOH čime se reagens brzo konvertuje u epoksidni oblik neposredno pre dodavanja skroba. Na ovaj način se dobija manje razblaženje reakcione smeše a samim tim i veći kapacitet. U drugom procesu, gde se dobija najbolja reakciona efikasnost, hlorhidrin se dodaje u razblaženi rastvor KOH a potom se dodaje skrob, mala količina Na_2SO_4 i CaO kako bi se pH održavao između 11,5 i 11,9.

Kako je osnovna upotreba katjonskog skroba u industriji papira, veliki broj radova je posvećen ispitivanju adsorpcije katjonskog skroba i njegovih flokulacionih svojstava^[20-21].

2.5 Oblik i veličina makromolekula u razblaženim rastvorima

Po tipu lančane građe polimeri se dele na: linearne, razgranate i umrežene. Kao što je već pomenuto amiloza je dominantno linearan makromolekul iako postoji određeni vid grananja. Amilopektin je visoko razgranat makromolekul. Svojstva skroba su uglavnom dominantno određena ponašanjem amilopektina, pa se može uopšteno smatrati da su makromolekuli skroba razgranati. Klasifikacija razgranatosti je vrlo kompleksna. Osnovna klasifikacija razgranatosti je izvedena na osnovu sredenosti strukture, tj. razgranati makromolekuli mogu biti regularno razgranati i statistički razgranati. Regularno razgranati makromolekuli obuhvataju: (a) zvezdaste makromolekule, (b) makromolekule u obliku „češlja“ (*comb*) i (c) dendrimere (meke sfere). Statistički razgranati makromolekuli obuhvataju: nasumično razgranate makromolekule, hiperrazgranate makromolekule. Hiperrazgranati makromolekuli nastaju polimerizacijom monomera tipa AB_2 ili ABC. A grupa može reagovati samo sa B ili C grupom. U prvom slučaju obe B grupe monomera imaju istu reaktivnost sa A-grupom, dok u drugom slučaju reaktivnosti B i C grupe sa A grupom nisu identične. Amilopektin spada u ABC grupu polimera.

Eksperimentalne metode koje se koriste za izučavanje oblika i strukture makromolekula u rastvoru su:

- statičko rasipanje svetlosti (SLS)
- dinamičko rasipanje svetlosti (DLS)
- rasipanje X-zraka pri malim uglovima (SAXS)
- rasipanje neutrona pri malim uglovima (SANS)
- viskozimetrija
- gel-propusna hromatografija (GPC) kuplovana različitim detektorima

U poslednje vreme koriste se nove tehnike čiji je rad zasnovan na istovremenom frakcionisanju uzorka i metodama rasipanja.

Za određivanje oblika makromolekula, osnovni parametri koji se koriste su molarna masa i poluprečnik ekvivalentne sfere. Dva poluprečnika ekvivalentne sfere se dobijaju direktno iz statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti. Drugi poluprečnici ekvivalentne sfere se mogu dobiti iz: a) drugog virijalnog koeficijenta i molarne mase (R_{A2}) i b) graničnog viskozitetnog broja i molarne mase (R_η).

2.5.1 Statičko rasipanje svetlosti

Rasipanje svetlosti^[22-25] potiče od ekscitacije elektrona u spoljašnjem omotaču atoma primarno monohromatskom svetlošću, koja uzrokuje periodične oscilacije polarizabilnosti. Usled interakcija upadne svetlosti sa elektronskim omotačem emituje se svetlost iste talasne dužine. Osnove kvantitativne teorije dolaze od lorda Rejlja (*Rayleigh*) koji je primenio Maksvelovu (*Maxwell*) teoriju na svetlost. Kasnije je Ajnštajn (*Einstein*) otkrio da pored regularnih oscilacija polarizabilnosti moraju da se posmatraju i termičke promene. Tako se intenzitet rasipanja može izraziti jednačinom koja sadrži tri važna doprinosa a koji su (1) srednja promena kvadrata gustine $\langle \Delta \rho^2 \rangle$, (2) srednja promena kvadrata koncentracije $\langle \Delta c^2 \rangle$ i (3) ugaono zavisna funkcija $P(\theta)$. Tako, ukupan intenzitet rasipanja je:

$$R_{\theta}^{ukupno} = K' \langle \Delta \rho^2 \rangle + K \langle \Delta c^2 \rangle P(\theta) \quad (2-1)$$

gde je R_{θ} takozvani Rejljev odnos koji predstavlja normalizovan intenzitet rasipanja:

$$R_{\theta} = \frac{i(\theta)}{I_0} r^2 \quad (2-2)$$

gde $i(\theta)$ i I_0 predstavljaju intenzitet rasute i upadne svetlosti, a r je rastojanje detektora od centra zapremine u kojoj se rasipa svetlost. Ugaone zgrade u jednačini (2-1) predstavljaju srednju vrednost promena gustine i koncentracije. K' i K su optičke konstante.

Iskustvo u radu sa makromolekulima i koloidnim česticama je pokazalo da čak i pri vrlo niskim koncentracijama promene u vrednosti koncentracije prevazilaze promene u vrednosti gustine za red veličine. Promene vrednosti gustine proizilaze iz promena gustine rastvarača tako da se prvi član jednačine (2-1) može zanemariti. Srednji kvadrat promena koncentracije može se izraziti kroz hemijski potencijal, $\Delta \mu_i$ ili osmotski pritisak π .

$$R_{\theta} = R_{\theta}^{ukupno} - R_{\theta}^{rast\ var\ aca} = KcRT \frac{\partial c}{\partial \pi} P(\theta) \quad (2-3)$$

Konstanta K je jako zavisi od priraštaja indeksa prelamanja svetlosti, dn/dc , i za vertikalno polarizovanu svetlost je

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} n_0 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (2-4)$$

Jednačina (2-3) sadrži osmotsku kompresibilnost, $\partial \pi / \partial c$, pa jako rasipanje svetlosti nastaje ako male promene u osmotskom pritisku uzrokuju veliku promenu koncentracija. Ovo se dešava u blizini kritične tačke faznog razdvajanja, ali u većini slučajeva ispitivani sistemi su daleko od takvog kritičnog ponašanja. U ovim slučajevima osmotski pritisak se može izraziti jednačinom:

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \quad (2-5)$$

Ako se jednačina (2-5) ubaci u jednačinu (2-3) dobija se kompleksan izraz za rasutu svetlost. Debaj (*Debye*) sugerise upotrebu recipročne vrednosti intenziteta rasute svetlosti:

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (2-6)$$

Ova jednačina se naziva Debajeva. Iz jednačine (2-3) se vidi da intenzitet rasipanja zavisi od dva fizički vrlo različita faktora. Prvi, $(\partial \pi / \partial c) RT^{-1}$ je termodinamička funkcija koja daje informacije o silama između individualnih makromolekula ili koloidnih čestica. Drugi faktor, $P(\theta)$, je funkcija koja opisuje veličinu čestica, a u idealnom slučaju i oblik čestica i unutrašnju strukturu. Veličina $P(\theta)$ se naziva faktor rasipanja čestice.

$$P(\theta) = \frac{R_{\theta}}{R_{\theta} = 0} = \frac{1}{n^2} \sum_{l=1}^n \sum_{k=1}^n \left\langle \frac{\sin(qr_{lk})}{qr_{lk}} \right\rangle \quad (2-7)$$

gde r_{lk} predstavlja rastojanje između dva elementa rasipanja, a q je vektor rasipanja svetlosti:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2-8)$$

Razvijanje duple sume u jednačini (2-7) može biti veliki problem za kompleksne strukture i mora se rešavati numerički na računaru. U takvim slučajevima uvek pomaže posmatranje pri granično malim uglovima rasipanja (ili malim q vrednostima). Tako se $\sin(qr_{lk})/(qr_{lk})$ može izraziti Tejlorovim (*Taylor*) redom:

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3}q^2 \left[\frac{1}{2n^2} \sum_{l=1}^n \sum_{k=1}^n \langle r_{lk} \rangle \right] + \dots \quad (2-9)$$

ili u Debajevoj jednačini:

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{1}{3}q^2 \left[\frac{1}{2n^2} \sum_{l=1}^n \sum_{k=1}^n \langle r_{lk} \rangle \right] + \dots = 1 + \frac{1}{3}q^2 \langle S^2 \rangle \quad (2-9a)$$

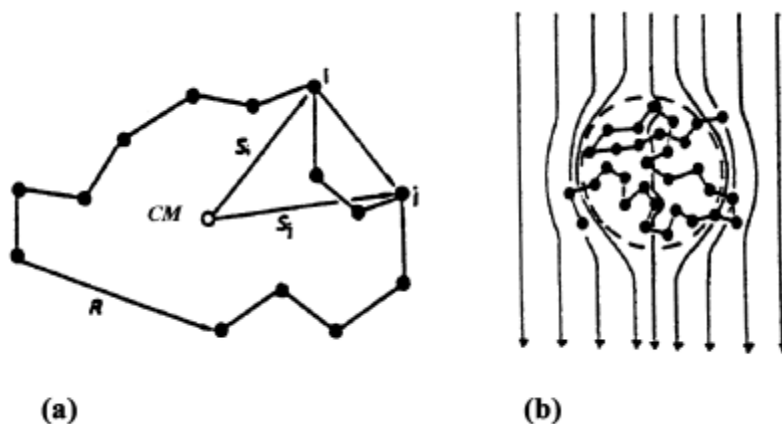
gde su viši redovi člana q^2 zanemareni.

Ovo je značajno jer je izraz u ugaonim zgradama poznat kao srednji kvadrat poluprečnika rotacije $\langle S^2 \rangle$, koji se u pojednostavljenom slučaju predstavlja kao R_g^2 . Tako crtanjem $1/P(\theta)$ u zavisnosti od q^2 dobijamo nagib početnog dela krive koji je $(1/3)R_g^2$. Proizvod qR_g postaje univerzalna skalarna funkcija pomoću koje mogu biti opisane čestice istog oblika i strukture ali različite veličine.

Poluprečnik rotacije je suma rastojanja svih n elemenata u makromolekulu od centra mase. Ako centar mase nije pozicioniran na jednom elementu korisno je izraziti ovu poziciju u smislu elementa rasipanja, koji rezultuje nastanak duple sume:

$$R_g^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \langle r_{j,CM}^2 \rangle = \frac{1}{2n^2} \sum_{l=1}^n \sum_{k=1}^n \langle r_{lk}^2 \rangle \quad (2-10)$$

Na slici 2-7 je šematski prikazano objašnjenje definicije R_g i značenje duple sume.



Slika 2-7 a) Šematski prikaz poluprečnika rotacije CM - centar mase, s_i i s_j su vektori od centra mase do monomernih jedinica i i j . R - rastojanje krajeva lanaca. Poluprečnik rotacije je dat kroz jednačinu 2-9, gde je $r_j - r_{CM} = s_j$.
b) šematski prikaz hidrodinamičkog poluprečnika. Hidrodinamičke interakcije zavise od propustljivosti čestica ka rastvaraču. Propustljivost opada sa porastom segmentalne gustine. Jezgro čestice zadržava nepropustljivost za rastvarač kada se čestica kreće kroz tečnost. Jednostavno rečeno, jezgro određuje hidrodinamički poluprečnik

Za ograničen broj slučajeva moguće je rešiti jednačinu (2-7), kao što je to slučaj sa tvrdom sferom uniformne gustine, tankim krutim štapom, nasumičnim klupkom fleksibilnih linearnih makromolekula. U tabeli 2-3 je dat prikaz faktora rasipanja čestica za različite strukture. Faktor rasipanja čestica predstavlja ugaonu zavisnost intenziteta rasipanja pri koncentraciji jednakoj 0. Kontinualnim razblaženjem rastvora rastojanje između susednih čestica postaje sve veće, a pri $c=0$ ne postoje interakcije između čestica. Ovakav faktor rasipanja čestica reprezent je strukture individualnih čestica. Da bi se našla granična funkcija neophodno je

primeniti ekstrapolaciju (jer na $c = 0$ imamo samo rastvarač u realnim uslovima pa nema ni rasipanja). Najčešće korišćena metoda za dobijanje ovog graničnog slučaja je Cimova (Zimm) metoda. Tako, u Cimovom grafiku leva strana jednačine (2-6) se crta u zavisnosti od $q^2 + kc$, gde je $q^2 = (4\pi n_0 / \lambda)^2 \sin^2(\theta/2)$ povezano sa uglom rasipanja θ , c je koncentracija, k je konstanta proizvoljno izabrana. Cimova metoda je izvedena za faktor rasipanja čestica polidisperznih linearnih i fleksibilnih lanaca. Faktor rasipanja čestica polidisperznih linearnih lanaca u obliku klupka ima najjednostavniji oblik i može se predstaviti jednačinom:

$$P(q) = \frac{1}{1 + (1/3)u^2} \text{ gde je } u = qR_g \quad (2-11)$$

Tabela 2-3 Faktor rasipanja čestica različitih struktura^[22,26]

Model	Faktor rasipanja čestica	u
Klupko, polidisperzno ^{a)}	$P(q) = \frac{1}{1 + (1/3)u^2}$	$u = qR_g$
Debye-Bueche model (beskonačno razgranati lanci)	$P(q) = \frac{1}{[1 + (1/6)u^2]^2}$	$u = qR_g$
Hiperrazgranate strukture C=1, nasumično klupko C=0, Debye-Bueche	$P(q) = \frac{1 + (1/3)Cu^2}{[1 + (1/6)(1 + C)u^2]^2}$	$u = qR_g$
Kruti lanci, beskonačno tanki, polidisperzni	$P(q) = \frac{1}{u} \arctg(u)$	$u = qR_g$
Krute sfere, monodisperzne	$P(q) = \left[\frac{3}{X^3} (\sin X - X \cos X) \right]^2$	$u = qR_g = (0.6)^{0.5} X$ $X = qR = (5/3)^{0.5} u$
Krute sfere, polidisperzne ^{b)}	$P(q) = \frac{1}{2} \int_0^\infty (r/R)^8 P_0(qr) e^{-(r/R)^3} dr$	$u = qR_g = (0.6)^{0.5} X$ $X = qR = (5/3)^{0.5} u$
Šuplje sfere	$P(q) = \left[\frac{\sin(X)}{X} \right]^2$	$X = qR$

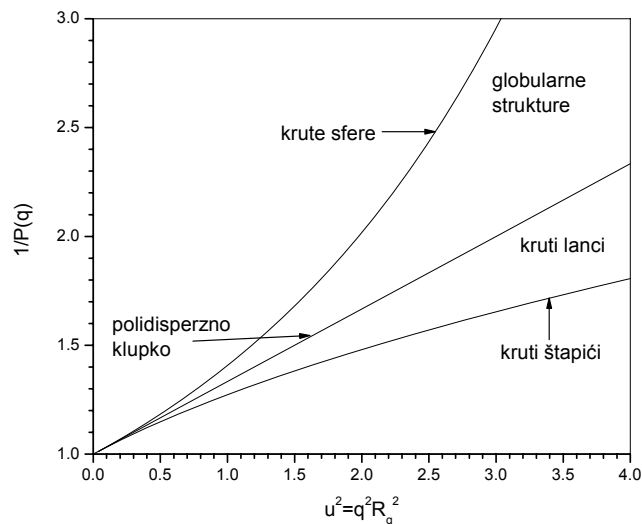
a) Polidisperznost – $M_w/M_n=2$

b) $w(M)$ i M su proporcionalni r^3

Prilikom ispitivanja fleksibilnih polidisperznih lanaca u Cimovom dijagramu dobija se linearna zavisnost Kc/R_θ od q^2 . U pojedinim slučajevima dolazi do odstupanja od linearnosti (krivljenja). Kriva se povija ka apcisnoj ili ordinatnoj osi u Cimovom grafiku. Odstupanje od linearnosti je posledica nelinearne zavisnosti $1/P(q) = f(q^2)$ (tabela 2-3). Na slici 2-8 prikazana je zavisnost $1/P(q) = f(q^2)$ za čvrste sfere homogene gustine, tanke krute štapiće i nasumična klupka linearnih fleksibilnih lanaca. Sa slike 2-8 se vidi da se u slučaju krutih sfera kriva zavisnosti $1/P(q) = f(q^2)$ povija ka ordinatnoj osi a u slučaju krutih štapića dolazi do povijanja ka apcisnoj osi, dok je u slučaju polidisperznih linearnih fleksibilnih lanaca dobijena linearna zavisnost. Tako, može se očekivati da kriva zavisnosti $1/P(q)$ od q^2 za globularne i razgranate strukture leži u oblasti koju formiraju krive koje opisuju ponašanje nasumičnog klupka i čvrste sfere, dok kriva zavisnosti $1/P(q)$ od q^2 za semi-fleksibilne lance mora biti u oblasti koju formiraju krive koje opisuju ponašanje nasumičnog klupka i krutih štapića (slika 2-8).

U pojedinim slučajevima kada dolazi do odstupanja zavisnosti $1/P(q)$ od q^2 od linearnosti teško je odrediti molarne mase i poluprečnik rotacije. Linearizacija početnog dela krive $1/P(q)$ od q^2 daje nerealne rezultate a u pojedinim slučajevima i fizički besmislene. U slučaju ispitivanja uzoraka velikih molarnih masa odsečak krive $Kc/R_\theta = f(q^2)$ je vrlo blizu koordi-

natnog početka pa se linearizacijom mogu dobiti negativne vrednosti odsečka ($1/M_w$). U ovim slučajevima bolje je koristiti metodu koju je uveo Beri (*Berry*). Berijeva metoda je slična Cimovoj s tom razlikom što se konstruiše grafik zavisnosti $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ od q^2+kc . U ovom slučaju odsečak je $(1/M_w)^{1/2}$ i dovoljno je daleko od koordinatnog početka. U Berijevom grafiku poluprečnik rotacije je $R_g^2 = 6x(\text{nagib/odsečak})_{c=0}$. Berijeva metoda je naročito pogodna u slučaju razgranatih makromolekula kada dolazi do povijanja krive zavisnosti $1/P(q)$ od q^2 ka ordinatnoj osi.



Slika 2-8 Recipročna vrednost faktora rasipanja čestice od kvadrata bezdimenzione veličine qR_g za krute sfere, polidisperzna nasumična klupka i polidisperzne tanke štapiće (indeks polidisperznosti $M_w/M_n = 2$). U oblasti između krutih sfera i fleksibilnih linearnih lanaca nalazi se globularna struktura, a u oblasti između klupka i krutih štapića nalaze se kruti lanci.

Ponekad se čak i kod Berijevog dijagrama javlja krivljenje ka ordinatnoj osi. Takvo ponašanje je uglavnom posledica globularnih koloidnih čestica. Guinier (*Guinier*) je, izučavajući rasipanje X-zraka u rastvorima globularnih koloidnih čestica, našao da faktor rasipanja čestica može da se opiše sledećom aproksimacijom $P(\theta) \approx \exp[-(1/3)u^2]$ ili $1/P(\theta) = \exp((1/3)u^2)$. Ova aproksimacija sugerise logaritamsku modifikaciju Cimovog grafika. Generalno se u ovakvim slučajevima dobija dobra linearizacija. Primenom $\ln(Kc/R_\theta)$ u Debajevoj jednačini za $c=0$ dobija se

$$\ln \frac{Kc}{R_\theta} = \ln \frac{1}{M_w} + \frac{1}{3}u^2 \quad (2-12)$$

Čak i ukoliko Guinierova modifikacija ne da linearnu zavisnost, grafik zadržava prednosti za određivanje masa velikih čestica reda 10^9 g/mol. Tako velike molarne mase se dobijaju za razgranate uzorke blizu tačke želiranja ili za visoko asocirane polisaharide.

2.5.2 Dinamičko rasipanje svetlosti

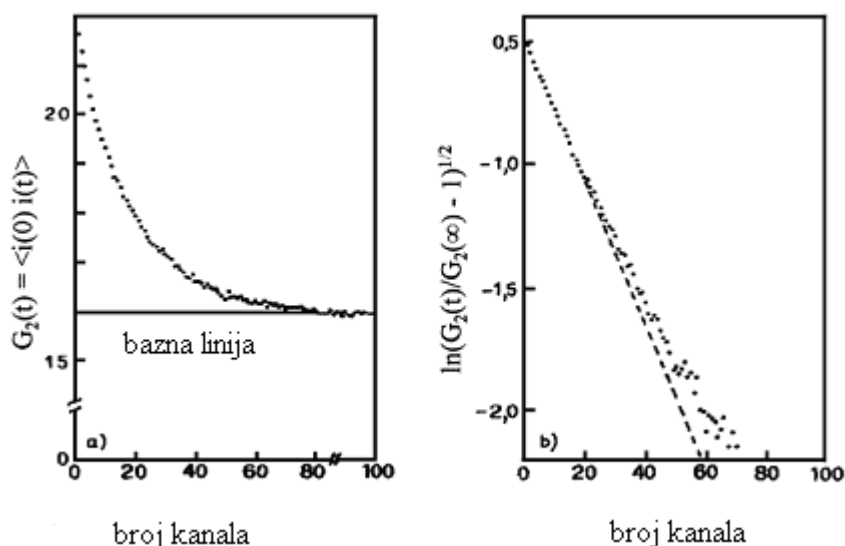
Prilikom dinamičkog rasipanja svetlosti^[27-29,60] (DLS), zapremina iz koje se rasipa svetlost je mala ($< 10^{-2}$ mm³), a vremenski interval u kome se snimaju signali varira od 10^{-7} do 10^4 sekundi. Čak i kraća vremena od 10^{-7} mogu se postići modernim uređajima. Usled promena u koncentraciji, koje nastaju kao rezultat Braunovog kretanja, uočava se promena intenziteta u toku vremena ispitivanja. Ove promene nisu potpuno nasumične već su korelisane. Ova korelacija postaje evidentna kada se formira vremenski korelisana funkcija od ovih intenziteta rasute svetlosti. Intenziteti rasute svetlosti se skupljaju u n kanala a intenzitet rasipanja u prvom kanalu se množi sa onim iz j -tog kanala, gde je j skup svih $n-1$ parova. Ova procedura

se ponavlja 10^5 puta. Na ovaj način se dobija vremenski korelisana funkcija (intenzitet-intenzitet autokorelisana funkcija), $G_2(t)$.

$$G_2(t) = \langle i(t)i(t+\tau) \rangle = \sum_{i=1}^m A_i A_{i+j} \quad (2-13)$$

$$m \approx 10^6; j = 1, 2, \dots, n$$

u kojoj A_i i A_{i+j} predstavljaju registrovane fotone u kanalima i i $i+j$, m je broj ponavljanja a n je broj kanala. Ugaone zgrade označavaju srednju vrednost, koja je aproksimirana sumom m ponavljanja. Sa povećanjem vremena između dva merenja, τ , vrednosti postaju sve manje korelisane. Za izuzetno duga vremena dva stanja postaju kompletno nekorelisana. U ovom slučaju je $G_2(t \rightarrow \infty) = \langle i(q) \rangle^2$. Za ekstremno kratka vremena između dva merenja pokreti su potpuno korelisani, a dobija se srednja vrednost kvadrata intenziteta rasute svetlosti, $G_2(t=0) = \langle i(q)^2 \rangle$. Pošto je $\langle i(q)^2 \rangle \geq \langle i(q) \rangle^2$, $G_2(t)$ ima maksimum za $\tau = 0$ i ostaje konstantna ili opada do $\langle i(q) \rangle^2$. Na slici 2-9 je pokazano da intenzitet vremenski korelisane funkcije (TCF), $G_2(t)$, opada do bazne linije koja je upravo kvadrat rasute svetlosti u SLS (ne normalizovana vrednost) tj. $G_2(t \rightarrow \infty) = \langle i(q) \rangle^2$.



Slika 2-9 Vremenski korelisana funkcija, $G_2(t)$ i polje vremenski korelisane funkcije $g_1(t)$

U dinamičkom rasipanju svetlosti promenljiva može biti ili intenzitet svetlosti (kao što je to gore opisano, $G_2(t)$) ili električno polje (autokorelaciona funkcija električnog polja, $G_1(t)$). Uobičajeno je da se normalizuje izmereni intenzitet TCF u odnosu na baznu liniju. Na ovaj način se dobija normalizovana intenzitet-intenzitet autokorelaciona funkcija:

$$g_2(t) = \frac{G_2(t)}{A} \quad (2-14)$$

gde je A bazna linija. Između normalizovane vremenski korelisane funkcije $g_2(t)$ i normalizovane autokorelacione funkcije električnog polja, $g_1(t)$ postoji zavisnost:

$$g_2(t) - 1 = \beta \cdot g_1^2(t) \quad (2-15)$$

Jednačina (2-15) se naziva Zigertova (*Siegert*) jednačina, u kojoj je β (≈ 1) odstupanje od idealne korelacije (koherentni faktor) koji zavisi od instrumenta. Za jednostavne monodisperzne čestice kao što su krute sfere, ili čestice i makromolekuli malih dimenzija u odnosu na talasnu dužinu $g_1(t)$ je:

$$g_1(t) = e^{-\Gamma t} = e^{-Dq^2 t} \quad (2-16)$$

tj normalizovana autokorelaciona funkcija polja, $g_I(t)$, eksponencijalno opada sa konstantnom, Γ , koja se označava i kao prvi kumulant. U ovim slučajevima koeficijent difuzije se određuje iz odnosa $\Gamma/q^2=D$.

U većini slučajeva ispitivani uzorci su polidisperzni, a u nekim slučajevima postoji i segmentalna pokretljivost. U tom slučaju $g_I(t)$ nije prosta eksponencijalna funkcija, već dolazi do odstupanja na dužim vremenima (slika 2-9). Još uvek se u početnom delu pri kratkim vremenima funkcija može izraziti kao prosta eksponencijalna. Ovo sugeriše upotrebu takozvanog *Cumulant* izraza^[29]:

$$\ln g_1(t) = \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2!} t^2 - \frac{\Gamma_3}{3!} t^3 + \frac{\Gamma_4}{4!} t^4 - \dots \quad (2-17)$$

gde je $\Gamma_1 = \Gamma$. Često, prvi kumulant nema striktnu zavisnost od q^2 . U ovim slučajevima izražava se prividni koeficijent difuzije $D_{app}(q) = \Gamma_1/q^2$. Prividni koeficijent difuzije ima dimenzije cm^2/s a zavisan je od ugla i koncentracije. Kada je veličina čestica takva da je $qR_g < 2$, zavisnost $D_{app}(q)$ od q , može se definisati kao:

$$D_{app}(q) = \frac{\Gamma_1}{q^2} = D_c [1 + C_h (qR_g)^2] - \dots \quad (2-18)$$

gde je C_h karakterističan koeficijent koji je određen najsporijim unutrašnjim (segmentalnim) pokretima u odnosu na centar mase. Za krute sfere parametar C_h ima vrednost 0, a povećanjem fleksibilnosti raste i dostiže vrednost od oko 0,2, da bi razgranatost dovela do opadanja ovog parametra. D_c predstavlja samo translacionu pokretljivost i ne sadrži doprinose segmentalne pokretljivosti, ali je zavisan od interakcija između čestica unutar rastvora. Indeks c označava koncentracionu zavisnost. On se dobija nakon ekstrapolacije $D_{app}(q)$ na vrednost za $q^2 = 0$. Koncentraciona zavisnost se uglavnom dobro opisuje linearnom relacijom:

$$D_c = D_0(1 + k_D c) \quad (2-19)$$

gde je D_0 translacioni koeficijent difuzije. Primenom Štoks-Ajnštajnovе (*Stokes-Einstein*) jednačine:

$$D_0 = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_h} \quad (2-20)$$

iz translacionog koeficijenta difuzije dobija se poluprečnik hidrodinamičke sfere, R_h . k_B je Bolcmanova konstanta, T – temperatura, f - frikcionni koeficijent, η_s – viskoznost rastvarača. Hidrodinamički poluprečnik je rezultat hidrodinamičkih interakcija između segmenata u čestici, dok je ranije pomenuti poluprečnik rotacije, R_g , geometrijski definisan. Makromolekuli i polimerni mikrogelovi jako bubre, a rastvarač može da penetrira kada se čestica kreće kroz viskozni medijum. Ova penetracija jako zavisi od rastojanja između segmenata. Strujne linije u laminarnom protoku počinju da obilaze česticu. Sematski ovaj efekat je prikazan na slici 2-4b. Ako rastojanje postane manje od neke kritične vrednosti rastvarač biva zarobljen unutar čestice, a strujnice počinju da obilaze jezgro čestice bez penetracije. Prosto govoreći poluprečnik ovog jezgra predstavlja hidrodinamički poluprečnik. Imajući ovo u vidu, za dve čestice istog poluprečnika rotacije, čestice velike segmentalne gustine imaju veći hidrodinamički poluprečnik nego čestice niske segmentalne gustine. Oba poluprečnika, i R_g i R_h , zavise od molarnih masa čestica. Očekivalo se vrlo slično ponašanje i za odnos ova dva poluprečnika ali zavisnost od molarne mase ne postoji. Odnos poluprečnika je mera segmentalne gustine. Odnos

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (2-21)$$

je karakterističan parametar na osnovu koga se može steći uvid u oblik čestice, tj. da li je čestica recimo u obliku klupka ili mnogo kompaktnije strukture. U tabeli 2-4 prikazane su teorijske vrednosti parametra ρ za različite oblike čestica.

Tabela 2-4 Parametar ρ u zavisnosti od strukture čestice^[22, 30, 31]

Struktura čestice	$\rho = R_g/R_h$
Homogene (krute) sfere	0,774
Nasumična klupka, monodisperzne (Linearni lanci)	
θ -rastvarač	1,504
Dobar rastvarač	1,78
Nasumična klupka, polidisperzna ($M_w/M_n = 2$) (Linearni lanci)	
θ -rastvarač	1,73
Dobar rastvarač	2,05
Regularni zvezdasti molekuli uniformne dužine grana	
θ -rastvarač, $f = 4$	1,333
θ -rastvarač, $f \gg 1$	1,079
Regularni zvezdasti molekuli polidisperzne grane ($M_w/M_n = 2$)	
θ -rastvarač, $f = 4$	1,534
θ -rastvarač, $f \gg 1$	1,225
„Meke“ sfere (dendrimeri)	0,977
Nasumično razgranati lanci	
θ -rastvarač	
A_3 monomeri	1,732
Hiperrazgranati, θ -rastvarač (AB_2 monomeri), $DP_w \gg 10$	1,225
Ciklični fleksibilni lanci, monodisperzni, θ -rastvarač	1,253
Kruti prstenovi ($N > 3$)	$\propto (1/\pi) \ln N$
Kruti štapići ($N > 3$)	$\propto (1/3)^{1/2} \ln N$
Mikrogelovi	0,3 – 0,5

2.5.3 Viskoznost beskonačno razblaženih rastvora

Viskoznost rastvora makromolekula značajno raste sa porastom koncentracije. Specifična viskoznost rastvora, $\eta_{sp} = (\eta - \eta_s)/\eta_s$ uglavnom raste proporcionalno koncentraciji makromolekula. Redukovana viskoznost η_{sp}/c takođe raste sa porastom koncentracije. Ekstrapolacijom podataka na vrednost specifične viskoznosti za koncentraciju jednaku nuli dobija se granični viskozitetni broj, $[\eta]$.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2-22)$$

Štaudinger (*Staudinger*) je utvrdio da granični viskozitetni broj, GVB, zavisi od molarne mase. Ova zavisnost se može izraziti *Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada* (KMHS) jednačinom:

$$[\eta] = K_\eta M^{a_\eta} \quad (2-23)$$

gde su K_η i a_η konstante koje zavise od makromolekula i rastvarača. Za uspostavljenu empirijsku zavisnost nije postojalo teorijsko objašnjenje. Ajnštajn je ispitivao viskoznosti suspenzija krutih sfera i dobio je sledeću zavisnost:

$$[\eta] = 2,5 N_a \left(\frac{V}{M} \right)_{sfera} = \frac{10}{3} \pi N_a \left(\frac{R^3}{M} \right) \quad (2-24)$$

gde je R poluprečnik sfere. Jednačina (2-24) može se izraziti u univerzalnijem obliku ako se zapremina sfere izrazi kroz poluprečnik rotacije, R_g :

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{R_g^3}{M} \right) \quad (2-25)$$

Relacija je poznata kao Foks-Florijska (*Fox-Flory*) jednačina. Faktor Φ može se izračunati za fleksibilne lance i nađeno je da je konstantan kada je $M_w > 10^4$. Međutim, veličina faktora Φ zavisi od hidrodinamičkih interakcija, a ove su pak zavisne od rastojanja između čestica ili od koncentracije segmenata.

Druga interpretacija jednačine (2-24) je posmatranje zapremine sfere kroz ekvivalentni poluprečnik sfere R_η :

$$[\eta] = \frac{10}{3} \pi N_a \left(\frac{R_\eta^3}{M} \right) \quad (2-26)$$

$$\text{ili} \quad R_\eta = \left(\frac{[\eta]M}{(10\pi/3)N_a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-27)$$

koje daje

$$\Phi = \frac{10\pi}{3} N_a \frac{R_\eta^3}{R_g^3} \quad (2-28)$$

Grubo govoreći, parametar Φ opisuje koliko je prodiranje (penetracija) rastvarača u česticu. Laka i duboka penetracija rastvarača uzrokuje smanjenje hidrodinamički efektivne sfere i smanjuje se parametar Φ , i suprotno slaba penetracija uzrokuje povećanje R_η i povećanje parametra Φ . Parametar Φ predstavlja otpornost ka penetraciji rastvarača u unutrašnjost makromolekula. Penetracija rastvarača u unutrašnjost čestice zavisi od segmentalne gustine. Tako, povećanjem gustine grananja, raste segmentalna gustina pa raste i otpornost ka penetraciji rastvarača u česticu. Zbog toga, parametar Φ ima veću vrednost za razgranate nego za linearne lance. Tako, parametar Φ za krute sfere ima vrednost $13.57 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$, a $3.69 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ za makromolekulska klupka u θ -rastvaraču i $2.31 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ za klupka u dobrom rastvaraču^[158].

2.5.4 Oblik makromolekula u razblaženim rastvorima

Kao što se može videti iz tabele 2-3 i slike 2-8 na osnovu oblika krive zavisnosti faktora rasipanja čestica od q^2 , može se utvrditi oblik čestica u rastvorima. Razlike u strukturi se mnogo bolje uočavaju upotrebom Kratki (*Kratky*) grafika. Na slici 2-10 prikazan je Kratki grafik čestica različitih oblika.

Alternativna metoda za određivanje oblika čestica je ugaona zavisnost intenziteta (faktora) rasipanja čestica. Ova druga metoda je bazirana na takozvanim fraktalnim dimenzijama, koja dovodi u vezu molarnu masu i veličinu čestica (tj. poluprečnik rotacije ili hidrodinamički poluprečnik).

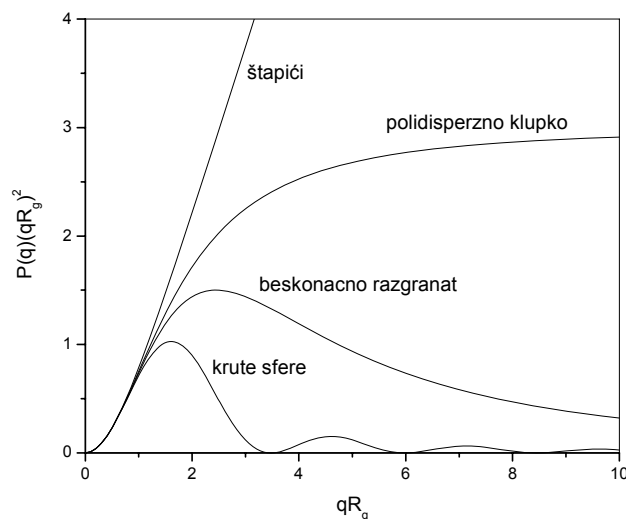
Uopšteno, poluprečnik rotacije je dat kao zapreminski integral masene raspodele čestica:

$$R_g^2 = \frac{\int_V m(\vec{r}_i) r_i^2 dV}{\int_V m(\vec{r}_i) dV} \quad (2-29)$$

Za homogene sfere poluprečnika R i gustine ρ , R_g je:

$$R_g^2 = \frac{\int_0^R \rho 4\pi r^2 r^2 dr}{\int_0^R \rho 4\pi r^2 dr} = \frac{3}{5} R^2 \quad (2-30)$$

pa se dobija da je $M^{2/3} \propto R_g^2 \propto R^2$. Za šuplju sferu se dobija da je $R_g^2 = R^2$ a $M \propto R_g^2 \propto R^2$ itd.



Slika 2-10 Kratki grafik različitih oblika (krute sfere, beskonačno razgranate lance, polidisperzne linearne lance, i krute linearni lance (štapići))

Generalno govoreći za svaku česticu datog oblika molarna masa je povezana sa njenom veličinom R kroz sledeću jednačinu:

$$M(R) \propto R^{d_f} \quad (2-31)$$

U jednačini (2-31) d_f je takozvana fraktalna dimenzija čestice. U oblasti gde je $q > R_g^{-1}$, faktor rasipanja fraktalne čestice je:

$$P(q) \propto q^{-d_f}, \text{ ili } \log P(q) \propto -d_f \log q \quad (2-32)$$

Ako se nacрта $\log P(q)$ u zavisnosti od $\log q$ dobija se linearna zavisnost čiji je nagib $-d_f$. Ovakvo određivanje fraktalne dimenzije je moguće samo ukoliko se dobija linearna zavisnost u bar jednoj dekadi q vrednosti. U tabeli 2-5 prikazane su vrednosti fraktalnih dimenzija čestica određenog oblika.

Tabela 2-5 Fraktalne dimenzije, d_f , nekih struktura^[26]

Oblik čestice	d_f
Cilindri, štapići	1
Idealno Gausovo klupko	2
Gausovo klupko u termodinamički dobrom rastvaraču	5/3
Razgranati Gausovi lanci	16/7
Nabubreli razgranati lanci	2
2D-objekti sa zaobljenom površinom	2
2D-objekti sa fraktalnom površinom	1–2
3D-objekti sa zaobljenom površinom	3
3D-objekti sa fraktalnom površinom	2–3

Izučavanja globalnih svojstava makromolekula u razblaženim rastvorima metodama statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti i viskozimetrijom omogućava određivanje molarnih masa,

M_w , i četiri različita poluprečnika, R_g , R_h , R_η i R_{A2} (dobijen iz drugog virijalnog koeficijenta). Svi ovi poluprečnici imaju neku zavisnost od molarne mase. Veličine ovih poluprečnika mogu varirati jedan u odnosu na drugi. Različite vrednosti su posledica toga da su poluprečnici različito fizički definisani. Poluprečnik rotacije je čista geometrijska veličina. Hidrodinamički poluprečnici R_h i R_η su posledica interakcija makromolekula sa rastvaračem (R_η se razlikuje od R_h jer su prilikom viskozimetrije čestice izložene smicajnim silama). Iz zavisnosti poluprečnika od molarne mase može se steći utisak o obliku i unutrašnjoj strukturi makromolekula. Međutim, dobijene rezultate treba uzeti sa rezervom. Za realnije zaključke neophodno je ispitati ugaonu zavisnost funkcije rasipanja upotrebom SLS, SAXS i SANS. Pored zavisnosti poluprečnika od molarne mase, uočena je i zavisnost drugog virijalnog koeficijenta, A_2 , od molarne mase:

$$A_2 = K_{A_2} M_w^{-a_{A2}} \quad (2-33)$$

Eksponent a_{A2} se menja od oko 0,20 za linearne lance do 0,65 za nasumično razgranate. Ova zavisnost u prvom momentu nije bila potpuno teorijski razumljiva. Odgovarajući odgovor na ovo pitanje dali su fizičari uvođenjem novih argumenata (fraktalnih dimenzija).

Posmatrajmo zavisnost R_g od molarne mase:

$$R_g = KM^\nu \quad (2-34)$$

Eksponent ν varira od 0,33 za krute sfere do 1,00 za štapiće. Za linearne lance ν je 0,5 u θ -rastvaraču, a 0,588 u dobrim rastvaračima. Sa druge strane $d_f = 2,5$ za klustere u θ -rastvaraču, a u termodinamički dobrom rastvaraču $d_f = 2,0$. Poređenjem jednačina (2-31) i (2-34) uočavamo da je $d_f = 1/\nu$. Za sfere, disk i štapić je:

$$d_f = d_3 = 3 \text{ za krutu sferu}$$

$$d_f = d_2 = 2 \text{ za ravan disk}$$

$$d_f = d_1 = 1 \text{ za beskonačno tanak štapić}$$

što znači da d_f predstavlja geometrijsku dimenziju tela, koje je u navedenim slučajevima trodimenzionalno, dvodimenzionalno ili jednodimenzionalno. Kada se jednačina primeni na rastvore makromolekula ne dobijaju se celi brojevi već fraktali, otuda i pojam fraktalnih dimenzija. Moglo bi se reći da je ovaj prilaz samo novi način izražavanja matematičke zavisnosti. Međutim, ovo je više od običnog matematičkog prikaza. Takozvani, *međusobno slični* objekti moraju pokazati stepeno ponašanje. Izraz međusobno slični ima sledeće značenje: nezavisno od dimenzija koje se koriste za izražavanje poluprečnika rotacije u aktuelnim merenjima, isti eksponent $\nu = 1/d_f$ se mora dobiti. Ako se eksponent menja sa porastom molarne mase ovo jasno ukazuje da se ovi objekti (čestice) značajno razlikuju od objekata na manjim molarnim masama.

Sada se može objasniti postojanje zavisnosti u jednačini (2-33). A_2 se može izraziti u zavisnosti od molarne mase i segment-segment interpenetracione funkcije, Ψ :

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_a \left(\frac{R_g^3}{M^2} \right) \Psi \quad (2-35)$$

Interpenetracija segmenata zavisi od odbojnih sila između segmenata, i očekuje se da Ψ zavisi od molarne mase. Iznenadujuće, u dobrim rastvaračima Ψ teži skoro konstantnoj vrednosti Ψ^* . Vrednost Ψ^* raste sa grananjem usled porasta segmentalne gustine.

$$A_2 \propto \left(\frac{R_g^3}{M^2} \right) \propto \frac{M^{3/d_f}}{M^2} = M^{(3/d_f)-2} \quad (2-36)$$

Poređenjem jednačine (2-32) i (2-35) dobija se:

$$-a_{A2} = \frac{3}{d_f} - 2 \quad (2-37)$$

gde se pretpostavlja da se interpenetraciona funkcija Ψ^* ne menja značajno sa brojem tačaka grananja u makromolekulima.

Za klastere u θ - rastvaraču i termodinamički dobrom rastvaraču dobija se:

$$\begin{array}{llll} d_f = 2,5 & \nu = 0,4 & -a_{A2} = -0,8 & a_\eta = 0,2 \\ d_f = 2,0 & \nu = 0,5 & -a_{A2} = -0,5 & a_\eta = 0,5 \end{array}$$

Fraktalne dimenzije koje su određene u jednačini (2-31) nisu u svim slučajevima stvarne fraktalne dimenzije individualnih makromolekula. U polidisperznim sistemima dobija se fraktalna dimenzija $d_{f,e}$.

$$M_W \propto R_{g,z}^{d_{f,e}} \quad (2-38)$$

Pošto je poluprečnik rotacije z-srednja vrednost, a M_W molarna masa srednja po masenoj zastupljenosti, fraktalne dimenzije ostaju nepromenjene samo ako je M_Z/M_W nezavisno od molarne mase ili blisko jedinici. Ovi uslovi su ispunjeni za polidisperzne linearne lance ali nisu za nasumično razgranate. Ovde ovaj odnos M_Z/M_W drastično raste sa porastom molarne mase pogotovo kod razgranatih makromolekula. Osnovni parametar koji karakteriše raspodelu nasumično razgranatih uzoraka je eksponent τ .

$$d_{f,e} = d_f(3 - \tau) \quad (2-39)$$

gde τ ima vrednosti od 2,2 do 2,5. Stvarna fraktalna dimenzija se može odrediti samo ako se zna z-srednja vrednost molarne mase.

2.5.5 Metode rasipanja svetlosti primenjene na rastvore polielektrolita

2.5.5.1 Molarna masa polijona

Upotrebom metode rasipanja svetlosti dobijaju se molarne mase i drugi važni parametri kao što su poluprečnik rotacije, drugi virijalni koeficijent. Pored ovoga upotrebom metode rasipanja svetlosti dobijaju se informacije o obliku i unutrašnjoj strukturi makromolekula. Zbog kompleksne prirode rasipanja svetlosti naelektrisanih polimera dobijaju se multimodalni spektri relaksacionih vremena. Multimodalni spektar relaksacionih vremena potiče od multikomponentne prirode polielektrolitnih rastvora koji sadrže rastvarač (najčešće voda), polijone, kontraione nastale disocijacijom jonogenih grupa polijona, i soli male molarne mase. Mali joni soli sličnog naelektrisanja kao polijon nazivaju se kojoni.

U rastvorima polielektrolita^[26, 32, 33] bez prisustva soli, intenzitet rasute svetlosti je ekstremno nizak i nezavisan je od molarne mase polielektrolita. Zbog toga je vrlo teško izvesti merenja statičkog rasipanja svetlosti u čistoj vodi, i merenja se najčešće izvode u prisustvu soli. Na slici 2-11 prikazan je uticaj soli na rezultate statičkog rasipanja svetlosti.

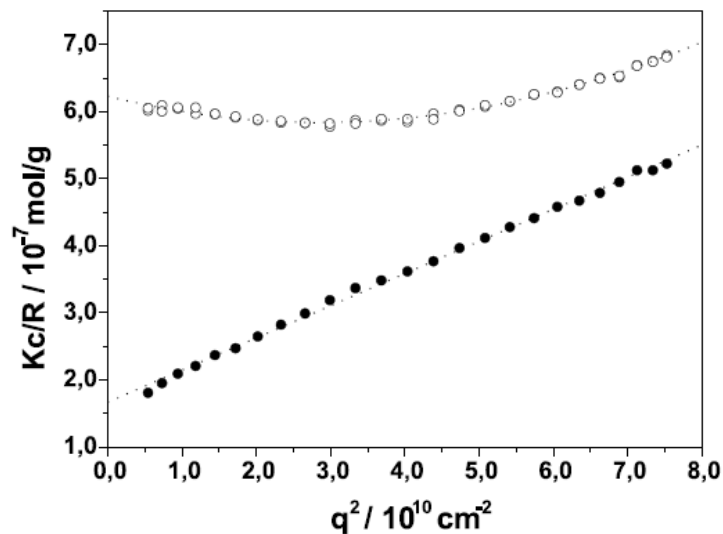
Zahvaljujući maloj pokretljivosti polijona u odnosu na jone soli, razmatra se kvazi dvokomponentni sistem, koji može biti analiziran na isti način kao i neutralni polimeri. Rastvori polielektrolita u prisustvu soli su mnogo kompleksniji sistemi i solvacioni efekat se mora uzeti u obzir^[33]. Za rastvore linearnih polielektrolita je pokazano da odnos molarne koncentracije monomera i soli mora biti manji od 1 da bi se anulirale Kulonove (*Coulomb*) sile. Kod razgranatih polimera je utvrđeno da ovaj odnos može biti i 25, a da se uticaj Kulonovih sila ne uočava^[26]. U ovom slučaju vredi jednačina:

$$\frac{K^*c}{I(0)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{\mu_s} \quad (2-40)$$

Rastvarač u ovom slučaju je rastvor soli (rastvarač sa malim jonima) koji je u Donanovoj (*Donnan*) ravnoteži^[34,35,65] sa polielektrolitnim rastvorom. Indeks μ_s označava hemijski potencijal. Konstanta K^* je

$$K^* = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} n_s \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\mu_s}^2 \quad (2-41)$$

formalno ekvivalentna konstanti K za neutralne polimere.



Slika 2-11. Rezultati statičkog rasipanja svetlosti naelektrisanih čestica sa (●) i bez (○) dodate soli

U slučaju polielektrolita priraštaj indeksa refrakcije je izražen pri konstantnom hemijskom potencijalu, a ne pri konstantnoj koncentraciji soli. Konstantan hemijski potencijal soli je posledica Donanove ravnoteže. Donanov osmotski pritisak se izražava u virijalnoj formi:

$$\pi = RT \left(\frac{c}{M_w} + (A_2)_{\mu_s} c^2 + (A_3)_{\mu_s} c^3 + \dots \right) \quad (2-42)$$

gde je M_w molarna masa polielektrolita a $(A_i)_{\mu}$ virijalni koeficijent pri Donanovom pritisku. Otuda je Debajeva jednačina za rasipanje svetlosti:

$$\frac{K^* c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P(q)} + (A_2)_{\mu_s} c + (A_3)_{\mu_s} c^2 + \dots \quad (2-43)$$

Jednačina (2-42) je formalno identična jednačini za nanaelektrisane makromolekule ali se eksperimenti u slučaju polielektrolita moraju izvoditi na konstantnom hemijskom potencijalu soli. Da bi se ispunio ovaj uslov rastvor polielektrolita se prvo dijalizuje nasuprot rastvaraču. Ovako dijalizovan rastvor i rastvarač, koji su u Donanovoj ravnoteži, se koriste za metodu rasipanja svetlosti i merenja priraštaja indeksa prelamanja svetlosti. Razlike između priraštaja indeksa prelamanja svetlosti merenog pri konstantnom hemijskom potencijalu i konstantnoj koncentraciji soli ne mogu se zanemariti (razlike između K i K^*). Ako uzorci nisu dijalizovani a meri se priraštaj indeksa refrakcije pri konstantnoj koncentraciji soli upotrebom ovog koeficijenta u Debajevoj jednačini (2-6) dobiće se prividna a ne stvarna molarna masa. Prividna molarna masa je povezana sa stvarnom preko jednačine^[32, 33]

$$M'_w = M_w \frac{K}{K^*} = M_w \left[1 + \frac{(\partial n / \partial C_s)_c}{(\partial n / \partial c)_{C_s}} \left(\frac{\partial C_s}{\partial c} \right)_{\mu_s} \right]^2 \quad (2-44)$$

gde je C_s koncentracija soli. Član $(\partial C_s / \partial c)_{\mu_s}$ odgovara vezivanju soli na polijonu, koji nastaje kao posledica formiranja dvostrukog električnog sloja (višak kontraiona i deficit koiona u blizini polijona) ima najveći doprinos na promenu molarne mase. Koncentracija dodate soli u rastvoru će biti manja u blizini polijona nego u okolnom rastvoru. Razlike između priraštaja indeksa refrakcije pri konstantnoj koncentraciji soli i konstantnom hemijskom potencijalu (upotreba dijalize) mogu biti i do 10 %. Ovo vodi do pojave razlika u dobijenim molarnim

masama. Kako intenzitet rasute svetlosti zavisi od kvadrata priraštaja indeksa prelamanja svetlosti razlike u molarnim masama mogu biti i veće od 10 %.

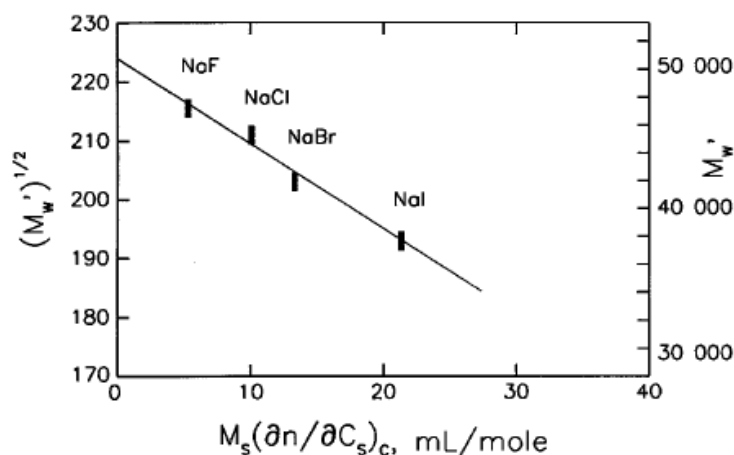
Član $(\partial C_s / \partial c)_{\mu_s}$ može biti određen iz teorije Donanove membranske ravnoteže ili rešavanjem Poason-Bolcmanove (*Poisson-Boltzmann*) jednačine određivanjem koncentracije kontraiona i kojona u blizini polijona.

$$\left(\frac{\partial C_s}{\partial c}\right)_{\mu_s} = -\frac{M_s}{M_w} \left(\frac{\partial c_s}{\partial c_p}\right)_{\mu_s} = -\frac{M_s}{M_w} Z_p a \quad (2-45)$$

gde su c_s i c_p molarne koncentracije, M_s i M_w molarne mase soli i polijona, Z_p je valenca polijona, a faktor $a = 0,5$ za niske Z_p i $a < 0,5$ za visoko Z_p . Veličina $(\partial c_s / \partial c_p)_{\mu_s}$ je adsorpcija soli na polijonima tj. broj molekula soli adsorbovan na jednom polijonu.

$$\begin{aligned} \sqrt{M_w'} &= \sqrt{M_w} \left[1 - \frac{(\partial n / \partial C_s)_c}{(\partial n / \partial c)_{C_s}} \frac{M_s}{M_w} Z_p a \right] \\ &= \sqrt{M_w} \left[1 - \text{const } M_s \left(\frac{\partial n}{\partial C_s} \right)_c \right] \end{aligned} \quad (2-46)$$

Prividna molarna masa je manja od stvarne molarne mase. Razlika je veća ukoliko je so veće molarne mase. Na slici 2-12 prikazana je zavisnost molarne mase od tipa korišćene soli u vodi kao rastvaraču. Takođe je uočeno da izmerena molarna masa metodom rasipanja svetlosti uključuje molarnu masu polijona uvećanu za proporcionalnu koncentraciju kontraiona.



Slika 2-12 Zavisnost prividne molarne mase, M_w' , od priraštaja indeksa refrakcije soli poli(metakrilne kiseline) (50 % karboksilnih grupa neutralisano NaOH)

Slično relaciji između stvarne i prividne molarne mase postoji zavisnost između stvarnog i prividnog drugog virijalnog koeficijenta:

$$A_2' = A_2 \frac{K^*}{K} = A_2 \left[1 + \frac{(\partial n / \partial C_s)_c}{(\partial n / \partial c)_{C_s}} \left(\frac{\partial C_s}{\partial c} \right)_{\mu_s} \right]^{-2} \quad (2-47)$$

Zavisnost drugog virijalnog koeficijenta od jonske jačine ili molarne mase je obično značajnija nego poznavanje stvarnih i prividnih vrednosti. Drugi virijalni koeficijent opada sa porastom c_s . Generalno, zavisnost je jače izražena na nižim koncentracijama soli, a slabije na višim. U prvom slučaju je $A_2 \sim C_s^{-1}$, a u drugom $A_2 \sim C_s^{-0.5}$. Pri vrlo visokim koncentracijama soli odstupanje od zavisnosti vodi do teta uslova i do mikrofaznog razdvajanja („efekat isoljavanja“ $A_2 < 0$). Zavisnost A_2 od molarne mase je slabije izražena nego kod neutralnih polimera. A_2 je uglavnom nezavisan od M_w na niskim koncentracijama soli i slabo zavisna pri visokim C_s .

U radovima se vrlo često razmatra i uticaj koncentracije soli na poluprečnik rotacije. Generalno govoreći R_g opada sa c_s u stepenoj zavisnosti, $R_g \sim c_s^{-\zeta}$, sa eksponentom ζ koji je u

opsegu od 0,15 do 0,25. za linearne lance^[32,36]. Vrednost parametra ζ opada sa hidrofobnošću polijona i dužinom lanca^[36].

2.5.5.2 Dinamička svojstva polielektrolita

Polielektrolitni rastvori u praksi nisu unimodalni^[32,37] već su smeša makromolekula različitih molarnih masa. Polijoni nisu uvek raspoređeni u rastvoru uniformno već mogu da formiraju velike strukture nazvane domeni ili klasteri. Ove strukture takođe doprinose rasipanju svetlosti i moraju se posmatrati kao još jedna komponenta sistema.

Za diskusiju efekata koji utiču na rasipanje svetlosti moraju se uzeti u obzir parametri kao što su: veličina komponenti, koncentracija komponenti, efekat međučestične interferencije. Između komponenti u polielektrolitnom rastvoru postoje velike razlike u veličini. Poluprečnik malih jona je veličine angstroma (0,1 nm do 0,2 nm u slučaju Na^+ ili Cl^-), prividni poluprečnik molekula vode je približno 0,1 nm, a poluprečnik polielektrolita može imati i vrednost od nekoliko stotina nm. Ako se grubo posmatra da je intenzitet rasute svetlosti proporcionalan šestom stepenu poluprečnika čestica, vidimo da se doprinosi pojedinih vrsta mogu jako razlikovati usled različite veličine čestica. Takođe, koncentracija čestica se može značajno razlikovati idući od rastvora bez soli (molarna koncentracija niskomolekulskih soli oko $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$) do rastvora visoke koncentracije soli (oko 1 mol/dm^3) ili variranjem koncentracije polijona (10^{-10} do 10^{-1} mol/dm^3). Priraštaj indeksa refrakcije dn/dc je obično mnogo veći u rastvorima polielektrolita nego u rastvorima neutralnog polimera (npr dn/dc rastvora natrijum-poli(stirensulfonata) u vodi je $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Za izračunavanje doprinosa pojedinih pokreta, neophodno je ispunjenje dva uslova: odgovarajući pikovi u spektru relaksacionih vremena ne smeju se u potpunosti preklapati i intenzitet ne sme biti manji od 2% ukupnog intenziteta rasipanja.

Joni soli u rastvoru polielektrolita su atomski joni ili molekulski joni male molarne mase. Oni se najčešće nazivaju mali joni. U poređenju sa makromolekulima ili supramolekulskim strukturama, pokreti malih jona su brzi a doprinos rasipanju je mali. Oba efekta su posledica malih dimenzija. Merenje dinamičkog ponašanja malih jona je teško. Primera radi koeficijentu difuzije NaCl u vodi odgovara relaksaciono vreme od približno $4 \mu\text{s}$ pri uglu od 45° . Mnogo veći problem je ekstremno slab signal. Koeficijent difuzije NaCl je $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Difuzija polijona je jako zavisna od: naelektrisanja polijona, koncentracije dodate niskomolekulske soli (jonske jačine) i koncentracije polijona (srednje rastojanje između polijona). Koeficijent difuzije pri visokim vrednostima koncentracije soli opada sa povećanjem molarne mase. Ovo je slično ponašanju neutralnih polimera gde je koeficijent difuzije inverzno proporcionalan molarnoj masi polimera, tj. $D \cong f^{-1} \cong M_w^{-\nu}$.

Zbog jakih interakcija u rastvorima polielektrolita bez dodate soli, upotreba Štoks-Ajnštajnovе jednačine (2-20) je ograničena. Čak i na vrlo niskim koncentracijama, gde se intermolekulske interakcije mogu zanemariti, frikcionni faktor koji je sadržan u Štoks-Ajnštajnovoj jednačini uvećava se za elektrolitnu disipaciju, tako da je ukupni frikcionni faktor, $f = f_{SE} + f_{edis}$.

Štoks-Ajnštajnova jednačina za difuziju slobodnih čestica može se primeniti na beskonačno razblaženje pod uslovom zaklanjanja naelektrisanih grupa dodatkom soli, pri čemu važe jednačine (2-18) i (2-19). k_D je recimo kod natrijumove soli poli(stirensulfonske kiseline) (NaPSS) proporcionalno $1/c_S$, a proporcionalno je i molarnim masama polijona. D_0 raste sa povećanjem c_S , što znači da hidrodinamički poluprečnik opada sa porastom c_S . Hidrodinamički poluprečnik je povezan sa mogućnošću rastvarača da prodre u unutrašnjost makromolekula i teče kroz makromolekul. Makromolekuli sa otvorenijom strukturom omogućavaju rastvaračima prodiranje u unutrašnjost makromolekula, dok kompaktnija struktura dozvoljava prodiranje rastvarača samo po periferiji. Granični slučajevi su „slobodno prodirući“ lanci („free draining“) i „neprodirući“ lanci („nondraining“). U „slobodno prodirućem“ slučaju $R_h \sim M_w$, zbog toga što svaki segment doprinosi povećanju frikcionog koeficijenta. U

„neproduktivom“ slučaju $R_h \sim R_g \sim M_w^\nu$, gde je $\nu < 1$. Za neke polielektrolite je nađeno da u određenoj oblasti, D_0 ne zavisi od c_s , iako se R_g menja.

U slučaju smeše dva polielektrolita različitih molarnih masa pored uobičajenog „sporog“ i „brzog“ moda (pokreta) javlja se još jedan mod. Spori mod potiče od pokreta celog polimera a brzi mod od pokreta vezanih za unutrašnju strukturu polimera (segmenti, grupe, monomerni jedinice). Intenzitet ovog srednjeg moda zavisi od masenog odnosa dva polielektrolita. Takođe, intenzitet ovog moda raste sa opadanjem ukupne koncentracije. Za razliku od polielektrolita, kod neutralnih polimera nije uočena pojava ovog moda, stoga je jasno da ovaj mod potiče od elektrostatičkih interakcija i naziva se „interakcioni mod“. Još ne postoji teorija koja opisuje ovu pojavu.

2.5.6 Oblik i veličina makromolekula skroba u razblaženim rastvorima

Makromolekuli u rastvorima mogu imati različite konformacije: od ispruženog lanca, preko statističkog klupka do krutih sfera. Konformacija koju će zauzeti makromolekuli zavisi od građe makromolekula (linearan, razgranat), veza između monomernih jedinica, tj. stepena rotacije koji veze dozvoljavaju, interakcija makromolekula sa rastvaračem itd.

Skrob je smeša amiloze i amilopektina. Amiloza je linearan lanac, dok je amilopektin razgranat. U skrobu varira sadržaj amiloze i amilopektina. Molarna masa amiloze i amilopektina takođe variraju zavisno od porekla skroba. Amilopektin se takođe razlikuje po molarnim masama ali i po broju i dužini bočnih grana. Sve ovo čini strukturu skroba izuzetno kompleksnom. Ukoliko se ovome doda i sklonost rastvora skroba ka retrogradaciji situacija je još komplikovanija. Način pripreme rastvora skroba^[38, 83] ima veliki uticaj na oblik makromolekula skroba u rastvorima. Rastvaranje skroba zahteva upotrebu visokih temperatura koje neminovno dovode do degradacije skroba. Zbog svega ovoga u poslednje vreme je posebna pažnja posvećena izučavanju strukture skroba^[39-52, 70-73, 88, 89, 94, 95, 110, 156].

Uprkos ovome mnoge sličnosti su nađene između različitih vrsta skroba. Najopštije govoreći, mikrostruktura granula skroba za sve vrste je skoro identična. Semikristalna struktura skroba je formirana naizmenično od kristalnih i amorfni regiona. Kristalne oblasti su isprekidane nekristalnim slojevima niže gustine. Neočekivano za ponašanje polimera, razgranati amilopektin u granulama formira kristalne regione što je suprotno ponašanju sintetskih polimera, jer grananje kod sintetskih polimera inhibira kristalizaciju.

Granule skroba su visoko stabilisane i nerastvorne su u hladnoj vodi. Rana ispitivanja amilopektina rastvorenog u vreloj vodi metodom rasipanja svetlosti su pokazala da amilopektin ima molarne mase od 400 do 500 10^6 g/mol i poluprečnik rotacije od 400 do 480 nm, nezavisno od vrste i količine amiloze u skrobu. Merjenja u smeši DMSO/H₂O=90/10 su pokazala neka variranja u molarnoj masi ali ne i u poluprečniku rotacije. Ovo je verovatno posledica jako stabilisanih agregata. Neka poboljšanja su načinjena dispergovanjem u DMSO na 80 °C za oko 1h. Dobijene su nešto manje molarne mase ali je reproduktivnost bila nezadovoljavajuća. Značajan pomak je načinjen 1994. godine kada je počela upotreba autoklava za rastvaranje skroba (145 do 165 °C), ali svaka vrsta skroba zahteva različite temperature i vremena.

Aberle^[49] je ispitivao uticaj amiloze na molarne mase skroba. Slaba nelinearna zavisnost vodi do vrednosti molarnih masa za amilopektin od oko 80 10^6 g/mol. Pretpostavljena je molekulska disperzija komponenti skroba, a amilopektin i amiloza su prisutni kao individualni makromolekuli. U metodi rasipanja svetlosti srednja vrednost molarne mase je:

$$M_{w,skrob} = (1-p)M_{w,AP} + pM_{w,AM} \cong (1-p)M_{w,AP}$$

Udeo amiloze, p , je određivan iz afiniteta prema jodu. Pojednostavljena aproksimacija potiče od velike razlike u molarnim masama (100 puta veća molarna masa amilopektina od amiloze). U tabeli 2-6 su prikazane vrednosti molarnih masa amilopektina. Neočekivano su dobijene približno iste vrednosti.

Tabela 2-6 Molarne mase i poluprečnici rotacije različitih tipova skroba^[49]

Poreklo skroba	Skrob			Amilopektin		Amiloza	
	$M_w \cdot 10^6$, g/mol	R_g , nm	p	$M_{AP} \cdot 10^6$, g/mol	R_{Ap} , nm	$M_{AM} \cdot 10^6$, g/mol	R_{Am} , nm
Voskast kukuruzni skrob	76,9	234	0	76,9	234	-	-
Kukuruz	88,0	213	0,22	112,2	213,6	2,09	19,4
Visokoamilozni kukuruzni skrob	16,7	231	0,76	68,9	237,6	2,45	60,1
„Smežuran“ grašak	30,5	235	0,63	77,9	241,5	2,62	38,1
„Gladak“ grašak	33,5	165	0,42	53,8	170,8	5,45	27,6
Krompir	51,0	222	0,24	60,9	224,3	19,6	31,8

S. You sa saradnicima^[42] su ispitivali raspodelu molarnih masa i uticaj tipa skroba na molarne mase amilopektina. Svi korišćeni tipovi skroba su bili izolovani iz ječma ali sa različitim sadržajima amiloze (0, 5, 24 i 42 %). Upotrebom GPC-a dobijena je bimodalna raspodela molarnih masa. Najveće molarne mase amilopektina su dobijene u skrobu sa niskim sadržajem amiloze. Raspodela molarnih masa amilopektina je takođe najniža kod amilopektina izolovanih iz ova dva tipa skroba. Dobijene molarne mase amilopektina (130 do 300 miliona g/mol) su daleko veće od onih koje je dobio *Aberle* sa saradnicima^[49] i *S.Radosta* sa saradnicima^[89], a slični su vrednostima koje su dobili *Bello-Perez* sa saradnicima^[50] i *S. Yoo* sa saradnicima^[110]. Poluprečnici rotacije približno su slični. Razlike koje se javljaju pri određivanju molarnih masa su verovatno posledica upotrebe različitih rastvarača i metoda rastvaranja. Raskidanjem bočnih grana na amilopektinu uočena su tri tipa bočnih grana. Najduži *B-lanci* su uočeni kod visokoamiloznog skroba, a najmanji kod skroba bez amiloze. Međutim udeo dugih grana je najmanji kod visokoamiloznog skroba, a najveći kod skroba bez amiloze. Amilopektin izolovan iz skroba bez amiloze ima najkraće bočne grane ali je udeo ovih grana najveći. Udeo najkraćih lanaca je najmanji. Sa druge strane visokoamilozni skrob ima najduže bočne grane sa najmanjim udelom ovih grana. Udeo kratkih lanaca je najveći.

Galinsky^[51,95,156] priprema skrobove različitih molarnih masa kiselom degradacijom skrobova u metanolu i višim alifatskim alkoholima. Kisela degradacija je dominantna u nekristalnoj oblasti gde se pretpostavlja da su tačke grananja. Merenja su izvođena u 0.5 mol/dm³ NaOH. Saglasno *Florijevoj (Flory)* sugestiji i mnogo detaljnijem proračunu molarnih masa *Erländera* i *French-a*, amilopektin je posmatran kao specijalan primer hiperrazgranatih makromolekula. Kratki grafik je pokazao da se eksperimentalni rezultati mogu fitovati teorijskom krivom za ABC-tip polikondenzacije pri čemu je korišćena mala vrednost za gustinu grananja. Autori ovo objašnjavaju efektom isključene zapremine što uzrokuje pomeranje krivih u asimptotskoj oblasti na više vrednosti^[52].

Amilopektin je ispitivan i upotrebom sedimentacionog FFF kuplovanog sa MALLS detektorom. Skrobovi različitog porekla su rastvarani u autolavu. Pokazano je da se dobija odlična univerzalna kriva u Kratki grafiku, koja ukazuje na međusobnu sličnost uzoraka amilopektina. U slučaju međusobno sličnih struktura, struktura makromolekula ne zavisi od molarne mase pa je faktor rasipanja čestica nezavisan od molarne mase uzorka, tj. za uzorke različitih molarnih masa dobija se univerzalna kriva zavisnosti. Za uzorke skroba univerzalnost je postignuta do vrednosti $qR_g = 2$, dok na višim vrednostima dolazi do odstupanja. Sa druge strane sve krive na višim vrednostima qR_g pokazuju linearnu zavisnost u logaritamskom koordinatnom sistemu što je očekivano za rasipanje svetlosti fraktala ili međusobno sličnih objekata. Nagib ovih krivih odgovara fraktalnim dimenzijama i varira od 1,85 do 2,32.

Galinsky i *Burchard*^[95, 156] su izučavali ponašanje degradiranog skroba u 0.5 mol/dm³ NaOH dinamičkim rasipanjem svetlosti. Za određivanje relaksacionog moda Γ korišćena je metoda *Cumulant*. Uslovi za adekvatno određivanje prvog kumulanta su:

- svi kumulanti moraju biti pozitivni
- $\Gamma_2/2! \approx \Gamma_3/3! \tau$

Dobijeni rezultati su normalizovani kroz D_{app} i dobijeno je superponiranje krivih za svih pet uzoraka bez obzira na njihove razlike u molarnim masama i poluprečniku rotacije. Početni nagib na grafiku odgovara koeficijentu C_h i ima vrednosti između 0,102 i 0,134. Ovo je iznenađujuće jer autori nisu mogli da superponiraju faktor rasipanja čestica dobijen nakon statičkog rasipanja svetlosti uzoraka. Na $qR_g > 3$ ne postoje translacioni pokreti već samo unutrašnji pokreti u makromolekulu. Normalizovani koeficijent difuzije umesto q^{-1} zavisnosti kako se očekuje za relaksaciju Gausovih segmenata menja se sa stepenom manjim od 0,85. Uočeno je da unutrašnja segmentalna pokretljivost razgranatih sistema veća na višim q vrednostima nego za Gausove linearne lance ili nasumično razgranate lance. Autori su takođe pokazali da grananje dovodi do smanjenja fleksibilnosti lanaca.

2.5.7 Upotreba ultrazvučne degradacije za regulaciju molarnih masa

Fizičko-hemijska svojstva polimernih materijala jako zavise od molarne mase makromolekula. Molarne mase prirodnih makromolekula (celuloza, škrob, glikogen itd) zavise od biološkog porekla i na njihovu molarnu masu ne može da se utiče. Da bi se dobile željene molarne mase (tj. željene fizičko-hemijske karakteristike), neophodno je pronaći brzu, efikasnu i jeftinu metodu za regulaciju molarne mase. Jedna od mogućnosti je hemijska degradacija, ali je ona često vremenski i energetski neopravdana i zahteva upotrebu hemikalija uz nastanak otpada. Enzimaska degradacija zahteva kompleksnu proceduru, tako da su najprihvatljivije metode zračenja tj. jonizujuće zračenje i ultrazvučna degradacija. Jonizujuće zračenje je pogodna metoda jer se degradacija odigrava u bilo kom stanju (čvrsto, suspenzija, pasta, rastvor), nema otpada, a uz degradaciju se odigrava istovremeno i sterilizacija. Nedostatak metode jonizujućeg zračenja je mogućnost zaostanka radikala u kristalnim domenima koji kasnije uzrokuju neželjenu degradaciju. Čini se, da je ultrazvučna degradacija adekvatnije rešenje.

Za razliku od hemijskih i termičkih degradacija, ultrazvučna degradacija nije nasumičan proces i prilikom ultrazvučne degradacije nastaju fragmenti definisane molarne mase. Zahvaljujući ovoj činjenici ultrazvučna degradacija se koristi za kontrolisanu redukciju molarnih masa. Pored toga za razliku od ultrazvučne degradacije, ostali vidovi degradacije (termička, hemijska...) mogu dovesti do nastanka ili gubitka hemijskih grupa na lancu što utiče na promenu hemijske prirode makromolekula. Takođe, uzorke nakon ultrazvučne degradacije nije potrebno naknadno prečišćavati^[53].

Do degradacije pod dejstvom ultrazvuka dolazi usled lokalne promene pritiska u rastvoru. Ova lokalna promene pritiska dovode do isparavanja rastvarača što uzrokuje formiranje mehurića veličine i do 100 μm . Ovi mehurići pucaju u mikrosekundi i oslobađaju veliku količinu energije. Ovaj proces se naziva *kavitacija* (*cavitation*). Oslobođena energija uzrokuje nastanak jakog „šok“ talasa koji uzrokuju kidanje lanaca u centru mase, što uzrokuje smanjenje molarne mase. Molarna masa polimera opada eksponencijalno sa vremenom degradacije i dostiže skoro konstantnu vrednost. Ispod ove vrednosti molarne mase hidrodinamičke sile nastale ultrazvučnom degradacijom nisu dovoljno jake da uzrokuju dalje kidanje lanaca. Minimalna molarna masa („granična molarna masa“) zavisi od tipa polimera i korišćene energije ultrazvuka. Proces ultrazvučne degradacije zavisi od molarne mase monomera, veličine i oblika bočnih grupa, prečnika polimernog lanca, krutosti polimera, od rastvarača itd^[53]. Na primeru derivata celuloze je utvrđeno da supstituenti na osnovnom lancu ne utiču značajno na proces ultrazvučne degradacije i granične vrednosti molarnih masa^[56]. Sa druge strane kod hitozana stepen deacetilacije utiče na konstantu brzine ultrazvučne degradacije i raste sa stepenom deacetilacije^[54]. Ultrazvučna degradacija je daleko efikasnija u termodinamički dobrim rastvaračima^[55].

Prilikom procesa degradacije makromolekula uglavnom dolazi do suženja širine raspodele molarnih masa^[53,56-58]. Ultrazvučna degradacija efikasnije sužava polidisperznost nego

recimo ekstruzija polimera. *A.M. Striegel*^[58] je ispitivao ultrazvučnu degradaciju linearnih i razgranatih poli(stirena). Uočio je da postoje razlike u mehanizmu ultrazvučne degradacije linearnih i razgranatih makromolekula. Kod linearnih poli(stirena) tokom ultrazvučne degradacije dolazi do širenja raspodele molarnih masa. Kod zvezdastih polistirena vrlo brzo dolazi do pojave bimodalne raspodele molarnih masa. Pokazano je da za istu molarnu masu, povećanje grananja utiče na smanjenje ultrazvučne degradacije. Kod zvezdastih poli(stirena) uočeno je postojanje dvostepene reakcije gde u prvom stupnju dolazi do kidanja grana a u drugom stupnju do degradacije otkinutih bočnih grana. *N. Schittenhelm* i *W.M. Kulicke*^[56] su ispitivali uticaj hemijske strukture na ultrazvučnu degradaciju derivata celuloze i skroba. Prilikom ultrazvučne degradacije dolazilo je do suženja raspodele molarnih masa. Raspodela molarnih masa je eksponencijalno opadala sa vremenom ultrazvučne degradacije. Autori su ispitivali zavisnost graničnog viskozitetnog broja i poluprečnika rotacije od molarne mase. Dobijene parametre su poredili sa vrednostima izračunatim teorijski. Uglavnom je dobijeno dobro slaganje rezultata izuzev kod naelektrisanih makromolekula gde su vrednosti parametara v_{Rg} i a_η imale nižu vrednost (iako je očekivana viša vrednost nego kod nanaelektrisanih polimera usled odbojnih sila) što autori objašnjavaju eventualnim nastankom agregata i asocijata. Ispitivanja uticaja molarnog stepena supstitucije hidroksietilsulfoetil-celuloze su pokazala da ovaj parametar ne utiče na brzinu i mehanizam ultrazvučne degradacije. Ispitivanja ultrazvučne degradacije hidroksietil-skroba i acetil skroba su pokazala da granična molarna masa derivata skroba (razgranat) ima veće vrednosti od linearnih derivata celuloze ili amiloze, dok je konstanta degradacije za pola reda veličine manja. Dobijene granične molarne mase su iznosile 83000 i 74000 g/mol, dok je ova vrednost kod karboksimetilamiloze oko 34000 g/mol. *R. Czechowska-Biskup* i saradnici^[59] ispitivali su ultrazvučnu degradaciju hitozina i skroba pri frekvenciji od 360 kHz. Granična vrednost molarne mase hitozina je iznosila oko 40000 g/mol, a skroba oko 6000000 g/mol. Molarnu masu skroba autori su određivali na osnovu $[\eta]$ određenog u 0.05 mol/dm³ NaClO₄ (početna vrednost oko 70 cm³/g a krajnja oko 30 cm³/g) i parametara u KMHS jednačini $K_\eta = 1.44 \cdot 10^{-5}$ cm³/g i $\alpha_\eta = 0.93$. Utvrđeno je da prisustvo tercijarnog butanola dovodi do sporijeg smanjenja molarne mase što autori objašnjavaju smanjenjem koncentracije OH radikala, nastalog usled ultrazvučne degradacije vode a koji je vezao tercijarni butanol.

2.6 Reološka svojstva

Reologija^[23,60,61] je nauka koja se bavi izučavanjem tečenja neke materije: uglavnom tečnosti ali i čvrstih tela. Idealna čvrsta tela se ponašaju kao elastična tj. celokupna energija uneta za deformaciju tela ponovo se dobija nakon prestanka delovanja sile. Idealni fluidi pod dejstvom spoljašnje sile se trajno deformišu, tj. počinju da teku a uneta energija se pretvara u toplotu. Kod idealnih fluida je uočeno da je napon smicanja direktno proporcionalan brzini deformacije:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2-48)$$

Konstanta proporcionalnosti, η , se naziva viskoznost. Tečnosti kod kojih viskoznost ne zavisi od brzine smicanja i napona smicanja nazivaju se njutnovske tečnosti. Kod određenog broja tečnosti, η zavisi od brzine smicanja (napona smicanja) pa se ove tečnosti nazivaju nenjutnovske.

2.6.1 Reološka svojstva koncentrovanih rastvora polimera

Reološka svojstva polimera su vrlo kompleksna. Kompleksnost potiče od činjenice da polimeri poseduju i svojstva tečnosti (viskozna) i čvrstih tela (elastična), pa se ova svojstva polimera često nazivaju viskoelastična. Pri malim frekvencijama ili velikim vremenima

delovanja sila (ili napona) polimeri se ponašaju kao viskozne tečnosti, dok u slučaju kratkih vremena delovanja sile ili velikih frekvencija pokazuju elastična svojstva. U opsegu između ovih graničnih slučajeva polimeri pokazuju i jedna i druga svojstva tj. poseduju viskoelastična svojstva. Postoji nekoliko važnih razlika između polimera i „običnih“ tečnosti:

- molarne mase polimera su znatno veće
- polimeri su smeše makromolekula različitih molarnih masa, a reološka svojstva su izuzetno osetljiva na raspodelu molarnih masa
- polimerni molekuli poseduju veliki broj konformacija čak i u ravnotežnom stanju, a konformacija se može menjati usled mehaničkih i termičkih sila uzrokovanih tečenjem
- u koncentrovanim rastvorima ili rastopima molekuli mogu formirati prepletaje

Da bi razumeli ponašanje polimernih rastvora, neophodno je uzorke karakterisati u odnosu na njihovu konformaciju, molarnu masu, polidisperznost, koncentraciju i brzinu smicanja. Klasične tehnike za karakterizaciju polimera (rasipanje svetlosti, viskozimetrija, ultracentrifugiranje itd.) daju informacije o obliku i konformaciji makromolekula, kao i o termodinamičkim interakcijama sa rastvaračem. U koncentrovanim rastvorima polimera ponašanje je mnogo kompleksnije jer dolazi do intramolekulskih i intermolekulskih interakcija između segmenata polimera.

Ponašanje vodorastvorivih makromolekula je teško predvideti zahvaljujući njihovoj sposobnosti da grade asocijate i agregate.

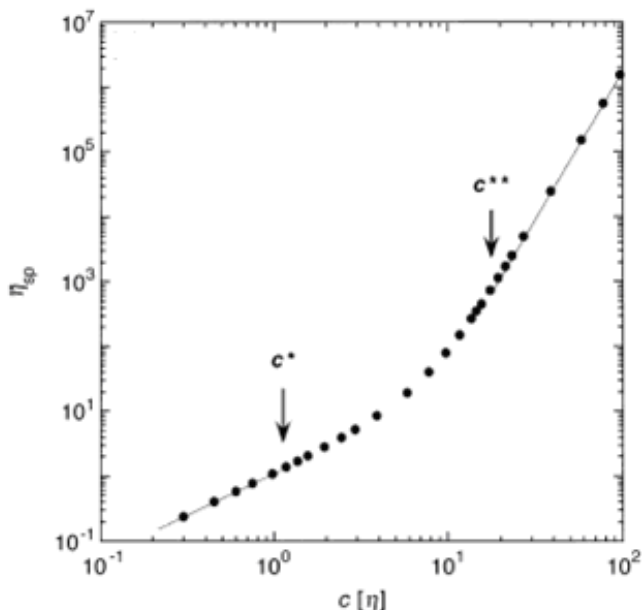
Reološka svojstva polimernih rastvora jako zavise od konformacije polimera. Ako posmatramo linearne polimere postoje tri osnovne konformacije: nasumično klupko, semi-fleksibilni štapićasti makromolekuli i kruti štapići. Molekuli iste molarne mase imaju drastično različite viskozности u zavisnosti od oblika a viskoznost im opada idući od krutog štapića ka nasumičnom klupku. Parametar ν u KMHS jednačini zavisi od oblika makromolekula i ima vrednosti: $a_\eta = 0,5 - 0,9$ za nasumična klupka, $a_\eta = 1 - 1,3$ za semi-fleksibilne štapiće i za idealne krute štapiće ovaj parametar je 2. Tako se na osnovu vrednosti ovog parametra može steći uvid u oblik makromolekula.

U jako razblaženim rastvorima („beskonačno“ razblaženi) između makromolekula ne postoje interakcije a zapremina koju zauzima jedan gram makromolekula definisana je graničnim viskozitetnim brojem. Prilikom povećanja koncentracije intermolekulske interakcije rastu dovodeći do porasta viskozности. Iznad kritične koncentracije c^* ($c^* = 1/[\eta]$) kontrakcije makromolekula i preplitanje direktno utiču na reološko ponašanje makromolekula. Makromolekuli koji su nepropusni u jako razblaženim rastvorima postaju propustljivi sa porastom koncentracije. Na koncentraciji c^{**} klupka dostižu nepromenjene dimenzije (θ - dimenzije), a u rastvoru su statistički raspoređeni segmenti lanaca. Iznad c^* reološko ponašanje zavisi od preplitanja lanaca. Preplitanje je posledica preklapanja klupaka. Kako svi ovi fenomeni zavise od ukupne zapremine rastvora zauzetog lancima makromolekula, viskoznost rastvora zavisi od koncentracije. Zbog toga je korisno posmatrati ponašanje tj. viskoznost od redukovane koncentracije $c[\eta]$. Kriva zavisnosti viskozности od redukovane koncentracije $c[\eta]$ se može podeliti u tri oblasti (slika 2-13).

Ispod vrednosti $c[\eta] < 1$ dobija se linearna zavisnost u log-log koordinatnom sistemu sa nagibom oko 1,2. Ovo je oblast razblaženih rastvora gde je porast viskozitetnog broja posledica hidrodinamičkih interakcija između polimernih klupčadi koja se ponašaju kao nepropustljive sfere.

Kada je $c > c^*$ rastvori se nalaze u semi-razblaženoj oblasti. Viskoznost sa koncentracijom brže raste. Porast zavisi od odnosa kontrakcije polimernog klupka i porasta gustine preplitanja. Iako je kriva konkavna, deo krive se može linearizovati sa nagibom od oko 2,5. U gornjem delu semirazblažene oblasti viskoznost rastvora je oko 100 puta veća od viskozности rastvarača, usled porasta gustine preplitanja. Koncentrovana oblast se nalazi u oblasti koncentracija viših od c^{**} . U ovoj oblasti nagib logaritamske zavisnosti viskozности od

logaritma koncentracije je oko 4 – 5. Iako je $c[\eta]$ redukovana promenljiva u oblasti razblaženih rastvora, to nije slučaj u oblasti koncentracija iznad c^* .



Slika 2-13 Zavisnost specifične viskoznosti od redukovane koncentracije uzorka polistirena uske raspodele molarnih masa^[23]

Širina c^{**}/c^* semirazblažene oblasti zavisi od sposobnosti klupka da se komprimuje, a šira je u slučaju dobrih rastvarača. U blizini θ - uslova, semirazblažena oblast je vrlo uska a često nije uočljiva kod svih sistema.

Ako prepletaji ne doprinose viskoznosti:

$$\eta_0 \approx \eta_s \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\frac{1}{3\nu-1}} \quad (2-49)$$

η_0 je viskoznost u prvoj njutnovskoj oblasti. Ovo univerzalno ponašanje je očekivano za fleksibilne lance u dobrom rastvaraču. Kada prepletaji doprinose porastu viskoznosti onda je:

$$\eta_0 \propto \eta_s \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\frac{3}{3\nu-1}} \quad (2-50)$$

Nagib na slici 2-13 raste od 1,3 (blisko vrednosti izračunatoj za dobar rastvarač, $\nu = 0,6$), do oko 4 – 5. Iz jednačine (2-50) dobija se vrednost oko 3,75 u dobrom rastvaraču, a oko 6 u θ - rastvaraču. Eksperimentalno su nađene vrednosti oko 4,5.

2.6.1.1 Zavisnost viskoznosti od brzine smicanja u semirazblaženim i koncentrovanim rastvorima polimera

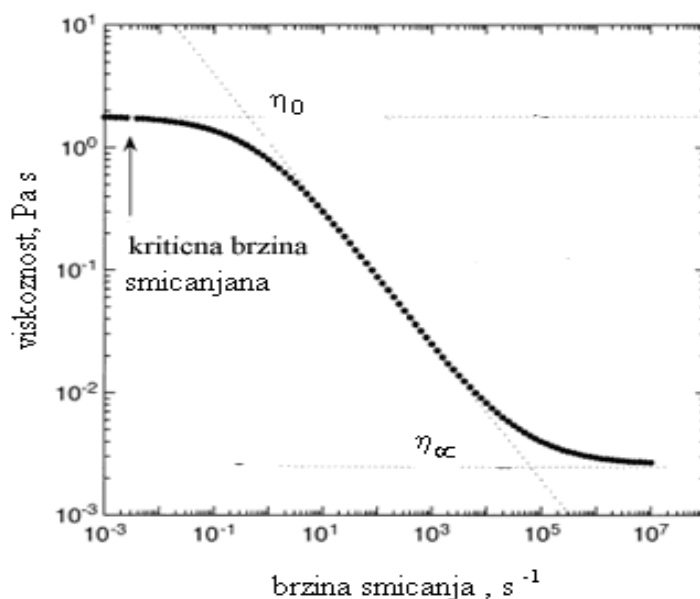
Rastvori polisaharida pri koncentracijama višim od c^* pokazuju nenjutnovsko ponašanje tipično za polimerne rastope i polimere u semirazblaženim i koncentrovanim rastvorima (uz uslov da je $M > M_c$). Ovo ponašanje je prikazano na slici 2-14. Ispod neke kritičke brzine smicanja, $\dot{\gamma}_c$ viskoznost je konstantna i ovo je prva njutnovska oblast. U oblasti iznad $\dot{\gamma}_c$ viskoznost opada sa brzinom smicanja.

Pri visokim brzinama smicanja očekuje se da je viskoznost nezavisna od brzine smicanja – druga njutnovska oblast. U centralnoj oblasti je:

$$\eta \propto \dot{\gamma}^{-d} \quad (2-51)$$

Pri čemu je $d \sim 0,6 - 0,8$. Pri vrlo malim brzinama smicanja Braunovo (*Brown*) kretanje kompenzuje efekat orijentacije nastale usled sila smicanja, pa ne dolazi do promene viskoznosti rastvora. Viskoznost u ovoj oblasti se naziva nulta a obeležava sa η_0 . Do smanjenja

viskoznosti dolazi kada brzina smicanja nadvlada dejstvo Braunovog kretanja, odnosno kada započne trajna orijentacija čestica u rastvoru. Pri visokim brzinama smicanja očekuje se da viskoznost teži nekoj vrednosti η_∞ . U ovoj oblasti su makromolekuli maksimalno orijentisani i dalje povećanje brzine smicanja ne dovodi do naknadne orijentacije makromolekula. U centralnoj oblasti, viskoznost rastvora može opasti i za nekoliko redova veličine. Vrednost η_0 i $\dot{\gamma}_c$ zavise od prirode polimera, molarne mase, koncentracije, rastvarača i temperature. „Univerzalna“ kriva se može dobiti upotrebom redukovanih veličina (η/η_0 i $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$) pri čemu eksponent d je isti u svim slučajevima. d je rastuća funkcija $c[\eta]$ do vrednosti $c[\eta] = 20$. Teorija *Graessley*-a predviđa asimptotsku vrednost $d = 9/11 \sim 0,82$ za polimere uske raspodele molarnih masa. Širenje raspodele uzrokuje raniju pojavu nenjutnovskog ponašanja, manje oštar prelaz iz njutnovske oblasti i nižu vrednost d (oko 0,74). Takođe, smanjenje nagiba je često i posledica povećanja krutosti lanca. Uprkos ovim ograničenjima redukciona šema se može dobro koristiti za $c[\eta] > 30$, tj. u oblasti koncentrovanih rastvora gde prepletaji određuju ponašanje rastvora.



Slika 2-14 Kriva tečenja rastvora poliakrilamida koncentracije 0,4 %^[23]

Mnoge jednačine opisuju ponašanje viskoznosti polimernih rastvora u zavisnosti od brzine smicanja, ali su uglavnom empirijske ili semiempirijske. Najčešće korišćena je semiempirijska jednačina *Cross*-a:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^d \right]^{-1} \quad (2-52)$$

Parametar $\dot{\gamma}_0$ je povezan sa $\dot{\gamma}_c$ ali je $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c$. Vrednost η_∞ je nemoguće odrediti, ali je $\eta_0 \gg \eta_\infty$ pa se η_∞ u velikom broju slučajeva može zanemariti. Ovo razmatranje je bitno zbog konstruisanja „master“ krivih koje su korisne jer pojednostavljuju tretman podataka za različite sisteme i uslove dajući uvid u strukturu polimernih lanaca. Master krive nastaju ili superpozicijom (grafički) pomeranjem krivih duž x i y-ose, ili upotrebom redukovanih promenljivih (η/η_0 i $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$). Kako je $\dot{\gamma}_c$ teško odrediti često se menja sa $\dot{\gamma}_0$. Određivanje vrednosti η_0 kod rastvora polisaharida (kruti lanci) je izuzetno teško. Vrednost kritične brzine smicanja $\dot{\gamma}_c$ opada brzo sa porastom koncentracije.

2.6.2 Viskoelastična svojstva rastvora polisaharida

Viskoelastična svojstva polimernih tečnosti (rastopi i rastvori) u velikoj meri imaju univerzalno ponašanje iako postoje male razlike. Obzirom na kompleksnu prirodu polimera relaksacija polimera obuhvata nekoliko redova veličina u vremenskoj skali. Dok su relaksacije (reorganizacije) monomernih jedinica i segmenata relativno brze, relaksacije koje određuju tečenje („termički relaksacioni procesi“) su povezane sa reorganizacijom celog lanca i zavise od molarne mase i dužine bočnih grana. Procesu su još sporiji u slučaju prepletenih makromolekula.

2.6.2.1 Razblaženi rastvori

Posmatrajmo linearan fleksibilan lanac u razblaženom rastvoru gde ne dolazi do preplitanja. Rouzov (*Rouse*) model polimernog lanca predstavlja $N+1$ identičnu kuglu povezanu sa N identičnih opruga. Segmenti su predstavljeni entropijskim oprugama dužine b i krutosti $3k_B T/b^2$, dok je trenje koncentrisano na sferne kugle, pri čemu se podrazumeva da ne postoje hidrodinamičke interakcije između kugli. Dinamika je opisana Braunovim kretanjem. Tako se dobija jednačina koja izražava relaksacione module razblaženih rastvora koji sadrže $n_m = cN_d/M$ molekula polimera po jedinici zapremine, zanemarujući doprinose rastvarača.:

$$G(t) = n_m k_B T \sum_{p=1}^N e^{-t/\tau_p} \quad (2-53)$$

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2} \text{ i } \tau_1 = \frac{f_0 N^2 b^2}{6\pi^2 k_B T} = \frac{6(\eta_0 - \eta_s)M}{\pi^2 cRT} \quad (2-54)$$

Gde je f_0 translacioni koeficijent trenja, N - broj statističkih elemenata lanca, $b = n_m b_0$. Najduže relaksaciono vreme, τ_1 , se obeležava τ_R a često naziva i Rouzovo relaksaciono vreme. Kada je $G(t)$ poznato može se odrediti viskoznost pri nultoj brzini, η_0 , modul sačuvane energije, $G'(\omega)$, modul izgubljene energije, $G''(\omega)$:

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt$$

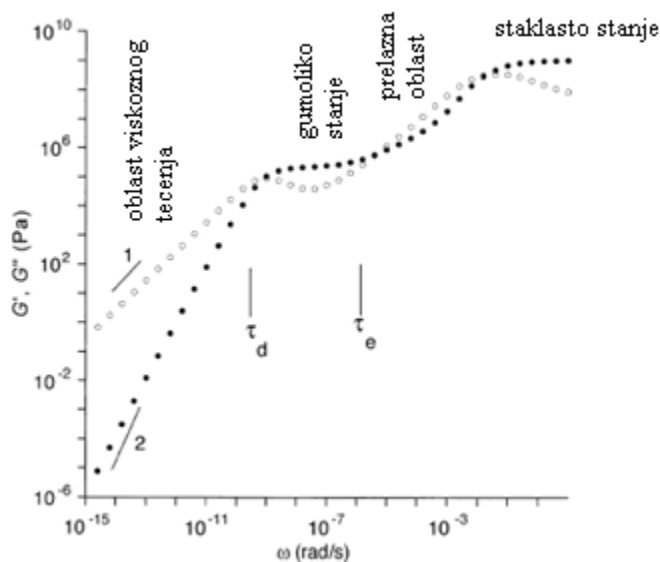
$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt$$

„Mehanički spektar“ (tj. grafik zavisnosti $G'(\omega)$ i $G''(\omega)$ od ω u bilogaritamskom grafiku) u Rouzovom modelu pokazuje dve karakteristične oblasti sa prilično ostrim prelazom između njih. Za $\omega\tau_1 \ll 1$, G' je su proporcionalno sa ω^2 a G'' sa ω . Isto važi i za Cimov model^[62]. Ovo je oblast viskoznog tečenja. Nagib u bilogaritamskom grafiku za ove module su očekivani za linearne polimere. Za $\omega\tau_1 \gg 1$ po Rouzovom modelu $G' = G'' \propto \omega^{1/2}$ a moduli ne zavise od molarnih masa. Po Cimovom modelu u ovoj prelaznoj oblasti G' i G'' su proporcionalni $\omega^{2/3}$. U odnosu na Rouzov model, Cim je uključio i uticaj hidrodinamičkih interakcija. U Cimovom modelu $\tau_p = \tau_1/p^\mu$, a $\mu = 3\nu$. Za θ - uslove kod linearnih polimera μ je $3/2$, a za termodinamički dobre rastvarače ($\nu = 0,6$) μ je $9/5$. Oblik mehaničkog spektra je identičan u oblasti viskoznog tečenja kao i u Rouzovom modelu. Razlike se javljaju pri višim frekvencijama gde G' i G'' variraju sa $\omega^{1/\mu}$, a G'' je veće od G' . Eksperimentalni rezultati razblaženih rastvora polimera uske raspodele molarnih masa pokazuju ponašanje blisko onom opisanim Cimovim modelom.

2.6.2.2 Semirazblaženi rastvori (preplitanje lanaca)

Povećanjem koncentracije polimera u rastvoru ($c^* < c < c^{**}$) dolazi do prožimanja klupčadi, pa se smanjuje uticaj hidrodinamičkih interakcija, tako da se očekuje pomeranje ponašanja od Cimovog ka Rouzovom modelu. Tipičan primer ponašanja rastopa polimera uske raspodele molarnih masa prikazan je na slici 2-15.



Slika 2-15 Tipičan mehanički spektar prepletenog polimernog sistema^[23]

Efekat preplitanja najbolje se vidi u platu, gde je G' skoro konstantno a G'' postaje manje od G' , tako da se krive seku u dve tačke. Karakteristično viskoelastična oblast ili „gumoliko“ ponašanje se javlja između oblasti viskoznog tečenja i *prelazne* oblasti. Prelazna oblast se nalazi između staklaste oblasti i oblasti gumolikog ponašanja. U prelaznoj oblasti na deformaciju makromolekuli odgovaraju konformacionim promenama lanaca koji su kraći od rastojanja između prepletaja. U ovoj oblasti polimeri na deformaciju odgovaraju pokretima segmenata (τ_e). Za $t > \tau_e$ sistem se nalazi u oblasti gumolikog ponašanja. U oblasti viskoznog tečenja ($t < \tau_d$) dolazi do rasplitanja lanaca.

Širina platoa (oblast gumolikog ponašanja) zavisi od molarne mase. Sa porastom molarne mase raste širina platoa. Karakteristika platoa je da je G'' manje od G' . U odsustvu prepletaja G'' je uvek veće od G' . U oblasti gumolikog ponašanja G'' prolazi kroz minimum. Vrednosti modula sačuvane energije, G' , u plato oblasti je vrlo važan parametar viskoelastičnosti polimera i može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$G_N = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (2-55)$$

M_e predstavlja molarnu masu između tačaka preplitanja. G_N je slabo zavisno od temperature. Opšte je prihvaćeno da je $M_c \approx 2M_e$. Širenje raspodele molarnih masa dovodi do opadanja vrednosti G_N , a prelaz između platoa i oblasti viskoznog tečenja zone manje strm.

Mehanički spektri rastvora polimera u kojima su prisutni prepletaji su kvalitativno slični ponašanju rastopa polimera. U semirazblaženim rastvorima je:

$$\frac{1}{\dot{\gamma}_c} \approx \tau_d \propto M^3 c^{\frac{3-3\nu}{3\nu-1}} T^{-1} \quad (2-56)$$

$$G_N \propto M^0 c^{\frac{3\nu}{3\nu-1}} \quad (2-57)$$

Kao što se vidi G_N ne zavisi od molarne mase polimera, već samo od koncentracije polimera. Za neke linearne polimere u koncentrovanim rastvorima pri θ - uslovima je uočeno da

eksponent ima vrednosti od 2 do 2,3 a ne 3 kako se to očekuje iz jednačine (2-57). Ovo je posledica kompleksne zavisnosti M_e od c .

2.6.3 Polisaharidni gelovi

Bez obzira na uslove u kojima polisaharidi formiraju gelove, mehanizam i struktura nastalog gela varira od jednog do drugog polisaharida i jako zavisi od tipa polisaharida. Viskoelastična svojstva gelova su kvalitativno slična.

Po definiciji gel je dvofazni sistem dve kontinualne faze. Gel se može definisati i kao trodimenzionalna mreža sa manje više permanentnim karakterom, nastao asocijacijom molekula (ili čestica). Između asociраних molekula nalaze se zarobljeni molekula rastvarača. U praksi gel sadrži i do 99 % rastvarača, ali i dalje poseduje širok viskoelastični plato. Kada se između polimernih lanaca uspostave kovalentne veze, formirajući trodimenzionalnu mrežu nastaju gel strukture koje se nazivaju *hemijski gelovi*. U slučaju kada trodimenzionalna mreža nastaje usled postojanja fizičkih sila (vodonične, polarne itd.) nastali gel se naziva *fizički gel*. Većina bioloških makromolekula formira fizičke gelove. Gelovi nastali asocijacijom formiraju zone preplitanja (ukrštanja) koje su vrlo često visoko sredene. Prisutni dugi lanci ne mogu biti inkorporirani u zone preplitanja i bivaju visoko solvatisani. Prelaz iz sol u gel stanje je zavisn od temperature, pH, sadržaja jona. Umreženje kod fizičkih gelova je u oblastima preplitanja. Broj, veličina i položaj zona preplitanja variraju sa vremenom i temperaturom.

2.7 Termogravimetrijska analiza

Termička svojstva skroba i derivata skroba su predmet brojnih istraživanja. Jedna od najčešće korišćenih termoanalitičkih metoda kojima se ispituje termička stabilnost je termogravimetrijska analiza (TGA). Metoda može biti izotermska i neizotermska. Kod izotermske metode uzorak se podvrgava konstantnoj temperaturi a u toku vremena se meri gubitak mase uzorka u toku vremena. Prilikom izvođenja neizotermske metode uzorak se zagreva konstantnom brzinom grejanja a meri se gubitak mase uzorka na različitim temperaturama. Merenja se najčešće izvode u oksidativnoj i inertnoj atmosferi. Upotrebom ove metode može se odrediti termička stabilnost, kinetika termičke degradacije, sadržaj vlage ili lako isparljivih materija, sadržaj neorganskih materija, kinetika termičke degradacije, energija aktivacije i druga svojstva polimernih materijala. Kod neizotermske termogravimetrijske analize rezultat se prezentuje u vidu termograma, tj. zavisnosti gubitka mase od temperature. Oblik krive zavisi od kinetike degradacije, reda reakcije, energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora u Arenijusovoj (*Arrhenius*) jednačini. Mehanizam termičke degradacije može biti prosta hemijska reakcija, ali u najvećem broju slučajeva to su sukcesivne kao i paralelne hemijske reakcije. Takođe, može doći i do pojave autokatalize. Zavisno od brzine zagrevanja pojedini procesi se mogu preklapati i ne mogu se jasno razdvojiti. Zbog toga, ispitivanja termičke degradacije se izvode različitim brzinama zagrevanja i nezavisne reakcije sa različitim energijama aktivacije mogu se odrediti, kao i kinetika reakcije, red hemijske reakcije. Energija aktivacije termičke degradacije može se odrediti upotrebom neizotermske TGA pri različitim brzinama zagrevanja. Energija aktivacije može biti u pojedinim temperaturnim intervalima konstantna ili u idealnom slučaju u celom opsegu ispitivanih temperatura. U tom slučaju se odigrava prosta hemijska reakcija.

Matematički model koji se može koristiti za opisivanje kinetike termičke degradacije često se izražava na sledeći način:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(t) \quad (2-58)$$

Promena stepena reagovanja u vremenu, $d\alpha/dt$ je jednaka proizvodu funkcije konverzije i konstante brzine $k(t)$. α predstavlja stepen konverzije. Jednačina (2-58) se može koristiti samo ako su svi fizički i hemijski faktori koji mogu uticati na brzinu hemijske reakcije kontrolisani. Analitičko rešenje jednačine (2-58) je moguće samo za proste reakcije. Za složene reakcije jednačina (2-58) postaje sistem diferencijalnih jednačina, kod koga razdvajanje promenljivih nije moguće.

Relacija između konstante brzine i temperature može se izraziti Arenijusovom jednačinom:

$$k(t) = A \exp\left(-\frac{E_a^d}{RT}\right) \quad (2-59)$$

Gde je A predeksponencijalni faktor a E_a^d je energija aktivacije degradacije makromolekula. Ovi parametri mogu se odrediti kombinacijom jednačina (2-58) i (2-59):

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) A \exp\left(-\frac{E_a^d}{RT}\right) \quad (2-60)$$

Ako se uzorak zagreva konstantnom brzinom $\beta' = dT/dt$, onda je:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta' \frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha) A \exp\left(-\frac{E_a^d}{RT}\right) \quad (2-61)$$

Za konstantnu brzinu zagrevanja dobija se:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta'} \exp\left(-\frac{E_a^d}{RT}\right) dT \quad (2-62)$$

Parametri A , E_a^d mogu da se odrede iz serije krivih snimanih pri različitim brzinama.

Parametri se mogu odrediti *diferencijalnom* ili *integralnom* metodom. Stepen konverzije, α , u termogravimetrijskim merenjima se izražava kod integralnih metoda (termogravimetrija, dilatometrija) kroz jednačinu (2-63):

$$\alpha_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (2-63)$$

gde je m_0 signal (ili masa) na početku vremena, m_i signal u momentu vremena t_i , a m_f na kraju merenja. Jedna od najčešće korišćenih diferencijalnih metoda je Frimanova (*Freeman*) metoda gde se jednačina (2-61) izražava u logaritamskoj formi:

$$\ln \left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{\alpha=\alpha_i} = \ln f(\alpha_i) + \ln A - \frac{E_a^d}{RT} \quad (2-64)$$

Ako je $f(\alpha)$ konstantno za dato α_i , grafik zavisnosti $\ln \frac{d\alpha}{dt} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ daje pravu liniju čiji je nagib E_a^d / R . Ako se u Frimanovoj analizi dobija znatno veći nagib na početku procesa nego u kasnijoj fazi ovo ukazuje na prisustvo autokatalizovanih reakcija. Ako energija aktivacije pokazuje jasnu zavisnost od stepena konverzije termička degradacija je kompleksna (višestepena).

Druga vrlo često korišćena metoda za određivanje kinetičkih parametara je Ozava-Flyn-Volova (*Ozawa-Flynn-Wall*), OFW. Ova metoda je *integralna* metoda. Integracijom jednačine (2-61) dobija se:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta'} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a^d}{RT}\right) dT \quad (2-65)$$

Ako T_0 leži ispod temperature na kojoj se reakcija uočava, onda se donja granica integrala može postaviti na $T_0 = 0$, tako da se dobija:

$$\ln \left(\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right) = \ln \frac{AE_a^d}{R} - \ln \beta' + \ln p(z) \quad (2-66)$$

gde je

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (2-67)$$

gde je $z = E_a^d / RT$. Upotrebom aproksimacije koju je uveo Dojl (Doyle)^[63] $\ln p(z) = -5,3305 + 1,052 \cdot z$ u jednačinu (2-65) dobija se:

$$\ln \beta' = \ln \frac{AE_a^d}{R} - \ln(G(\alpha)) - 5,3305 + 1,052 \frac{E_a^d}{RT} \quad (2-68)$$

Kao što se vidi iz jednačine (2-68) u toku serije merenja sa brzinama zagrevanja $\beta'_1 \dots \beta'_j$ pri fiksnoj stepenu konverzije $\alpha = \alpha_k$ grafik zavisnosti $\ln \beta'_j = f(1/T_{jk})$ je prava linija sa nagibom $-1,052 E/R$. Temperature T_{jk} su one na kojima konverzija α_k se postiže pri brzini β'_j . Ako je određena energija aktivacije identična na različitim α_k , može se reći da je reakcija prosta – jednostepena. Suprotno, promena energije aktivacije sa povećanjem stepena konverzije ukazuje na kompleksnost degradacije, tako da razdvajanje varijabli u OFW analizi nije moguće. Upotrebom aproksimacije uvedene od strane Dojla direktno se dobija energija aktivacije. Greška je relativno mala (manja od 1%) za $31 < z < 47$, ali je greška veća od 3 % u slučajevima kada je $z < 25$ ili $z > 100$. Flin sugeriše prvo određivanje energije aktivacije upotrebom jednačine (1-68). Onda se srednje vrednosti temperature T_m za temperature $T_{jk} \dots$ i srednja vrednost E/RT_m odrede. Potom se energija aktivacije koreliše sa korekcionim faktorom $F(z)$. Empirijski je nađena jednačina:

$$F(z) = a_0 \left(1 + \frac{a_1 + s}{a_2 s + a_3 s^2} \right) \quad (2-69)$$

koeficijenti u jednačini (2-69) imaju vrednosti: $a_0 = 0,94961$, $a_1 = 7,72519$, $a_2 = 4,57230$ i $a_3 = 0,48906$. Maksimalna greška dobijena ovom procedurom je ispod $5 \cdot 10^{-4}$ u opsegu $4 < z < 200$.

Pored ove aproksimacije u literaturi postoji još veliki broj aproksimacija za izračunavanje integrala $p(z)$. Aproksimacija četvrtog stepena data od Senum i Yang daje poboljšanja sa maksimalnom devijacijom manjom od 0,03 % za $5 < z < 100$:

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} \frac{z^3 + 18z^2 + 88z + 96}{z^4 + 20z^3 + 120z^2 + 240z + 120} \quad (2-70)$$

3. Eksperimentalni deo

3.1 Hemikalije

Sledeći tipovi skroba su korišćeni za karboksimetilaciju skroba: kukuruzni skrob (25 mas.% amiloze, "Jabuka" Starch Industry, Srbija) i skrob iz krompira (20 mas.% amiloze, CHP GmbH, Nemačka), a za sintezu katjonskog skroba kukuruzni skrob (25 mas.% amiloze, "Jabuka" Starch Industry, Srbija).

Sve ostale hemikalije koje su korišćene (NaOH, ClCH₂COONa, CH₃CH₂OH, CuSO₄, FeCl₃, EDTA, CaCl₂, NaCl, HCl, Mureksid, A₂NO₃) su bili proizvodi ili Fluka ili Merck. Za sintezu katjonskog skroba korišćen je QUAB 188 (65 mas.% 3-hloro-2-hidroksipropil-trimetilamonijum hlorid) proizvod Degusse (Nemačka).

3.2 Sinteza derivata skroba

3.2.1 Sinteza karboksimetil-skroba u cilju optimizacije reakcionih uslova i količine reaktanata

Sinteza karboksimetil-skroba, CMS, je izvođena po delimično modifikovanom postupku za karboksimetilovanje smeše celuloze i skroba, koji su razvili *Samer* i *Bochov*^[65]. Sinteza karboksimetil-skroba je izvođena u dve faze. U prvoj fazi izvodi se alkalizacija skroba natrijum-hidroksidom. Smeša skroba, etanola i vodenog rastvora natrijum-hidroksida se meša upotrebom mehaničke mešalice 20 min pri sobnoj temperaturi. Nakon toga smeša se zagreva na željenu temperaturu i dodaje monohlorosirćetna kiselina. Reakcija se odigrava uz mešanje određeno vreme. Kao reakcioni medijum korišćena je voda, etanol i smeša ova dva rastvarača. Sintetizovani CMS je prečišćavan rastvaranjem u vodi, neutralizacijom rastvora (pH = 7) i taloženjem sa etanolom. Istaloženi CMS je odvajan filtriranjem i sušen u vakuum sušnici pri temperaturi od 40°C do konstantne mase.

3.2.2 Priprema uzoraka karboksimetil-skroba u cilju ispitivanja svojstava karboksimetil-skroba u razblaženim i koncentrovanim rastvorima i za termogravimetrijsku analizu

Na osnovu rezultata ispitivanja uticaja reakcionih uslova i količine reaktanata određeni su optimalni uslovi za sintezu uzoraka CMS-a. Pod ovim uslovima sintetisani su uzorci CMS-a koji su korišćeni za ispitivanje ponašanja CMS-a u razblaženim i koncentrovanim rastvorima kao i za ispitivanje termičke postojanosti uzoraka CMS-a. U prvom stupnju odigravala se reakcija alkalizacije skroba vodenim rastvorom 11,5 mol/dm³ NaOH na 25 °C u etanolu kao reakcionom medijumu. Reakciona smeša je mešana mehaničkom mešalicom 20 min. Nakon toga, temperatura reakcione smeše je podignuta na 58 °C, potom je dodata željena količina natrijum-monohloracetata (Na-MCA). Drugi stupanj (koji predstavlja reakciju eterifikacije) vođen je 100 min. Količine reaktanata su date u tabeli 3-1. Za reakciju su korišćena dva tipa skroba: iz krompira i kukuruza. Sadržaj vlage, određen analizatorom vlage SARTORNIS MA40, je iznosio 10,39 mas. % u kukuruznom skrobu, a u skrobu iz krompira 16,60 mas. %.

Tabela 3-1 Sastav reakcione smeše pri sintezi karboksimetil-skroba (vreme alkalizacije od 20 minuta pri sobnoj temperaturi i 100 minuta za reakciju eterifikacije pri temperaturi od 58 °C)

Uzorak	Tip skroba	Masa nesušenog skroba, g	Zapremina etanola, cm ³	Zapremina 11,5 mol/dm ³ natrijum hidroksida, cm ³	Masa natrijum monohloracetata, g
CMS1	Krompir	40	120	28	43
CMS2					28
CMS3					15
CMS4	Kukuruz				15
CMS5					28
CMS6					43

Nakon sinteze dobijeni karboksimetil-skrob je rastvaran u destilovanoj vodi a potom taložen etanolom, sušen u sušnici pri temperaturi od 50 °C i mleven. Samleveni karboksimetil-skrob je dispergovan u acetonu i preveden u kiseli oblik (H-CMS) dodavanjem 3 cm³ 6 mol/dm³ hlorovodonične kiseline na 1 g karboksimetil-skroba. Disperzija je mešana 30 minuta na magnetnoj mešalici, a nakon toga je tečna faza dekantovana. Preostalom talogu je dodavan 80 mas.% etanol u cilju uklanjanja zaostalih soli. Uzorak je na ovaj način prečišćavan dok provodljivost dekantovanog filtrata ne padne ispod 50 μS cm⁻¹ (obično ispod 25 μS cm⁻¹). Nakon uklanjanja soli uzorak je ponovo dispergovan u acetonu, filtriran i sušen u vakuum-sušnici pri temperaturi od 50 °C do konstantne mase i mleven. Ovako prečišćenom i osušenom H-CMS-u je određen sadržaj vlage, a potom je određivan stepen supstitucije.

3.2.3 Sinteza katjonskog skroba

Sinteza katjonskog skroba (KS) je izvođena u dva stupnja. U prvom stupnju je izvođena alkalizacija skroba natrijum-hidroksidom na 25 °C. Preliminarna ispitivanja su pokazala da je reakcija katjonizacije efikasnija u vodi kao rastvaraču nego u etanolu. Na osnovu ovih ispitivanja pripremljen je uzorak katjonskog skroba prema sledećoj proceduri: smeša skroba (30 g), 11,5 mol/dm³ rastvor NaOH (33 cm³) i vode (240 cm³) je mešana 20 min pri sobnoj temperaturi. Nakon toga smeša je zagrevana na 60 °C i u smešu je uz mešanje ukapavan QUAB 188 (21 cm³). Vreme trajanja reakcije eterifikacije (drugi stupanj) je iznosilo 4h. Uzorak katjonskog skroba nakon sinteze je neutralisan (pH oko 7), a potom taložen etanolom. Staloženi KS je odvajan filtriranjem i sušen u vakuum sušnici pri temperaturi od 40 °C do konstantne mase. Nakon sušenja uzorak je prečišćavan ekstrakcijom 80 mas.% izopropnola u vodi u Soksletovom uređaju, do momenta kada se provodljivost filtrata nije značajno menjala između dva merenja.

3.3 Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage u uzorcima skroba i derivata skroba je određivan korišćenjem uređaja Moisture Analyzer, SARTORIUS MA 40.

3.4 Određivanje stepena supstitucije

3.4.1 Određivanje stepena supstitucije karboksimetil-skroba

3.4.1.1 Određivanje stepena supstitucije direktnom titracijom

Kiseo oblik karboksimetil-skroba (H-CMS) je nerastvoran u vodi i kako bi se sprečilo naglo bubrenje čestica karboksimetil-skroba pri titraciji natrijum-hidroksidom, titracija je izvođena u rastvoru 2 mas.% natrijum-hlorida. Na analitičkoj vagi je odmeravano oko 2 g karboksimetil-skroba i dispergovano 15 minuta na sobnoj temperaturi u 2 mas.% rastvoru natrijum-hlorida. Titracija je izvođena 1 mol/dm³ rastvorom NaOH na automatskom titratoru TITRAPROCESSOR 636 METROHM. Uređaj meri promenu pH u zavisnosti od količine dodatog natrijum hidroksida. Titracija je izvođena do pH = 12, a kao ekvivalentna tačka titracije je uzimana prevojna tačka na krivoj titracije pH = f(V_{NaOH}). Postupak je ponavljan tri puta, a srednja vrednost je uzimana kao ekvivalentna zapremina 1 mol/dm³ NaOH, koja je korišćena za izračunavanje stepena supstitucije, DS. Iz ekvivalentne zapremine 1 mol/dm³ NaOH izračunava se količina karboksilnih grupa u uzorku prema jednačini:

$$n(\text{COOH}) = Ve \cdot 1$$

(3-1)

Ve, dm³

n, mol

Na osnovu dobijene vrednosti količine karboksilnih grupa u uzorku, mase uzorka i vlažnosti određuje se stepen supstitucije:

$$m_s = \left(1 - \frac{\text{vlažnost, \%}}{100}\right) \cdot m_u$$

(3-2)

m_u – masa uzorka

m_s – masa suvog uzorka

$$DS = \frac{162 \cdot n(\text{COOH})}{m_s - 58 \cdot n(\text{COOH})}$$

(3-3)

162 - molarna masa anhidroglukozidne jedinice

58 - razlika molarnih masa supstituenta (CH₂COOH) i H

3.4.1.2 Određivanje stepena supstitucije povratnom titracijom hlorovodoničnom kiselinom

Pored određivanja stepena supstitucije direktnom titracijom karboksimetil-skroba natrijum hidroksidom, stepen supstitucije je određivan i povratnom titracijom hlorovodoničnom kiselinom. Na analitičkoj vagi se odmeri oko 0,5 g uzorka (kiseo oblik H-CMS) i kvantitativno prenese u erlenmajer od 100 cm³. U erlenmajer se odpipetira 20 cm³ 0,2 mol/dm³ NaOH i oko 50 cm³ bidestilovane vode i promeša na magnetnoj mešalici do potpunog rastvaranja. Na ovaj način je u višku NaOH celokupna količina –COOH grupa prevedena u oblik soli –COO⁻ Na⁺. Rastvor se kvantitativno prebaci u normalni sud od 100 cm³ i dopuni bidestilovanom vodom do crte. U erlenmajer od 100 cm³ odpipetira se 25 cm³ rastvora, doda od 50 do 100 cm³ bidestilovane vode a potom se titriše 0,05 mol/dm³ HCl uz fenolftalein kao indikator. Paralelno se priprema i uzorak za slepu probu (sve identično samo bez uzorka). Titracija se ponovi tri puta i izračuna srednja vrednost zapremine 0,05 mol/dm³ HCl neophodna za titraciju viška NaOH. Na osnovu utroška HCl za titraciju slepe probe i rastvora karboksimetil-skroba odredi se količina karboksilnih grupa, n(COOH), u uzorku:

$$n(\text{COOH}) = (Vb - V) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 4$$

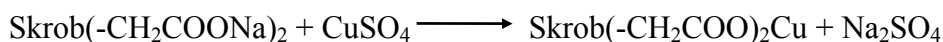
Vb - utrošak HCl za titraciju slepe probe
 V - utrošak HCl za titraciju uzorka

$$4 - \frac{\text{Ukupna zapremina rastvora (100 cm}^3\text{)}}{\text{Zapremina rastvora za titraciju (25 cm}^3\text{)}} \quad (3-4)$$

Na osnovu određene količine karboksilnih grupa u uzorku, vlažnosti i mase odmerenog uzorka koristeći jednačine (3-2) i (3-3) odredi se stepen supstitucije.

3.4.1.3 Određivanje stepena supstitucije karboksimetil-skroba taloženjem bakar-sulfatom

Postupak određivanja stepena supstitucije taloženjem bakar-sulfatom je već opisivan u ranijim radovima^[64-66]. Za ovu metodu je bilo neophodno prevesti CMS iz kiselog oblika (H-CMS) u oblik soli (u daljem tekstu samo CMS). U ovoj metodi CMS se rastvara u vodi i taloži bakar-sulfatom.



Bakar-sulfat se dodaje u višku i posle reakcije sa karboksimetil-skrobom preostali višak se određuje titracijom sa etilendiamintetraacetatom (EDTA) u prisustvu mureksida kao indikatora. Iz razlike etilendiamintetraacetata koji je utrošen pri titraciji ispitivanog uzorka i slepe probe određuje se vezani bakar i količina uvedenih $-\text{CH}_2\text{COONa}$ grupa u makromolekul skroba, kao i prosečni stepen supstitucije, DS .

0.625g karboksimetil-skroba (pri porastu vrednosti DS iznad 0.5 ova vrednost se odgovarajuće smanjuje) se odmeri na analitičkoj vagi i unese u erlenmajer od 100 cm^3 , a zatim se okvasi sa 1 cm^3 etanola i potpuno rastvori u 50 cm^3 vode. Po dodatku 20 cm^3 amonijum hloridaⁱⁱ (puffer) rastvoru se podešava pH-vrednost sa 0,1 mol/dm^3 NaOH odnosno 0,1 mol/dm^3 HCl na 7,5 do 8,0

Dobijeni rasvor se prenese u meskolben od 250 cm^3 i doda 50 cm^3 rastvora bakar sulfataⁱⁱⁱ i ostavi uz povremeno mućkanje da stoji 15 minuta. Tada se dodatkom vode meskolben dopuni do crte, a zatim se nastali talog soli karboksimetil-skroba i bakra filtriranjem odvoji od rastvora^{iv}.

Od preostalog rastvora se odpipetira 100 cm^3 i unese u erlenmajer od 300 cm^3 , doda na vrh špatule mureksida^v (indikator) i titriše 0.05 mol/dm^3 rastvorom etilendiamintetraacetata^{vi} dok se boja ne promeni iz žute preko zelene do violetplave.

Paralelno se pod istim uslovima, ali bez dodatka karboksimetil-skroba, pripremi slepa proba i titriše na isti način (natrijumova so hlorsirćetne kiseline ne daje talog sa bakarsulfatom).

Na osnovu količina utrošene EDTA za slepu probu i titraciju određuje se DS :

ⁱⁱ Rastvor pufera - amonijum hlorida (pH=5.2): 10g NH_4Cl se rastvori u vodi, unese u merni sud od 1 dm^3 i dopuni vodom do crte.

ⁱⁱⁱ Rastvor bakarsulfata: 9.825 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se rastvori u vodi, unese u merni sud od 1 dm^3 i dopuni do crte.

^{iv} Prilikom određivanja stepena supstitucije uzoraka karboksimetil-skroba sintetisanih u vodi, talog nije padao već se nalazio u vidu gel čestica. Taloženje je izvršeno dodatkom 40 cm^3 alkohola. Dalji postupak je bio identičan.

^v Mureksid - indikator: 0.1 g mureksida se u avanu dobro izmeša sa 10g NaCl.

^{vi} Rastvor 0.05 M etilendiamintetraacetata, EDTA: 18.612g $\text{EDTA-Na}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se rastvori u vodi, unese u merni sud od 1 dm^3 i dopuni do crte.

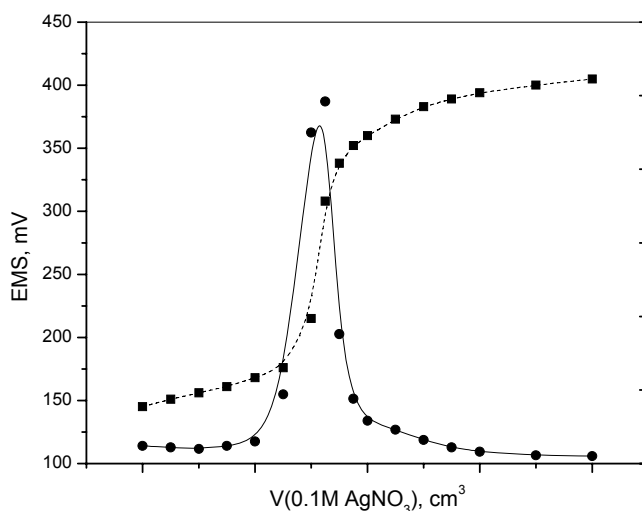
$$n(-CH_2COONa) = (b - a) \cdot C \cdot 2 \cdot 2.5 \quad (3-5)$$

$$DS = \frac{162 \cdot n(-CH_2COONa)}{G - 80 \cdot n(-CH_2COONa)} \quad (3-6)$$

- a* - zapremina rastvora EDTA utrošena za neutralizaciju rastvora uzorka karboksimetil-skroba (cm³)
b - zapremina rastvora EDTA utrošena za neutralizaciju slepe probe
C - koncentracija rastvora EDTA (0.5 · 10⁻⁴ mol/cm³)
 2 - odnos broja molova -CH₂COONa i broja molova utrošene EDTA za titraciju bakra u rastvoru
 2.5- odnos ukupne zapremine rastvora (250 cm³) i zapremine upotrebljene za titraciju (100 cm³)
n(-CH₂COONa) - količina -CH₂COONa koja se nalazi u odmerenoj masi uzorka *G*
G - masa odmerenog uzorka (g)
DS - stepen supstitucije
 162 - molarna masa glukozidne jedinice (g/mol)
 80 - pošto se u toku reakcije eterifikacije pri stepenu supstitucije *DS*=1 vodonik menja -CH₂COONa grupom to znači da se molarna masa supstituisane glukozidne jedinice poveća za 81-1 = 80 po jediničnom stepenu supstitucije.

3.4.2 Određivanje stepena supstitucije katjenskog skroba

Stepen supstitucije određivan je potenciometrijskom titracijom uz upotrebu srebro/srebrohloridne elektrode kao indikatorske i zasićene kalomelove elektrode kao referentne. Kao titraciono sredstvo korišćen je 0,1 mol/dm³ rastvor srebro-nitrata. U toku titracije meri se aktivnost jona srebra. Prilikom titracije joni srebra reaguju sa hloridima gradeći talog srebrohlorida. Po dostizanju ekvivalentne tačke elektrohemijski potencijal raste usled naglog povećanja jona srebra. Tačka titracije je određivana iz prevojne tačke. Standardizacija pripremljenog rastvora srebro-nitrata određivana je pravljenjem rastvora poznate koncentracije NaCl koji je potom titrisan rastvorom srebro-nitrata. Na slici 3-1 je prikazana kriva titracije i diferencijalna kriva titracije dobijene prilikom određivanja stepena supstitucije katjenskog skroba.



Slika 3-1 Kriva dobijena potenciometrijskom titracijom uzorka katjenskog skroba rastvorom srebro-nitrata.

Stepen supstitucije određivan je prema sledećoj jednačini

$$DS = \frac{162 \cdot n(Cl^-)}{m - 151,6 \cdot n(Cl^-)} \quad (3-7)$$

$$n(Cl^-) = Ve \cdot C_M(AgNO_3) \quad (3-8)$$

gde je $n(Cl^-)$ – broj molova hloridnih jona u rastvoru, m – masa odmerenog uzorka za određivanje DS , 151,6 – razlika masa supstituenta i vodonika. Step en supstitucije sintetisanog uzorka je iznosio 0,30.

3.5 Priprema rastvora za ispitivanje uzoraka metodom statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti i za određivanje graničnog viskozitetnog broja

Metode rasipanja svetlosti koriste se kako bi se stekao uvid u oblik i ponašanje čestica u jako razblaženim rastvorima („beskonačno“ razblaženje). Osnovni problem kod ovih metoda je potreba „idealno“ prečišćenog rastvora, tj. rastvora bez prisutnih tragova prašine i drugih nečistoća. Prisustvo nečistoća dovodi do pojave nerealnih („prividnih“) molarnih masa, M_w , i poluprečnika rotacije, R_g , kod ispitivanja statičkim rasipanjem svetlosti i do pojave smetnji u odzivu prilikom ispitivanja dinamičkim rasipanjem svetlosti. Zbog toga je potrebno uzorak što bolje prečistiti, i koristiti sudove iz kojih su uklonjene nečistoće (prašina). Pranje posuda se izvodi upotrebom destilisanog acetona („in situ“). Tek u dobro oprane posude mogu se sipati rastvori za ispitivanje rasipanja svetlosti. Uobičajeno je da se za ova ispitivanja prvo pripreme rastvori uzoraka veće koncentracije („štok“ rastvori) koji se potom razblažuju. Za pripremu rastvora u rastvorima soli može se „štok“ rastvor pripremati rastvaranjem uzorka u vodenom rastvoru soli, ali je bolje pripremiti rastvor u vodi i dodavati čvrstu so u već pripremljene rastvore ili rastvor soli, kako je u ovom radu i činjeno. Kako nečistoće iz rastvora ne bi dospele u oprane posude neophodno ih je ukloniti iz rastvora. Uklanjanje nečistoća iz rastvora se izvodi ili ultracentrifugiranjem (do 300000 g) ili upotrebom membrana sa vrlo finom veličinom pora.

3.5.1 Priprema rastvora karboksimetil-skroba

Rastvori karboksimetil-skroba pripremani su u vodi i rastvorima NaCl (0,01; 0,05; 0,10 i 0,50 mol/dm³). Prvo su pripremani koncentrovani rastvori CMS-a (oko 2 g/dm³) koji su potom razblaživani na određene koncentracije pogodne za statičko rasipanje svetlosti (od 0,1 do 0,7 g/dm³) i viskozimetrijska ispitivanja. Rastvori su pripremani prvo u bidestilovanoj vodi kao rastvaraču, a potom su ovim rastvorima dodavane tačno određene količine kristalnog NaCl kako bi se dobio željeni molaritet rastvora NaCl. Pre nego što se pristupalo merenju statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti i viskozimetrijskim merenjima rastvori su ostavljani da odstoje 24 h kako bi bili sigurni da je celokupna količina čvrste supstance (CMS ili NaCl) rastvorena. Pre merenja rastvori su filtrirani kroz filtre sa veličinom pora od 0,2 μm. Ovako fin filter je korišćen u cilju uklanjanja eventualno prisutnih mikrogelova. Rastvori karboksimetil-skroba su direktno filtrirani u cilindrične ćelije korišćene za merenje intenziteta rasipanja svetlosti statičkom i dinamičkom metodom. Ćelije načinjene od specijalnog stakla su zatvarane metalnim poklopcem. I ćelije i poklopci su pre upotrebe pažljivo oslobođene prašine ispiranjem parom sveže destilisanog acetona u specijalnoj aparaturi.

3.5.2 Priprema rastvora katjenskog skroba

Prečišćen i osušen uzorak katjenskog skroba rastvoren je u bidestilovanoj vodi. Vodeni rastvor katjenskog skroba podvrgavan je degradaciji u ultrazvučnom kupatilu. Vreme izlaganja uzoraka ultrazvučnoj degradaciji iznosilo je 0, 5, 15, 30 i 60 minuta. U zavisnosti od vremena ultrazvučne degradacije uzorci su označeni kao KS0, KS5, KS15, KS30 i KS60. Dalja procedura pripreme rastvora za ispitivanja metodama statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti je identična proceduri pripreme uzoraka karboksimetil-skroba, s tom razlikom što je za filtriranje rastvora korišćen filter čija je veličina pora iznosila 0,45 µm.

3.6 Statičko rasipanje svetlosti razblaženih rastvora karboksimetil-skroba i katjenskog skroba

Za ispitivanje uzoraka metodom statičkog rasipanja korišćen je instrument FICA 50. Kao izvor svetlosti je korišćena živina lampa sa filterom koji je obezbeđivao talasnu dužinu od 436 nm. Kao standard za kalibraciju korišćen je benzen (spectrograde, Merck). Za svaku koncentraciju intenzitet rasutog svetla je sniman na 11 različitih uglova u opsegu od 30° do 150°.

Kako intenzitet rasute svetlosti zavisi od uređaja (zapremina rastvora, rastojanje ćelije od detektora) neophodno je koristiti benzen ili sličnu tečnost za kalibraciju. Intenzitet rasute svetlosti benzena pod uglom od 90° iznosi $I_B = 4,56 \cdot 10^{-5}$. Prilikom merenja rasipanja svetlosti svakog uzorka, prvo se na uređaju odredi intenzitet rasute svetlosti benzena $I_{B,R}$. Potom se određuje intenzitet rasute svetlosti rastvarača pri različitim uglovima, $I_r(\theta)$. Za svaki uzorak se priprema četiri do pet rastvora različitih koncentracija. Za svaki rastvor se snima intenzitet rasute svetlosti pri različitim uglovima, $I(c, \theta)$. Korelisana vrednost intenziteta rasute svetlosti je:

$$R_{kor} = (I(c, \theta) - I_r(\theta)) \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad (3-9)$$

Prilikom upotrebe Cimove metode koristi se zavisnost:

$$\frac{Kc}{R_{kor}} = \frac{1}{M_w} \left(\frac{1}{P(q)} + 2A_2M_w c + \dots \right) = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2}{3} R_g^2 + 2A_2M_w c + \dots \right)$$

K je optička konstanta, koja se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_a \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \frac{I_{B,R}}{2I_B} \left(\frac{n_B}{n_0} \right)^2 \quad (3-10)$$

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (3-11)$$

$P(q)$ – je faktor rasipanja koji zavisi od oblika čestice, M_w – molarna masa po masenoj zastupljenosti, A_2 – drugi virijalni koeficijent koji zavisi od interakcija čestice sa rastvaračem, q – vektor rasipanja svetlosti, n_0, n_B – indeks prelamanja svetlosti rastvarača i benzena, N_a – Avogadrov broj, λ_0 – talasna dužina svetlosti, $(\partial n / \partial c)$ – priraštaj indeksa prelamanja

svetlosti. Konstruisanjem grafika $\frac{Kc}{R_{kor}} = f\left(\frac{q^2}{3} 10^{-10} + kc\right)$ dobija se set eksperimentalnih

rezultata koji formiraju mrežu. Ekstrapolacijom eksperimentalnih rezultata na $q^2 = 0$ dobija se prava sa odsečkom $1/M_w$ i nagibom $2A_2$. Ekstrapolacijom vrednosti na $c=0$ dobija se kriva koja je određena odnosom $1/(M_w P(q))$. U slučaju dobijanja pravolinijske zavisnosti odsečak ove prave je $1/M_w$ a nagib R_g^2/M_w . U slučaju odstupanja od nelinearnosti a povijanja krive ka ordinatnoj osi neophodno je koristiti Berijevu metodu:

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_{kor}}} = f\left(\frac{q^2}{6}10^{-10} + kc\right) \quad (3-12)$$

U ovom slučaju za ekstrapolisane vrednosti na $c = 0$, odsečak prave predstavlja $1/M_W^{1/2}$ a nagib $R_g^2/M_W^{1/2}$.

3.6.1 Određivanje priraštaja indeksa prelamanja svetlosti

Priraštaj indeksa prelamanja svetlosti, dn/dc , uzoraka CMS i katjanskog skroba (KS) u različitim rastvaračima je određivan upotrebom diferencijalnog refraktometra BP-2000-V (Brice-Phoenix) na 436 nm pri temperaturi od 25 °C upotrebom Hg lampe AH-3 115V. Za svaki uzorak pripremano je minimum pet rastvora različite koncentracije i za svaku koncentraciju je po šest puta određivan priraštaj indeksa prelamanja svetlosti.

3.7 Dinamičko rasipanje svetlosti razblaženih rastvora karboksimetil-skroba i katjanskog skroba

Za ispitivanje uzoraka metodom dinamičkog rasipanja svetlosti korišćen je spektrometar ALV-5000. Izvor svetlosti je He-Ne laser (Spectra Physics, Model 9863/100KB) koji emituje svetlost talasne dužine $\lambda = 632,8$ nm. Intenzitet flokulacije rasute svetlosti je analiziran upotrebom autokorelatora (ALV-5000).

3.8 Određivanje graničnog viskozitetnog broja

Za određivanje graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, uzoraka karboksimetil-skroba u rastvorima NaCl u vodi, pri temperaturi od 25 °C, korišćen je Ubbelohde viskozimetar. Merena su vremena isticanja rastvarača i rastvora karboksimetil-skroba različitih molarnih masa. Koristeći Šulc-Blaškeovu (*Schulz-Blaschke*) jednačinu (jednačina 3-13) određen je granični viskozitetni broj uzoraka karboksimetil-skroba i skroba iz kukuruza.

$$\frac{\eta_{SP}}{C} = [\eta] \cdot (1 + k_{SB} \cdot \eta_{SP}) \quad (3-13)$$

Granični viskozitetni brojevi karboksimetil-skroba u rastvorima NaCl u vodi je određivan grafički, na uobičajeni način^[60, 67].

3.9 Reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba, karboksimetil-skroba i katjanskog skroba

Skrob iz krompira i kukuruza, uzorci karboksimetil-skrobova sintetisanih iz skroba iz krompira i kukuruznog skroba i sintetisani katjanski skrob su korišćeni za ispitivanje reoloških svojstava koncentrovanih rastvora u vodi.

3.9.1 Priprema rastvora

Odmerena količina skroba je dispergovana u bidestilovanoj vodi, a nakon toga je disperzija grejana na 115 – 120 °C 20 minuta uz mešanje pri brzini od 300 obrtaja/minuti. Rastvori CMS-a su pripremani rastvaranjem uzoraka CMS-a u bidestilovanoj vodi na sobnoj temperaturi uz mešanje, kao i uzorak nedegradiranog katjonskog skroba.

3.9.2 Reološka merenja

Za ispitivanje reoloških svojstava koncentrovanih rastvora korišćen je reometar Carri-Med CSL-100 (TA instruments). Korišćena su dva merna sistema: konus-ploča i paralelne ploče, u zavisnosti od viskoznosti rastvora. Donja ploča je statična dok se gornji deo (konus ili ploča) rotira željenom brzinom pri čemu je ispitivani fluid smešten između ova dva elementa. Pri upotrebi mernog sistema paralelnih ploča zazor između ploča je iznosio 2000 μm, dok je pri upotrebi mernog sistema konus-ploča zazor iznosio 54 μm. U oba slučaja prečnik gornjeg elementa je iznosio 4 cm.

Prilikom ispitivanja reoloških merenja pod dejstvom oscilatornog delovanja sila, merenja su izvođena u oblasti linearne viskoelastičnosti. U ovoj oblasti su izmerene karakteristike nezavisne od primenjene deformacije. Frekvencija oscilovanja je varirana od 0,01 do 10 Hz.

Upotrebom faznog pomeraja, δ , i odnosa maksimalnog napona smicanja, σ_0 , i maksimalne deformacije, γ_0 , računat je kompleksni oscilatorni modul G^* :

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot e^{i\delta} = G' + i \cdot G'' \quad (3-14)$$

Sačuvana energija elastične deformacije se izražava kroz realnu komponentu (modul sačuvane energije G'), a izgubljenu energiju kroz tečenje se izražava kroz imaginarnu komponentu (modul izgubljene energije G''). Odnos modula izgubljene energije i modula sačuvane energije se naziva faktor gubitaka $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3-15)$$

Idealna oscilatorna kriva se dobija u oblasti gumolikog ponašanja. U ovom regionu veliki molekuli ne mogu da klizaju jedni preko drugih pošto je relaksaciona sposobnost segmenata manja od brzine smicanja. U linearnom viskoelastičnom regionu, parametri mreže mogu se odrediti upotrebom modula sačuvane energije u gumolikoj oblasti, G_N , koncentracije, c , univerzalne gasne konstante, R , temperature, T , i Avogadrovog broja, N_a (jednačina 2-55).

3.10 Termogravimetrijska analiza skroba i karboksimetil-skroba

Termička degradacija uzoraka skroba iz krompira i kukuruza i sintetisanih uzoraka karboksimetil-skroba je ispitivana neizotermskom termogravimetrijskom analizom. Termogravimetrijskoj analizi podvrgnuti su uzorci karboksimetil-skroba u kiselom obliku i obliku natrijumove soli. Za ispitivanje termičke degradacije korišćen je uređaj Netzsch TG 209. Ispitivanja su izvođena u prisustvu neoksidujućeg medijuma (azot, protok 20 cm³/min) pri brzini zagrevanja od 2,5; 5; 10 i 20 °C/min. Neizotermsko ispitivanje izvođeno je od 20 °C do 500 °C.

3.11 Gel-propusna hromatografija katjenskog skroba

Raspodela molarnih masa katjenskog skroba je određivana upotrebom GPC uređaja sa TSP P100 pumpom (Thermo Separation Products), Rheodyne 7725i injector, Shodex RI-71 difrakcioni refraktometar (Showa Denko), i setom od tri kolone (poroznosti 40, 1000 i 40 Å). Merenja su izvođena na 23 °C. Uzorci katjenskog skroba su se nalazili u 0,1 mol/dm³ rastvoru NaCl. Kao eluent je korišćen 0,1 mol/dm³ rastvor NaNO₃. Protok eluenta je iznosio 1 cm³/min.

3.12 Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je izvođena na uređaju Bruker Vector 22 (Opus 2.2 Software). Uzorak za ispitivanje se nalazio u formi KBr pastila.

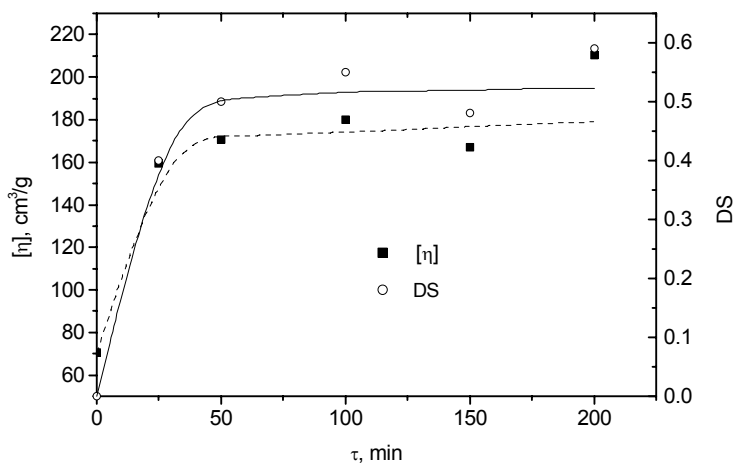
4. Rezultati i diskusija

4.1 – Optimizacija reakcije karboksimetilovanja skroba

Sinteza uzoraka karboksimetil-skroba je izvođena na način opisan u poglavlju 3.2.1. Stepem supstitucije uzoraka određivan je taložnom metodom (poglavlje 3.4.1.3). Granični viskozitetni broj je određivan u 1 mas.% rastvoru NaCl u vodi.

4.1.1 Uticaj vremena odigravanja reakcije karboksimetilovanja na stepen supstitucije skroba

Kao što je već pomenuto reakcija karboksimetilovanja se izvodi u dva stupnja. Prvi stupanj reakcije se odigrava na sobnoj temperaturi a predstavlja reakciju alkalizacije. Drugi stupanj hemijske reakcije predstavlja reakciju eterifikovanja. Za ispitivanje uticaja vremena trajanja drugog stupnja karboksimetilovanja na stepen supstitucije i vrednost graničnog viskozitetnog broja dobijenog karboksimetil-skroba korišćen je nativni kukuruzni skrob (NS). Sastav reakcione smeše i temperatura karboksimetilovanja navedeni su uz sliku 4-1.

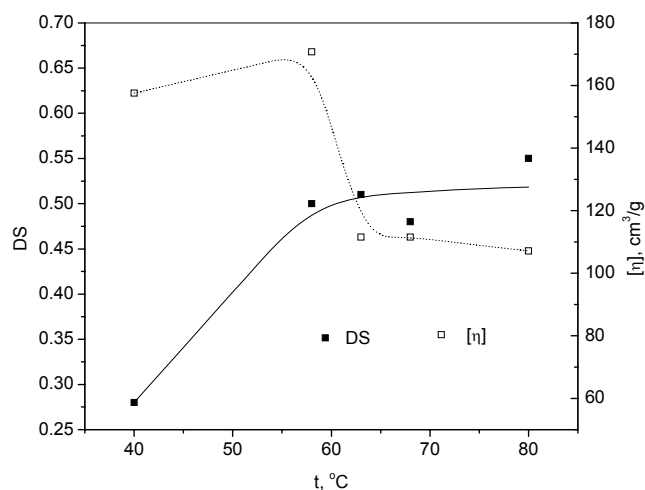


Slika 4-1 Zavisnost $[\eta]$ i DS od vremena karboksimetilovanja skroba pri temperaturi od 58 °C. (60 cm³ etanola, 20 g NS, 14 cm³ 11,5 mol/dm³ NaOH, 8 g MCA)

Urađeno je pet eksperimenata čija su vremena karboksimetilovanja iznosila 25, 50, 100, 150 i 200 min. Vrednosti DS i $[\eta]$ za dobijene proizvode su prikazani na slici 4-1. Sa slike 4-1 se vidi da sa povećanjem vremena odigravanja reakcije $[\eta]$ i DS rastu i nakon 50 min dostižu skoro konstantnu vrednost

4.1.2 Uticaj temperature odigravanja reakcije na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj nastalog karboksimetil-skroba

Za ispitivanje uticaja temperature, pri kojoj je izvođena druga faza reakcije karboksimetilovanja, na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj sintetizovanog CMS-a, korišćen je nativni skrob. Sastav reakcione smeše i vreme trajanja karboksimetilovanja su bili isti pri svim eksperimentima i navedeni su uz sliku 4-2. Reakcija karboksimetilovanja nativnog skroba je izvođena pri temperaturama od 40, 58, 63, 68 i 80 °C. Dobijenim uzorcima karboksimetil-skroba je određena vrednost stepena supstitucije, DS , i graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$. Zavisnost određenih vrednosti DS i $[\eta]$ od temperature prikazana je na slici 4-2 za uzorke dobijene karboksimetilovanjem nativnog skroba iz kukuruza.



Slika 4-2. Zavisnost DS i $[\eta]$ od temperature reakcije karboksimetilovanja skroba (60 cm³ etanola, 20 g NS, 14 cm³ 11,5 mol/dm³ NaOH, 8 g MCA i $\tau = 50$ min)

Pri sintezi CMS, DS izrazito raste sa porastom temperature do oko 58 °C. Temperature veće od 58 °C ne dovode do bitnije promene DS (slika 4.2). Iskorišćenje MCA, raste sa porastom temperature od oko 40 % koliko iznosi pri 40 °C do skoro 80 % pri temperaturi od 80 °C. Vrednosti $[\eta]$ naglo opada na oko 58 °C. Naglo opadanje $[\eta]$ može biti posledica konformacione promene makromolekula CMS-a ili njihove degradacije, ali to još nije dokazano.

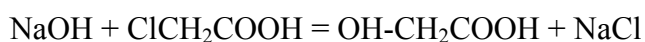
Budući da se za ispitivane uzorke, pri navedenim eksperimentalnim uslovima, maksimalni stepen supstitucije ostvaruje pri temperaturi od 58 °C, to su dalja izučavanja reakcije karboksimetilovanja skroba izvođena pri ovoj temperaturi.

4.1.3 Uticaj količine NaOH u reakcionoj smeši na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj karboksimetil-skroba

Pri ispitivanju uticaja količine natrijum-hidroksida u reakcionoj smeši na reakciju karboksimetilovanja korišćen je nativni kukuruzni skrob. Uslovi izvođenja eksperimenata i količina komponenti reakcione smeše, koje su pri svim eksperimentima bile konstantne, navedeni su uz sliku 4-3. Količina natrijum-hidroksida je pri ovim eksperimentima varirana tako da odnos broja molova natrijum hidroksida, $n(\text{NaOH})$, i anhidroglukozidnih jedinica skroba, $n(\text{AGU})$, bude između 0,7 i 4,5. Karboksimetilovanim uzorcima nativnog skroba određene su vrednosti DS i $[\eta]$ i na slici 4-3 prikazane u zavisnosti od odnosa broja molova natrijum-hidroksida i anhidroglukozidnih jedinica u reakcionoj smeši $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU})$.

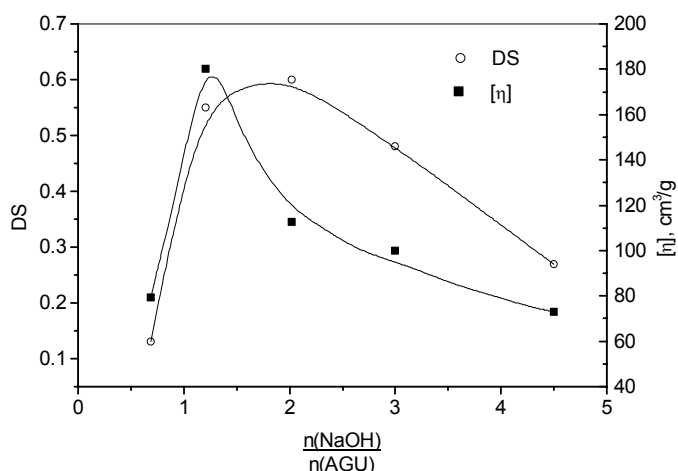
Kao što se vidi na slici 4-3, pri karboksimetilovanju nativnog skroba, zavisnost vrednosti DS i $[\eta]$ od odnosa $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU})$ u reakcionoj smeši su prikazane krivama sa maksimumom. Sličnu zavisnost za promenu DS pri karboksimetilovanju nativnog skroba dobio je i *Khalil* sa saradnicima^[15].

Navedeni autori su ovu pojavu objasnili postavkom da se pri povećanju udela NaOH u reakcionoj smeši, pored osnovne reakcije karboksimetilovanja skroba, sve intenzivnije odigrava i reakcija između NaOH i monohlorisrćetne kiseline:



Na taj način se smanjuje koncentracija monohlorisrćetne kiseline u reakcionoj smeši, a samim tim i vrednost DS sintetizovanih uzoraka. Na slici 4-3 se takođe vidi da je maksimalna vrednost za DS dobijena pri odnosu $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU}) = 2$, a za $[\eta]$ pri odnosu $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU}) = 1,2$. Ovi podaci ukazuju da pri karboksimetilovanju nativnog skroba sa povećanjem odnosa $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU})$ dolazi i do značajne razgradnje makromolekula ami-

loze i amilopektina, a možda i do intramolekulskog umrežavanja, koje takođe može da vodi smanjenju vrednosti $[\eta]$.

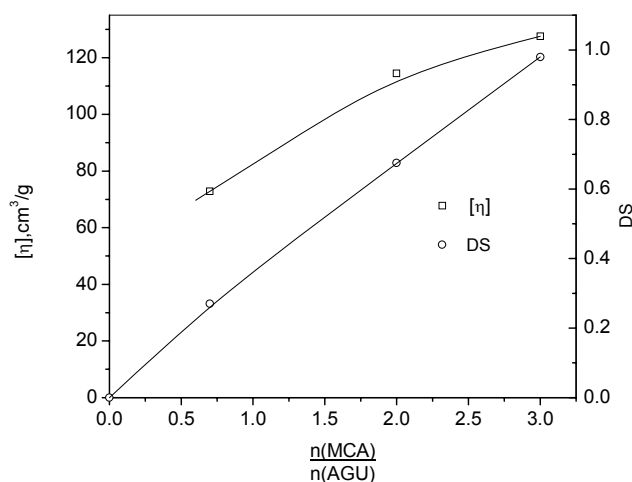


Slika 4-3. Zavisnost $[\eta]$ i DS od odnosa $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU})$ prilikom karboksimetilovanja skroba pri temperaturi od $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ (60 cm^3 etanola, 20 g NS, 8 g MCA i $\tau = 100\text{ min}$)

Shodno promenama DS , menja se i RE (odnos dobijenog i teorijskog stepena supstitucije) sa promenom odnosa broja molova NaOH i AGU. Prilikom sinteze CMNS, RE dostiže maksimalnu vrednost od oko 85 % pri odnosu $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU}) = 2$. Povećanje ovog odnosa dovodi do sniženja RE . Sniženje RE je, posledica odigravanja sporednih reakcija. Pri odnosu broja molova $n(\text{NaOH})/n(\text{AGU}) = 4,5$ RE ima vrednost od oko 30 %.

4.1.4 Uticaj količine monohlorisrćetne kiseline na stepen supstitucije skroba i granični viskozitetni broj nastalog karboksimetilskroba

Za ispitivanje uticaja udela monohlorisrćetne kiseline, MCA, u reakcionoj smeši na vrednost DS i GVB sintetizovanih uzoraka karboksimetilskroba, korišćen je nativni kukuruzni skrob. Pri ovim eksperimentima odnos broja molova monohlorisrćetne kiseline, $n(\text{MCA})$, i anhidroglukozidnih jedinica skroba, $n(\text{AGU})$, variran je u granicama od 0,7 do 3,0. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4-4.

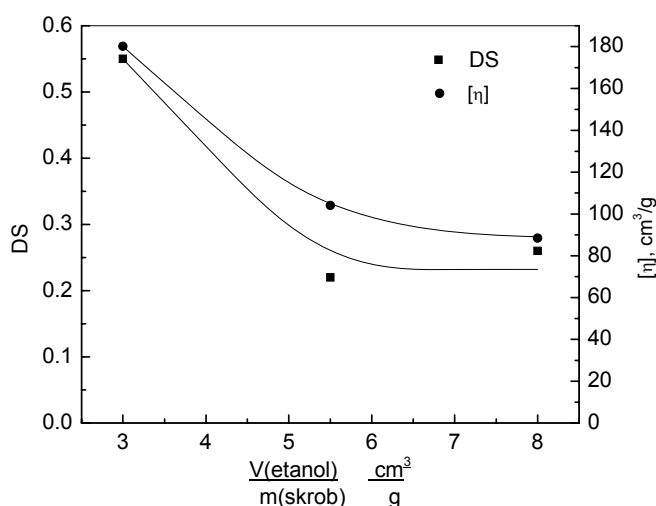


Slika 4-4 Zavisnost $[\eta]$ i DS od odnosa $n(\text{MCA})/n(\text{AGU})$ prilikom karboksimetilovanja skroba pri temperaturi od $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Reakcioni uslovi: 60 cm^3 etanola, 20 g NS, $48,3\text{ cm}^3$ $11,5\text{ mol/dm}^3$ NaOH i $\tau = 100\text{ min}$)

Količina svih drugih komponenti u reakcionoj smeši, kao i temperatura i vreme karboksimetilovanja bili su isti i navedeni su uz sliku 4-4. Kao što se vidi na slici 4-4, pod navedenim eksperimentalnim uslovima vrednost DS , kao i $[\eta]$ karboksimetilovanog skroba rastu praktično linearno sa udelom MCA u reakcionoj smeši, ali je iskorišćenje MCA u reakciji karboksimetilovanja relativno malo (oko 30 %). Ova linearna zavisnost ukazuje na to da je reakciona efikasnost konstantna i da praktično ne zavisi od količine MCA u opsegu ispitivanja. Logično je očekivati da bi dalje povećanje količine MCA dovelo do smanjenja reakcione efikasnosti jer je maksimalni stepen supstitucije manji od tri (zbog prisustva amilopektina u kome se na mestima grananja "gubi" jedna OH-grupa sposobna da reaguje). Sa slike 4-4 se takođe vidi da vrednost DS karboksimetilovanog nativnog skroba, pri navedenim eksperimentalnim uslovima, raste brže od vrednosti GVB.

4.1.5 Uticaj koncentracije reaktanata i reakcionog medijuma na stepen supstitucije i granični viskozitetni broj karboksimetil-skroba

Na slici 4-5 su prikazani rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja koncentracije reaktanata na vrednosti DS i GVB sintetizovanog karboksimetil-skroba. Količina reaktanata pri ovim eksperimentima karboksimetilovanja nativnog skroba je bila konstantna i navedena je uz sliku 4-5, a njihova koncentracija je smanjivana tako što je povećavana količina rastvarača (reakcionog medijuma) - etilalkohola. Kao što se vidi na slici 4-5 najveći stepen supstitucije nativnog skroba se ostvaruje pri odnosu količine skroba i etilalkohola 1:3.

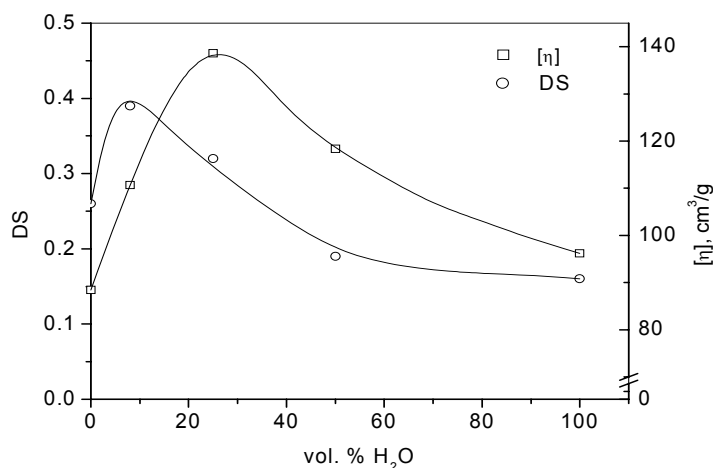


Slika 4-5 Zavisnost $[\eta]$ i DS od odnosa $V(\text{etanol})/m(\text{skroba})$ prilikom karboksimetilovanja skroba pri temperaturi od 58 °C (20 g NS, 14 cm³ 11,5 mol/dm³ NaOH, 8 g MCA i $\tau = 100$ min)

Iskorišćenje MCA opada sa porastom zapremine reakcione smeše. Tako je pri odnosu $V(\text{etanol})/m(\text{skrob}) = 3$ iskorišćenje MCA oko 80 %. Povećanjem zapremine rastvarača do 110 cm³, RE opada do oko 35%. Dalje povećanje zapremine etanola ne doprinosi značajnoj promeni RE . Ovakvo ponašanje je verovatno posledica veće reakcione selektivnosti.

Izvođenje eksperimenata karboksimetilovanja skroba u etilalkoholu je izabrano zbog toga što se pod tim uslovima očuva granularna struktura skroba i dobije karboksimetil-skrob u obliku finog praha. Međutim, pri nekim eksperimentima karboksimetilovanja dobijen je proizvod u obliku gela, koji se teško izdvaja iz reakcione smeše, pere i suši. Analizom uslova izvođenja takvih eksperimenata konstatovano je da se CMS u obliku gela dobija kada je u reakcionoj smeši prisutna veća količina vode. Da bi se ispitao uticaj udela vode u reakcionoj smeši na vrednost DS , $[\eta]$ i oblik sintetizovanog karboksimetil-skroba, izvedeno je pet sinteza karboksimetil-skroba pri kojima su udeli reaktanata u reakcionoj smeši bili isti ali je reakcioni

medijum u jednom slučaju bila čista voda, u drugom “čist” etilalkohol, a u trećem, četvrtom i petom je udeo vode iznosio 8, 25 i 50 vol.%, respektivno. Dobijenim uzorcima su određene vrednosti DS i $[\eta]$ prikazane na slici 4-6.



Slika 4-6 Zavisnost $[\eta]$ i DS od sastava rastvarača pri reakciji karboksimetilovanja skroba (20 g NS, 14 cm³ 11,5 mol/dm³ NaOH, 8 g MCA, 60 cm³ rastvarača, t = 58 °C, τ = 100 min)

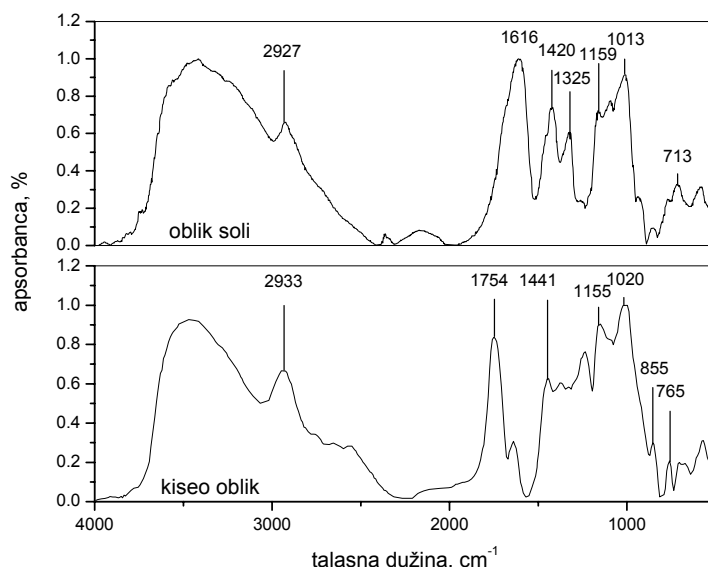
Eksperimentalni rezultati prikazani na slici 4-6 pokazuju da se maksimalna vrednost DS dobija pri udelu vode u reakcionoj smeši od 8 vol.%. Povećanjem količine vode smanjuje se DS ali GVB i dalje raste sve dok udeo vode ne dostigne 25 vol.%. *M.I. Khalil* sa saradnicima^[15] ispitivao je uticaj različitih rastvarača na reakciju karboksimetilovanja skroba. Menjali su odnos vode i organskog rastvarača (izopropanol, dimetilformamid, cikloheksan, aceton i metanol). Primetili su da se maksimalni stepen supstitucije postiže pri 20 vol.% vode, bez obzira na tip organskog rastvarača.

4.2 Svojstva karboksimetil-skroba

Za ispitivanje svojstava karboksimetil-skroba pripremljeno je šest uzoraka karboksimetil-skroba. Tri uzorka su pripremljena koristeći skrob od krompira, a preostala tri koristeći skrob iz kukuruza. Optimalni reakcioni uslovi i količine reaktanata, određene u prethodnom poglavlju, su korišćene za sintezu ovih uzoraka. U cilju ispitivanja uticaja stepena supstitucije na svojstva karboksimetil-skroba, korišćene su različite količine natrijumove soli monohlorsirćetne kiseline. Odnos broja molova natrijumove soli monohlorsirćetne kiseline i anhidroglikozidnih jedinica je iznosio oko 0.6; 1.2 i 1.8. U poglavlju 3.2.2 opisana je sinteza uzoraka karboksimetil-skroba zajedno sa postupkom prečišćavanja uzoraka i određivanjem stepena supstitucije. Nakon prečišćavanja uzoraka dobijen je CMS u kiselom obliku. Kiseli oblik karboksimetil-skroba je nerastvoran u vodi i potrebno ga je prevesti u bazni oblik. Za prevođenje CMS iz kiselog u bazni oblik korišćen je rastvor NaOH čime je dobijena rastvorna natrijumova so karboksimetil-skroba. Kako ne bi ostalo NaOH u višku prilikom prevođenja CMS iz kiselog u bazni oblik, prvo je određen stepen supstitucije uzoraka povratnom titracionom metodom (Poglavlje 3.4.1.2), a potom je na osnovu dobijenih rezultata i određenog sadržaja vlage u uzorak dodavana tačna količina NaOH. Uzorak nije ispiran kako ne bi deo Na⁺ bio izgubljen već je uzorak nakon neutralizacije taložen etanolom, a rastvarači su uklanjani sušenjem u sušnici. Osušen uzorak je mleven i korišćen za dalju karakterizaciju.

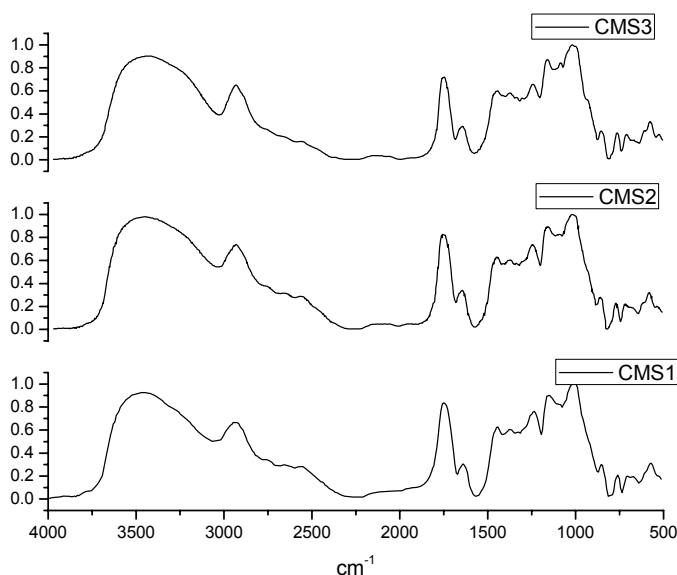
4.2.1 FTIR spektroskopija karboksimetil-skroba

Odigravanja hemijske reakcije između OH-grupa skroba i monohlorosirćetne kiseline provedeno je upotrebom FTIR-spektroskopije. FTIR-spektroskopija je izvođena nakon prečišćavanja uzoraka. Na slici 4-7 prikazani su FTIR-spektri uzorka CMS1 u kiselom obliku i obliku soli. Na grafiku koji je dobijen snimanjem CMS1 u obliku soli uočavaju se apsorpcijske trake u oblasti od $1300 - 800 \text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju pokretima CC, CO, CH i COH^[68,69]. Traka na 2927 cm^{-1} potiče od C-H a na 1159 cm^{-1} od C-O-C vibracija α -1,4-glikozidnih veza. Traka na 1013 cm^{-1} je posledica vibracija CH₂-O-CH₂. Trake na 1325 , 1420 i 1616 cm^{-1} potiču od karboksimetil-grupa^[69,70]. Položaji traka na FTIR spektrima CMS1 u obliku soli i kiselom obliku se razlikuju. Karakteristična traka uzorka u obliku soli na 1616 cm^{-1} (-COONa) pomeren je na 1754 cm^{-1} (-COOH) kod uzorka u kiselom obliku. Slično ponašanje je uočeno i kod uzoraka karboksimetil-hitozana^[71].



Slika 4-7 FTIR-spektar uzorka CMS1 u obliku natrijumove soli i u kiselom obliku

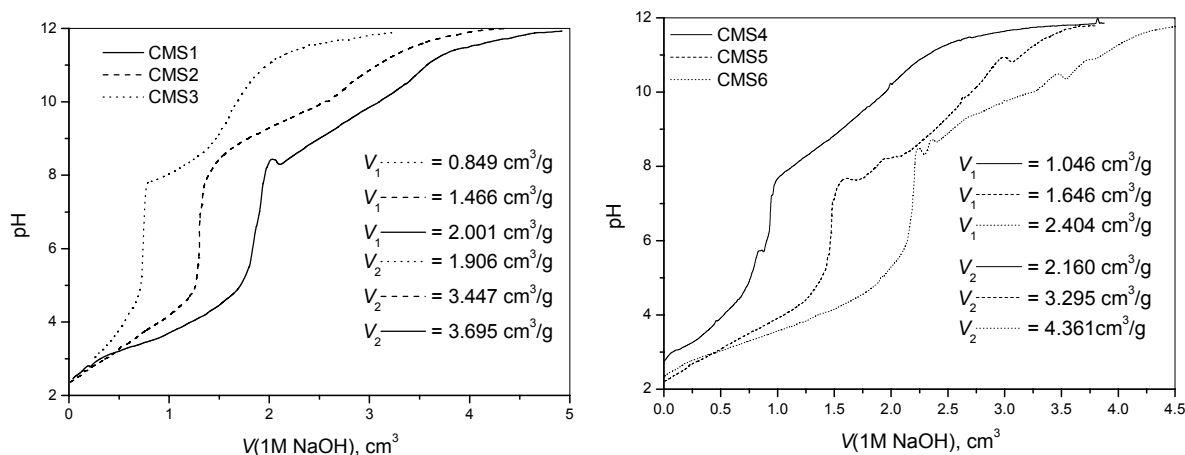
Na slici 4-8 prikazani su FTIR spektri uzoraka H-CMS1, H-CMS2 i H-CMS3. Razlika u obliku krivih i položajima traka nema. Jedina bitnija razlika koja se uočava je u odnosu intenziteta traka na 1754 cm^{-1} i 1020 cm^{-1} .



Slika 4-8 FTIR-spektar uzorka H-CMS1, H-CMS2 i H-CMS3

4.2.2 Određivanje stepena supstitucije karboksimetil-skroba

Vrednosti stepena supstitucije svih šest sintetisanih uzoraka su određeni upotrebom tri opisane metode. Upotrebom metode direktne titracije dobijaju se titracione krive, $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$, prikazane na slici 4-9a za uzorke dobijene iz skroba iz krompira i na slici 4-9b za uzorke dobijene iz kukuruznog skroba. Prilikom titracije jednobaznih kiselina, kao što je karboksimetil-skrob, dobija se kriva na kojoj u blizini ekvivalentne tačke dolazi do naglog porasta pH sa povećanjem količine titracionog sredstva tj. dobija se kriva sa jednom prevojnom tačkom. Kod višebaznih kiselina dobija se titraciona kriva sa dve ili više prevojnih tačaka. Uprkos tome što je kiseo oblik karboksimetil-skroba jednobazna kiselina dobijena je kriva sa dve prevojne tačke.



Slika 4-9 Titracione krive uzoraka karboksimetil-skroba dobijenih iz a) skroba iz krompira i b) skroba iz kukuruza

Sa krive se vidi da prilikom titracije u početku (dok pH ne dostigne vrednost od oko 5) dolazi do blagog porasta pH sa povećanjem količine NaOH. Kada pH dostigne vrednost od oko 5, dalje povećanje količine NaOH dovodi do naglog porasta pH ukazujući na blizinu ekvivalentne tačke. Kod jednobaznih kiselina pH u blizini ekvivalentne tačke obično raste do oko $\text{pH} = 11$. Prilikom titracije uzoraka H-CMS, pH raste do oko 8, da bi nakon te tačke dalje povećanje količine NaOH dovelo do sporijeg porasta pH, a nešto izraženiji porast pH sa količinom NaOH se javlja kada pH dostigne vrednost od oko 10. Ovakvo ponašanje kisele forme H-CMS je verovatno posledica nejednake dostupnosti $-\text{COOH}$ grupa jonima OH^- .

H-CMS je suspendovan u 2 mas.% rastvoru NaCl u obliku čestica i prilikom titracije ove suspenzije dolazi do titracije grupa koje se nalaze na površini čestice H-CMS. U ovoj fazi dolazi do naglog porasta pH i pojave prve prevojne tačke na krivoj titracije. Prevođenjem karboksilne grupe u oblik soli povećava se rastvorljivost H-CMS-a u 2 mas. % rastvoru NaCl. Ovo dovodi do bubrenja čestice u rastvoru, tj. raskidanja vodoničnih veza unutar čestice, čime se oslobađaju COOH grupe koje su bile zarobljene u unutrašnjosti čestice, što dovodi do porasta kiselosti rastvora, tako da se usporava porast pH sa porastom količine NaOH. Celokupna neutralizacija COOH grupa se dešava kada pH rastvora dostigne vrednost od oko 10 (druga prevojna tačka). Ukupnu količinu COOH-grupa u uzorku je neophodno odrediti iz druge prevojne tačke ali je preciznost određivanja smanjena usled povećanja širine prelaza (nije oštar prelaz kao u slučaju prve prevojne tačke). Ukupna količina $-\text{COOH}$ grupa se izračunava iz druge prevojne tačke prema jednačini 3-3 a rezultati su prikazani u tabeli 4-1.

Tabela 4-1 Vrednosti ekvivalentne količine NaOH dobijenih iz prevojnih tačaka i odgovarajuće vrednosti stepena supstitucije

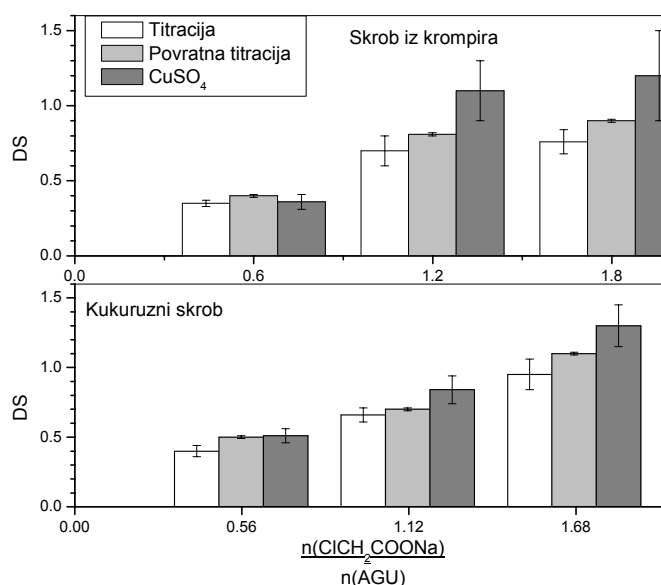
Uzorak	Tip skroba	V(1M NaOH) po g uzorka, cm ³ /g		DS	
		Prva prevojna tačka	Druga prevojna tačka	I	II
CMS1	Krompir	2,001	3,695	0,37	0,76
CMS2		1,466	3,447	0,26	0,70
CMS3		0,849	1,906	0,14	0,35
CMS4	Kukuruz	1,046	2,160	0,18	0,40
CMS5		1,646	3,295	0,29	0,66
CMS6		2,404	4,361	0,45	0,95

Iz tabele 4-1 se vidi da vrednosti stepena supstitucije određene iz druge prevojne tačke su veće za 2 – 2,7 puta u odnosu na vrednost iz prve prevojne tačke. Ovo je posledica verovatno i manje tačnog određivanja ekvivalentne zapremine za drugu prevojnu tačku i različite granulacije čestica karboksimetil-skroba korišćenih za određivanje stepena supstitucije. Vrednosti stepena supstitucije dobijene navedenim metodama su prikazane u tabeli 4-2 i na slici 4-10.

Tabela 4-2 Vrednosti stepena supstitucije uzoraka određenih različitim metodama

Tip skroba	Uzorak	DS		
		Direktna titracija	Povratna titracija	Taložna metoda
Krompir	CMS1	0,76 ± 0,08	0,90 ± 0,01	1,20 ± 0,30
	CMS2	0,70 ± 0,10	0,81 ± 0,01	1,10 ± 0,20
	CMS3	0,35 ± 0,02	0,40 ± 0,01	0,36 ± 0,05
Kukuruz	CMS4	0,40 ± 0,04	0,50 ± 0,01	0,51 ± 0,05
	CMS5	0,66 ± 0,05	0,70 ± 0,01	0,84 ± 0,10
	CMS6	0,95 ± 0,11	1,10 ± 0,01	1,30 ± 0,15

Vrednosti *DS* dobijene direktnom titracijom su uvek najniže, a taložnom metodom su uvek najviše izuzev za uzorak CMS3. Razlike između *DS* određenih različitim metodama su manje za niže vrednosti *DS*.



Slika 4-10 Uticaj količine molskog odnosa natrijum-monohloracetata i AGU na stepen supstitucije uzoraka dobijenih iz skroba iz krompira i kukuruznog skroba

Slične rezultate je dobio i Roushdi^[72], koji je određivao *DS* povratnom titracijom, kolorimetrijom i taloženjem uranijumovih soli. Njegovi rezultati takođe pokazuju da taložna metoda daje najveće vrednosti *DS* i da su razlike manje ukoliko su vrednosti *DS* niže.

Metoda povratne titracije je preporučena kao standardna metoda za određivanje stepena supstitucije karboksimetil-skroba od strane "Work Group 3 of the International Standards Organization Technical Committee 93 (ISO/TC 93/WG3)"^[73]. U tabeli 4-3 su prikazane vrednosti apsolutnih i relativnih odstupanja od vrednosti *DS* dobijenih povratnom titracijom. Iz tabele 4-3 se vidi da i metoda direktne titracije i taložna metoda pokazuju odstupanje od metode povratne titracije i da dolazi do pojave nasumičnog odstupanja. Osnovni problem direktne titracije je nedostupnost svih COOH grupa titracionom sredstvu što rezultuje pojavu titracione krive sa dve prevojne tačke (slika 4-9). Dostupnost bi se mogla u neku ruku i poboljšati ukoliko bi se titracija izvodila u vodi a ne u rastvoru soli. Međutim, u ovom slučaju bi dolazilo do naglog porasta viskoznosti rastvora, pogotovo u slučaju uzoraka velike molarne mase, što bi dovelo do slabije difuzije jona do elektrode pa bi takođe dolazilo do pojave veće greške.

Tabela 4-3 Apsolutna, Δ , i relativna, δ , razlika *DS* vrednosti dobijenih direktnom titracijom (DT) i taložnom metodom (TM) u odnosu na rezultate dobijene povratnom titracijom (PT)

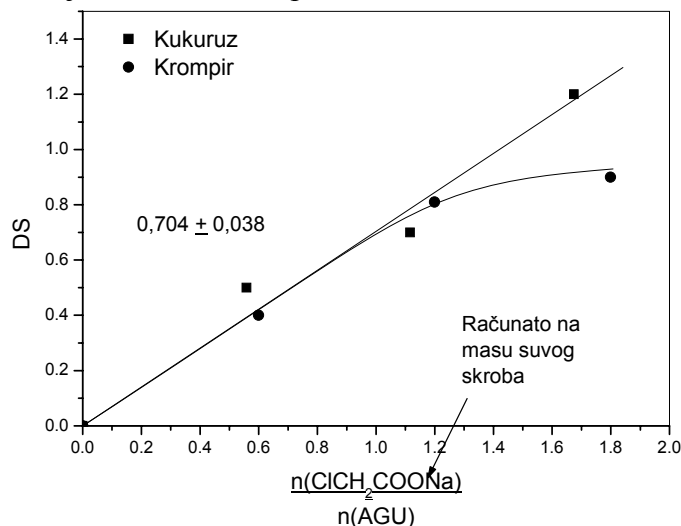
Tip skroba	Uzorak	$\Delta' = \text{DT-PT}$	$\delta(\Delta'/\text{PT}) [\%]$	$\Delta'' = \text{TM-PT}$	$\delta(\Delta''/\text{PT}) [\%]$
Krompir	CMS1	-0,14	-15,6	0,30	33,3
	CMS2	-0,11	-13,6	0,29	35,8
	CMS3	-0,05	-12,5	-0,04	-10,0
Kukuruz	CMS4	-0,1	-20,0	0,01	2,0
	CMS5	-0,04	-5,8	0,14	20,0
	CMS6	-0,15	-13,6	0,20	18,0

Osnovna mana taložne metode je nepostojanje oštre promene boje Mureksida u tački titracije. Takođe, u toku taloženja bakarne soli CMS određena količina Cu^{2+} jona može biti fizički zarobljena unutar taloga, dok određena količina može biti utrošena i za oksidaciju krajnjih grupa CMS. Sve ovo vodi do povećanja utroška Cu^{2+} jona u odnosu na količinu neophodnu za formiranje soli što dovodi do porasta *DS* u odnosu na realnu vrednost.

Uticaj tipa skroba na dobijene rezultate manifestuje se na dva načina. Prvo kod uzoraka CMS dobijenih iz skroba iz krompira prosečna odstupanja *DS* određenih taložnom metodom su oko 20 %, a direktnom titracijom oko 14 %. Kod uzoraka dobijenih iz kukuruznog skroba prosečno odstupanje vrednosti *DS* određenih i taložnom i metodom direktne titracije je oko 13 %. Odstupanja kod metode direktne titracije su oko 13-14 % nezavisno od tipa korišćenog skroba. Kod upotrebe taložne metode odstupanja kod uzoraka sintetisanih od kukuruznog skroba su manja u odnosu na uzorke sintetisane iz skroba iz krompira. Ovo je očigledno posledica tipa skroba. Skrob iz krompira ima manji sadržaj amiloze, veće molarne mase, veće granule, nižu temperaturu klajsterizacije i različit tip kristalne rešetke (B-tip) u odnosu na kukuruzni skrob (A-tip). Pored navedenih razlika, postoji i razlika u raspodeli molekula amiloze u granulama skroba. Veće molarne mase uzrokuju manji sadržaj redukujućih krajnjih grupa što bi dovelo do manje potrošnje Cu^{2+} jona, što nije slučaj. Veći utrošak Cu^{2+} jona je verovatno posledica većih molarnih masa, tj. viskoznosti rastvora.

Drugi uticaj tipa skroba se ogleda kroz reakcionu efikasnost sinteze karboksimetil-skroba. Na slici 4-11 prikazana je zavisnost stepena supstitucije određenog metodom povratne titracije od količine natrijum-monohloracetata po molu AGU. Sa slike 4-11 se vidi da sa porastom količine natrijumove soli monohloracetatne kiseline raste i stepen supstitucije. Ovaj porast je do oko $n(\text{ClCH}_2\text{COONa})/n(\text{AGU}) = 1,1-1,2$ (tj. *DS* = 0,7) nezavisan od tipa korišćenog skroba. Dalje povećanje količine natrijum-monohloracetata dovodi do sporijeg porasta *DS* kod CMS pripremljenog iz skroba iz krompira u odnosu na uzorke pripremljene iz kukuruznog skroba. Reakciona efikasnost (*RE*) prilikom sinteze iz kukuruznog skroba je

oko 70 %, dok prilikom sinteze CMS iz skroba iz krompira *RE* opada nakon $n(\text{ClCH}_2\text{COONa})/n(\text{AGU}) = 1,1-1,2$ i dostiže vrednost od oko 50 % za $n(\text{ClCH}_2\text{COONa})/n(\text{AGU}) = 1,8$. Reakcija karboksimetilovanja u etanolu je reakcija u heterogenoj sredini. Za razliku od reakcija u homogenoj sredini efikasnost hemijske reakcije je zavisna i od dostupnosti reaktanata koji učestvuju u hemijskoj reakciji. Reakcija je izvođena na 58 °C, što je nešto malo ispod temperature klajsterizacije skroba iz kukuruza i temperatura početka klajsterizacije skroba iz krompira.



Slika 4-11 Zavisnost *DS* (povratna titracija) od molskog odnosa natrijum-monohloracetata i AGU (teorijskog stepena supstitucije) uzoraka sintetisanih iz skroba iz krompira i kukuruza

Uslovi u kojima je temperatura klajsterizacije bliža temperaturi na kojoj se izvodi hemijska reakcija doprinose lakšem prodiranju hemijskih agenasa unutar granule skroba pa bi trebalo da dovedu i do povećanja *DS* tj. *RE* pogotovo pri višim vrednostima $n(\text{ClCH}_2\text{COONa})/n(\text{AGU})$. Sa slike 4-11 se vidi da to nije slučaj. Uzrok smanjenja *RE* kod reakcije sa skrobom iz krompira je verovatno posledica veličine granula. Granule skroba iz krompira su daleko veće od granula skroba iz kukuruza, samim tim je i efektivna površina skroba iz krompira manja u odnosu na kukuruzni skrob, a samim tim i broj dostupnih OH grupa manji u odnosu na skrob iz kukuruza. Očigledno je da na hemijsku reakciju pri odabranim reakcionim uslovima daleko veći uticaj ima veličina granula (manja veličina - veća specifična površina) nego temperatura klajsterizacije (niža temperatura klajsterizacije – lakše prodiranje reagenasa u unutrašnjost granule).

4.2.3 Oblik i veličina makromolekula karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima

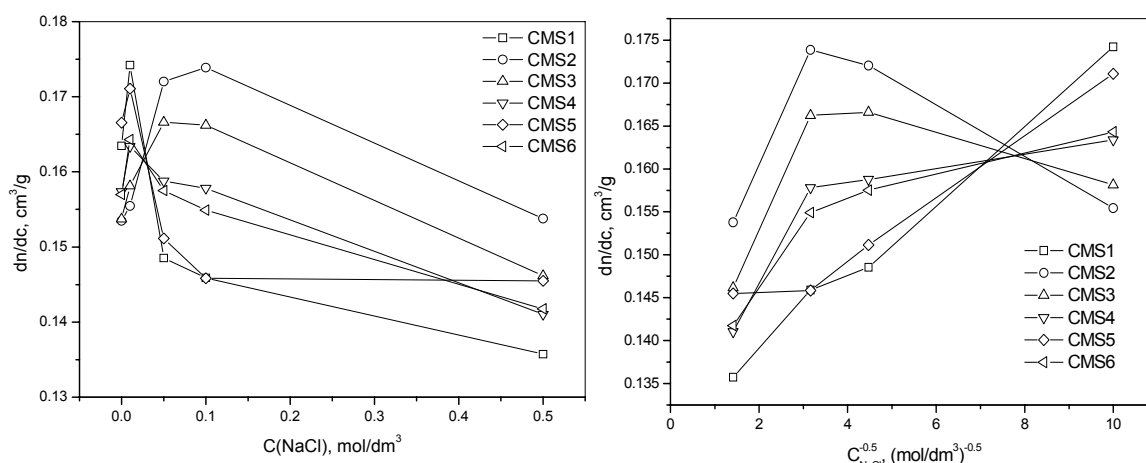
4.2.3.1 Određivanje molarne mase, poluprečnika rotacije i drugog virijalnog koeficijenta uzoraka karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima upotrebom metode statičkog rasipanja svetlosti

Metodom statičkog rasipanja svetlosti može se odrediti vrednost molarne mase, M_w , poluprečnik rotacije, R_g , i drugi virijalni koeficijent, A_2 . Za određivanje ovih parametara metodom statičkog rasipanja svetlosti korišćena je Cimova metoda. Da bi se ova metoda mogla koristiti neophodno je poznavati indeks prelamanja svetlosti rastvarača, n_0 , i priraštaj indeksa prelamanja svetlosti ispitivanog rastvora, $\partial n / \partial c$. Pošto vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti rastvora CMS u vodenim rastvorima NaCl na 25 °C, nisu poznate u literaturi, određeni su priraštaji indeksa prelamanja svetlosti za uzorke CMS-a, a dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 4-4.

Tabela 4-4 Vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti, $\partial n / \partial c, \text{cm}^3 / \text{g}$, uzoraka CMS-a u različitim rastvaračima pri talasnoj dužini od 436 nm i temperaturi od 25 °C.

Uzorak	$\partial n / \partial c, \text{cm}^3 / \text{g}$				
	Rastvarač				
	Voda	0,01 mol/dm ³ NaCl	0,05 mol/dm ³ NaCl	0,10 mol/dm ³ NaCl	0,50 mol/dm ³ NaCl
CMS1	0,1635	0,1742	0,1485	0,1459	0,1357
CMS2	0,1535	0,1554	0,1720	0,1739	0,1538
CMS3	0,1537	0,1581	0,1666	0,1662	0,1462
CMS4	0,1574	0,1634	0,1588	0,1578	0,1410
CMS5	0,1666	0,1711	0,1512	0,1458	0,1455
CMS6	0,1570	0,1643	0,1575	0,1549	0,1418

Na slici 4-12a prikazana je zavisnost priraštaja indeksa prelamanja svetlosti određenog pri talasnoj dužini svetlosti od 436 nm i pri temperaturi od 25 °C od koncentracije NaCl u vodi. Kod svih uzoraka je priraštaj indeksa prelamanja svetlosti u 0.01 mol/dm³ NaCl veći nego u vodi kao rastvaraču što je karakteristika polielektrolita^[32]. Kod uzoraka CMS1, CMS4, CMS5 i CMS6 sa daljim porastom koncentracije NaCl u rastvaraču priraštaj indeksa prelamanja svetlosti opada. Opadanje priraštaja indeksa prelamanja svetlosti je znatno izraženije kod uzoraka CMS1 i CMS5. Kod uzoraka CMS2 i CMS3 priraštaj indeksa prelamanja svetlosti raste sa porastom koncentracije NaCl do oko 0,05 mol/dm³ NaCl, tj. 0,10 mol/dm³ NaCl. Dalje povećanje koncentracije NaCl u rastvaraču dovodi do opadanja priraštaja indeksa prelamanja svetlosti.

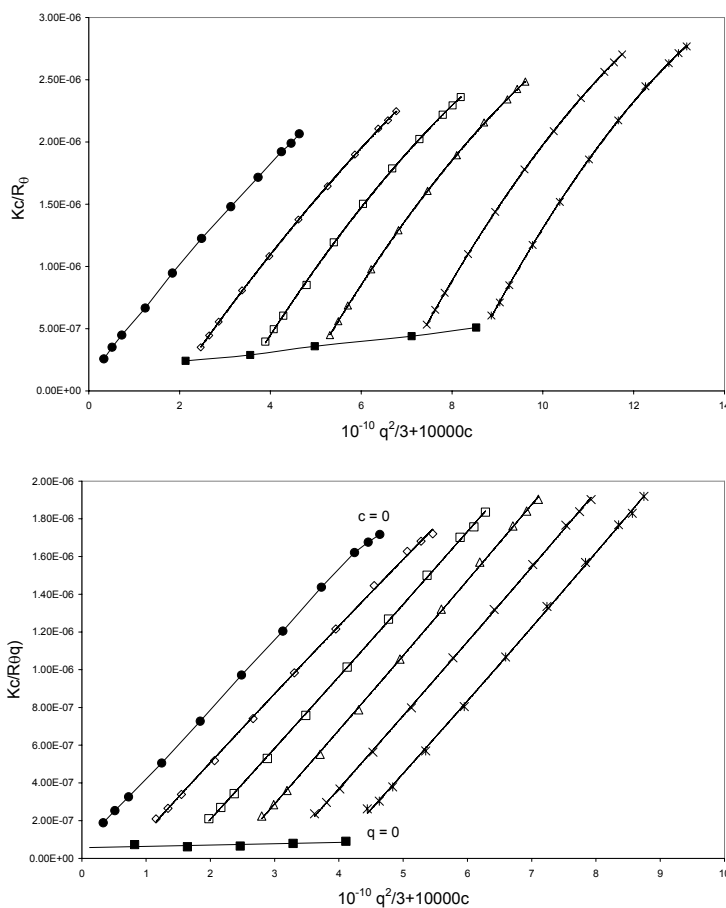


Slika 4-12 Zavisnost priraštaja indeksa prelamanja svetlosti, $\partial n / \partial c, \text{cm}^3 / \text{g}$, uzoraka CMS određenog pri talasnoj dužini od 436 nm i temperaturi od 25 °C od a) koncentracije NaCl u rastvaraču, i b) recipročne vrednosti korena koncentracije soli.

Ukoliko bi smo za uzorke pripremljene od kukuruznog skroba i mogli reći da postoji opšta zavisnost da nakon 0,01 mol/dm³ NaCl, dalje povećanje vodi do opadanja priraštaja indeksa prelamanja svetlosti, to svakako ne bismo mogli reći za uzorke sintetisane iz skroba iz krompira. Ukoliko posmatramo uzorke sličnih stepena supstitucije kao što su recimo CMS3 i CMS4, vidimo da je ponašanje različito, iako uzorci imaju približno slične vrednosti stepena supstitucije. Ipak ponašanje uzoraka bi se moglo razvrstati u tri grupe. Prvu grupu bi činili uzorci CMS1 (krompir, $DS = 0,90$) i CMS5 (kukuruz, $DS = 0,70$), kod kojih priraštaj indeksa prelamanja svetlosti naglo opada prilikom povećanja koncentracije NaCl sa 0,01 na 0,05 mol/dm³. Drugu grupu čine uzorci CMS4 (kukuruz, $DS = 0,50$) i CMS6 (kukuruz, $DS = 1,10$) kod kojih je pad priraštaja indeksa prelamanja svetlosti nakon $C(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ daleko sporiji. Poslednju grupu čine uzorci CMS2 (krompir, $DS = 0,81$) i CMS3 (krompir, $DS = 0,40$) kod kojih do opadanja priraštaja indeksa prelamanja svetlosti dolazi tek pri većim koncentracijama NaCl u rastvoru. Na slici 4-12b prikazana je zavisnost priraštaja indeksa

prelamanja svetlosti od recipročne vrednosti korena koncentracije NaCl. Kod svih uzoraka pri koncentracijama manjim od $0,10 \text{ mol/dm}^3$ skoro da postoji linearna zavisnost priraštaja indeksa prelamanja svetlosti od recipročne vrednosti korena koncentracije NaCl. Interesantno je da sve krive prolaze kroz približno istu vrednost pri koncentraciji soli od $0,0174 \text{ mol/dm}^3$. Najčešće vrednost priraštaja indeksa prelamanja svetlosti za izabrani polimer-rastvarač nakon neke molarne mase se ne menja. Obično dn/dc raste sa porastom molarne mase i dostiže asimptotsku vrednost kada molarna masa dostigne vrednost oko 20000 g/mol ^[153]. Međutim, kod polielektrolita to ne mora biti pravilo^[74]. Navedene vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti su određivane pri konstantnoj koncentraciji soli, a ne pri konstantnom hemijskom potencijalu. Ovo može uneti određenu grešku prilikom određivanja molarnih masa (poglavlje 2.5.5.1).

Određene vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti su upotrebljene za konstruisanje Cimovog dijagrama. Primera radi na slici 4-13 prikazan je Cimov dijagram konstruisan iz podataka dobijenih prilikom merenja rasipanja svetlosti uzorka CMS1 u vodi i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru NaCl pri temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrednosti molarne mase srednje po masenoj zastupljenosti, M_w , poluprečnika rotacije, R_g i drugog virijalnog koeficijenta, A_2 , su određene na već opisan način (poglavlje 3.6), a prikazane su u tabeli 4-5.



Slika 4-13 Cimov dijagram dobijen merenjem statičkog rasipanja svetlosti uzorka CMS1 u vodi (gore) i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru NaCl (dole) pri temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 4-5 Molekulski parametri karboksimetil-skrobova u vodi i rastvorima NaCl određeni na osnovu metode rasipanja svetlosti i granični viskozitetni brojevi karboksimetil-skrobova u različitim rastvaračima pri temperaturi od 25 °C

Oznaka	Poreklo skroba	DS	C(NaCl) [mol/dm ³]	M _w 10 ⁻⁶ [g/mol]	A ₂ 10 ⁶ [mol cm ³ /g ²]	R _g [nm]	[η], [cm ³ /g]	R _n [nm]	D _Z 10 ¹² , m ² /s			R _h , nm		ρ		
									Contin	Cumm	Srednje	greška	srednje		greška	
CMS1		0,90	0	8,089	181	216			0,8974	1,0645	0,9810	0,0836	251,7	21,30	0,858	
			0,010	18,23	37,4	259	272	92,3		1,3325	1,6559	1,4942	0,1617	166,0	18,00	1,560
			0,050	20,89	12,3	206	165	81,8		1,8641	1,8724	1,8682	0,0042	130,8	0,3	1,575
			0,100	20,77	8,4	197	142	77,6		2,0310	2,0157	2,0234	0,0077	120,4	0,4	1,636
			0,500	20,46	4,1	166	92,8	67,0		1,9231	2,0477	1,9854	0,0623	119,3	3,8	1,391
CMS2	Krompir	0,81	0	0,838	1110	56,5			2,0977	2,0764	2,0871	0,0107	117,6	0,55	0,480	
			0,010	1,156	333	59,5	110	27,2		4,9927	4,87459	4,9336	0,0591	49,7	0,6	1,197
			0,050	0,895	184	52,3	62,8	20,7		4,9687	4,7244	4,8465	0,1221	50,5	1,3	1,036
			0,100	0,857	159	49,0	57,7	19,9		6,4311	5,5986	6,0149	0,4163	40,7	2,8	1,204
			0,500	0,972	104	41,3	34,8	17,5		6,5900	7,1235	6,8568	0,2668	34,6	1,3	1,194
CMS3		0,40	0	1,244	826	67,4			1,9455	1,9722	1,9589	0,0134	125,2	0,80	0,538	
			0,010	2,317	201	83,0	130	36,3		4,0890	3,3688	3,7289	0,3601	66,3	6,40	1,252
			0,050	1,711	29,8	65,8	84,5	28,4		4,0912	3,8014	3,9463	0,1449	62,0	2,3	1,061
			0,100	1,918	86,2	64,8	67,7	27,4		4,5879	4,2353	4,4116	0,1763	55,3	2,2	1,172
			0,500	2,174	45,5	55,2	48,4	25,6		4,2281	4,4250	4,3266	0,0984	54,7	1,2	1,009
CMS4		0,50	0	3,524	193	123			1,4034	1,3829	1,3932	0,0103	176,2	1,20	0,698	
			0,010	5,554	64,0	129	118	47,0		2,4876	2,3103	2,3990	0,0886	102,3	3,75	1,261
			0,050	4,883	0,7	104	93,9	41,7		2,9197	3,0385	2,9791	0,0594	82,1	1,7	1,267
			0,100	4,99	-5,2	97,0	81,3	40,1		3,1091	2,9685	3,0388	0,0703	80,2	1,9	1,209
			0,500	4,817	-29,5	78,8	48,7	33,4		3,5577	3,5577	3,5577	0,0000	66,5	0,0	1,185
CMS5	Kukuruz	0,70	0	8,629	85	206			0,8503	1,0370	0,9437	0,0933	262,6	25,95	0,784	
			0,010	13,54	48,3	214	216	77,4		1,4964	1,4639	1,4802	0,0162	165,6	1,85	1,292
			0,050	13,32	4,5	169	124	64,0		2,0730	2,0182	2,0456	0,0274	119,5	1,5	1,414
			0,100	19,33	16,3	182	106	68,8		1,8793	1,8484	1,8639	0,0155	130,6	1,1	1,394
			0,500	15,25	10,9	151	91,0	60,4		2,1960	1,9844	2,0902	0,1058	113,3	5,9	1,333
CMS6		1,10	0	4,57	151	122			2,1583	1,3894	1,7739	0,3845	145,2	31,45	0,840	
			0,010	5,858	72,6	125	169	54,0		2,7507	2,3114	2,5311	0,2197	97,6	8,45	1,281
			0,050	6,322	32,1	110	110	48,0		2,8135	2,3441	2,5788	0,2347	95,5	8,7	1,152
			0,100	6,382	28,9	105	98,4	46,4		2,9300	2,6287	2,7794	0,1507	87,8	4,9	1,196
			0,500	6,287	11,2	89,0	64,7	40,1		2,9483	2,7787	2,8635	0,0848	82,7	2,5	1,076

4.2.3.2 Određivanje koeficijenta difuzije makromolekula karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima upotrebom metode dinamičkog rasipanja svetlosti

Dinamičko rasipanje svetlosti se uglavnom koristi za brzo određivanje koeficijenta translacione difuzije. Procedura je jednostavna za sferne čestice ili ako su čestice male u odnosu na talasnu dužinu korišćene svetlosti za ispitivanje. Ako se merenja izvode pri $qR_g \ll 1$, registruju se pokreti cele čestice ili makromolekula. Pod ovim uslovima registruje se samo translaciono kretanje centra mase. Takođe, za većinu koloidnih čestica nema razlike u rezultatu koeficijenta difuzije kada se merenja izvode pri različitim uglovima. Zbog toga se merenja dinamičkog rasipanja svetlosti koloidnih čestica najčešće izvode pri uglu od 90° . Ove čestice su krute (rigidne) pa nema unutrašnjih pokreta, i samo translacioni pokreti se registruju. U ovim slučajevima je merenje pri samo jednom uglu dovoljno. Pogrešan odgovor se dobija ako se merenja pri jednom uglu izvode za velike linearne i razgranate makromolekule. Ovo je posledica činjenice da metoda dinamičkog rasipanja svetlosti registruje pored translacionih i ostale vidove pokreta u molekulu, kao što su pokreti segmenata ili monomernih jedinica. Ovi unutrašnji pokreti (pokreti segmenata, grupa atoma i slično) se superponiraju sa translacionim pokretima centra mase pogotovo u slučajevima kada je $qR_g > 2$. Tada su pored translacionih pokreta prisutni i pokreti segmenata, pa čak i monomernih jedinica. U tom slučaju korektan translacioni koeficijent difuzije se dobija tek nakon ekstrapolacije podataka Γ/q^2 , na ugao $0^{[75,76]}$, gde je Γ brzina relaksacije najsporijih pokreta. Γ/q^2 je ugaono zavisna funkcija kada postoje unutrašnja fleksibilnost (pokretljivost) i raste sa porastom ugla. U ovim slučajevima korisno je definisati prividni difuzioni koeficijent

$$D_{app}(q, c) = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (2-18a)$$

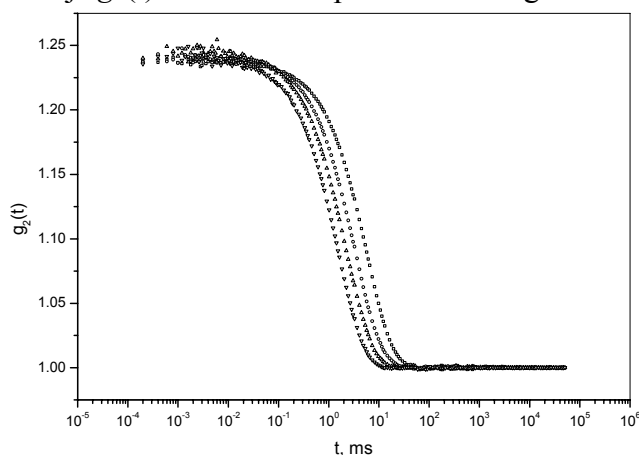
Pri malim qR_g , $D_{app}(q)$ je linearna funkcija $q^2 R_g^2$ [77]:

$$D_{app}(q) = D_z (1 + C_h (q^2 R_g^2 - \dots)) \quad (2-18b)$$

gde je D_z z-srednja vrednost translacionog difuzionog koeficijenta, a C_h je koeficijent zavisan od strukture [77,78]. Prilikom ispitivanja ponašanja razblaženih rastvora metodom dinamičkog rasipanja svetlosti snimana je normalizovana intenzitet-intenzitet autokorelaciona funkcija $g_2(t)$. $g_2(t)$ je povezano sa korelacionom funkcijom električnog polja $g_1(t)$ kroz jednačinu:

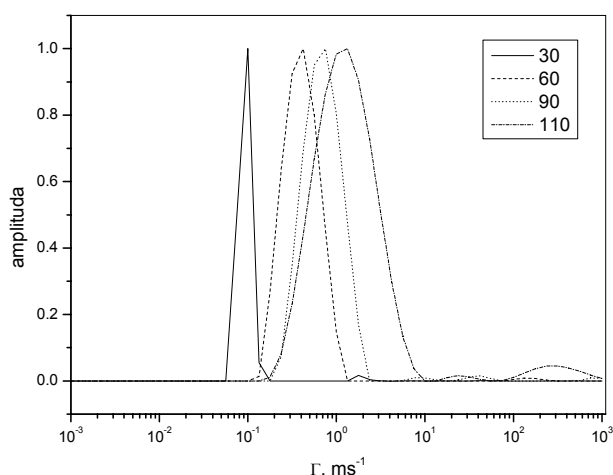
$$g_2(t) = B(1 + \beta \cdot g_1(t)^2) \quad (2-15a)$$

B je bazna linija, β koherentni faktor koji zavise od uređaja. Primera radi na slici 4-14 prikazana je korelaciona funkcija $g_2(t)$ uzorka CMS pri različitim uglovima.



Slika 4-14 Korelaciona funkcija $g_2(t)$ rastvora CMS pri uglovima 30, 60, 90 i 110° dobijena merenjem DLS pri temperature od 25°C .

Vrednost karakterističnog relaksacionog spektra je dobijena upotrebom programa CONTIN iz kojeg su određene karakteristične relaksacione brzine, Γ (slika 4-15).



Slika 4-15 Zavisnost amplitude relaksacione brzine od relaksacione brzine uzorka CMS dobijene upotrebom CONTIN metode pri uglovima 30, 60, 90 i 110 °

Druga korišćena metoda za određivanje parametra Γ je metoda kumulanata (jednačina 2-17). Za određivanje prividnog koeficijenta difuzije, $D_{app}(q,c)$, koristi se vrednost relaksacione brzine, Γ , pri kojoj se dostiže maksimum na krivoj prikazanoj na gornjem grafiku (CONTIN metoda) i/ili iz vrednosti prvog kumulanta, Γ_1 (CUMULANT). Vrednost prividnog koeficijenta difuzije se određuje upotrebom jednačine (2-18). Ekstrapolacijom vrednosti parametra $D_{app}(q,c)$ na vrednost $q = 0$ i $c = 0$, dobija se translacioni koeficijent difuzije D_0 koji opisuje pokrete cele čestice ili makromolekula. Vrednosti translacionog koeficijenta difuzije D_0 određivane su metodom *Contin* i metodom *Cumulant* i određivana je srednja vrednost ovog koeficijenta, koja je dalje korišćena za određivanje hidrodinamičkog poluprečnika upotrebom Štoks-Ajnštajnovne jednačine:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D_0} \quad (4-1)$$

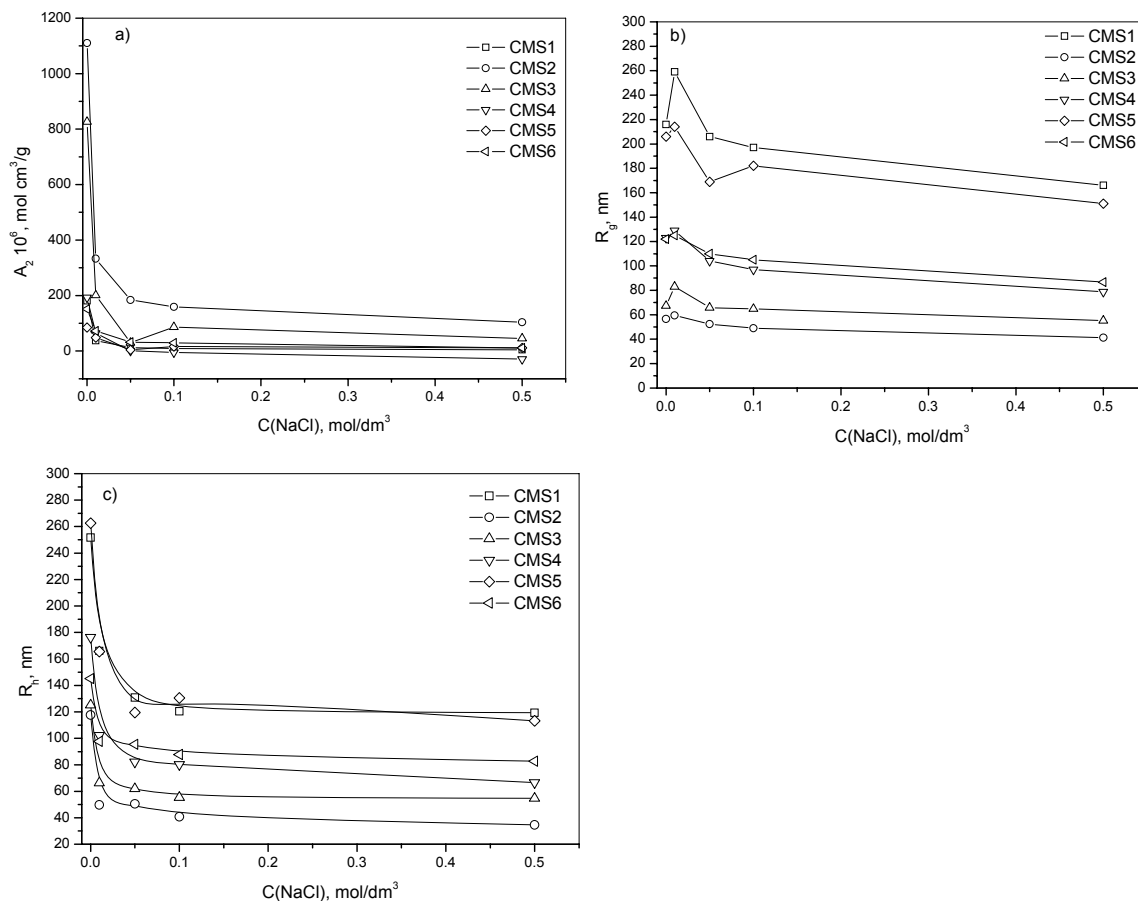
gde su k_B - Bolcmanova konstanta, T – temperatura, η_s – viskoznost rastvarača na temperaturi T i D_0 koeficijent difuzije.

U tabeli 4-5 prikazane su vrednosti „prividnog“ koeficijenta difuzije određenog metodama *Contin* i *Cumulant* kao i srednja vrednost ove dve veličine. „Prividna“ vrednost (a ne stvarna) potiče usled velike vrednosti qR_g ($qR_g > 1$) pri kojima je određivan koeficijent difuzije. Takođe, u tabeli 4-5 prikazane su i vrednosti hidrodinamičkog poluprečnika dobijene upotrebom Štoks-Ajnštajnovne jednačine.

4.2.3.3 Uticaj jonske jačine rastvarača na ponašanje razblaženih rastvora karboksimetil-skroba

Dobro je poznato da rastvarač ima veliki uticaj na dimenzije čestica i parametar interakcije čestice sa rastvaračem. Obzirom da je CMS polielektrolit, jonska jačina rastvarača može uticati na ponašanje makromolekula CMS u rastvoru. Porast jonske jačine rastvarača može dovesti do kontrakcije ili ekspanzije čestica u rastvoru. Kod rastvora makromolekula povećanjem jonske jačine rastvarača vrlo često dolazi do kontrakcija čestica u rastvoru što u krajnjem slučaju vodi do taloženja makromolekula iz rastvora. Ovo je često korišćena metoda za tzv. isolvavanje proteina, tj. taloženje proteina iz rastvora u cilju daljeg prečišćavanja. S druge strane, u slučajevima polielektrolita u rastvoru može doći do ekspanzije čestica koje je posledica zaklanjanja naelektrisanih grupa. U odsustvu soli, makromolekuli mogu zauzimati manju ili veću zapreminu zavisno od konformacije i efekta elektrostatičkih sila.

Dodatkom elektrolita smanjuju se elektrostatičke sile što može dovesti do ekspanzije čestica. Kod rastvora polielektrolita dodatak soli vrlo često dovodi i do pojave agregacije. Zavisnost drugog virijalnog koeficijenta, A_2 , poluprečnika rotacije, R_g , i hidrodinamičkog poluprečnika, R_h , uzoraka CMS od jonske jačine rastvarača su prikazane na slici 4-16. Kod svih uzoraka je primećeno da sa porastom jonske jačine dolazi do opadanja vrednosti A_2 . Pad vrednosti drugog virijalnog koeficijenta ukazuje na slabljenje kvaliteta rastvarača. Najoštriji pad je uočen u početnom delu, tj. pri porastu jonske jačine rastvarača sa 0 na 0,01 mol/dm³ NaCl. Dalje povećanje jonske jačine rastvarača dovodi do postepenog opadanja vrednosti parametra A_2 . Najizraženije opadanje parametra A_2 je uočeno kod uzoraka CMS2 i CMS3, kod kojih porast jonske jačine od 0 do 0,01 mol/dm³ NaCl dovodi do pada parametra A_2 za više od pola dekade. Kod ostalih uzoraka pad nije toliko izražen.



Slika 4-16 Uticaj jonske jačine na a) drugi virijalni koeficijent, A_2 , i b) poluprečnik rotiranja, R_g , i c) hidrodinamički poluprečnik, R_h , uzoraka CMS

Na slici 4-16b prikazana je zavisnost poluprečnika rotacije, R_g , od jonske jačine rastvarača uzoraka CMS. Sa slike 4-16b se vidi da kod svih uzoraka R_g u vodi ima manju vrednost u odnosu na 0,01 mol/dm³ rastvor NaCl. Povećanje R_g u prisustvu soli je verovatno posledica efekta zaklanjanja naelektrisanih grupa u CMS-u. Dalje povećanje jonske jačine rastvarača dovodi do opadanja R_g kod svih uzoraka. Na slici 4-16c prikazana je zavisnost hidrodinamičkog poluprečnika od jonske jačine rastvarača. Kod svih uzoraka je primećeno naglo opadanje hidrodinamičkog poluprečnika sa porastom jonske jačine rastvarača i posebno je izraženo u početnom delu krive. Povećanje koncentracije NaCl u rastvaraču sa 0 na 0,05 mol/dm³ NaCl dovodi do smanjenja hidrodinamičkog poluprečnika za oko 50 %. Dalje povećanje jonske jačine rastvarača ne dovodi do bitnije promene hidrodinamičkog poluprečnika. Opadanje hidrodinamičkog poluprečnika u odnosu na poluprečnik rotacije je daleko izraženije. Dok poluprečnik rotacije od 0 do 0,10 mol/dm³ rastvora NaCl opadne za oko 10 – 20 %, opadanje hidrodinamičkog poluprečnika je za više od 50 %. Ovako veliki pad hidrodinamičkog poluprečnika je posledica povećanja koeficijenta difuzije. U tabeli 4-5

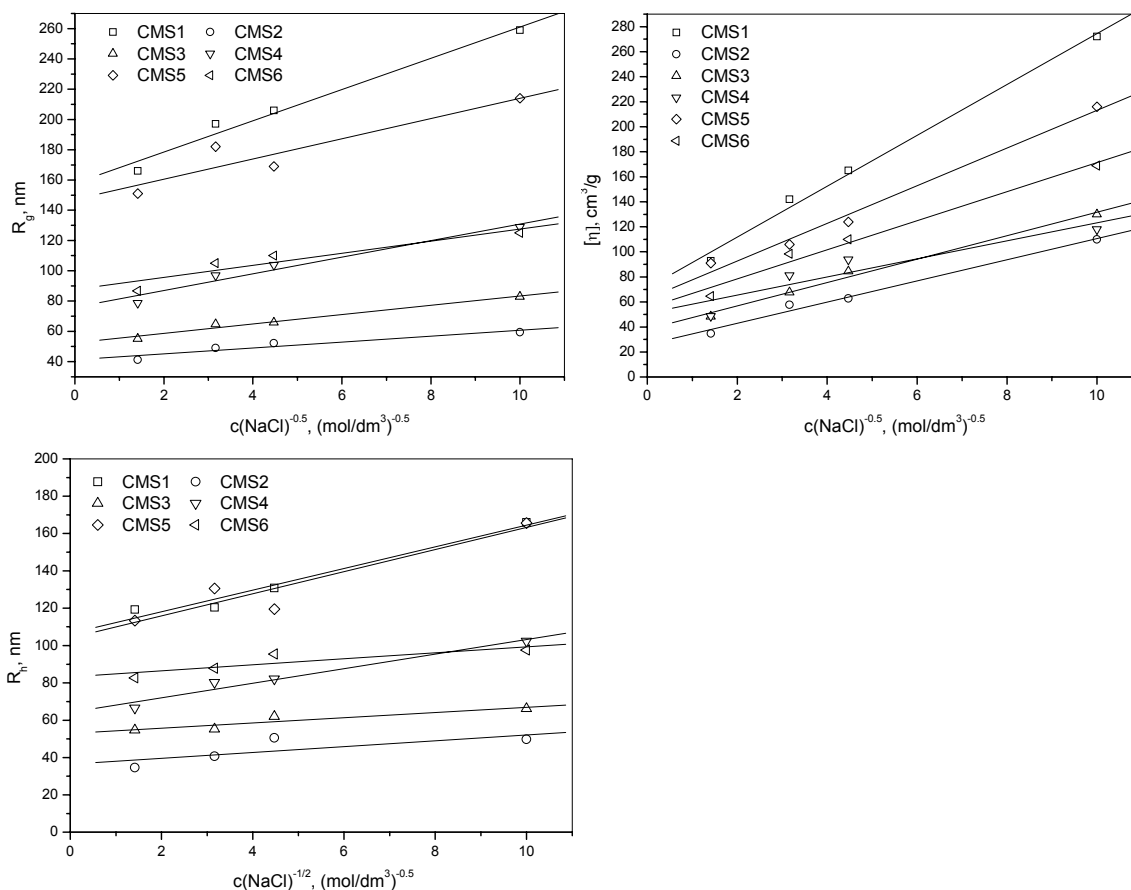
prikazane su vrednosti prividnog koeficijenta difuzije. Prividni koeficijent difuzije se u opsegu od 0 do 0,10 mol/dm³ NaCl poveća od 2 do 3 puta.

Vrlo često se kod razblaženih rastvora polielektrolita karakteristični parametri kao što su R_g , R_h , A_2 ili $[\eta]$ prikazuje u vidu semilogaritamske zavisnosti od jonske jačine ili u vidu sledeće zavisnosti^[79]:

$$[\eta] = [\eta]_e + k_e C_S^{-1/2} \quad (4-2)$$

gde je $[\eta]_e$ granični viskozitetni broj uzorka pri beskonačnoj koncentraciji soli, k_e konstanta a C_S koncentracija soli.

Na slici 4-17 prikazana je zavisnost R_g , $[\eta]$ i R_h od recipročne vrednosti korena jonske jačine rastvarača svih uzoraka CMS. R_g i $[\eta]$ opadaju sa porastom $C^{-0.5}$. U ispitivanom opsegu R_g opada za oko 1.5 puta, $[\eta]$ opadne za oko 3 puta, dok je opadanje hidrodinamičkog poluprečnika značajno manje. Slično ponašanje je uočeno i kod katjonskog skroba^[80]. Smanjenje R_g , $[\eta]$ i R_h sa porastom jonske jačine je posledica kontrakcija čestica u rastvaraču, uzrokovanih slabijom interakcijom rastvarača sa česticama. Opadanje hidrodinamičkog poluprečnika je takoreći linearna funkcija čiji nagib se kreće od oko 1,4 koliko iznosi za CMS3 do oko 6 koliko iznosi za CMS1 i CMS5.



Slika 4-17 Zavisnost a) poluprečnika rotacije, R_g , b) graničnog viskozitetnog broja i c) hidrodinamičkog poluprečnika, R_h , uzoraka CMS od korena recipročne vrednosti jonske jačine

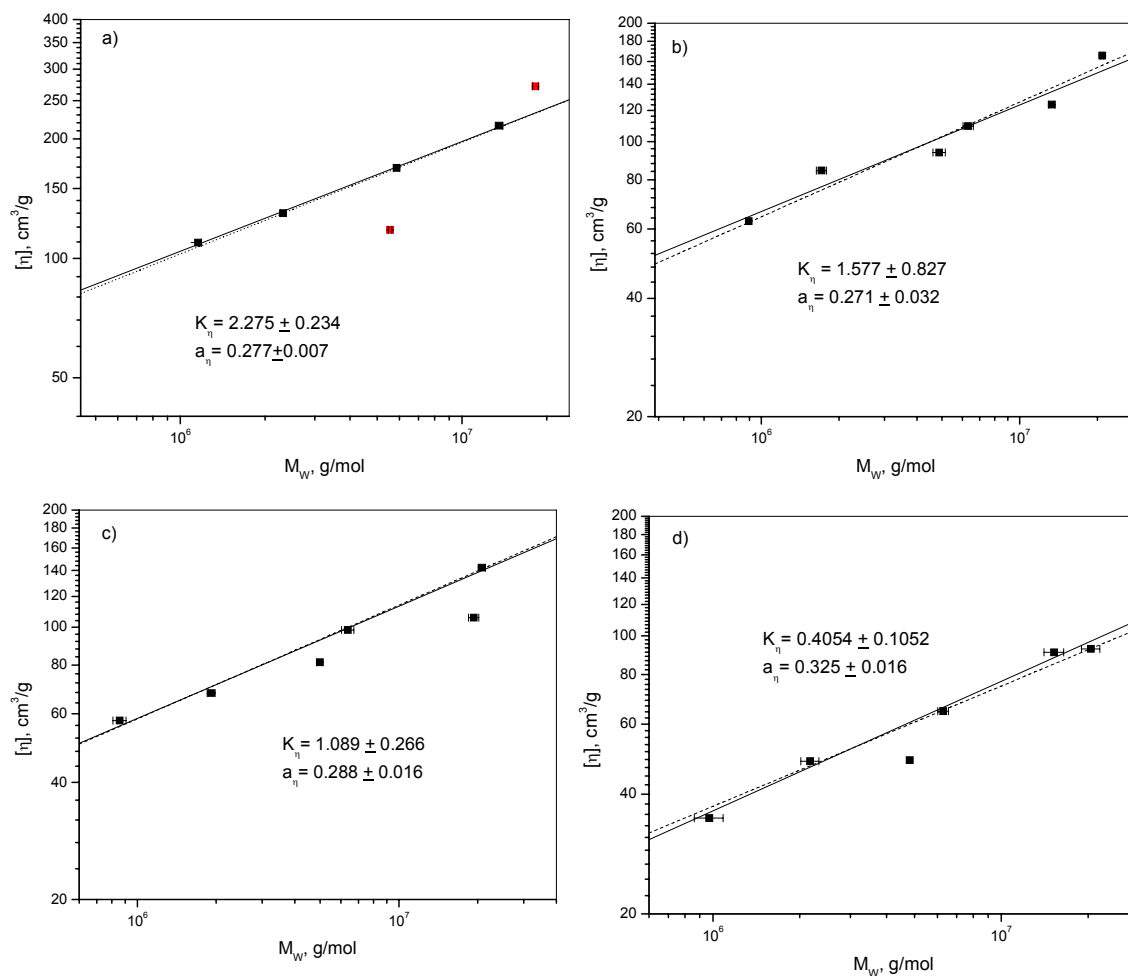
Na osnovu do sada iznetog ne vidi se eksplicitna razlika u ponašanju u zavisnosti od stepena supstitucije ili tipa korišćenog skroba. Kod svih uzoraka je primećeno slično ponašanje u zavisnosti od jonske jačine rastvarača. Sa slike 4-17b. i 4-17c se vidi da postoje tri grupe sa približno sličnim vrednostima R_g . Prvu grupu čine uzorci CMS1 i CMS5 koji imaju najveće vrednosti R_g i R_h pri svim jonskim jačinama rastvarača. Drugu grupu čine uzorci CMS4 i CMS6 čije vrednosti R_g su skoro duplo manje od prve grupe. Treću grupu čine uzorci CMS2 i CMS3 sa najnižim vrednostima R_g i R_h . Ranije je već pomenuto da su kod zavisnosti priira-

štaja indeksa prelamanja svetlosti od jonske jačine rastvarača uočene identične grupe. Iz tabele 4-5 se vidi da CMS1 i CMS5 imaju najveće molarne mase, CMS4 i CMS6 imaju duplo manje molarne mase, dok CMS2 i CMS3 imaju skoro 10 puta manje molarne mase od uzoraka CMS1 i CMS5. Očigledno da na ponašanje priraštaja indeksa prelamanja svetlosti od jonske jačine najveći doprinos potiče od molarnih masa a ne od tipa korišćenog skroba za sintezu ili stepena supstitucije.

4.2.3.4 Uticaj molarne mase na ponašanje razblaženih rastvora karboksimetil-skroba

Molarna masa ima veliki uticaj na ponašanje polimernih materijala kako na njegove mehaničke karakteristike, ponašanja u stanju rastopa ili rastvora tako i na ponašanje u razblaženim rastvorima. Dobro je poznata zavisnost $[\eta]$ od M_W opisana KMHS jednačinom (2-22). Slična zavisnost postoji i za R_g , R_h i A_2 . Na osnovu vrednosti parametara koji opisuju zavisnosti $[\eta]$ ili R_g od M_W može se steći uvid u oblik čestica u razblaženim rastvorima (poglavlje 2.5.3 jednačina (2-22) i poglavlje 2.5.4 jednačina (2-33) .

U cilju ispitivanja uticaja M_W na $[\eta]$ određene su molarne mase uzoraka CMS u rastvorima NaCl različite koncentracije i granični viskozitetni brojevi u identičnim rastvaračima pri temperaturi od 25 °C. Upotrebom dobijenih vrednosti (tabela 4-5) konstruisani su grafici zavisnosti graničnog viskozitetnog broja od molarne mase uzoraka karboksimetil-skroba u vodenim rastvorima natrijum-hlorida. Ovi grafici su prikazani na slici 4-18.



Slika 4-18 Zavisnost graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, od molarne mase, M_W , uzoraka CMS u a) 0,01; b) 0,05; c) 0,10 i d) 0,50 mol/dm³ rastvoru NaCl u vodi

Sa slike 4-18 se vidi da granični viskozitetni broj raste sa porastom molarne mase. Kako postoji linearna zavisnost u $\log\text{-}\log$ koordinatnom sistemu iz nagiba i odsečka prave mogu se

odrediti parametri u KMHS jednačini. Parametri u KMHS jednačini su prikazani u tabeli 4-6 i na slici 4-19 u zavisnosti od jonske jačine rastvarača. Parametar a_η ima minimalnu vrednost u 0,05 mol/dm³ rastvoru NaCl. Povećanje jonske jačine rastvarača dovodi do porasta vrednosti parametra a_η . Porast parametra a_η ukazuje na porast slobodne zapremine unutar makromolekula. Parametar K_η je monotono opadajuća funkcija koncentracije NaCl u vodi. Vrednosti parametra a_η su u dobroj saglasnosti sa vrednostima koje su dobijene za voskasti kukuruzni škrob u 90 % DMSO ($0,29 \pm 0,04$)^[84].

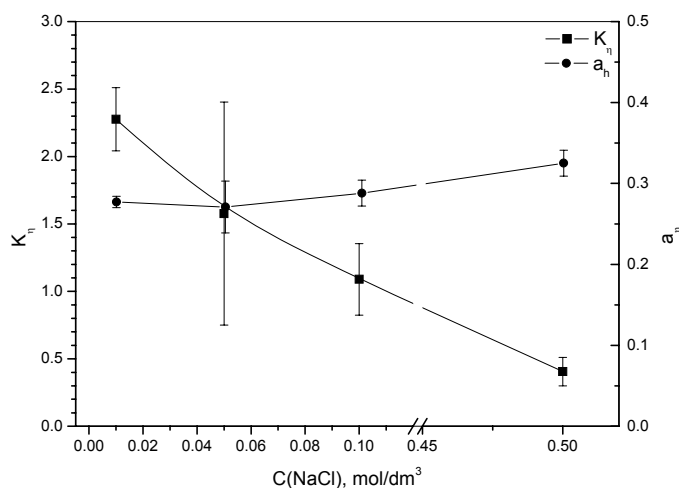
Tabela 4-6 Parametri u KMHS jednačini

Koncentracija NaCl, mol/dm ³	K_η	greška	a_η	greška
0,01	2,275	0,234	0,277	0,007
0,05	1,577	0,827	0,271	0,032
0,10	1,089	0,266	0,288	0,016
0,50	0,4054	0,1052	0,325	0,016

Primenom Ajnštajnovе jednačine (2-27) iz graničnog viskozitetnog broja moguće je izračunati viskozitetni poluprečnik, R_η . Zavisnost poluprečnika rotacije, R_g , hidrodinamičkog poluprečnika, R_h , i R_η od molarne mase, M_W , može se opisati jednačinom (2-34):

$$R_i \propto M_W^{\nu_{Ri}}$$

gde i predstavlja g , h ili η . Na grafiku zavisnosti $\log Ri = f(\log M_W)$ nagib prave predstavlja parametar ν_{Ri} . Za molekulske rastvore makromolekula, termodinamički kvalitet rastvarača i preliminarni oblik makromolekula može se odrediti na osnovu eksponenta ν .

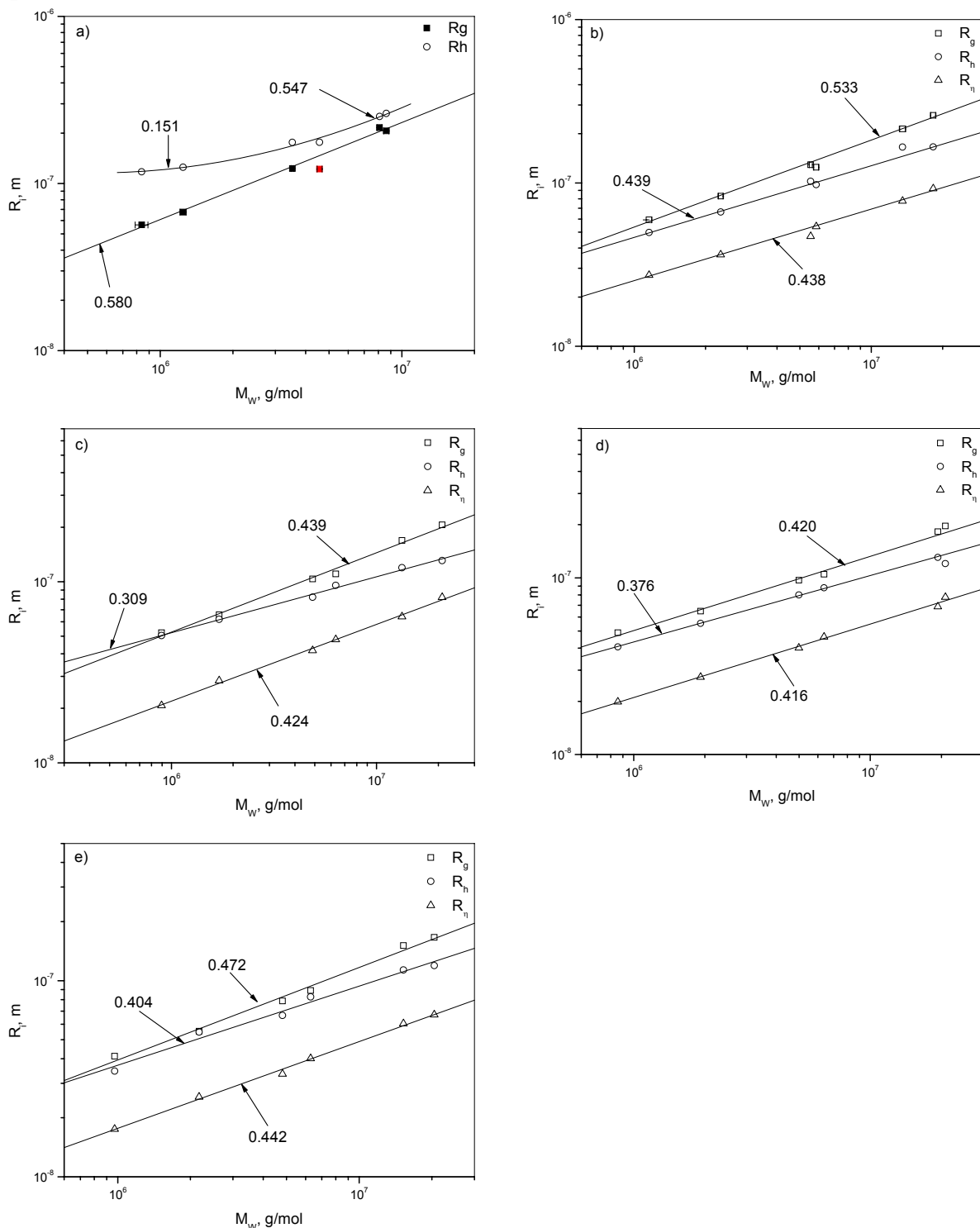


Slika 4-19 Zavisnost parametara u KMHS-ovoj jednačini od jonske jačine rastvarača

Sa teorijske tačke gledišta eksponent ν može varirati od $\nu = 0,33$ za krute sfere do $\nu = 1$ za krute štapiće. Za linearne lance vrednost $\nu = 0,5$ ukazuje na Gausovo klupko u θ rastvaraču, a $\nu = 0,588$ ukazuje na termodinamički dobar rastvarač. Kod razgranatih polimera parametar ν ima vrednost 0,4 za θ - uslove i 0,5 za termodinamički dobre rastvarače. Kod rastvora polielektrolita očekuje se porast ovog parametra u odnosu na nenaelektrisane polimere.

Na slici 4-20 prikazana je zavisnost Ri od M_W uzoraka CMS u različitim rastvaračima. Kao što se sa slike 4-20 vidi R_g , R_h i R_η rastu sa porastom molarne mase. U vodi kao rastvaraču R_h ima veću vrednost od R_g kod svih uzoraka, dok u svim ostalim rastvaračima R_h je manje od R_g . Vrednosti promenljive R_η u svim rastvaračima su značajno niže kako od R_g tako i od R_h . Zavisnost Ri od M_W je uglavnom linerana funkcija u $\log\text{-}\log$ dijagramu. Nagib ove prave predstavlja parametar ν . Na slici 4-20 prikazane su vrednosti nagiba u zavisnosti $\log Ri = f(\log(M_W))$. Međutim, ova zavisnost ne mora uvek biti pravolinijska, kao što je to slučaj kod zavisnosti R_h od M_W u vodi kao rastvaraču. U ostalim rastvaračima zavisnost $\log Ri = f(\log$

M_w) je linearna funkcija. Do krivljenja na grafiku zavisnosti R_i od M_w može doći usled promene strukture sa porastom molarne mase ili pak promene parametra Φ sa promenom molarne mase. Promena parametra Φ može nastati usled promene gustine grananja ili polidispersznosti uzorka.



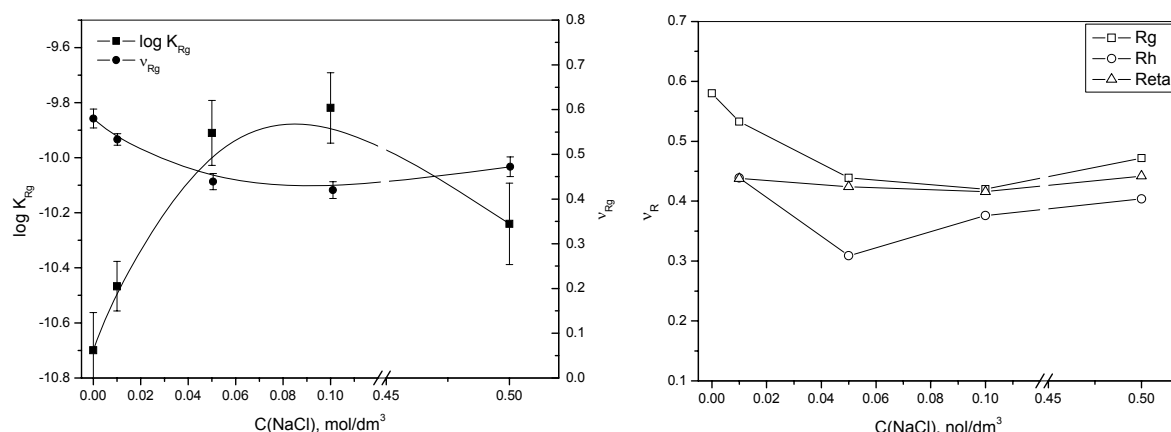
Slika 4-20 Zavisnost karakterističnih poluprečnika, R_g , R_h , R_η od molarne mase, M_w , uzoraka CMS u a) vodi, b) 0.01; c) 0.05; d) 0.10 i e) 0.50 mol/dm³ rastvoru NaCl u vodi

Nagib i odsečak krivih zavisnosti $\log(R_i) = f(\log M_w)$ prikazanih na slici 4-20 određen je metodom najmanjih kvadrata i prikazani su u tabeli 4-7. Na slici 4-21a prikazana je zavisnost parametara ν_{Rg} i $\log K_{Rg}$ od jonske jačine rastvarača.

Tabela 4-7 EkspONENTI određeni iz zavisnosti karakterističnih poluprečnika od molarne mase

Koncentracija NaCl, mol/dm ³	v_{Rg}	v_{Rh}	$v_{R\eta}$
0	0,580	0,150 - 0,546	
0,01	0,533	0,439	0,438
0,05	0,439	0,309	0,424
0,10	0,420	0,376	0,416
0,50	0,472	0,404	0,442

Kao što se sa slike 4-21 može uočiti sa povećanjem jonske jačine rastvarača parametar v_{Rg} opada od 0,58 koliko iznosi u vodi kao rastvaraču do 0,42 koliko je u 0,10 mol/dm³ rastvoru NaCl. Dalje povećanje jonske jačine rastvarača dovodi do porasta parametra v_{Rg} i on ima vrednost 0,47 za 0,50 mol/dm³ rastvor NaCl. $\log K_{Rg}$ nasuprot parametru v_{Rg} sa porastom jonske jačine rastvarača raste od -10,7 koliko iznosi u vodi kao rastvaraču do -9,82 koliko iznosi u 0,10 mol/dm³ rastvoru NaCl. Dalje povećanje koncentracije NaCl dovodi do ponovnog opadanja $\log K_{Rg}$ i on ima vrednost -10,24 u 0,50 mol/dm³ rastvoru NaCl. Parametar v_{Rh} ima najnižu vrednost u 0,05 mol/dm³ rastvoru NaCl, a parametar $v_{R\eta}$ u 0,10 mol/dm³ rastvoru NaCl kao i parametar v_{Rg} . Najslabije izraženu zavisnost od jonske jačine rastvarača ima parametar $v_{R\eta}$ i vrednosti ovog parametra se kreću od 0,41 do 0,44 što je uobičajeno za razgranate makromolekule.



Slika 4-21 Zavisnost parametara a) v_{Rg} i $\log K_{Rg}$ i b) parametara v_{Rg} , v_{Rh} i $v_{R\eta}$ od jonske jačine rastvarača

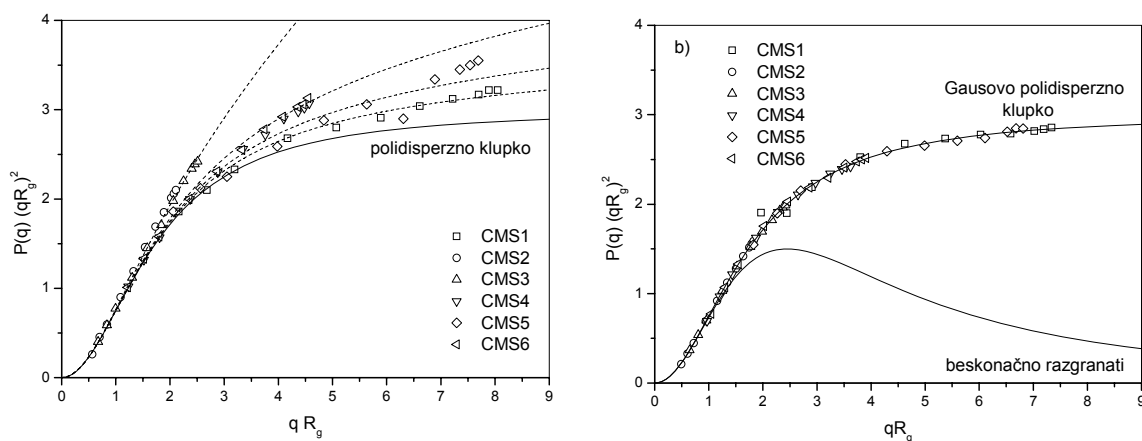
Parametar v_{Rg} ima neočekivano visoku vrednost (iznad 0,5) u vodi i 0,01 mol/dm³ rastvoru NaCl. Ovako visoke vrednosti ovog parametra nisu uobičajene za razgranate makromolekule i uglavnom se javljaju kod linearnih makromolekula. Vrednost ovih parametara je veća verovatno usled postojanja elektrostatičkih sila koje dovode do porasta slobodne zapremine unutar makromolekula (isključena zapremina). Ovako visoke vrednosti kod razgranatih struktura su dobijene i za frakcionisane uzorke hiperrazgranatih β -D-glukana^[81] (oko 0,63). Za nefrakcionisane uzorke je dobijena vrednost 0,38. Takođe, *Rolland-Sabate*^[82] je ispitujući ponašanje amilopektina različitog porekla dobio za skrob iz krompira vrednost ovog parametra 0,49 što autori objašnjavaju polielektrolitnim efektom (elektrostatske odbojne sile povećavaju slobodnu zapreminu u polimeru). Ispitivanja ponašanja glikogena u razblaženim rastvorima dala su dve vrednosti ovog parametra: 0,68–0,74 za frakcije manje molarne mase, i 0,30 – 0,40 za frakcije velike molarne mase (tabela 4-8).

Parametar v_{Rh} ima vrednosti u intervalu od 0,31 do 0,44. Generalno, opadanje parametara v_{Ri} sa promenom kvaliteta rastvarača ukazuje na slabljenje interakcija rastvarač-polimer. U termodinamički dobrim rastvaračima v_{Ri} je uvek veće nego u θ - rastvaračima. Saglasno ovome porast parametara v_{Ri} sa porastom jonske jačine ukazivao bi na poboljšanje rastvorlji-

vosti makromolekula. Ovo je međutim u suprotnosti sa parametrom A_2 , koji ukazuje na interakcije čestica i rastvarača i koji u ovom opsegu koncentracija NaCl opada ukazujući na slabljenje moći rastvarača. Međutim, dobijene vrednosti parametra A_2 su prividne. Veza između stvarnog, $A_{2,st}$ i prividnog parametra, A_2 , za rastvore polielektrolita može se opisati kroz jednačinu (2-46)^[32].

Povećanje parametara ν je posledica promene strukture čestice u razblaženom rastvoru. Vrednosti ovih parametara su u granicama uobičajenih vrednosti za razgranate makromolekule (tabela 4-8).

Jednačine koje opisuju zavisnosti karakterističnih poluprečnika od molarne mase vrede samo ukoliko su uzorci međusobno slični. Najbolji uvid u sličnost uzoraka se postiže upotrebom grafika zavisnosti faktora rasipanja čestice od qR_g ili upotrebom Kratki grafika. Na slici 4-22 prikazan je Kratki grafik uzoraka CMS-a u vodi i 0,10 mol/dm³ NaCl.



Slika 4-22 Kratki grafik uzoraka CMS u a) vodi i b) 0,10 mol/dm³ NaCl

U slučaju međusobno sličnih uzoraka krive na Kratki grafiku formiraju zajedničku krivu, što je slučaj u 0,10 mol/dm³ NaCl, ali ne i u vodi kao rastvaraču. U vodi kao rastvaraču uzorci nisu međusobno slični a unutrašnja struktura sa porastom molarne mase uzoraka postaje kompaktnija. Zbog toga zavisnost karakterističnih poluprečnika od molarne mase daje veće vrednosti nagiba. Ukratko, ova zavisnost nije validna za uzorke CMS u vodi kao rastvaraču.

4.2.3.5 Uticaj molarne mase i jonske jačine rastvarača na parametar ρ

Jedan od parametara koji daje informaciju o obliku čestica u rastvoru je parametar ρ , koji predstavlja odnos poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika. U tabeli 2-4 su date teorijske vrednosti parametra ρ . Zavisnost parametra ρ uzoraka CMS od jonske jačine rastvarača prikazana je na slici 4-23. Sa slike 4-23 se vidi da parametar ρ za sve uzorke CMS u vodi ima vrednosti niže od 0.9 (vrednost za meke sfere). U prisustvu elektrolita vrednost parametra ρ raste skoro duplo i sa daljim povećanjem jonske jačine rastvarača praktično se ne menja. U tabeli 4-9 prikazane su vrednosti parametra ρ za vodu kao rastvarač i prosečna vrednost parametra ρ sa odstupanjem u rastvorima NaCl. Odstupanje parametra ρ od prosečne vrednosti u rastvorima NaCl kreće se od 3 do 10 %, pa se može smatrati da povećanje jonske jačine rastvarača ne utiče na oblik makromolekula karboksimetil-skroba.

U vodi kao rastvaraču čestice karboksimetil-skroba imaju kompaktnu krutu strukturu. Ovo se vidi i kroz izgled Cimovog grafika za uzorke ispitivane u vodi kao rastvaraču. Kao što se sa slike 4-13 vidi, u vodi kao rastvaraču dolazi do povijanja krivih Kc/R_θ od q^2 ka apcisnoj osi, što je posledica povećanja krutosti. U rastvorima soli dobija se linearna zavisnost. Linearna zavisnost u Cimovom grafiku nije uobičajena za razgranate strukture. Kod razgranatih sistema uglavnom se dobija povijanje ka ordinatnoj osi. Linearnost krivih u rastvorima soli ukazuje ili na veliku polidisperznost ili i dalje krutu strukturu ili na oba efekta.

Tabela 4-8 Vrednosti parametara V_{Rg} , V_{Rh} , ρ i $V_{R\eta}$ razgranatih polisaharida u različitim rastvaračima nadenih u literaturi

uzorak	rastvarač	V_{Rg}	V_{Rh}	ρ	$V_{R\eta}$	autori
Amilopektin iz kukuruza	Voda	0,36	0,25	1,02-1,29 ^d		<i>P. Roger</i> ^[83]
Kukuruzni skrob	Voda	0,37	0,23	0,99-1,33 ^d		
Visokoamilozni skrob 50 % amiloze	Voda	0,60	0,23	0,98-1,35 ^d		
Visokoamilozni skrob 70 % amiloze	Voda	0,30	0,66	1,22-1,61 ^d		
Voskasti kukuruzni skrob	90 % DMSO	0,422			0,29	<i>M.M. Millard</i> ^[84]
Kiselo degradiran skrob	0,5 M NaOH	0,394	0,476	1-1,75	0,39	<i>G. Galinsky</i> ^[51]
Amilopektin iz pirinča	DMSO	0,35			0,41	<i>Z. Ma</i> ^[85]
Amilopektin različitog porekla	Voda	0,37 do 0,49				<i>Rolland-Sabate</i> ^[82]
glikogen	Voda	0,68 ^a , 0,40 ^b				
Kiselo hidrolizovan glikogen	Voda	0,40	0,27	0,99	0	<i>C.E. Ioan</i> ^[91]
glikogen	voda	0,33	0,32	0,7	-0,07	<i>G. Morris</i> ^[86]
dekstran	voda	0,41	0,44	1,1-1,35		<i>E. Nordmeier</i> ^[87]
dekstran	voda	0,43	0,45	1,09	0,62 ^c	<i>C.E. Ioan</i> ^[90]
dekstran	0,5 M NaOH	0,40	0,46		0,65 ^c	
razgranati polisaharid (<i>P. tuber-regium</i>)	voda	0,38; 0,63 ^c	0,46	0,53	0,44	<i>Y. Tao</i> ^[81]
Katjonski amilopektin $DS=0.061$	0,01 M NaCl	0,46				<i>G. Modig</i> ^[157]
	0,05 M NaCl	0,45				
	0,10 M NaCl	0,42				
	0,20 M NaCl	0,34				

a – frakcije male molarne mase

b – frakcije velike molarne mase

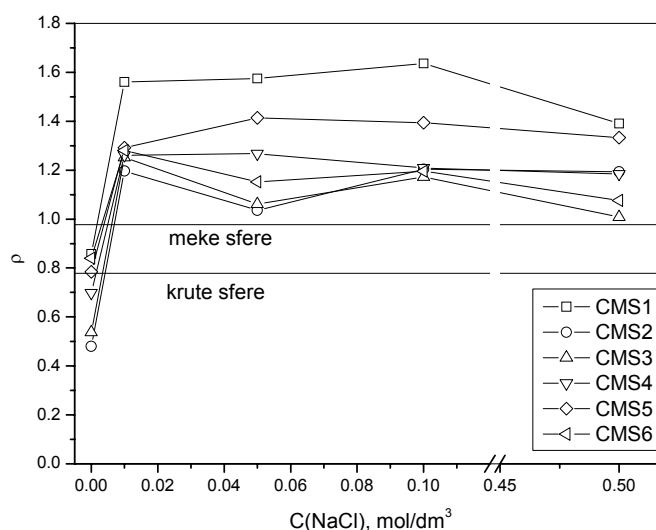
c – fracionisan i nefracionisan uzorak

d – zavisno od vremena izlaganja mikrotalasima

e – pri malim molarim masama

Iz Kratki grafika (slika 4-22) se vidi da krive dobijene za uzorke CMS-a u rastvorima soli leže daleko iznad krive za beskonačno razgranate makromolekule. Ovo je verovatno posledica isključene zapremine koja je posledica povećane krutosti lanca.

Krutost makromolekula CMS-a u vodi potiče od velike polarnosti makromolekula karboksimetil-skroba koja dovodi do jakih intralančanih elektrostatskih i vodoničnih veza. U prisustvu soli dolazi do solvatacije naelektrisanih grupa na makromolekulu karboksimetil-skroba što dovodi do slabljenja intralančanih veza i ekspanzije čestice. Ova ekspanzija čestice se ogleda kroz porast poluprečnika rotacije R_g u 0.01 mol/dm^3 rastvoru NaCl u odnosu na R_g u čistoj vodi (tabela 4-5, slika 4-16b). Prisustvo soli koje dovodi do smanjenja intralančanih interakcija i ekspanzije čestica u rastvoru ne dovodi do porasta R_h , već naprotiv do naglog smanjenja (za oko 50 %, slika 4-16c). Ovaj, hidrodinamički poluprečnik se određuje iz koeficijenta difuzije. Koeficijent difuzije se određuje na osnovu relaksacionih brzina koje su detektovane u rastvoru. Translacioni koeficijent difuzije, koji je mera difuzije same čestice a samim tim i hidrodinamičkog poluprečnika, se dobija samo pri jako malim vrednostima qR_g ($qR_g \ll 1$), koje na žalost nisu mogle biti postignute u ispitivanom sistemu. Stoga, u rastvorima NaCl registrovani su i unutrašnji pokreti koji dovode do povećanja vrednosti prividnog koeficijenta difuzije, a samim tim i do smanjenja hidrodinamičkog poluprečnika. Ovo znači da su vrednosti hidrodinamičkog poluprečnika u rastvorima soli verovatno veće što uslovljava da su i realne vrednosti parametra ρ niže nego što su navedene (slika 4-23, tabela 4-9).



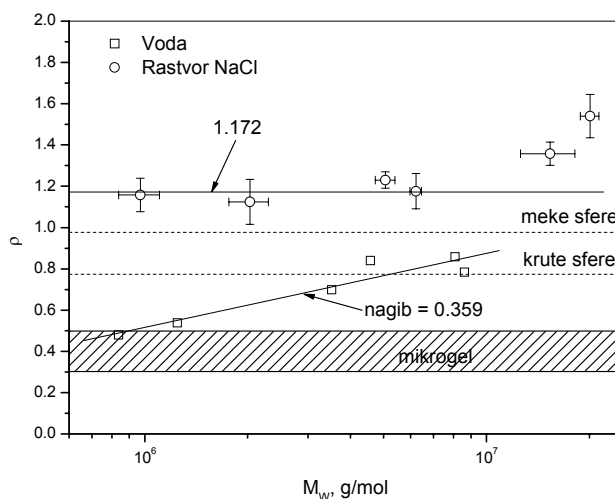
Slika 4-23 Zavisnost parametara ρ uzoraka CMS od jonske jačine rastvarača

U vodi kao rastvaraču, zahvaljujući jakim intralančanim vezama pokretljivost segmenata je zanemarljiva pa su dobijene vrednosti prividnog koeficijenta difuzije jednake translacionom difuzionom koeficijentu, pa je dobijena vrednost za hidrodinamički poluprečnik stvarna vrednost hidrodinamičkog poluprečnika čestice.

Tabela 4-9 Vrednost parametara ρ uzoraka CMS u vodi i rastvorima NaCl pri temperaturi od 25 °C

Uzorak	Voda	Rastvori NaCl	
	ρ	ρ	greška
CMS1	0,858	1,540	0,105
CMS2	0,480	1,158	0,081
CMS3	0,538	1,124	0,109
CMS4	0,698	1,230	0,040
CMS5	0,784	1,358	0,056
CMS6	0,840	1,176	0,086

Na slici 4-24 prikazana je zavisnost parametra ρ od molarne mase uzoraka. Uobičajeno je da sa porastom molarne mase parametar ρ opada. U vodi kao rastvaraču vrednost parametra ρ raste sa porastom molarne mase od oko 0,5 za uzorak CMS2 (M_w oko 800000 g/mol) do 0,8 za uzorke CMS1 i CMS5 (M_w oko 8000000 g/mol). Vrednost parametra ρ oko 0,5 ukazuje na prisustvo mikrogel čestica, a 0,8 na krute sfere. U rastvorima soli parametar ρ je uglavnom nezavisan od molarne mase i ima vrednost oko 1,17, što je karakteristika razgranatih makromolekula. Ovo je nešto viša vrednost od teorijske vrednosti za meke sfere ($\rho = 0,977$). Do odstupanja dolazi pri velikim molarnim masama što je verovatno posledica većeg doprinosa interlančanih pokreta, što uzrokuje niže vrednosti hidrodinamičkog poluprečnika. Slične vrednosti parametra ρ dobijene su za amilopektin (1,1 do 1,3) i kukuruzni skrob (1,0 – 1,3) u vodi^[83,88], dok vrednost ovog parametra iznosi 0,62 za skrob iz krompira u 0,5 mol/dm³ rastvoru LiCl u DMSO, nezavisno od sadržaja amiloze^[89]. E. Nordmeier^[87] je ispitivanjem ponašanja dekstrana u vodi dobio vrednosti parametra ρ u intervalu od 1,10 do 1,30 zavisno od molarne mase uzorka. C. Ioan sa saradnicima^[90] je ispitivao ponašanje dekstrana u 0,5 mol/dm³ rastvoru NaOH, a autori su došli do zaključka da sa porastom molarne mase, vrednost parametra ρ asimptotski teži vrednosti 1,09, dok su za glikogen^[91] dobili vrednost 0,994. G. Morris sa saradnicima^[86] je ispitujući ponašanje glikogena u vodi dobio vrednost parametra $\rho = 0,70$. Q. Wang i saradnici^[92] su ispitujući ponašanje razgranatog jonogenog polisaharida izolovanog iz soje dobili vrednosti parametra $\rho = 1,1$ i 1,3.



Slika 4-24 Zavisnost parametara ρ od molarne mase, M_w , u vodi i rastvoru soli

Prilikom ispitivanja razblaženih rastvora dinamičkim rasipanjem svetlosti vrednosti parametra qR_g su bile u rasponu koji je prikazan u tabeli 4-10. Iz tabele 4-10 se vidi da su rasponi qR_g manji od 1 jedino kod uzoraka CMS2 i CMS3 kod kojih je moguće odrediti translacioni koeficijent difuzije. Kod svih ostalih uzoraka najniže vrednosti qR_g su u oblasti u kojima su već prisutni i unutrašnji pokreti (pokreti segmenata, monomernih jedinica) u makromolekuli. Ovi unutrašnji pokreti u čestici se kupluju sa pokretima celog makromolekula pa ih nije moguće odvojiti od pokreta koji potiču od translacionih pokreta.

Pri velikim vrednostima qR_g samo su kratki regioni makromolekula „vidljivi“. Kada je $qR_g \gg 1$ pokreti monomernih jedinica su mnogo dominantniji u odnosu na pokrete segmenata. U ovom slučaju za fleksibilne lance je $\Gamma \sim q^3$. Teorija predviđa da parametar

$$\Gamma^* = \frac{\Gamma \cdot \eta_s}{q^3 \cdot k_B \cdot T} \quad (4-3)$$

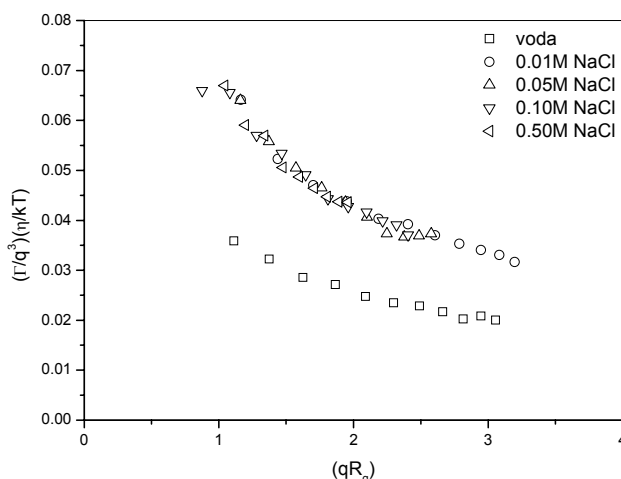
asimptotski teži plato vrednosti pri $qR_g > 2$. Za linearne fleksibilne lance teorija predviđa da redukovani kumulant teži plato vrednosti od 0,071-0,079. Eksperimentalno su za fleksibilne linearne polimere dobijene vrednosti oko 0,05 za θ - rastvarač i 0,06 – za termodinamički

dobre rastvarače^[93]. Za krute sfere teorija predviđa plato vrednost jednaku 0. Kada redukovani kumulant dostigne plato vrednost, registrovani pokreti potiču samo od pokreta monomernih jedinica.

Tabela 4-10 Vrednost parametara qR_g prilikom određivanja prividnog koeficijenta difuzije čestica u rastvorima CMS u vodi i rastvorima NaCl

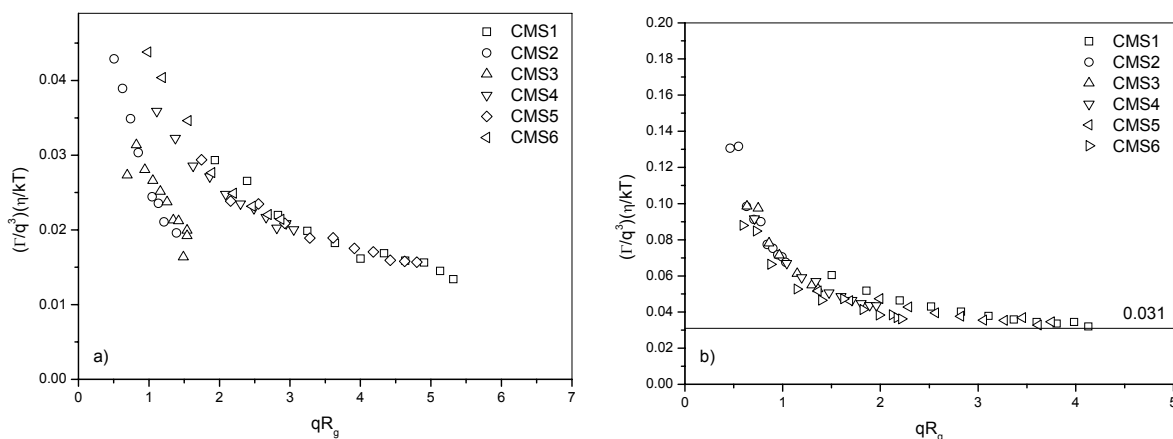
Uzorak	qR_g	
	Voda	Rastvori soli
CMS1	2-5	1,5 – 6,5
CMS2	0,3 – 1,4	0,3 – 1,5
CMS3	0,7 – 1,5	0,5 – 1,6
CMS4	1 – 3	1 – 3,2
CMS5	1,7 – 4,8	1,9 – 5,3
CMS6	0,8 - 3	0,8 - 3

Na slici 4-25 prikazana je zavisnost redukovanog kumulanta uzorka CMS4 od bezdimenzi- one vrednosti qR_g u vodi i rastvorima soli. Vrednost redukovanog kumulanta ni u vodi ni u rastvorima soli ne dostiže plato vrednost. Redukovani kumulant uzorka CMS u vodi kao rastvaraču ima vrednosti koje se kreću od 0,035 do 0,020, i niže su od vrednosti redukovanih kumulanta u rastvorima soli gde se vrednosti kreću od 0,07 do oko 0,03. Korigovani kumulant u rastvorima NaCl ne zavisi od koncentracije NaCl.



Slika 4-25 Zavisnost redukovanog kumulanta uzorka CMS4 od qR_g u vodi i rastvorima soli

Na slici 4-26 prikazana je zavisnost redukovanog kumulanta u vodi i 0,50 mol/dm³ rastvoru NaCl. Sa slike 4-26 se vidi da postoje razlike u ponašanju uzorka CMS u vodi i rastvoru NaCl.



Slika 4-26 Zavisnost redukovanih kumulanta uzorka CMS od qR_g u a) vodi i b) 0,50 mol/dm³ rastvoru NaCl u vodi

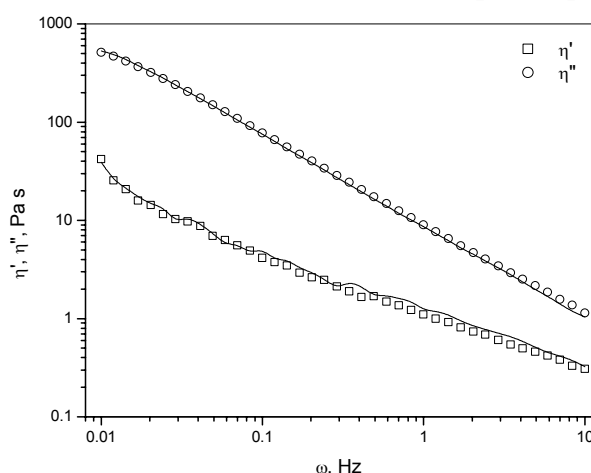
Dok u vodi kao rastvaraču postoje razlike u zavisnosti redukovano kumulanta od qR_g , u $0,50 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru NaCl svi uzorci formiraju zajedničku krivu zavisnosti redukovano kumulanta od qR_g bez obzira na tip korišćenog skroba i stepen supstitucije. U rastvorima soli vrednost redukovano kumulanta asimptotski teži vrednosti od 0,03. Slični rezultati su dobijeni za rastvor amilopektina u vodi^[94, 95].

4.2.4 Ispitivanja reoloških svojstava koncentrovanih rastvora skroba i karboksimetil-skroba

Skrob je smeša polisaharida (amiloze i amilopektina) sastavljenih od anhidroglukoznih jedinica. Na svakoj anhidroglukoznoj jedinici nalaze se po tri slobodne hidroksilne grupe (sem u tačkama grananja gde su prisutne dve). Prisustvo OH-grupa daje skrobu hidrofilni karakter. Usled prisustva OH-grupa u granuli skroba se uspostavljaju jake vodonične veze koje omogućavaju formiranje heliksa a potom i kristalnih domena. Skrob sadrži od 10-17 % vlage, od kojih je 8-11 % vezana vlaga. Sadržaj vlage u skrobu zavisi od relativne vlažnosti (RH) vazduha. Kontinualnim zagrevanjem skroba u prisustvu vode, skrobne granule apsorbuju vodu tj. bubre. Pri tome voda postepeno prodire u amorfne oblasti da bi pri višim temperaturama došlo do prodiranja vode i u kristalne oblasti. To dovodi do raskidanja vodoničnih veza između molekula skroba i rasturanja kristalne strukture. Ove promene koje se odigravaju u unutrašnjosti granula se opažaju i vizuelno. Praktično, suspenzija granula skroba u vodi je neprozirna ("mutna") da bi povišenjem temperature postajala transparentnija. Na određenoj temperaturi suspenzija postaje potpuno transparentna. Ova temperatura je temperatura „klajsterizacije“.

Povećanje rastvorljivosti skroba u vodi se ostvaruje modifikacijom, tj. uvođenjem hidrofilnih grupa, kao što su karboksimetil-grupe. Umrežavanjem ovakvih derivata skroba se dobijaju materijali koji se odlikuju izuzetnim apsorpcionim karakteristikama, tako da se mogu koristiti kao superapsorberi^[96-101].

Izuzetno je važno ispitati ponašanje rastvora makromolekula i ispitati uticaje različitih parametara kao što su vreme stajanja, koncentracija, temperatura, prisustvo soli na viskoznost rastvora. Prilikom ispitivanja reoloških svojstava vrlo je bitno utvrditi verodostojnost merenja. Kako bi se utvrdila verodostojnost merenja potrebno je utvrditi da li se isti rezultati dobijaju ponavljanjem merenja. U cilju utvrđivanja reproduktivnosti merenja pripremana su na identičan način dva rastvora jednog uzorka i izvođena su merenja na reometru. Utvrđeno je da je reprodukcija rezultata zadovoljavajuća. Na slici 4-27 su prikazani rezultati reoloških merenja pri oscilatornom dejstvu sila na 5 % rastvor skroba pri temperaturi od 25 °C.

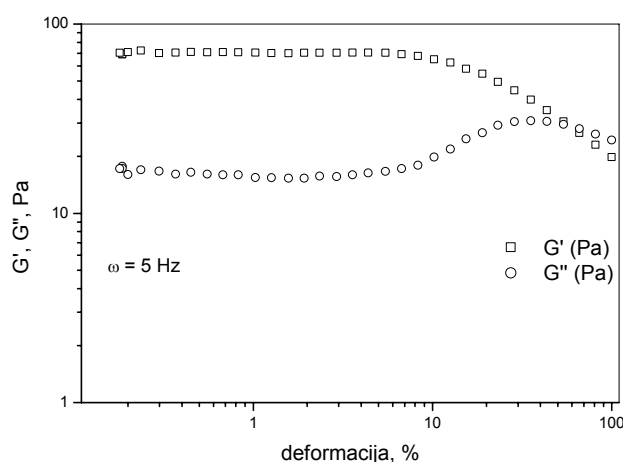


Slika 4-27 Zavisnost viskoznosti η' , η'' , Pa s, 5 % rastvora kukuruznog skroba od frekvencije oscilovanja, ω , Hz

Reproduktivnost podataka dobijenih merenjem reoloških svojstava 5 w/v % rastvora skroba iz kukuruza je zadovoljavajuća. Treba napomenuti da su rezultati dobijeni za rastvore skroba koji je pripreman na već opisan način a merenja su izvođena nakon 1,5 sati što je uzeto kao nulto vreme.

4.2.4.1 Rezultati ispitivanja reoloških svojstava koncentrovanih rastvora skroba

U cilju ispitivanja viskoelastičnih svojstava rastvora skroba izvedena su dinamičko-mehanička merenja rastvora skroba. Instrumentom je kontrolisan moment torzije (0,6 Pa) a namešana odgovarajuća deformacija. Deformacija je iznosila od 1 do 1,7 % za rastvore skroba. Frekvencija je menjana od 0,01 do 10 Hz. Obzirom na jako malu deformaciju kod svih ispitivanih rastvora može se pretpostaviti da svojstva rastvora ne zavise od primenjene deformacije. Kako bi ispitali da li svojstva ispitivanih rastvora zavise od primenjene deformacije urađena su oscilatorna merenja 5 w/v % rastvora skroba pri konstantnoj frekvenciji, $\omega = 5$ Hz, pri čemu je varirana deformacija. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4-28.

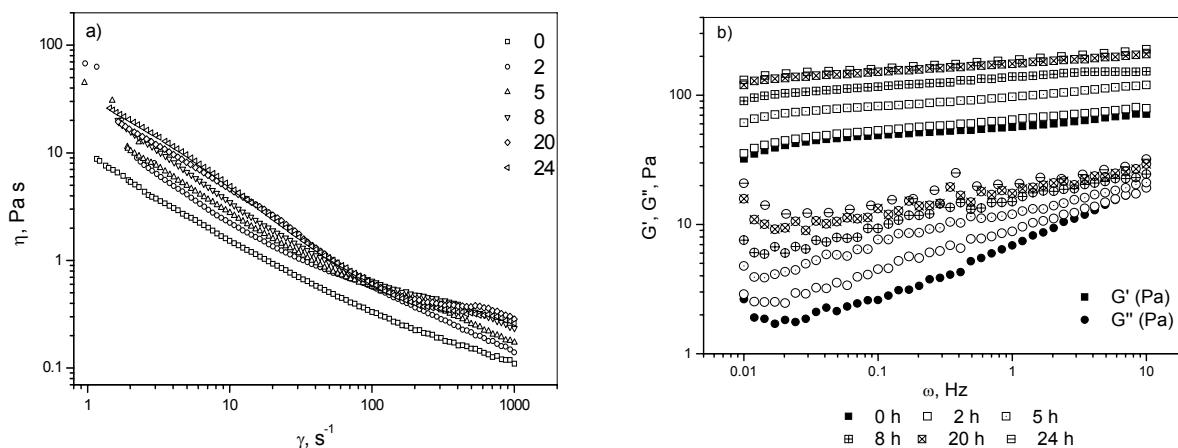


Slika 4-28 Uticaj veličine deformacije na module 5 w/v % rastvora skroba pri konstantnoj frekvenciji i konstantnom momentu torzije (0,6 Pa)

Sa slike 4-28 se vidi da se moduli sačuvane i izgubljene energije praktično ne menjaju u širokom opsegu deformacija (od 0,01 % do 10 %). U ovoj oblasti deformacija svojstva rastvora očigledno ne zavise od primenjene deformacije. Primena deformacija većih od 10 % dovodi do opadanja modula sačuvane energije i porasta modula izgubljene energije što ukazuje na rasturanje strukture rastvora skroba, tj vodi do oblasti nelinearnog viskoelastičnog ponašanja.

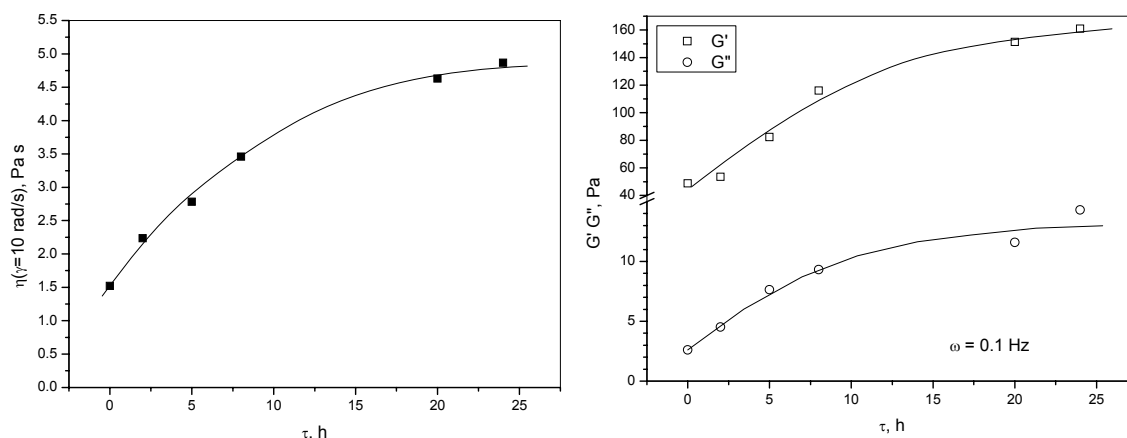
4.2.4.1.1 Uticaj vremena stajanja na reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba

Poznato je da prilikom stajanja rastvora skroba dolazi do promene viskoznosti tokom vremena uzrokovanih retrogradacijom skroba. Na slici 4-29a prikazan je uticaj vremena stajanja 5 mas.% rastvora kukuruznog skroba na krive tečenja, a na slici 4-29b zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije od frekvencije oscilovanja pri različitim vremenima stajanja. Sa slike 4-29 se vidi da sa produženjem vremena stajanja koncentrovanih rastvora kukuruznog skroba raste viskoznost rastvora, kao i modula sačuvane i izgubljene energije. Nagib krive zavisnosti modula sačuvane energije od frekvencije opada od 0,081 do 0,070, dok nagib krive modula izgubljene energije opada od 0,424 do 0,155.



Slika 4-29 a) Uticaj brzine smicanja na viskoznost 5 mas.% rastvora skroba pri temperaturi od 25 °C merenih u različitim vremenskim intervalima b) Uticaj frekvencije na module 5 w/v % rastvora skroba na 25 C pri konstantnom naponu (moment torzije) od 0,6 Pa

Opadanje vrednosti nagiba ukazuje na prelazak rastvora u stanje gela. Tokom vremena pokreti makromolekulskih lanaca dovode do jačanja intermolekulskih interakcija koje vode do retrogradacije skroba. Na slici 4-30 prikazana je zavisnost viskoznosti pri brzini smicanja od 10 rad/s od vremena i modula sačuvane i izgubljene energije pri frekvenciji od 0,1 Hz od vremena stajanja uzorka.



Slika 4-30 a) Zavisnost viskoznosti pri brzini smicanja od 10 rad/s od vremena stajanja uzorka i b) zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije pri frekvenciji od 0,1 Hz od vremena stajanja uzorka

Sa slike 4-30 se vidi da sa porastom vremena stajanja uzorka viskoznost rastvora raste kao i modul sačuvane i izgubljene energije. U ispitivanom vremenskom intervalu viskoznost rastvora poraste za oko 3,2 puta, modul sačuvane energije za oko 3,3 puta, a modul izgubljene energije za oko 5,5 puta. U prvih 5 sati viskoznost poraste za oko 83 %, modul sačuvane energije 69 % a modul izgubljene energije za skoro 200 %. U poslednjih 4 sata ispitivanja porast vrednosti viskoznosti i modula sačuvane energije su znatno manji i iznose 5 do 6 %. Iz ovoga se da naslutiti da se sistem približava asimptotskoj vrednosti sa porastom vremena stajanja 5 mas.% rastvora skroba. Kod uzorka skroba iz krompira nije uočena zavisnost viskoznosti od vremena stajanja uzorka. Do porasta viskoznosti sa vremenom dolazi kod svih skrobova koji sadrže amilozu izuzev kod skroba iz krompira^[102]. Kod rastvora karboksimetil-skroba takođe nije primećena zavisnost viskoznosti od vremena stajanja. Modifikacija skroba se često izvodi kako bi se, između ostalog, suzbila retrogradacija skroba.

4.2.4.1.2 Uticaj koncentracije na reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba

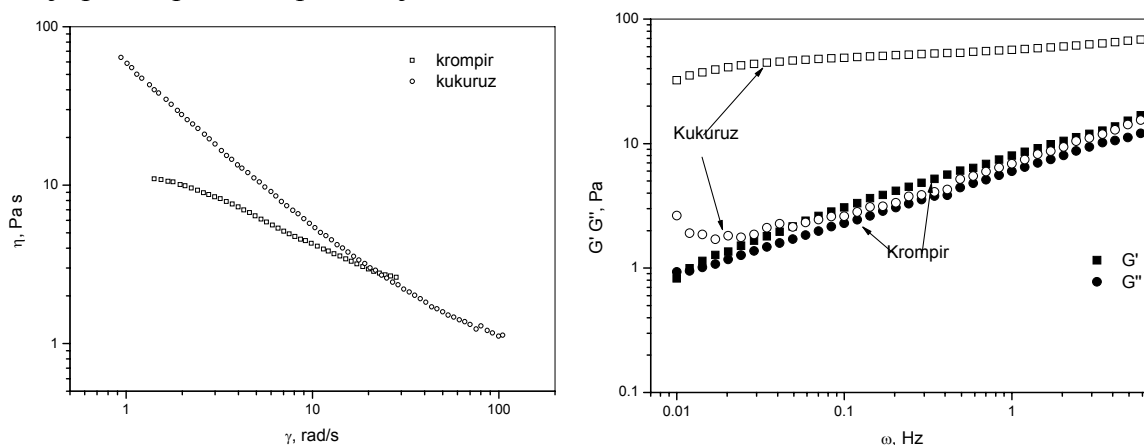
Skrob iz krompira i kukuruza razlikuju se kako po veličini granula, tako i po sadržaju amiloze, tipu kristalne rešetke, strukturi amilopektina (broj grana, dužina grana). Osnovni parametri koji mogu uticati na viskoznost rastvora skroba su sadržaj amiloze i struktura amilopektina. Na slici 4-31a prikazana je zavisnost viskoznosti rastvora skroba iz kukuruza i krompira (5 mas.%) od brzine smicanja pri temperaturi od 25 °C. Viskoznost rastvora skroba iz krompira je manja od viskoznosti rastvora skroba iz kukuruza pri niskim brzinama smicanja. Pri brzini smicanja od oko 25 rad/s viskoznost rastvora dva tipa skroba su identični. Nagib krive zavisnosti viskoznosti od brzine smicanja kod kukuruznog skroba iznosi -0,997, a kod skroba iz krompira -0,538. Osvald de Valov (*Ostwald de Waele*) model predviđa sledeću zavisnost napona smicanja σ od brzine smicanja $\dot{\gamma}$ ^[60]:

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (4-4)$$

Otuda je viskoznost:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (4-5)$$

Parametar n predstavlja meru odstupanja od njutnovskog ponašanja i često se naziva nenjutnovski indeks tečenja. Vrednost n može biti od 0 do 1. Za njutnovske tečnosti ona je jednaka jedinici. Parametar n ima vrednost 0,03 za 5 w/v % rastvor skroba iz kukuruza i 0,462 za 5 w/v % rastvor skroba iz krompira, što znači da 5 w/v % rastvor skroba iz kukuruza ima izraženije pseudoplastično ponašanje.

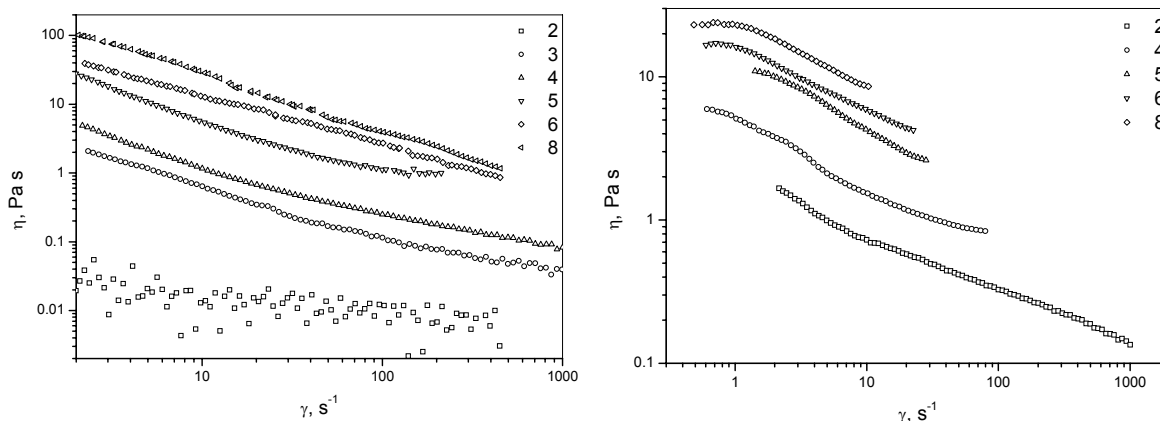


Slika 4-31 Krive tečenja 5 w/v % rastvora kukuruznog skroba i skroba iz krompira i zavisnost modula sačuvane energije i izgubljene energije od frekvencije oscilovanja

Na slici 4-31b prikazana je zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije od frekvencije oscilovanja 5 mas.% rastvora skroba iz krompira i kukuruza. Modul sačuvane energije rastvora kukuruznog skroba ima znatno veću vrednost (skoro za red veličine) od modula sačuvane energije skroba iz krompira. Vrednosti modula izgubljene energije su približno slične, što govori da je kod kukuruznog skroba dominantno elastično ponašanje. Moduli sačuvane i izgubljene energije skroba iz krompira su približno slične tako da je vrednost $\tan \delta = G''/G'$ bliska 1. 5 mas.% skroba iz krompira se pri temperaturi od 25 °C nalazi na granici prelaska iz sol u gel stanje. Kod ovog tipa skroba daleko je dominantnije viskozno svojstvo rastvora. Nagib krive zavisnosti modula sačuvane energije rastvora kukuruznog skroba je 0,084 a skroba iz krompira 0,443, dok su vrednosti nagiba izgubljene energije rastvora kukuruznog skroba i skroba iz krompira oko 0,41. Znatno veće vrednosti modula sačuvane energije rastvora kukuruznog skroba u odnosu na rastvor skroba iz krompira ukazuje na daleko jače interlančane interakcije.

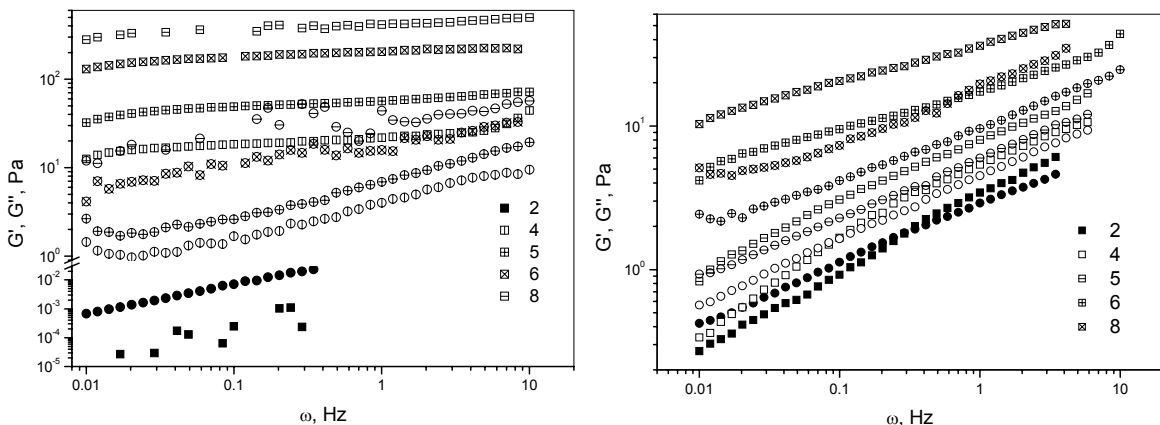
U cilju ispitivanja uticaja koncentracije na viskoznost rastvora skroba, pripremani su rastvori kukuruznog skroba i skroba iz krompira u kojima je koncentracija skroba iznosila 2, 3, 4, 5, 6 i 8 mas.% (w/v). Prilikom pripreme rastvora uočeno je da je rastvor kukuruznog skroba

opalescentan dok je rastvor skroba iz krompira transparentan. Kod rastvora skroba iz krompira sa porastom koncentracije ispitivanja pri većim brzinama smicanja nisu mogla biti izvedena jer je dolazilo do povlačenja rastvora uz osovinu i do „bežanja“ van geometrije za ispitivanje. Bez obzira na tip ispitivanog skroba sa porastom koncentracije dolazi do povećanja viskoznosti rastvora bez obzira na brzinu smicanja (slika 4-32).



Slika 4-32 Uticaj koncentracije rastvora na krive tečenja rastvora a) kukuruznog skroba i b) skroba iz krompira pri $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (simboli i brojke u legendi pokazuju koncentracije skroba, w/v %)

Na slici 4-33 su prikazani rezultati dobijeni oscilatornim merenjem svojstava rastvora skroba iz krompira i kukuruza različitih koncentracija pri temperaturi od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kod svih uzoraka sa porastom frekvencije dolazi do porasta modula sačuvane energije, G' . Kod rastvora kukuruznog skroba pri svim koncentracijama modul sačuvane energije je za red veličine veći od modula izgubljene energije izuzev za 2 mas.% rastvor gde je modul sačuvane energije za oko red veličine manji od modula izgubljene energije. Ovo je posledica daleko izraženijeg elastičnog karaktera rastvora.



Slika 4-33 Uticaj frekvencije na modul sačuvane i izgubljene energije rastvora skroba iz kukuruza i krompira različitih koncentracija (simboli i brojke u legendi pokazuju koncentracije skroba, kvadrat – modul sačuvane energije, krug – modul izgubljene energije)

Kod rastvora skroba iz krompira ponašanje je drugačije. Krive zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije se seku pri frekvenciji 0,289 Hz za 2 mas.%, 0,1 Hz za 4 mas.%, i oko 0,012 Hz za 5 mas.%. Kod ostalih koncentracija skroba iz krompira u vodi u ispitivanom opsegu frekvencija krive sačuvane i izgubljene energije se ne seku. U odnosu na rastvore kukuruznog skroba kod rastvora skroba iz krompira mnogo je dominantnije viskozno svojstvo u odnosu na elastično. Sa porastom koncentracije rastvora frekvencija se pomera ka nižim vrednostima. Ispod ove kritične frekvencije molekulski lanci se raspliću u toku dugog perioda oscilovanja i dominira ponašanje slično tečnostima, dok iznad ove koncentracije

lanci ne mogu da se raspletu u toku kratkog perioda oscilovanja i formiraju privremenu mrežu^[103].

U tabeli 4-11 su navedene vrednosti nagiba krive zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije od frekvencije za rastvore skroba iz kukuruza i krompira različitih koncentracija. Vrednosti nagiba krive zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije su značajno niže nego što su to dobili *B. Kapoor* i *M. Bhattacharya*^[104, 111], a saglasni vrednostima koje su dobili *I. Rosalina* i *M. Bhattacharya*^[105] za rastvore skroba u vodi.

Tabela 4-11 Vrednosti nagiba krivih zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije od frekvencije

Koncentracija	kukuruz		krompir	
	$G' = f(\omega)$	$G'' = f(\omega)$	$G' = f(\omega)$	$G'' = f(\omega)$
2	1,135	1,017	0,542	0,419
4	0,088	0,398	0,545	0,443
5	0,084	0,407	0,443	0,414
6	0,066	0,252	0,272	0,369
8	0,064	0,181	0,256	0,406

Iz tabele 4-11 se vidi da je nagib krive zavisnosti modula sačuvane energije od frekvencije manji od 0,1 pri svim koncentracijama izuzev 2 mas.%. Ovako nizak nagib uz postojanje izrazite elastičnosti ukazuje da se rastvori nalaze u oblasti gumolikog ponašanja. Oblast gumolikog ponašanja karakteriše prisustvo umreženja. Kako u konkretnom slučaju ne postoji hemijsko umreženja gumoliko ponašanje rastvora je posledica fizičkog umreženja. Vrednosti nagiba krive zavisnosti modula sačuvane energije manje od 0,1 i nagiba krive izgubljene energije u intervalu od 0,1 do 0,3 opisuju ponašanje „slabih“ gelova^[105]. „Slabi“ gelovi imaju ponašanje identično „jakim“ gelovima pri malim deformacijama, ali porastom deformacije dolazi do pucanja trodimenzionalne mreže i nastanka malih klastera.

Momenat nastajanja gel strukture se definiše kao tačka kada je^[106]:

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^m \text{ gde je } 0 < m < 1 \quad (4-6)$$

$$\text{ili } \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan \delta = \tan\left(m \frac{\pi}{2}\right) \quad (4-7)$$

Kao što se iz tabele 4-11 vidi sa porastom koncentracije skroba iz krompira nagib krivih zavisnosti oba modula opada i dostiže približno istu vrednost pri koncentraciji od 5 mas.%. Vrednosti nagiba pri ovoj koncentraciji skroba iz krompira su 0,443 (G') i 0,414 (za G''), dok je u ispitivanom opsegu frekvencija eksperimentalna vrednost $\tan \delta \approx 0.76$ (0.76 se dobija ukoliko se u gornju jednačinu uvrsti vrednost parametra $m = 0.414$). Ova vrednost je relativno bliska vrednosti koju su dobili *Chambon* i *Winter*^[107] za poli(dimetilsiloksan) (0.5).

Prema perkolacionoj teoriji vrednost nagiba pri kojoj dolazi do uspostavljanja gel strukture je 0,73, dok Rouzov model koji pretpostavlja da ne postoje hidrodinamičke interakcije između polimernih klastera daje vrednost nagiba od 0,66. Generalno ne postoji univerzalna vrednost parametra m pri kojoj dolazi do prelaska u gel stanje, već je verovatno povezana sa specifičnom prirodom svakog sistema. Tako je recimo vrednost ovog parametra 0,62 do 0,67 za ksantan^[108], ili 0,74-0,77^[106] za formiranje gela usled hemijske reakcije, 0,56 za rastvor amilopektina u smeši DMSO i vode^[111].

Obzirom da se kod 5 mas.% rastvora skroba iz krompira u vodi još uvek dobija presečna tačka modula sačuvane i izgubljene energije, trodimenzionalna mreža se javlja u rastvorima skroba iz krompira pri koncentracijama većim od 5 mas.%.

Opadanje nagiba krivih zavisnosti modula sačuvane energije od frekvencije je posledica porasta gustine preplitanja. Veliki makromolekulski lanci prisutni u rastvoru ne mogu da klize jedan preko drugog pošto je relaksaciono vreme ovih pokreta veće od frekvencije oscilovanja (vremena delovanja sile smicanja) pa makromolekuli praktično stvaraju isprepletanu strukturu koja na kraju vodi do formiranja fizički umrežene strukture.

U linearno viskoelastičnom opsegu parametri fizičkog umreženja se mogu odrediti upotrebom modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja, G'_N , gustine, ρ_p , gasne konstante, R , temperature, T i Avogadrovog broja N_a . Molarna masa između dve tačke preplitanja može se odrediti reorganizacijom jednačine (1-55):

$$M_e = \frac{\rho_p RT}{G'_N} \quad (4-8)$$

Gustina preplitanja je:

$$\nu_e = \frac{G'_N N_a}{RT} \quad (4-9)$$

Rastojanje između dve tačke preplitanja je:

$$\xi = \frac{1}{\sqrt[3]{\nu_e}} \quad (4-10)$$

Za izračunavanje ovih vrednosti korišćene su vrednosti modula sačuvane energije pri frekvenciji na kojoj $\tan \delta$ dostiže minimum^[23, 109].

Tabela 4-12 Parametri fizičkog umreženja rastvora kukuruznog skroba i skroba iz krompira

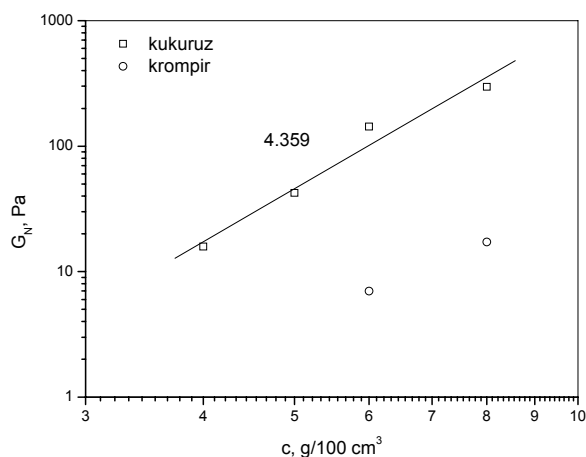
C 10 ⁻² , g/cm ³	Skrob iz kukuruza					Skrob iz krompira				
	ω , Hz	G'_N , Pa	M_e 10 ⁶ , g/mol	ν_e 10 ⁻²² , m ⁻³	ξ , nm	ω , Hz	G'_N , Pa	M_e 10 ⁶ , g/mol	ν_e 10 ⁻²² , m ⁻³	ξ , nm
4	0,020	15,8	6,03	3,84	63,9					
5	0,024	42,4	2,78	10,30	46,0					
6	0,014	143,2	0,98	34,79	30,6	0,029	6,97	20,13	1,69	83,9
8	0,012	297,4	0,62	72,25	24,0	0,049	17,2	10,68	4,18	62,1

Molarna masa između prepletaja varira od 620000 g/mol u 8 mas.% do 6030000 g/mol kod 4 w/v.% kukuruznog skroba u vodi. Sa povećanjem koncentracije raste broj fizičkih umreženja a opada rastojanje između tačaka umreženja. Zanimljivo je da se 2 mas.% rastvor kukuruznog skroba ponaša skoro kao njutnovska tečnost. To znači da su makromolekuli skroba dovoljno udaljeni da ne dolazi do jakih fizičkih umreženja, a eventualno formirane veze lako se raskidaju pod dejstvom mehaničkih sila, a koje u ispitivanom opsegu frekvencija ne stižu da se u relativno kratkom vremenskom intervalu uspostave. Kako je vrednost $[\eta] = 70,5$ (u 1 mas.% NaCl), za 2 mas. % rastvor $c[\eta] = 1,4$. Očigledno je da do značajnijeg preplitanja lanaca dolazi kada je $c[\eta]$ između 1,4 i 2,8. Do preplitanja dolazi iznad kritične koncentracije c^* koja je za fleksibilna klupka $1/[\eta]$, a za sferne čestice $2,5/[\eta]$. Kao što se i očekivalo kritična koncentracija je daleko iznad vrednosti koju poseduju fleksibilna klupka.

Za razliku od kukuruznog skroba, rastvori skroba od krompira u vodi nalaze se u oblasti prelaska u gel stanje tako da se u ispitivanom opsegu koncentracija tek uspostavlja fizičko umreženje koje je relativno slabo i lako se raskida dejstvom mehaničkih sila.

Na slici 4-34 prikazana je zavisnost modula u platou od koncentracije rastvora skroba iz kukuruza u duplom logaritamskom koordinatnom sistemu. Sa porastom koncentracije rastvora raste vrednost modula u platou. Nagib zavisnosti je oko 4,36. Teorija predviđa stepenu zavisnost modula od koncentracije opisanu kroz jednačinu (2-57). Upotrebom ove vrednosti u jednačini (2-57) dobija se vrednost parametra $\nu = 0,43$. Ova vrednost je u relativno dobroj saglasnosti sa vrednošću koju su dobili P. Roger sa saradnicima ($\nu=0,37$) upotrebom metoda rasipanja svetlosti^[83] i Rolland-Sabat sa saradnicima ($\nu=0,39$) upotrebom asimetričnog FFFF^[82] rastvora skroba iz kukuruza u vodi kao rastvaraču.

Na slici 4-34 prikazane su i vrednosti modula u platou za uzorak skroba iz krompira. Na žalost skrob iz krompira ulazi u oblast gumolikog ponašanja tek pri koncentracijama većim od 5 mas. %. Pri koncentracijama manjim od 5 mas.% kod skroba iz krompira javlja se presečna tačka između krivih zavisnosti modula sačuvane i modula izgubljene energije (slika 4-34).



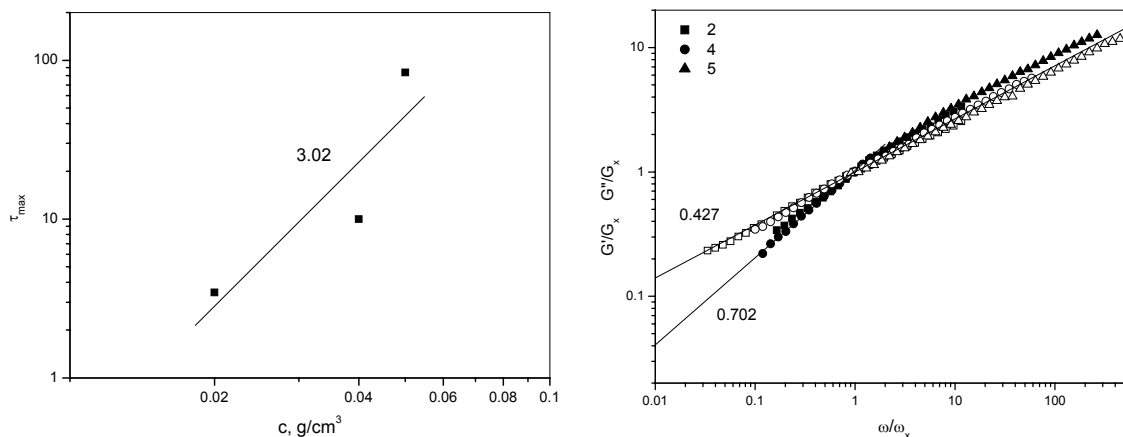
Slika 4-34 Uticaj koncentracije rastvora skroba u vodi na vrednost modula u platou

Ovo ukazuje da je skrob iz krompira pri ovim koncentracija na granici prelaska iz oblasti gumolikog ponašanja u oblast viskoznog tečenja. Frekvencija na kojoj se javlja presečna tačka određena je najdužim relaksacionim vremenom, $\tau_{max} = 1/\omega_x$. U tabeli 4-13 su prikazane vrednosti modula u presečnoj tački, vrednosti frekvencije i relaksaciono vreme τ_{max} .

Tabela 4-13 Vrednosti modula u presečnoj tački, frekvencije presečne tačke i maksimalnog vremena relaksacije rastvora skroba iz krompira u zavisnosti od koncentracije

$C, \text{ g/cm}^3$	$G_x, \text{ Pa}$	$\omega_x, \text{ Hz}$	$\tau_{max}, \text{ s}$
0,02	1,805	0,2895	3,45
0,04	1,639	0,1	10,0
0,05	0,95	0,01194	83,8

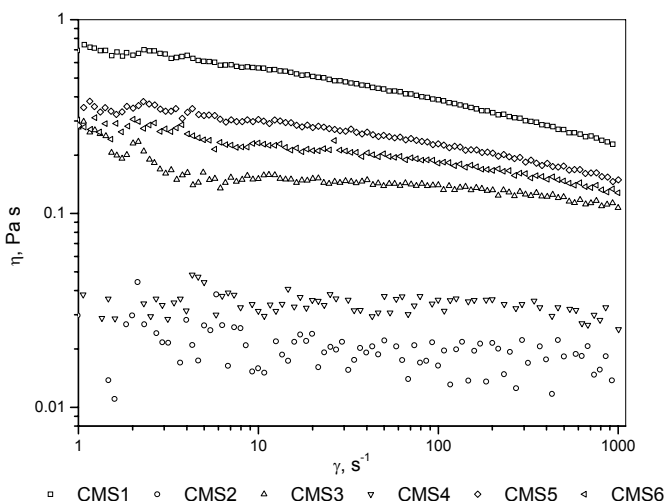
Na slici 4-35a prikazana je zavisnost vrednosti maksimalnog relaksacionog vremena od koncentracije. Nagib krive zavisnosti ima vrednost oko 3. Postojanje presečne tačke omogućava formiranje master krive zavisnosti $G'/G_x, G''/G_x$ od ω/ω_x . Kao što se sa slike 4-35b vidi nagib krivih je daleko manji od onog koji predviđa teorija što je verovatno posledica polidisperznosti skroba iz krompira.



Slika 4-35 a) uticaj koncentracije rastvora skroba iz krompira na maksimalno relaksaciono vreme i b) master kriva zavisnosti redukovanih modula od redukovane frekvencije oscilovanja (puni simboli – G' , prazni simboli – G'')

4.2.4.2 Rezultati ispitivanja reoloških svojstava koncentrovanih rastvora karboksimetil-skroba

Rastvori polimera mogu biti razblaženi, semirazblaženi i koncentrovani zavisno od interakcija između makromolekulskih klupaka i preplitanja, kao što je to pokazano u poglavlju 2.6. U cilju ispitivanja reoloških svojstava karboksimetil-skroba korišćeni su uzorci, pripremljeni prema proceduri opisanoj u 3.2.1, a okarakterisani u poglavlju 4.2.2 i 4.2.3. Pripremljeni su rastvori CMS-a u vodi čija je koncentracija iznosila 5 mas.%. Na slici 4-36 prikazane su krive tečenja uzoraka CMS različitog porekla, stepena supstitucije i molarnih masa. Viskoznost uzoraka opada u sledećem redosledu: CMS1>CMS5>CMS6>CMS3>CMS4> CMS2.



Slika 4-36 Zavisnost viskoznosti uzoraka CMS (5 mas.%) od brzine smicanja pri temperaturi od 25 °C.

Najveću viskoznost poseduju uzorci koji imaju najveću molarnu masu (CMS1 i CMS5). Uzorci CMS4 i CMS6 imaju slične molarne mase ali je razlika u viskozitetu izuzetno velika (za red veličine). Uzorak CMS6 ima znatno veći stepen supstitucije od uzorka CMS4. Sa druge strane CMS3 ima sličan stepen supstitucije i manju molarnu masu ali 5 mas.% rastvor CMS3 ima veću viskoznost od odgovarajućeg rastvora CMS4. Odavde se vidi da je viskoznost rastvora karboksimetil-skroba vrlo kompleksna i nije jednoznačna funkcija stepena supstitucije, molarne mase i biološkog porekla skroba.

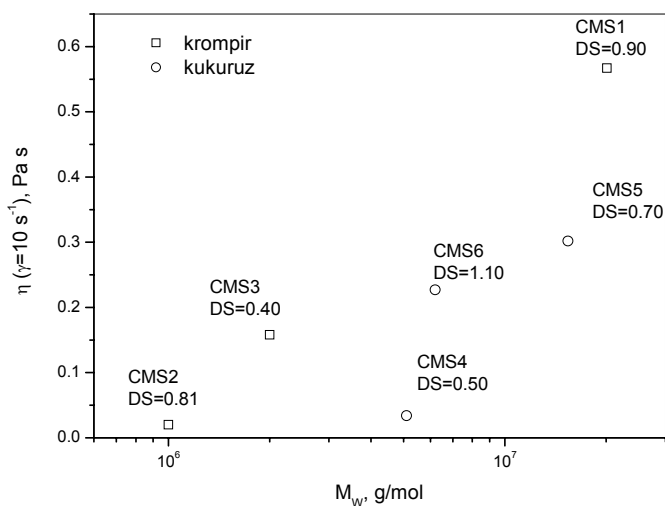
U tabeli 4-14 prikazane su vrednosti stepena supstitucije, molarne mase, redukovane koncentracije i viskoznosti 5 mas.% rastvora karboksimetil-skroba pri brzini smicanja od 10 rad/s. Vrednosti viskoznosti rastvora CMS su za oko 1 do 2 reda veličine manji od vrednosti viskoznosti skrobova korišćenih za sintezu CMS. Uvođenje polarnih grupa u makromolekul skroba poboljšava rastvorljivost modifikovanog skroba u vodi (parametar A_2 raste), pa bi hidrodinamička zapremina trebala da raste.

Tabela 4-14 Viskoznost 5 w/v % rastvora uzoraka CMS-a pri brzini smicanja od 10 s⁻¹

Uzorak	DS	$M_w 10^6$, g/mol	$c[\eta]$	$\eta (\gamma = 10 \text{ s}^{-1})$, Pa s	$\eta_{sp} (\gamma = 10 \text{ s}^{-1})$,
CMS1	0,90	20,1	13,6	0,567	636.1
CMS2	0,81	1,0	5,5	0,020	21.5
CMS3	0,40	2,0	6,5	0,158	168.7
CMS4	0,50	5,1	5,9	0,034	37.2
CMS5	0,70	15,4	10,8	0,302	338.3
CMS6	1,10	6,2	8,4	0,227	246.8

U poglavlju 4.2.3 gde su ispitivana svojstva karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima videli smo da su čestice CMS u vodi kompaktne sfere nastale usled jakih intralančanih veza. U koncentrovanim rastvorima pored intralančanih veza za očekivati je postojanje jakih

interlančanih polarnih veza. Na osnovu viskoznosti dalo bi se zaključiti da su interlančane veze u rastvorima skroba daleko veće nego kod rastvora CMS. Ovo je verovatno posledica daleko manjih molarnih masa uzoraka CMS-a nego što ih ima skrob. Prema podacima iz literature molarna masa skroba je oko 80 miliona g/mol što je od 4 do 80 puta veća molarna masa nego kod uzoraka CMS. Do smanjenja molarnih masa CMS-a je verovatno došlo usled hidrolize nastale u toku sinteze i prečišćavanja uzoraka. Na slici 4-37 prikazani su viskoznosti 5 mas.% rastvora CMS u vodi u zavisnosti od molarne mase. Sa slike 4-37 se vidi da sa porastom molarne mase dolazi do porasta viskoznosti rastvora CMS.



Slika 4-37 Zavisnost viskoznosti pri brzini smicanja od 10 s⁻¹ uzoraka CMS (5 mas.%) pri temperaturi od 25 °C od molarne mase uzoraka.

Međutim, za razliku od ponašanja u razblaženim rastvorima gde svojstva CMS-a nisu zavisila od tipa skroba, kod koncentrovanih rastvora je zavisnost od tipa skroba značajno izražena. Uobičajena zavisnost viskoznosti od molarne mase opisana je sledećom jednačinom:

$$\eta \propto M_w^\alpha \quad (4-11)$$

Međutim, u konkretnom slučaju, zavisnost viskoznosti rastvora od molarne mase ne ponaša se prema opisanoj jednačini. Ovo je verovatno posledica uticaja stepena supstitucije tj. polarosti makromolekula.

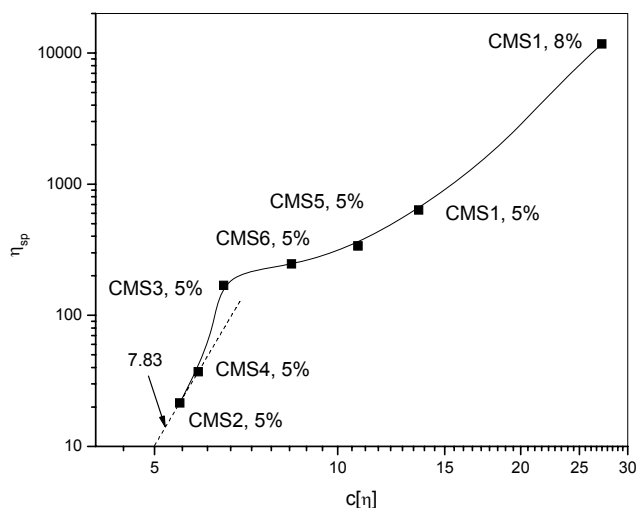
Sa slike 4-37 se vidi da uzorak CMS6 iako ima približno sličnu molarnu masu kao uzorak CMS4, poseduje skoro deset puta veća viskoznost rastvora. Ovaj porast viskoznosti je verovatno posledica značajno većeg stepena supstitucije. Povećanje stepena supstitucije povećava polarost makromolekula. Polarne veze su jače od Van der Valsovih (*Van der Waals*) veza što dovodi do jačih intermolekulskih interakcija. Povećanje stepena supstitucije dovodi i do većeg broja ovih polarnih veza, što zajedno dovodi do mnogo jačih intermolekulskih veza.

Uticaj tipa skroba iz koga su sintetisani uzorci je takođe vrlo značajan. Sa slike 4-37 vidimo da recimo uzorak CMS3 koji ima sličan stepen supstitucije kao CMS4 a manju molarnu masu ima oko 5 puta veću viskoznost 5 mas.% rastvora. Viskoznost 5 mas.% rastvora CMS3 je sličan viskoznosti uzorka CMS6 koji ima skoro tri puta veći stepen supstitucije i oko 3.5 puta veću molarnu masu. Veća viskoznost uzoraka sintetisanih od skroba iz krompira u odnosu na uzorke sintetisane iz kukuruznog skroba su posledica verovatno same strukture amilopektina ova dva tipa skroba tj. razlike u gustini grananja. Skrob tipa B (skrob iz krompira) sadrži amilopektin koji ima duže bočne grane ali manju gustinu grananja nego skrob tipa A (kukuruzni skrob)^[110].

Objašnjenje ovakvog ponašanja moglo bi se potražiti u sposobnosti uspostavljanja trodimenzionalne mreže tj. pojave preplitanja lanaca. Parametar $c[\eta]$ se najčešće u literaturi koristi u cilju ispitivanja u kojoj oblasti se nalazi polimerni rastvor. Polimerni rastvori koji imaju

vrednost $c[\eta] < 1$ nazivaju se razblaženi. Koncentracioni efekat postaje važan kada je $c[\eta] \sim 1$, a intermolekulske interakcije postaju dominantne u semirazblaženom regionu $1 < c[\eta] < 10$. Značajno preplitanje postaje važno kada je $c[\eta] > 10$, a ovi rastvori se nazivaju koncentrovanim^[111].

Vrednosti GVB uzoraka CMS u rastvorima soli su prikazane u tabeli 4-5. Kako polielektrolitni efekat, u vodi kao rastvaraču, uzrokuje krivljenje grafika zavisnosti η_{sp}/c od η_{sp} prilikom određivanja graničnog viskozitetnog broja, za određivanje vrednosti $c[\eta]$ korišćene su vrednosti $[\eta]$ u 0,01 mol/dm³ rastvor NaCl. Vrednosti $c[\eta]$ su prikazane u tabeli 4-14. Kao što se vidi iz tabele 4-14 i sa slike 4-38 vrednost $c[\eta]$ opada istim redosledom kao i viskoznost koncentrovanih rastvora.



Slika 4-38 Zavisnost specifične viskoznosti (pri brzini smicanja od 10 s⁻¹) uzoraka CMS od redukovane koncentracije pri temperaturi od 25 °C

Iz tabele 4-14 se vidi da do naglog porasta specifične viskoznosti dolazi kada $c[\eta]$ poraste od 5,9 do 6,5. U ovom rasponu viskoznost poraste skoro za 5 puta. Vrlo je teško objasniti ovakvo ponašanje. *W.M. Kulicke* sa saradnicima^[112,113] je ispitujući ponašanje karboksimetilceluloze uočio pojavu maksimuma na krivoj zavisnosti viskoznosti rastvora karboksimetilceluloze od stepena supstitucije. Porast viskoznosti sa stepenom supstitucije autori pripisuju porastu rastvorljivosti a naknadni pad viskoznosti smanjenju molarnih masa CMC. Autori su takođe pokazali da kriva zavisnosti specifične viskoznosti od redukovane koncentracije je zajednička za uzorke različitih molarnih masa a istog stepena supstitucije. Identično ponašanje su dobili za uzorke različitog stepena supstitucije i približno iste molarne mase. Ovakvo ponašanje autori pripisuju hidrodinamičkoj zapremini makromolekula u rastvorima, a koja se odražava kroz vrednost $[\eta]$. Kao što se vidi sa slike 4-38 u prvom delu nagib krive je oko 7,83. Koristeći ovu vrednost u jednačini (2-50) dobija se vrednost parametra $\nu = 0,46$. Ova vrednost je vrlo bliska vrednostima dobijenim metodom rasipanja svetlosti (tabela 4-7). Smanjenje nagiba sa porastom redukovane koncentracije može biti posledica kompaktnije unutrašnje strukture (poglavlje 4.2.3.4, 4-22a). Sličan oblik zavisnosti dobio je i *C.L. de Vasconcelos*^[114] sa saradnicima ispitujući ponašanje rastvora skroba od krompira u vodenom rastvoru DMSO (80 %).

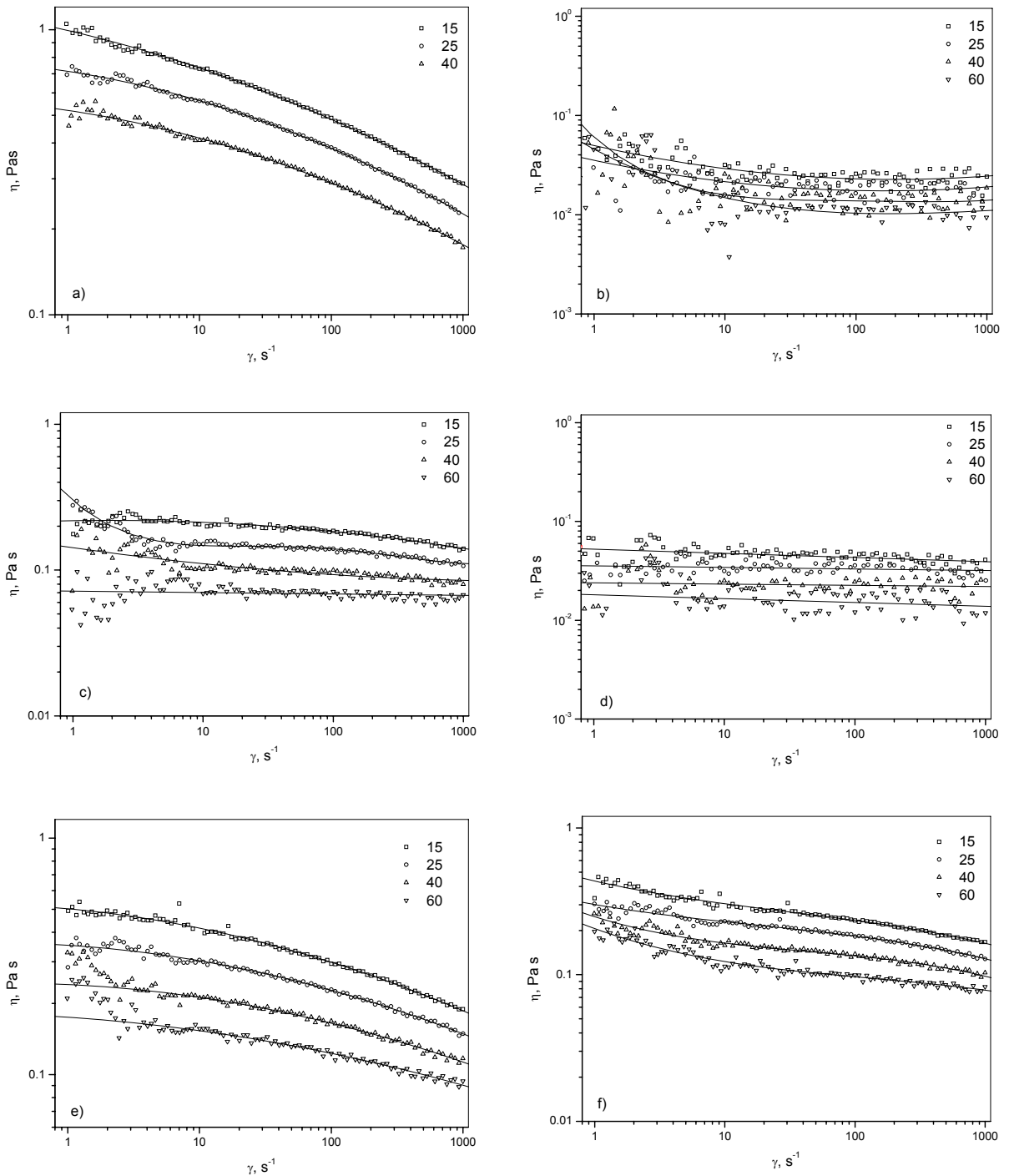
4.2.4.2.1 Uticaj temperature

Viskoznost rastvora polimera zavisi od molarne mase, raspodele molarne mase, hemijske građe i strukture makromolekula, vrste rastvarača, brzine smicanja, pritiska, temperature, a u nekim slučajevima i od vremena stajanja rastvora kao i vremena izlaganja rastvora smicanju.

Kod njutnovskih tečnosti zavisnost viskoznosti, η , od temperature može se opisati Areniju-
sovom jednačinom (jednačina (2-48)):

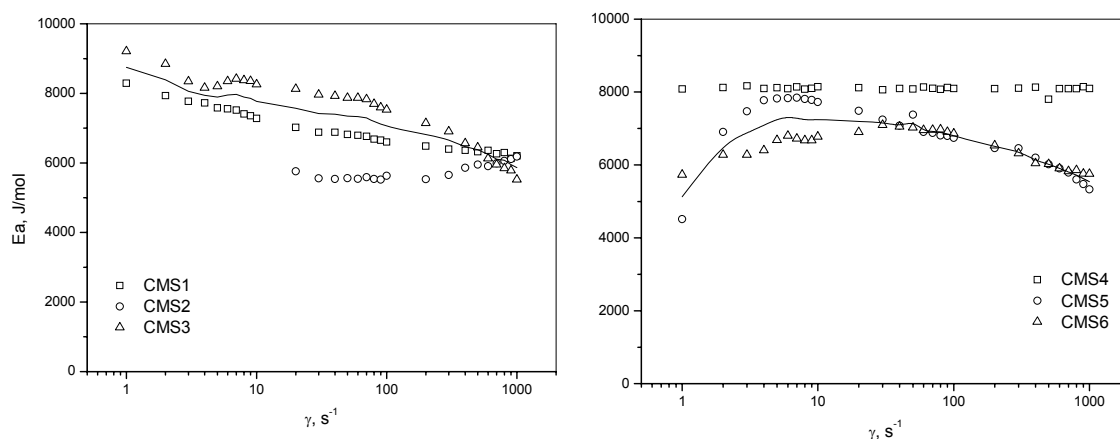
$$\eta = A_0 e^{\frac{\Delta E_{vis}}{RT}} \quad (4-12)$$

gde je A_0 – konstanta, ΔE_{vis} – energija aktivacije tečenja, R – gasna konstanta a T tempera-
tura u K. Po ovoj jednačini viskoznost tečnosti se smanjuje sa temperaturom. Međutim, kod
rastvora polimera to ne mora biti slučaj. Kako će se menjati viskoznost rastvora sa tempera-
turom zavisi od promene viskoznosti rastvarača sa temperaturom, zatim od toga kako se
menja rastvorljivost polimera sa temperaturom, kao i od toga da li dolazi do promena oblika
makromolekula u rastvoru sa promenom temperature.



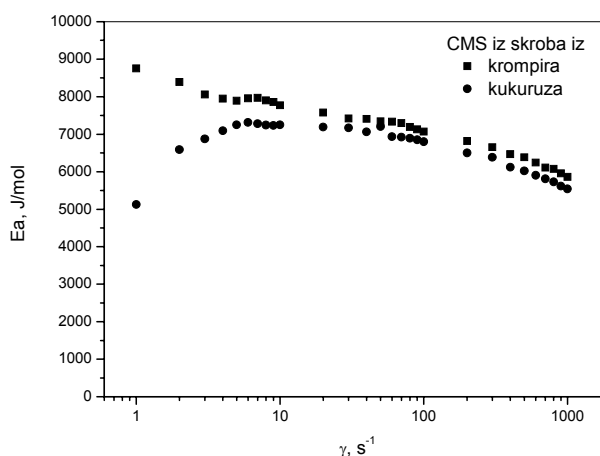
Slika 4-39 Krive tečenja 5 % rastvora uzoraka CMS u vodi pri različitim temperaturama

Da bi se ispitaio uticaj temperature na viskoznost rastvora CMS, određene su krive tečenja 5 % rastvora CMS na različitim temperaturama. Kao rastvarač je korišćena bidestilovana voda, a merenja su izvođena na 15, 25, 40 i 60 °C. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4-39. Sa slike 4-39 se vidi da viskoznost koncentrovanih rastvora CMS opada sa porastom temperature i brzine smicanja. Najveći pad viskoznosti sa porastom brzine smicanja uočava se kod uzorka CMS1 i CMS5. Kod uzoraka CMS2, CMS3 i CMS4 viskoznost je takoreći ne zavisna od brzine smicanja, tj. ovi uzorci se ponašaju vrlo blisko ponašanju njutnovskih tečnosti. Na osnovu dobijenih podataka prikazanih na slici 4-39 određene su energije aktivacije tečenja pri različitim brzinama smicanja i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4-40. Sa slike 4-40 se vidi da kod uzoraka CMS1 i CMS3 sa porastom brzine smicanja dolazi do smanjenja energije aktivacije tečenja, dok se kod uzorka CMS4, u opsegu ispitivanih brzina smicanja, energija aktivacije tečenja ne menja sa porastom brzine smicanja. Kod uzoraka CMS5 i CMS6 na grafiku zavisnosti energije aktivacije od brzine smicanja uočava se maksimum. Rezultate za uzorke CMS2 i CMS4 treba uzeti sa rezervom jer je jako veliko rasipanje eksperimentalnih tačaka uzrokovano niskim viskoznostima rastvora ovih uzoraka.



Slika 4-40 Uticaj brzine smicanja na energiju aktivacije tečenja 5 % rastvora uzoraka CMS u vodi

Ukoliko zanemarimo vrednosti za ova dva uzorka, krive za uzorke CMS1 i CMS3, kao i CMS5 i CMS6 mogu se opisati zajedničkom krivom prikazanom na slici 4-40 (linije). Na slici 4-41 prikazana je zavisnost srednje energije aktivacije tečenja od brzine smicanja u zavisnosti od tipa korišćenog skroba za sintezu CMS.



Slika 4-41 Uticaj brzine smicanja na srednju vrednost energije aktivacije tečenja 5 % rastvora uzoraka CMS u vodi u zavisnosti od tipa korišćenog skroba

Sa slike 4-41 se vidi da je energija aktivacije tečenja uzoraka sintetisanih iz skroba iz krompira monotono opadajuća funkcija brzine smicanja, dok kod uzoraka sintetisanih iz skroba iz

kukuruzu dostiže maksimum pri brzini smicanja od oko 6 rad/s. U celom opsegu ispitivanja, energija aktivacije tečenja uzoraka sintetisanih iz kukuruznog skroba ima nižu vrednost od energije aktivacije tečenja uzoraka sintetisanih iz skroba iz krompira. Ovo je verovatno posledica razlika u strukturi amilopektina, tj. činjenici da su bočne grane u amilopektinu iz krompira duže a da je gustina grananja manja.

4.2.5 Rezultati termogravimetrijske analize skroba i karboksimetil-skroba

Hemijske reakcije kojima je podvrgnut skrob u toku hemijske modifikacije dovode do promena u strukturi skroba a uglavnom i do delimične degradacije skroba. Uvođenje supstituenata u makromolekul skroba dovodi do promena termičke stabilnosti derivata skroba u odnosu na nativni skrob^[69, 115, 116]. Stepen supstitucije ima veliki uticaj na termičku stabilnost^[115, 116].

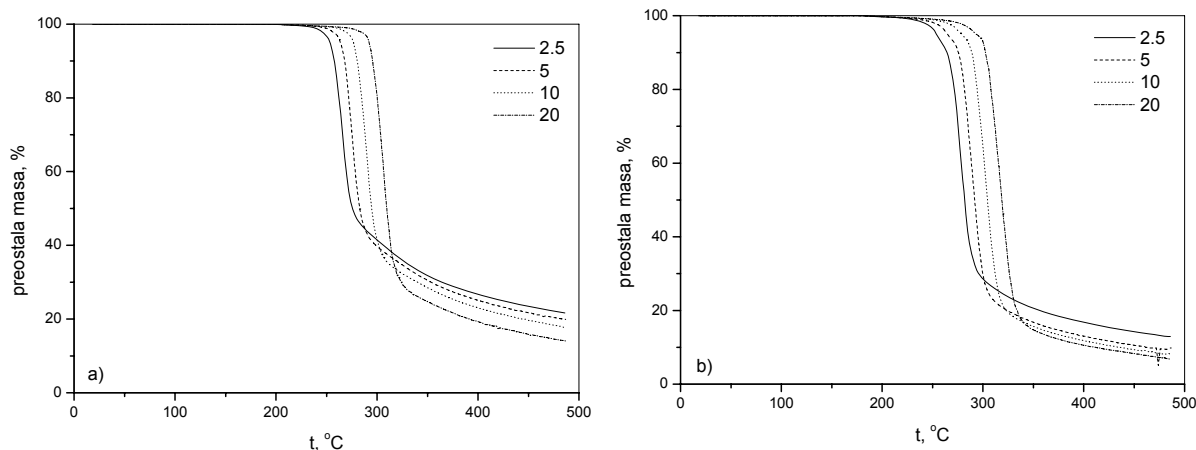
Sa porastom temperature, započinju reakcije u čvrstom stanju skroba uz fazne prelaze kao što su topljenje, isparavanje i sublimacija kao i kondenzacione reakcije, reakcije razgradnje i na kraju karbonizacije na vrlo visokim temperaturama. Metode termičke analize, termogravimetrijska analiza, TGA, i dinamička skenirajuća kalorimetrija, DSC, se najčešće koriste za praćenje promene mase i endotermnih i egzotermnih fizičko-hemijskih promena u toku termičkog procesa. Izučavanja termičke degradacije skroba pokazuju da na temperaturi od oko 300 °C počinje termička kondenzacija hidroksilnih grupa skroba pri čemu nastaju etarske veze uz oslobađanje vode i drugih malih molekula. Početak termičke razgradnje (na oko 300 °C) zavisi od molarne mase, pH, supstitucije i verovatno od sadržaja amiloze^[117]. Pored intralančane dehidratacije dolazi i do dehidratacije susednih hidroksilnih grupa u glukoznom prstenu, što uzrokuje nastanak C=C veza ili kidanje glukoznog prstena. Aldehidne grupe se takođe istovremeno formiraju kao krajnje grupe. Povećanje temperature dovodi do nastanka aromatskih prstenova, kao što su supstituisani benzeni i strukture furana ili sa -CH₂- ili -CH₂-O-CH₂- grupama između aromatskih prstenova. Struktura skroba je dezintegrisana na temperaturama oko 400 °C, a iznad ove temperature formira se visoko umrežen sistem. Visokoumrežen sistem je sličan termički umreženim smolama fenol-benzen-furfuril. Iznad 500 °C nastavljaju se reakcije karbonizacije koje su praćene povećanjem udela aromatskih u odnosu na alifatske strukture. Relativno velike aromatske strukture su formirane iznad 600 °C, a dalje povećanje temperature dovodi do nastanka amorfno ugljenika.

4.2.5.1 Rezultati termogravimetrijske analize skroba

Termogravimetrijska analiza uzoraka skroba je izvođena pri brzini zagrevanja od 2,5; 5; 10 i 20 °C/min u atmosferi azota. Za određivanje energije aktivacije termičke degradacije korišćen je softverski paket kompanije Netzsch.

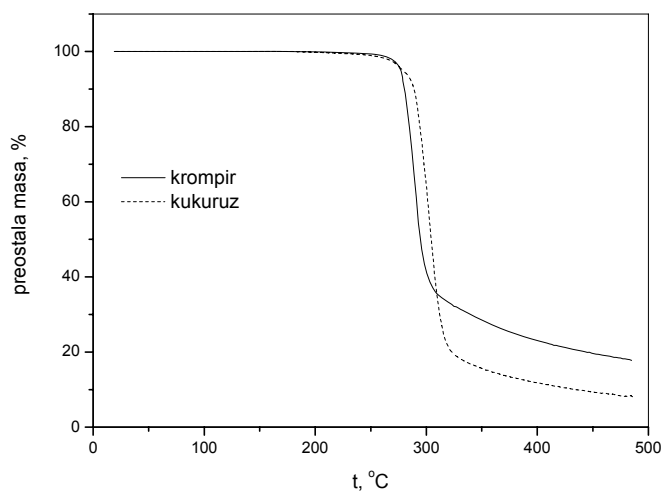
Termogravimetrijske krive uzoraka skroba iz krompira i kukuruza snimanih pri brzini zagrevanja od 2,5; 5; 10 i 20 °C/min prikazane su na slici 4-42. Prisutna vlaga u uzorcima skroba je oduzeta a kriva je preračunata na suv skrob.

Kao što se sa slike 4-42 vidi ne postoje bitnije razlike u obliku krivih termičke degradacije ova dva tipa skroba. Oba tipa skroba počinju da degradiraju na temperaturi oko 250 °C. Iznad ove temperature dolazi do drastičnog gubitka mase. Osnovna razlika koja se na prvi pogled uočava je razlika u zaostaloj masi na 500 °C. Kod skroba iz krompira ova preostala masa iznosi oko 20 mas.%, dok je kod skroba iz kukuruza oko 13 mas.% pri brzini zagrevanja od 2,5 °C/min.



Slika 4-42 Termogravimetrijske krive skroba iz a) krompira i b) kukuruza snimane pri brzini zagrevanja od 2,5, 5, 10 i 20 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

Ove razlike se jasno vide na slici 4-43, gde je prikazana termogravimetrijska kriva za uzorke skroba snimane pri brzini zagrevanja od 10 °C. Primećene razlike u zaostaloj masi na 500 °C mogu biti posledica različite kristaliničnosti skrobova. *L.S. Guinesi* i saradnici^[119] su ispitivanjem kristaliničnosti različitih tipova skroba utvrdili da je stepen kristaliničnosti skroba iz krompira 0,55, a kukuruznog skroba 0,44. *O.S. Lawal* i saradnici^[118] su ispitivanjem degradacije skroba u kombinaciji sa diferencijalnom termičkom analizom uočili postojanje egzoternog pika na temperaturi od oko 500 °C koji je posledica kristaliničnosti uzorka skroba.

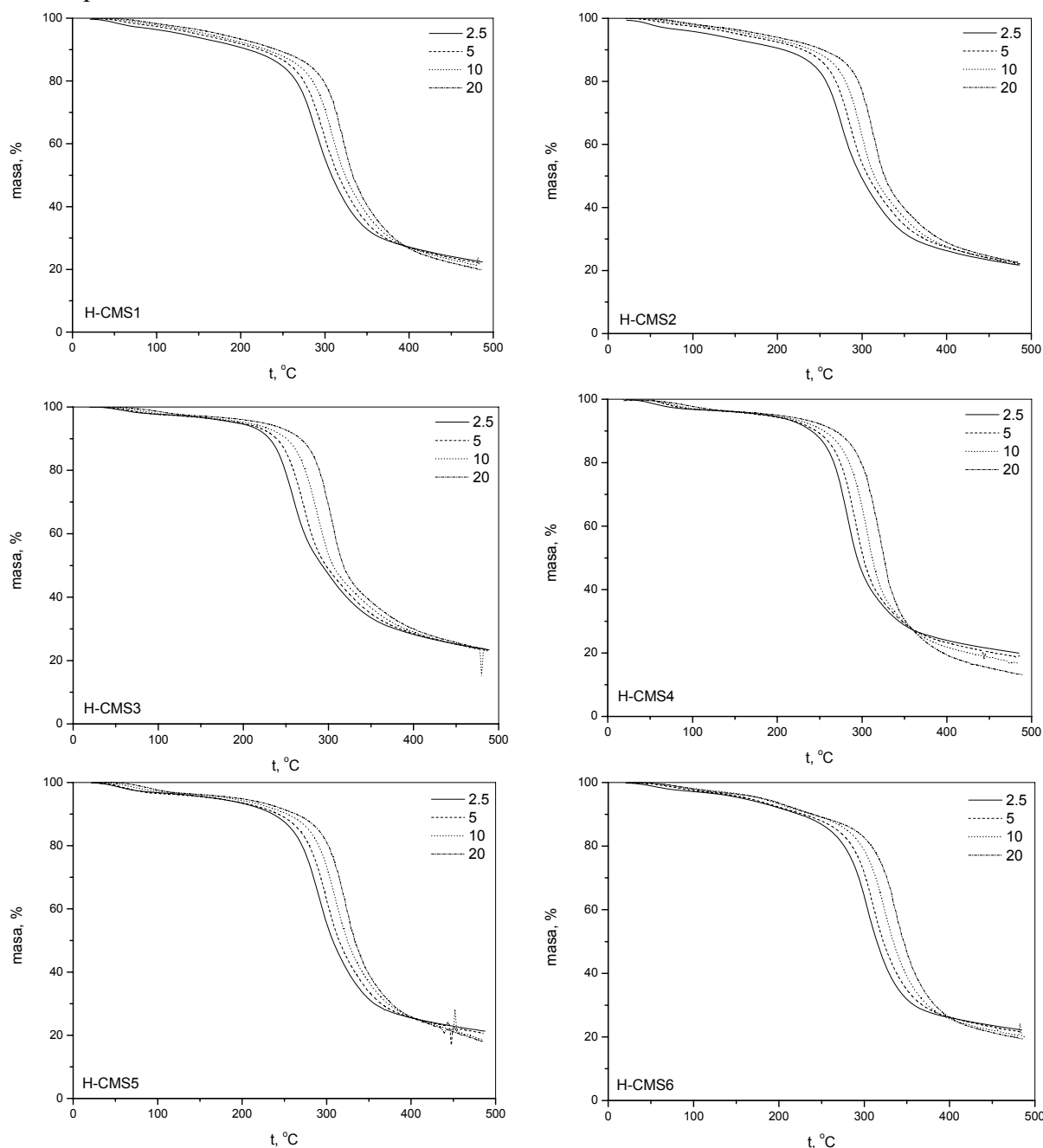


Slika 4-43 Termogravimetrijske krive skroba iz krompira i kukuruza snimane pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

Kriva termičke degradacije kukuruznog skroba je blago pomerena ka višoj temperaturi u odnosu na termičku degradaciju skroba iz krompira. Kod kukuruznog skroba na početku degradacije dolazi do sporijeg opadanja zaostale mase sa temperaturom. Nakon gubitka mase od oko 10 mas.% brzina gubitka mase kukuruznog skroba je identična brzini degradacije skroba iz krompira. Slična pojava je uočena i u radu *L.S. Guinesi* i saradnika^[119] kod skroba iz kukuruza i *cassava* skroba, za razliku od skroba iz krompira i pirinča. Autori ne komentarišu ove razlike. Ove razlike mogu biti posledica različite gustine grananja amilopektina u skrobu iz kukuruza i krompira, jer je gustina grananja u amilopektinu iz kukuruza veća nego u amilopektinu iz krompira, uz istovremeno kraće bočne lance.

4.2.5.2 Rezultati termogravimetrijske analize karboksimetil-skroba u kiselom obliku

Neizotemske termogravimetrijske krive uzoraka karboksimetil-skrobova sintetisanih iz skroba iz krompira i skroba iz kukuruza snimanih pri različitim brzinama zagrevanja prikazane su na slici 4-44. Brzine zagrevanja su bile identične kao i prilikom ispitivanja TGA skroba i iznosile su: 2,5; 5; 10 i 20 °C/min. Ispitivanja su izvođena u atmosferi azota. Kao što se vidi sa slike 4-44 do gubitka mase u uzorcima dolazi već pri niskim temperaturama od oko 50 °C. Ovako niska temperatura početka gubitka mase je verovatno posledica otparavanja slobodne vlage iz uzoraka. Moglo bi se reći da se otparavanje vode iz uzoraka završava do temperature od oko 150 °C.

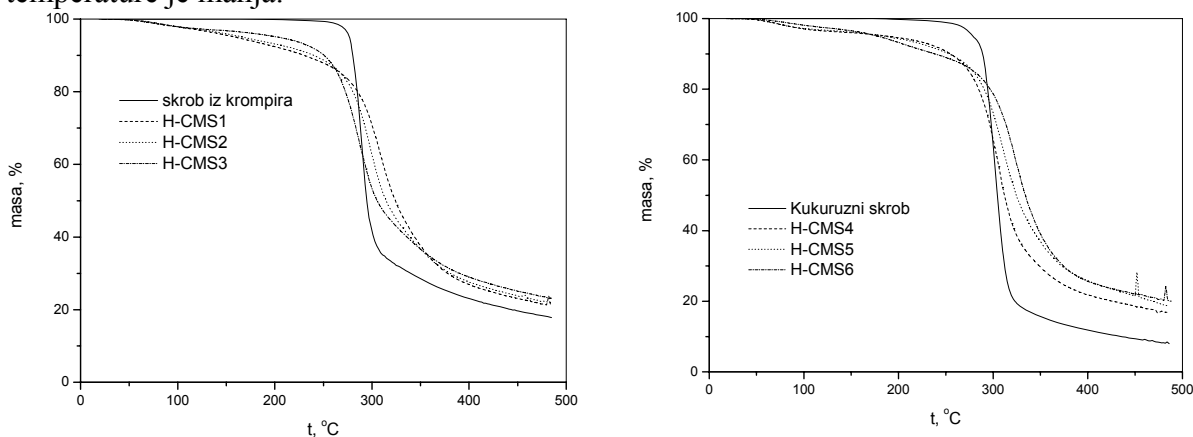


Slika 4-44 Termogravimetrijske krive uzoraka karboksimetil-skroba sintetisanih iz krompira i kukuruza snimane pri brzinama zagrevanja od 2,5, 5, 10 i 20 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

Pri brzini snimanja od 10 °C/min zaostala masa iznosi oko 96 %, što znači da je sadržaj slobodne vlage u uzorcima oko 4 mas.%. Glavni stupanj termičke degradacije nastaje pri

temperaturama iznad 250 °C i završava se na oko 400 °C. Temperaturni opseg glavnog stupnja termičke degradacije je mnogo širi nego kod skroba gde glavni stupanj termičke degradacije počinje oko 250 °C a završava se na oko 320 °C.

Na slici 4-45 prikazane su termogravimetrijske krive uzoraka skroba i karboksimetil-skrobova snimane u zoni azota pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Sa slike 4-45 se vidi da do temperature od 150 °C termogravimetrijske krive formiraju zajedničku krivu. Dalje povećanje temperature ima daleko veći uticaj na uzorke sa višim stepenom supstitucije, tj. kod uzoraka sa većim stepenom supstitucije nagib krive zavisnosti preostale mase od temperature je veći nego kod uzoraka sa nižim stepenom supstitucije, tj. brzina gubitka mase sa porastom temperature je manja.



Slika 4-45 Termogravimetrijske krive uzoraka skroba iz krompira i kukuruza i uzoraka i CMS-a u kiseloj formi snimane pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

U tabeli 4-15 prikazane su vrednosti temperatura na kojima počinje glavni proces termičke degradacije i vrednosti preostale mase pri ovim temperaturama. Prikazane vrednosti se odnose na uzorke skroba i CMS-a u kiselom obliku (H-CMS). Početak termičke degradacije uzoraka H-CMS-a je pomeren na nižu temperaturu u odnosu na skrob. Preostala masa na početku glavnog procesa termičke degradacije uzoraka H-CMS-a opada sa porastom stepena supstitucije.

Tabela 4-15 Temperatura početka glavnog procesa termičke degradacije uzoraka skroba i H-CMS-a i preostala masa uzoraka na ovoj temperaturi

Uzorak	DS	T_o , °C	m_p , %
Skrob iz krompira		260	99,0
H-CMS1	0,90	244	88,6
H-CMS2	0,81	245	89,5
H-CMS3	0,40	230	93,1
Skrob iz kukuruza		270	97,0
H-CMS4	0,50	250	90,7
H-CMS5	0,70	245	90,8
H-CMS6	1,10	255	88,5

Prilikom titracije kiselog oblika H-CMS opisanom u poglavlju 4.2.2 uočeno je prisustvo dve prevojne tačke. Prva prevojna tačka je povezana sa sadržajem karboksimetil-grupa na spoljašnjosti čestica^[120], a ukupan stepen supstitucije određen je povratnom titracijom. Molarna masa supstituisane AGU može se opisati jednačinom:

$$M(AGU) = 162 + 58DS \quad (4-10)$$

dok je sadržaj COOH-grupa na površini čestice proporcionalan $DS(I)$ (tabela 4-1, poglavlje 4.2.2), masa COOH po AGU na površini čestice je:

$$m(COOH) = DS(I) * M(COOH) \quad (4-11)$$

U tabeli 4-16 su prikazane vrednosti stepena supstitucije uzoraka, DS (određen povratnom titracijom), molarna masa AGU ($M(AGU)_t$), stepen supstitucije na površini čestice, $DS(I)$ (određen iz prve prevojne tačke pri direktnoj titraciji), masa karboksilnih grupa na površini čestice po molu AGU, maseni procenat COOH grupa po AGU i gubitak mase usled degradacije do početka glavnog procesa degradacije. Kao što se iz tabele 4-16 može videti, gubitak mase do početka glavnog procesa degradacije u direktnoj je vezi sa sadržajem COOH-grupa na spoljašnosti čestice. Očigledno da prilikom degradacije kiselog oblika H-CMS dolazi prvo do degradacije na spoljašnjosti čestice pri čemu dolazi do kidanja COOH-grupa, a potom se proces degradacije odigrava u celokupnoj masi čestice.

Tabela 4-16 Stepeni supstitucije, sadržaj COOH-grupa na površini čestica uzoraka H-CMS-a i gubitak mase do početka glavnog procesa degradacije

Uzorak	DS	$M(AGU)_t$	$DS(I)$	$\frac{m(COOH)_{sp}}{AGU}$, $g / molAGU$	$\frac{m(COOH)}{M(AGU)}$, %	$\Delta m - m(vode)$, %
H-CMS1	0,90	214,2	0,37	16,65	7,77	7,4
H-CMS2	0,81	209,0	0,26	11,7	5,60	6,5
H-CMS3	0,40	185,2	0,14	6,3	3,40	2,9
H-CMS4	0,50	191,0	0,18	8,1	4,24	5,3
H-CMS5	0,70	202,6	0,29	13,05	6,44	5,2
H-CMS6	1,10	225,8	0,45	20,25	8,97	7,5

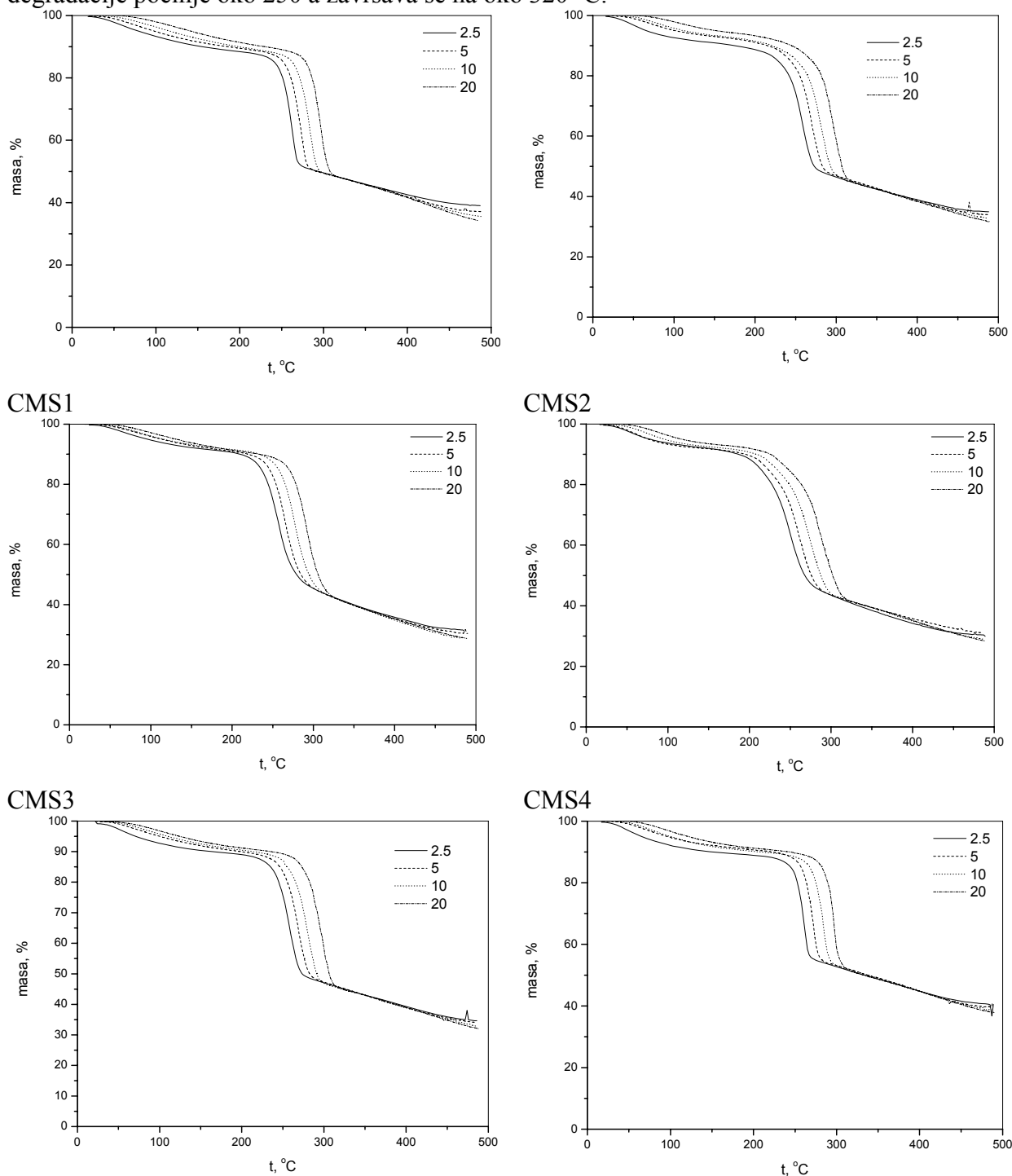
U glavnom procesu degradacije zavisnost gubitka mase od temperature ima niži nagib u uzorcima H-CMS nego kod čistog skroba (slika 4-45). Sa povećanjem stepena supstitucije nagib krive zavisnosti gubitka mase od temperature opada. Pored toga, sam proces degradacije uzoraka H-CMS odigrava se u širem temperaturnom intervalu nego što je to slučaj kod uzoraka skroba. Ovo je verovatno posledica postojanja jačih polarnih veza u samoj čestici što je posledica postojanja COOH-grupa. COOH-grupe očigledno formiraju mnogo jače vodonične veze nego OH-grupe u skrobu. Postojanje jačih veza uslovljava veću količinu energije koju je potrebno dovesti kako bi se raskinule ove polarne veze a potom dovelo do degradacije uzorka.

Zaostala masa na 500 °C bez obzira na stepen supstitucije i poreklo skroba korišćenog za sintezu je 20.3 ± 2.3 mas.%. Očekivalo se da će postojati razlike u vrednostima zaostale mase uzoraka H-CMS u zavisnosti od tipa korišćenog skroba za sintezu, jer je razlika u zaostaloj masi kod uzoraka skroba oko 10 mas.% (slika 4-43). Ako smo pretpostavili da razlike u preostaloj masi na 500 °C između različitih tipova skroba potiče od razlike u kristaliničnosti nameće se zaključak da je nepostojanje razlika u zaostaloj masi uzoraka H-CMS na 500 °C verovatno posledica gubitka kristaliničnosti prilikom sinteze CMS^[118].

4.2.5.3 Rezultati termogravimetrijske analize karboksimetil-skroba u obliku natrijumove soli

Neizotemske termogravimetrijske krive uzoraka natrijumovih soli karboksimetil-skrobova sintetisanih od skroba iz krompira i skroba iz kukuruza snimanih pri različitim brzinama zagrevanja prikazane su na slici 4-46. Kao što se vidi sa slike 4-46, slično termogravimetrijskim krivama kisele forme H-CMS, do gubitka mase u uzorcima dolazi već pri temperaturama ispod 50 °C. Gubitak mase na niskim temperaturama je posledica otparavanja slobodne vlage iz uzoraka. Moglo bi se reći da se otparavanje vode iz uzoraka završava do temperature od oko 150 do 200 °C. Pri brzini snimanja od 10 °C/min zaostala masa nakon otparavanja vode iznosi oko 90 do 92 mas.% što znači da je sadržaj slobodne vlage u uzorcima oko 8 do 10 mas.%. Glavni stupanj termičke degradacije počinje pri temperaturama iznad 220 °C i završava se na oko 320 °C. Opseg u kome dolazi do termičke

degradacije uzoraka je nešto malo širi nego kod skroba gde glavni stupanj termičke degradacije počinje oko 250 a završava se na oko 320 °C.



CMS5

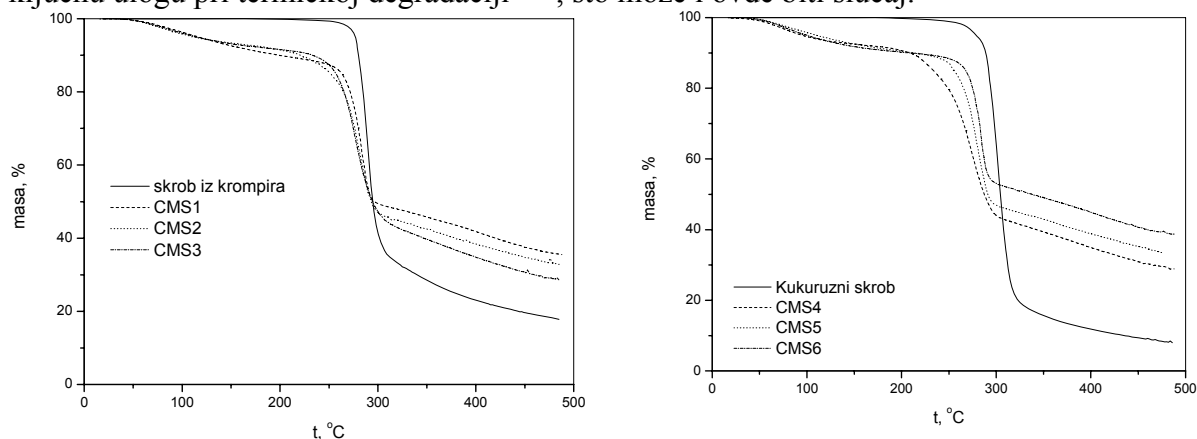
CMS6

Slika 4-46 Termogravimetrijske krive uzoraka karboksimetil-skrobova u obliku natrijumovih soli sintetisanih iz krompira i kukuruza snimane pri brzinama zagrevanja od 2.5, 5, 10 i 20 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

Na slici 4-47 prikazane su termogravimetrijske krive uzoraka skroba i karboksimetil-skrobova u obliku natrijumove soli snimane u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Sa slike 4-47 se vidi da do temperature od 150 °C do 200 °C termogravimetrijske krive uzoraka CMS formiraju zajedničku krivu. U ovom opsegu temperatura dolazi do otparavanja vode iz uzoraka. Dalje povećanje temperature dovodi do drastičnog pada mase. Do temperature od oko 300 °C odigrava se glavni proces termičke degradacije. Nakon ove

temperature gubitak mase je takoreći linearna funkcija temperature, a krive za uzorke različitih stepena supstitucije su međusobno paralelne.

Kod uzoraka CMS sintetisanih od skroba iz krompira termogravimetrijske krive u oblasti najizraženije degradacije se jako malo međusobno razlikuju. Moglo bi se reći da je početak ove faze degradacije blago zavisian od stepena supstitucije a da se sa povećanjem stepena supstitucije temperatura na kojoj počinje ova faza termičke degradacije pomera ka višim vrednostima. Nagib krive opada sa povećanjem stepena supstitucije, tj. brzina gubitka mase sa porastom temperature raste, što ukazuje na jednostavniji mehanizam termičke degradacije, suprotno ponašanju kisele forme H-CMS. Očigledno da COO⁻ grupe ne dovode do stabilizacije uzorka za razliku od COOH-grupa. Kod lignina je pokazano da katjoni imaju ključnu ulogu pri termičkoj degradaciji^[121], što može i ovde biti slučaj.



Slika 4-47 Termogravimetrijske krive uzoraka karboksimetil-skroba u obliku natrijumove soli sintetisanih iz krompira i kukuruza snimane pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

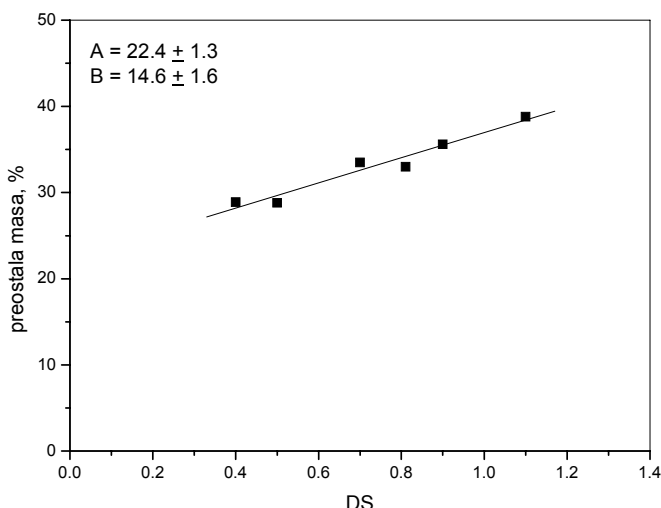
Kod uzoraka CMS sintetisanih od skroba iz kukuruza postoje značajnije razlike u ponašanju prilikom termičke degradacije uzorka. Početak glavne faze termičke degradacije se značajno pomera sa povećanjem stepena supstitucije. U tabeli 4-17 prikazane su vrednosti stepena supstitucije, temperatura na kojima počinje i završava se glavni proces termičke degradacije i preostale mase uzoraka na 500 °C.

Tabela 4-17 Vrednosti stepena supstitucije, temperature početka, T_o, i kraja, T_f, glavnog procesa degradacije, preostala masa uzoraka CMS u obliku soli na temperaturi od 500 °C, udeo Na i Na₂O u uzorcima (izračunat iz DS-a) i razlika u preostaloj masi CMS-a u obliku soli i kiselom obliku

Uzorak	DS	T _o , °C	T _f , °C	m(500 °C)	m(Na), %	m(Na ₂ O), %	Δm(500 °C) _{Na,H}
CMS1	0,90	250	305	35,6	8,8	14,9	15.3
CMS2	0,81	230	305	33,0	8,2	13,9	12.7
CMS3	0,40	230	315	28,9	4,7	8,0	8.6
CMS4	0,50	200	305	28,8	5,7	9,7	8.5
CMS5	0,70	235	305	33,5	7,4	12,5	13.2
CMS6	1,10	250	305	38,8	10,1	17,1	18.5

Kao što se vidi iz tabele 4-17 i sa slike 4-48 preostala masa na 500 °C zavisi od stepena supstitucije uzorka. Preostala masa na 500 °C linearna je funkcija stepena supstitucije (slika 4-48). Kod kiselog oblika CMS-a preostala masa na 500 °C ne zavisi od stepena supstitucije i iznosi 20,3 ± 2.3 mas.%. Razlika između kisele forme CMS-a i CMS-a u obliku soli je prisustvo Na koji zaostaje u uzorku i pri visokim temperaturama. Količina Na u uzorcima je prikazana u tabeli 4-17 i kreće se od 4,7 do 10,1 mas.%, ili preračunato na Na₂O od 8 do 17,1 mas. %. Razlika između preostale mase u uzorcima CMS-a u obliku soli i kiselom obliku kreće se od oko 8.5 do oko 18.5 mas.%. Ove vrednosti su u dobroj saglasnosti i

ukazuju da razlika u preostaloj masi na 500 °C između CMS-a u obliku soli i kiselom obliku potiče od Na₂O.



Slika 4-48 Masa uzoraka CMS-a u obliku natrijumove soli preostala na 500 °C u zavisnosti od stepena supstitucije

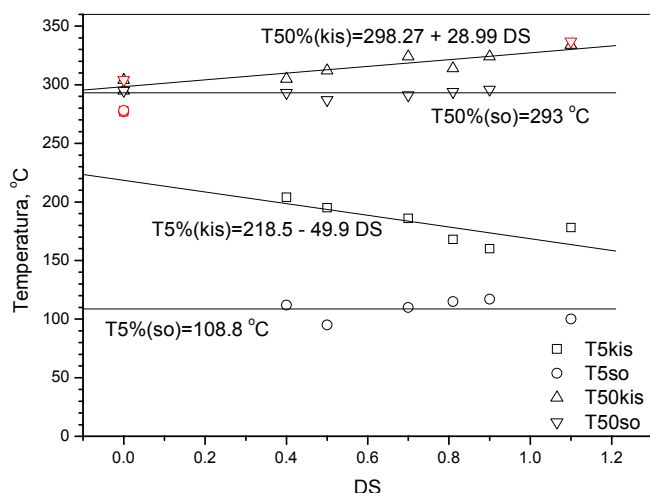
Pored vrednosti preostale mase na 500 °C u tabeli 4-17 prikazane su i ostale karakteristične degradacione temperature sa termogravimetrijskih krivih snimljenih pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, kao što su početak glavnog stupnja termodegradacije i kraj ovog procesa. Glavni stupanj termodegradacije završava se na temperaturi od oko 305 °C, a početak zavisi od stepena supstitucije i kreće se od 200 do 250 °C.

U tabeli 4-18 i na slici 4-49 prikazane su karakteristične temperature degradacije (temperature pri 5 i 50 mas.% degradiranog uzorka) u zavisnosti od stepena supstitucije.

Tabela 4-18 Karakteristične temperature degradacije ispitivanih uzoraka skroba i karboksimetil-skroba u kiselom obliku i obliku soli

Uzorak	DS	T _{5%} , °C		T _{50%} , °C	
		Kiseo oblik	Oblik Soli	Kiseo oblik	Oblik soli
Skrob iz krompira	0	277	277	295	295
CMS1	0.90	160	117	324	296
CMS2	0.81	168	115	314	294
CMS3	0.40	204	112	305	293
Skrob iz kukuruza	0	278	278	304	304
CMS4	0.50	195	95	312	287
CMS5	0.70	186	110	324	291
CMS6	1.1	178	100	334	337

Kod uzoraka u kiseloj formi karakteristične temperature zavise od stepena supstitucije. Temperatura na kojoj dolazi do gubitka 5 mas.% uzorka opada sa porastom stepena supstitucije. Ranije je pomenuto da prilikom termogravimetrijskog ispitivanja uzoraka CMS-a u kiseloj formi oko 4 mas.% čini vlaga. Nakon otparavanja vlage dolazi do degradacije COOH-grupa na spoljašnjosti čestice. Kako sa porastom ukupnog stepena supstitucije raste i broj COOH-grupa na spoljašnjosti čestice to je i temperatura na kojoj dolazi do gubitka 5 mas. % uzorka niža. Temperatura na kojoj dolazi do gubitka 50 mas.% uzorka CMS-a u kiseloj formi raste sa porastom stepena supstitucije. Kao što je ranije napomenuto ovo je posledica pojačanih veza unutar čestice uslovljenih jačim vodoničnim vezama koje se uspostavljaju zahvaljujući prisustvu COOH-grupa.

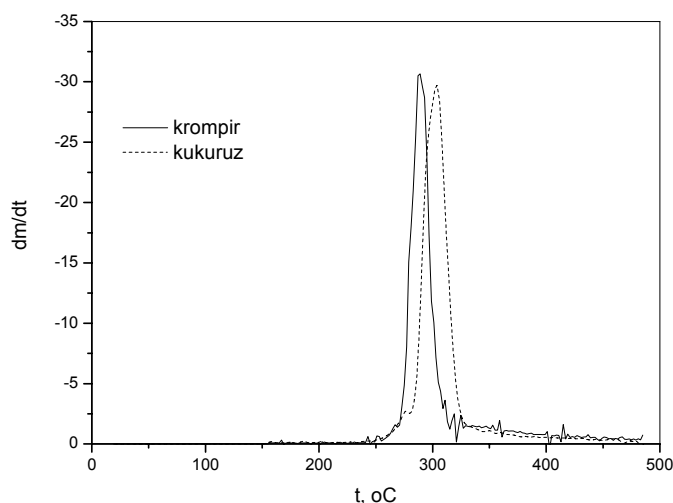


Slika 4-49 Zavisnost karakterističnih temperatura degradacije od stepena supstitucije

Sa slike 4-49 se vidi da karakteristične temperature degradacije uzoraka CMS-a u obliku soli ne zavisi od stepena supstitucije. Prosečna vrednost temperature na kojoj dolazi do gubitka 5 mas.% uzorka je oko 109 °C, a prosečna vrednost temperatura na kojoj dolazi do gubitka 50 % mase je oko 293 °C.

4.2.5.4 Analiza diferencijalnih termogravimetrijskih krivih

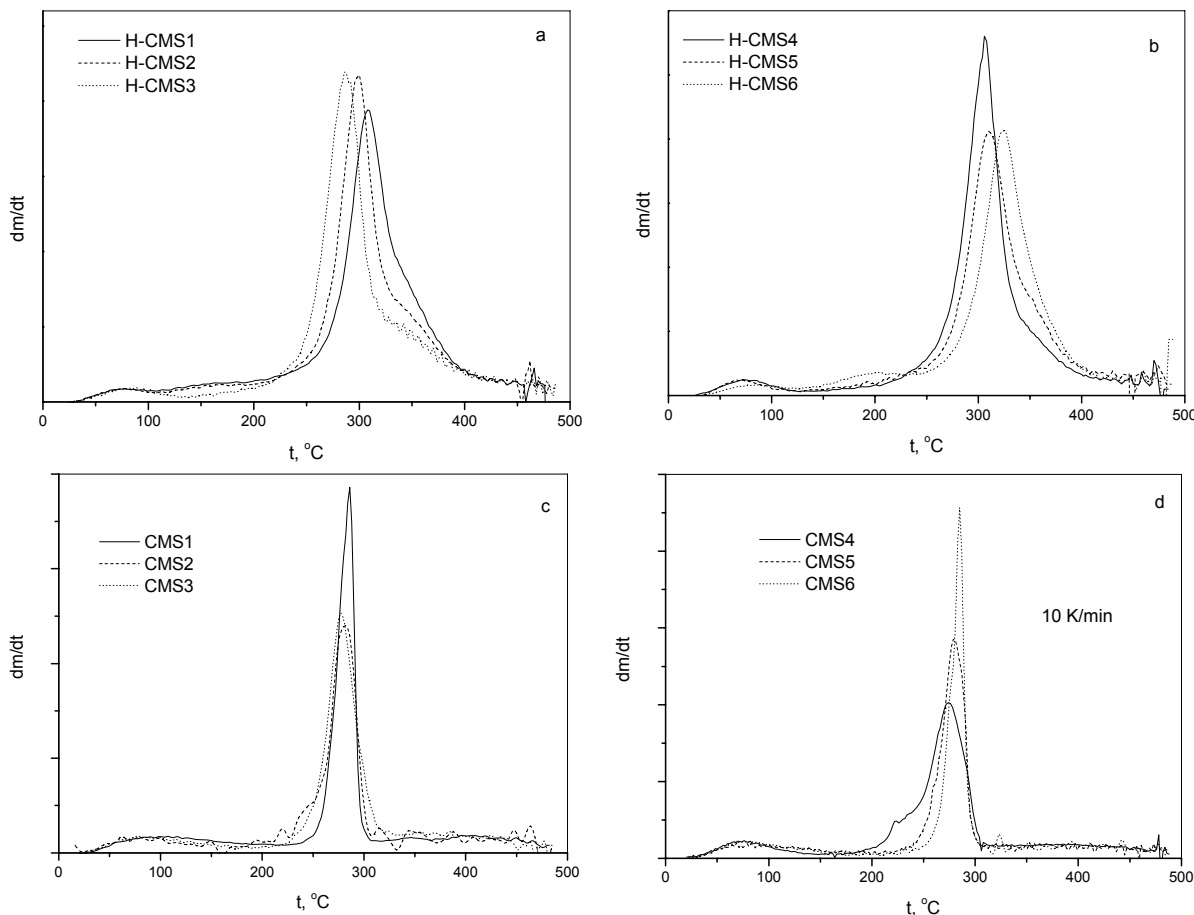
Diferencijalna termogravimetrijska kriva skroba iz krompira i kukuruza snimane pri brzini od 10 °C/min su prikazane na slici 4-50. Sa slike 4-50 se vidi da postoje oštri pikovi kod oba tipa skroba.



Slika 4-50 Diferencijalne termogravimetrijske krive skroba iz krompira i kukuruza snimane pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

Pikovi imaju Gausovski oblik raspodele brzina razgradnje sa maksimumima na 289 °C kod skroba iz krompira i 302 °C kod skroba iz kukuruza. Slična vrednost (305 °C) je dobijena za skrob iz pšenice^[69]. Pri ovoj temperaturi dolazi do pirolize skroba uz oslobađanje CO₂, CO, vode, acetaldehida, furana i 2-metil-furana^[119]. Na ovoj temperaturi DTA pokazuje endotermni proces^[69, 122]. Širina na polovini pika je 15 °C za skrob iz krompira i 18,5 °C za skrob iz kukuruza. Kod termogravimetrijske analize kukuruznog skroba uočavaju se dva pika. Intenzitet prvog pika je daleko manji od drugog pika i javlja se na nižim temperaturama: 256 °C (pri brzini 2,5 °C/min), 266 °C (pri brzini 5 °C/min), 276 °C (pri brzini 10 °C/min) i 290 °C (pri brzini 20 °C/min). Slična pojava je uočena i u radu *L.S. Guinesi* i saradnika^[119] i radu *P. Aggarwal-a* i *D. Dollimore-a*^[123].

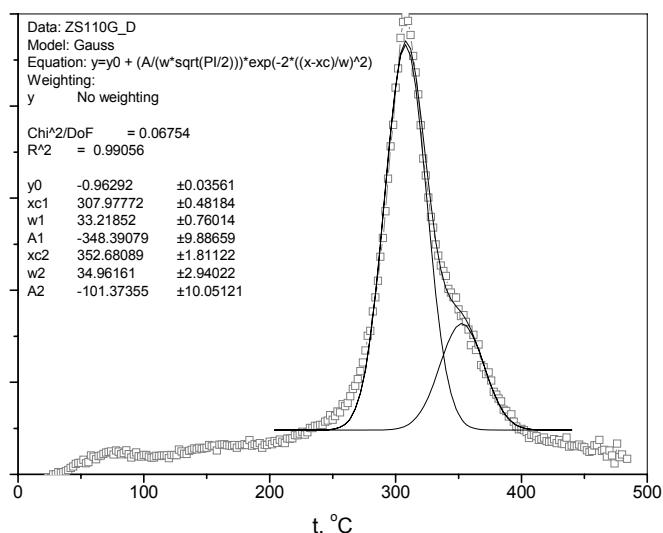
Na slici 4-51 prikazane su diferencijalne termogravimetrijske krive uzoraka CMS u kiseloj formi i obliku soli sintetisanih od skroba iz krompira i kukuruza a snimane pri brzini od 10 °C/min. Sa slike 4-51 se vidi da je širina pikova kod uzoraka u kiseljoj formi (slika 4-51a i 4-51b) daleko veća nego što je širina pikova prilikom termičke degradacije skroba (slika 4-50). Takođe, može se učiti da se temperatura na kojoj se postiže maksimum pika povećava sa povećanjem stepena supstitucije (tabela 4-19).



Slika 4-51 Diferencijalne termogravimetrijske krive uzoraka karboksimetil-skrobova u kiseljoj formi sintetisanog iz a) skroba iz krompira i b) skroba iz kukuruza i u obliku soli sintetisanog iz c) skroba iz krompira i d) skroba iz kukuruza snimane pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi azota (20 cm³/min).

Na slici 4-51c i 4-51d prikazane su diferencijalne termogravimetrijske krive uzoraka CMS u obliku soli. Sa slike 4-51 se vidi da je širina pika daleko manja nego prilikom termičke degradacije kisele forme CMS-a. Širina pika se smanjuje sa porastom stepena supstitucije, dok temperatura na kojoj se postiže maksimum pika jako malo raste sa porastom *DS* pogotovo kod uzoraka sintetisanih iz skroba iz krompira. Širina pika na DTG krivoj karboksimetil-skroba u obliku soli je znatno manja nego kod karboksimetil-skroba u kiselom obliku.

Sa DTG krivih kiselog oblika karboksimetil-skroba (slike 4-51a i 4-51b) se vidi da glavni proces termičke degradacije nije prosta reakcija već da se sastoji bar iz dva procesa. Pikove u DTG krivoj moguće je razdvojiti kao što je to prikazano na slici 4-52 za uzorak H-CMS1. Na ovaj način dobijaju se dva pika koji imaju gausovsku raspodelu brzina degradacije. Temperature na kojima se postiže maksimum ovih pikova i širine polovine pikova prikazane su u tabeli 4-19. Iz tabele 4-19 se vidi da sa porastom *DS* dolazi do porasta temperature na kojoj se postiže maksimalna brzina degradacije.



Slika 4-52 Razdvajanje pikova na DTG uzorka H-CMS1

Položaj drugog pika se takođe pomera ka višim vrednostima temperature. Položaj prvog pika kod uzorka H-CMS3 (286 °C) je bliska položaju pika skroba iz krompira (289 °C) a uzorka H-CMS4 (305 °C) položaju pika kod skroba iz kukuruza (302 °C). Uzorci sa najvišim stepenima supstitucije (H-CMS1 i H-CMS6) imaju T_p na oko 20 °C višoj temperaturi. Razlika između temperatura I i II pika kreće se od 45 do 55 °C. Položaji ovih pikova su u saglasnosti sa rezultatima *P. Capek-a* i saradnika^[69]. Ovi autori su ispitujući termička svojstva karboksimetil-skroba uočili postojanje egzotermne hemijske reakcije u oblastima od 281-289 °C i 340-380 °C.

Tabela 4-19 Temperature na kojima brzina degradacije dostiže maksimum, T_p , i širine polovine pika, W , razdvojenih pikova krivih DTG uzoraka CMS-a u kiselom obliku i obliku soli

Uzorak	Kisela forma				Oblik soli			
	I pik		II pik		I pik		II pik	
	T_p , °C	W , °C	T_p , °C	W , °C	T_p , °C	W , °C	T_p , °C	W , °C
CMS1	308	33	353	35			282	16
CMS2	297	31	347	43			280	22
CMS3	286	32	342	53			278	26
CMS4	305	32	354	25	236	34	275	28
CMS5	310	36	355	32	269	23	282	16
CMS6	325	40	371	26	281	16	285	3.5

Ispitivanja otpornosti CMS-a u obliku soli na termičku degradaciju pokazala su postojanje razlike između uzoraka sintetisanih od skroba iz kukuruza i skroba iz krompira. Kod uzoraka sintetisanih od skroba iz krompira uočava se jedan pik čija je širina slična širini pika dobijenog termičkom degradacijom čistog skroba iz krompira, a položaj pikova je nešto malo ispod položaja pika kod čistog krompira. Kod ovih uzoraka položaj pika se skoro ne menja sa stepenom supstitucije. Kod uzoraka sintetisanih iz kukuruznog skroba primećeno je postojanje dva pika, prvi slabijeg i drugi jačeg intenziteta. Položaj drugog pika je za oko 20 °C niži od položaja prvog pika kod čistog kukuruznog skroba. Sa porastom stepena supstitucije položaji oba pika se pomeraju ka višim temperaturama. Takođe, razlika između temperatura maksimuma brzine degradacije, tj. pikova, se sa porastom stepena supstitucije smanjuje od 39 °C koliko iznosi za CMS4 do 4 °C koliko iznosi za CMS6.

4.2.5.5 Prividna energija aktivacije termičke degradacije

Kod čvrstih polimernih materijala se pretpostavlja da se termička degradacija odigrava prema sledećoj reakcionoj šemi:

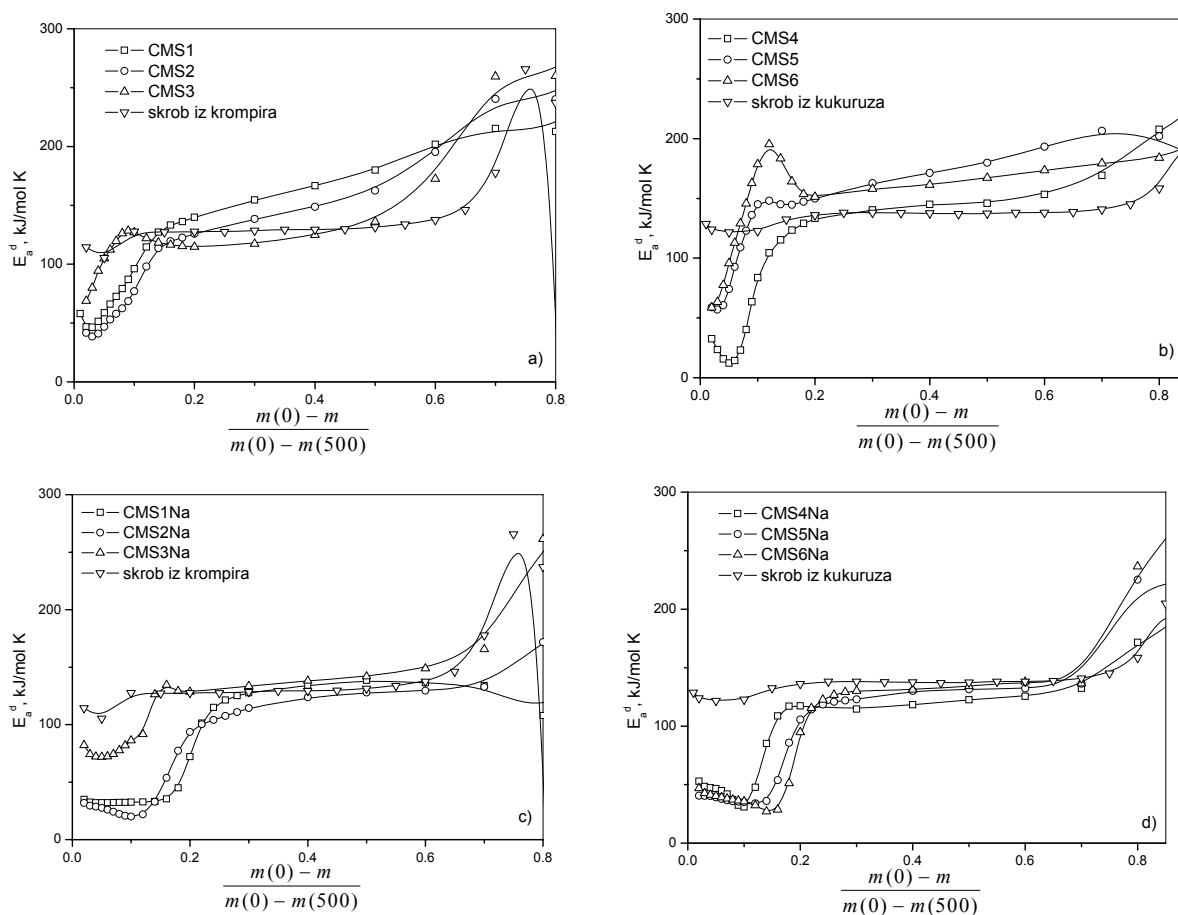


pa se brzina hemijske reakcije može se opisati na sledeći način:

$$\frac{dC}{d\tau} = kC^n \quad \text{ili} \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^n \quad (4-16)$$

gde je C - koncentracija komponente C , k - konstanta hemijske reakcije, α - stepen konverzije, a n - red hemijske reakcije. Ako degradacija kreće na T_0 a temperatura se linearno povećava $T = T_0 + \beta'\tau$, gde je β' konstantna brzina zagrevanja, onda se termička degradacija može opisati jednačinom (2-68).

Termička degradacija uzoraka skroba i karboksimetil-skrobova u kiselom obliku i obliku soli je izvođena u atmosferi azota pri brzinama zagrevanja od 2.5, 5, 10 i 20 K/min. Upotrebom OFW – metode određene su energije aktivacije termičke degradacije. Na slici 4-53 prikazane su energije aktivacije termičke degradacije uzoraka karboksimetil-skroba sintetisanog od oba tipa skroba (krompir, kukuruza) i u obe forme (kiseo oblik, oblik soli).



Slika 4-53 Energija aktivacije termičke degradacije uzoraka skroba i karboksimetil-skroba u kiselom obliku i obliku soli (a) kiseo oblik (skrob iz krompira); (b) kiseo oblik (skrob iz kukuruza); (c) oblik soli (skrob iz krompira); (d) oblik soli (skrob iz kukuruza)

Sa slike 4-53 (a i b) se vidi da je energija aktivacije termičke degradacije skroba u glavnoj fazi nezavisna od stepena gubitka mase što ukazuje na jednostavnost degradacije skroba u glavnom procesu. Energije aktivacije iznose 130 kJ/mol za degradaciju skroba iz krompira i oko 137 kJ/mol za degradaciju skroba iz kukuruza. Vrednost energije aktivacije termičke degradacije skroba iz krompira je saglasna literaturnim rezultatima^[119] dok su vrednosti za

energiju aktivacije termičke degradacije skroba iz krompira za oko 10 % manje. Kod uzoraka H-CMS sintetisanih od skroba iz krompira a koji se nalaze u kiselom obliku energija aktivacije raste sa porastom stepena odigravanja reakcije. Ovo ukazuje na kompleksnost procesa termičke degradacije. Nagib krive zavisnosti energije aktivacije od stepena konverzije raste sa povećanjem stepena supstitucije. Slična je situacija i kod uzoraka H-CMS sintetisanih iz kukuruznog skroba.

Na slici 4-53 (c i d) prikazane su energije aktivacije termičke degradacije uzoraka CMS u obliku soli. Kod svih uzoraka CMS-a u obliku soli energija aktivacije glavnog procesa degradacije se praktično ne menja sa stepenom konverzije i ima vrednosti u intervalu od 130 do 140 kJ/mol za uzorke sintetisane od skroba iz krompira i od 120 do 135 kJ/mol za uzorke sintetisane od skroba iz kukuruza. Za razliku od ponašanja uzoraka u kiseloj formi, termička degradacija uzoraka u obliku soli je karakterisana jednostepenim procesom degradacije.

4.3 Svojstva katjanskog skroba

4.3.1 Ponašanje u razblaženim rastvorima – oblik i veličina makromolekula katjanskog skroba

Za razliku od karboksimetil-skroba, katjanski skrob je daleko detaljnije izučavan. Postoji veliki broj radova u kojima je izučavana sama hemijska reakcija katjonizacije i uticaj različitih reakcionih parametara na prinos i reakcionu efikasnost. Optimizacija hemijske reakcije katjonizacije skroba i karakterizacija hemijske građe katjanskog skroba je takođe dobro obrađena^[19,124-134,145]. Pored toga ispitivana su i svojstva katjanskog skroba u razblaženim rastvorima^[135-141], kao i primenska svojstva katjanskog skroba^[142] pogotovo adsorpciona^[20, 21, 143-149]. Enzimaska degradacija katjanskog skroba je takođe izučavana^[150, 151].

Kao što smo već pomenuli svojstva skroba između ostalog zavise i od biljnog porekla. Jedan od važnih parametara koji utiče kako na svojstva skroba tako i njegovih derivata je molarna masa. Molarne mase makromolekula skroba zavise od biljnog porekla skroba, a samim tim i molarne mase derivata skroba zavise od biljnog porekla. Dobijanje željenih molarnih masa kako skroba tako i derivata skroba se može ostvariti različitim vidovima degradacije (termička, hemijska, mehanička, enzimaska i metodama zračenja). Jedan od pogodnih načina degradacije je ultrazvučna degradacija jer ne dovodi do promena u hemijskoj građi makromolekula, a dobijeni makromolekuli odlikuju se užom raspodelom molarnih masa u odnosu na polazni materijal, što kod ostalih vidova degradacije uglavnom nije slučaj.

U ovom delu rada ispitivan je uticaj vremena ultrazvučne degradacije na svojstva makromolekula katjanskog skroba (M_w , R_g , R_h , ρ , IPD) u razblaženim rastvorima i uticaj koncentracije NaCl u vodi na oblik makromolekula katjanskog skroba upotrebom statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti i gel-propusne hromatografije. Kao što je ranije pomenuto (poglavlje 3.5.2) uzorci za ispitivanje su pripremani ultrazvučnom degradacijom sintetisanog katjanskog skroba. Uzorak je podvrgavan ultrazvučnoj degradaciji u vremenskim periodima od 0, 5, 15, 30 i 60 min. Shodno vremenu degradacije uzorci su označeni kao KS0, KS5, KS15, KS30 i KS60. Za određivanje molarne mase, poluprečnika rotacije i drugog virijalnog koeficijenta određeni su priraštaji indeksa prelamanja svetlosti uzoraka KS u vodi i rastvorima soli (poglavlje 3.6.1). Za razliku od karboksimetil-skroba gde je priraštaj indeksa prelamanja svetlosti zavisio i od uzorka i od tipa rastvarača, kod katjanskog skroba dn/dc je identičan i za degradirane i za nedegradirani uzorak katjanskog skroba a dn/dc za ispitivane uzorke zavisi samo od rastvarača. Vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti katjanskog skrob u zavisnosti od tipa korišćenog rastvarača su prikazane u tabeli 4-20.

Tabela 4-20 Vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti uzoraka katjanskog skroba u zavisnosti od tipa korišćenog rastvarača pri talasnoj dužini od 436 nm i temperaturi od 25 °C

c(NaCl), mol/dm ³	dn/dc
0	0,1495
0.001	0,1542
0.01	0,1488
0.1	0,1385

Kao što se iz tabele 4-20 može videti dn/dc u vodi ima nižu vrednost nego u 0,001 mol/dm³ rastvoru NaCl, što je uobičajeno kod rastvora polielektrolita^[32, 152]. Dalje povećanje jonske jačine dovodi do opadanja dn/dc .

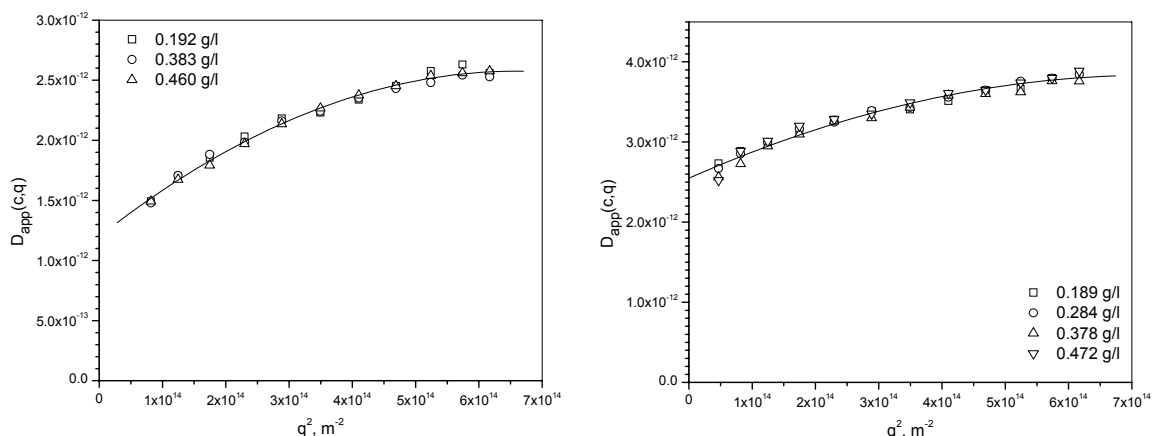
Molarne mase, poluprečnici rotacije i drugi virijalni koeficijent su određeni upotrebom Cimove, Berijeve i Guinierove metode. Izbor metode je zavisio od izgleda krive zavisnosti Kc/R_θ , o čemu će kasnije biti više reči. Vrednosti molarnih masa, drugog virijalnog koefici-

jenta, poluprečnika rotacije određenih metodom statičkog rasipanja svetlosti su prikazane u tabeli 4-21 zajedno sa vrednostima koeficijenta difuzije i hidrodinamičkog poluprečnika koji su određeni metodom dinamičkog rasipanja svetlosti.

Tabela 4-21 Molekulski parametri katjonskih skrobova u različitim rastvaračima određeni metodama statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti pri temperaturi od 25 °C

Uzorak	C(NaCl), mol/dm ³	M _w 10 ⁻⁶ , g/mol	A ₂ 10 ⁶ , mol cm ³ /g ²	R _g , nm	D _Z 10 ¹² , m ² /s	R _h , nm	ρ
					srednje	srednje	
KS0	0	10,5	45	223	0,767	319,8	0,728
	0,001	20,1	99	199	1,199	204,5	0,973
	0,01	15,2	34	177	1,665	147,1	1,203
	0,1	22,2	6	134	1,610	151,1	0,887
KS5	0	8,2	79	198	0,818	299,8	0,664
	0,001	10,5	51	164	1,322	185,5	0,884
	0,01	10,7	0	135	1,515	161,7	0,835
	0,1	15,0	16	115	2,062	118,1	0,974
KS15	0	10,0	91	173	0,974	251,7	0,687
	0,001	8,71	15	132	1,493	164,2	0,804
	0,01	11,9	14	121	1,630	150,3	0,805
	0,1	11,7	-13	101	1,932	126	0,802
KS30	0	4,7	113	87	1,612	152,2	0,572
	0,001	6,19	74	107	2,130	115,1	0,929
	0,01	7,15	21	95	2,547	96,2	0,988
	0,1	7,64	-23	81	2,917	83,4	0,971
KS60	0	3,4	112	70	1,578	155,5	0,450
	0,001	6,02	94	106	2,394	102,4	1,035
	0,01	6,07	15	89			
	0,1	6,37	15	84			

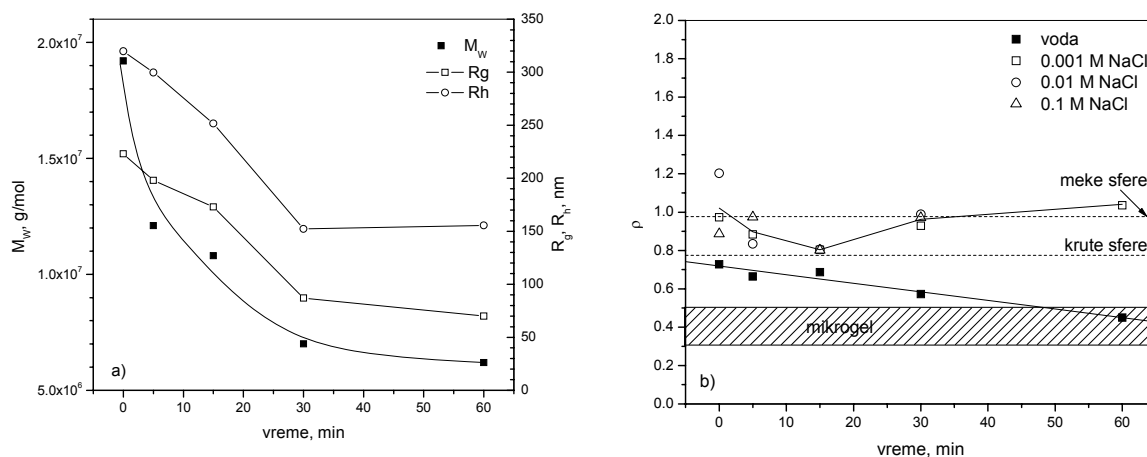
Koeficijent difuzije je određivan upotrebom *Cumulant* metode. Parametar ρ je dobijen kao odnos poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika. Prilikom određivanja koeficijenta difuzije utvrđeno je da relaksacione brzine ne zavise od koncentracije rastvora katjonskog skroba, što znači da je vrednost parametra k_D u jednačini (2-18) jednaka 0 ili bliska ovoj vrednosti. Na slici 4-54 prikazana je zavisnost prividnog koeficijenta difuzije od q^2 za uzorke KS0 u 0,001 mol/dm³ NaCl i KS30 u 0,01 mol/dm³ NaCl pri različitim koncentracijama rastvora katjonskog skroba.



Slika 4-54 Zavisnost prividnog koeficijenta difuzije od q^2 pri različitim koncentracijama rastvora katjonskog skroba. a) KS0 u 0.001 mol/dm³ NaCl; b) KS30 u 0.01 mol/dm³ NaCl

4.3.1.1 Uticaj vremena ultrazvučne degradacije na veličinu makromolekula katjionskog skroba

Uticaj vremena ultrazvučne degradacije na svojstva katjionskog skroba ispitan je metodama statičkog rasipanja svetlosti, dinamičkog rasipanja svetlosti i gel-propusnom hromatografijom. Na slici 4-55 prikazana je promena molarne mase uzoraka, poluprečnika rotacije, hidrodinamičkog poluprečnika i parametra ρ katjionskog skroba u vodi kao rastvaraču sa vremenom ultrazvučne degradacije katjionskog skroba.



Slika 4-55 Uticaj vremena ultrazvučne degradacije na a) molaru masu, poluprečnik rotacije, hidrodinamički poluprečnik u vodi i b) i parametar ρ katjionskog skroba u vodi i rastvorima soli

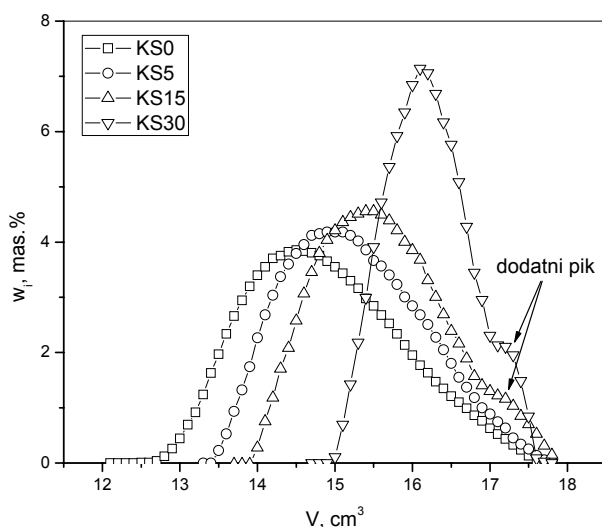
Ultrazvučnom degradacijom molarna masa katjionskog skroba opada i asimptotski teži vrednosti od oko $5 \cdot 10^6$ g/mol. Sa povećanjem vremena ultrazvučne degradacije opadaju vrednosti molarne mase, poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika. Zavisnost hidrodinamičkog poluprečnika i poluprečnika rotacije od vremena ultrazvučne degradacije ima sličan oblik.

Na slici 4-55b prikazan je uticaj vremena ultrazvučne degradacije na vrednost parametra ρ . U vodi kao rastvaraču parametar ρ opada sa vremenom ultrazvučne degradacije od 0,728 za uzorak KS0 do 0,450 koliko iznosi za uzorak KS60. Vrednost parametra ρ uzorka KS0 u vodi je nešto malo niža od vrednosti koja opisuje ponašanje krute sfere. Vrednost parametra ρ za uzorak KS60 nalazi se u oblasti koja opisuje ponašanje mikrogelova. Na osnovu promena vrednosti parametra ρ može se zaključiti da ultrazvučna degradacija dovodi do porasta segmentalne gustine makromolekula.

U poglavlju 2.5.7 pomenuto je da ultrazvučna degradacija za razliku od ostalih tipova degradacije (termička, enzimaska itd.) dovodi do suženja raspodele molarnih masa. Da bi se ispitao uticaj vremena ultrazvučne degradacije na raspodelu molarnih masa, uzorci su ispitivani gel-propusnom hromatografijom. Na slici 4-56 prikazani su rezultati GPC uzoraka KS0, KS5, KS15, KS30. Sa povećanjem vremena ultrazvučne degradacije položaj maksimuma pomera ka višim vrednostima eluirane zapremine, a širina pika se smanjuje. Ovo ukazuje da se molarna masa i širina raspodele molarnih masa smanjuju sa vremenom ultrazvučne degradacije. Interesantno je da se pri dužim vremenima ultrazvučne degradacije nazire dodatni pik koji se javlja pri višim vrednostima eluirane zapremine rastvarača, tj. pri nižim molarnim masama. Da bi odredili raspodelu molarnih masa potrebno je uspostaviti korelaciju između eluirane zapremine i molarnih masa. Eluirana zapremina je povezana sa molarnom masom preko sledeće zavisnosti^[24, 25, 60, 153].

$$\log M_i \propto V_i \quad (4-17)$$

Molarne mase uzoraka su određene metodom statičkog rasipanja svetlosti. Sa grafika prikazanog na slici 4-56 potrebno je odrediti zapreminu eluiranog rastvarača koja odgovara molarnoj masi srednjoj po masenoj zastupljenosti.



Slika 4-56 GPC elucioni dijagram uzoraka katjonskog skroba

U GPC, srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti, M_W je:

$$M_W = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \quad (4-18)$$

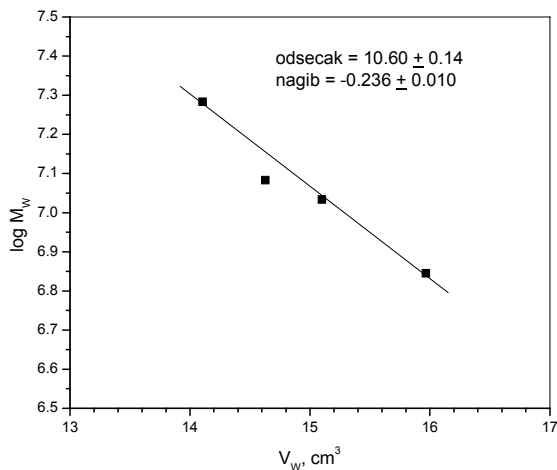
a srednja molarna masa po brojnoj zastupljenosti, M_n :

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}} \quad (4-19)$$

Kombinovanjem jednačine (4-17) i (4-18) dobija se:

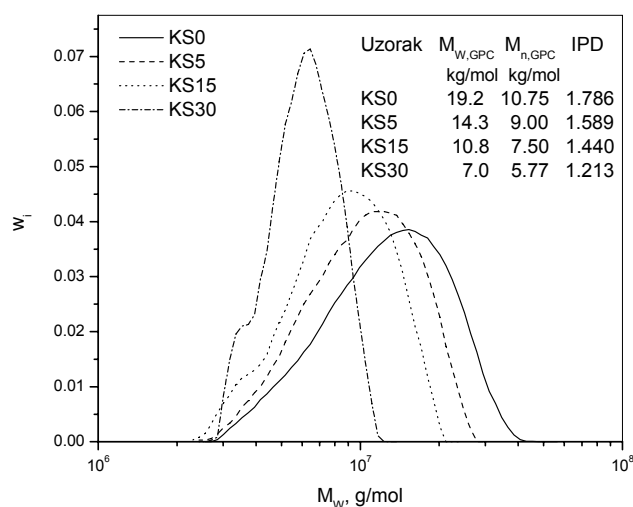
$$10^{V_W} = \frac{\sum w_i 10^{V_i}}{\sum w_i} \quad (4-20)$$

gde je w_i maseni udeo frakcije koju eluira zapremina V_i . Konstruisanjem grafika w_i od 10^{V_i} moguće je odrediti vrednost V_W za svaki uzorak. V_W je eluirana zapremina koja odgovara srednjoj vrednosti molarne mase po masenoj zastupljenosti. Upotrebom molarnih masa, M_W , određenih upotrebom statičkog rasipanja svetlosti i vrednosti V_W iz GPC konstruisan je (kalibracioni) grafik zavisnosti $\log M_W$ od V_W (slika 4-57).



Slika 4-57 Kalibracioni grafik gel-propusne hromatografije uzoraka katjonskog skroba

Vrednosti M_w korišćene za konstrukciju grafika predstavljaju aritmetičku sredinu molarnih masa (tabela 4-21), M_w , određenih u rastvorima soli upotrebom statičkog rasipanja svetlosti. (Molarne mase, M_w , u vodi kao rastvaraču nisu uzete u obzir zbog njihovih nereálnih vrednosti, poglavlje 2.5.5). Upotrebom kalibracionog dijagrama određene su vrednosti molarnih masa za eluirane zapremine i konstruisan grafik raspodele molarnih masa (slika 4-58).



Slika 4-58 Raspodela molarnih masa uzoraka katjonskog skroba

Sada je moguće odrediti molarne mase srednje po masenoj zastupljenosti, M_n , kao i indeks polidisperznosti, IPD (tabela 4-22).

Tabela 4-22 Vrednosti molarnih masa određenih statičkim rasipanjem svetlosti i gel-propusnom hromatografijom i

Uzorak	$\langle M_w \rangle_{LS} 10^{-6}$ g/mol	$M_{w,GPC} 10^{-6}$ g/mol	$M_{n,GPC} 10^{-6}$ g/mol	IPD
KS0	19,2	19,2	10,8	1,786
KS5	12,1	14,3	9,0	1,589
KS15	10,8	10,8	7,5	1,440
KS30	7,0	7,0	5,77	1,213

Vrednosti molarnih masa po brojnoj, $M_{n,GPC}$, i masenoj, $M_{w,GPC}$ zastupljenosti zajedno sa indeksom polidisperznosti su prikazane na slici 4-58. Kao što se sa slike 4-58 vidi indeks polidisperznosti opada sa vremenom ultrazvučne degradacije, što je u skladu sa očekivanjima i rezultatima prisutnim u literaturi^[53, 55-59, 154].

4.3.1.2 Brzina ultrazvučne degradacije katjonskog skroba

Brzina hemijske reakcije ultrazvučne degradacije može se predstaviti \square o broj raskinutih veza u jedinici vremena:

$$-\frac{dN}{dt} = kN^a$$

Ukoliko se pretpostavi da je reakcija drugog reda dobija se:

$$\frac{1}{N} = kt + konst \text{ ili } \frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = kt$$

Broj veza na početku merenja je, $N_0 = M_n(0)/M_0 - I$, a u nekom momentu vremena t , $N = M_n(t)/M_0 - I$. $M_n(t)$ i $M_n(0)$ molarne mase srednje po brojnoj zastupljenosti nakon vremena ultrazvučne degradacije, t , i nedegradiranog uzorka. M_0 je molarna masa monomerne jedinice. Odavde je:

$$\frac{M_0}{M_n(t) - M_0} - \frac{M_0}{M_n(0) - M_0} = kt$$

Uz uslov da je $M_0 \ll M_n(t)$ i $M_0 \ll M_n(0)$, dobija se:

$$\frac{M_0}{M_n(t)} - \frac{M_0}{M_n(0)} = kt \text{ ili } \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)} = \frac{k}{M_0} t$$

Sada se brzina hemijske reakcije ultrazvučne degradacije može predstaviti sledećom jednačinom^[154]:

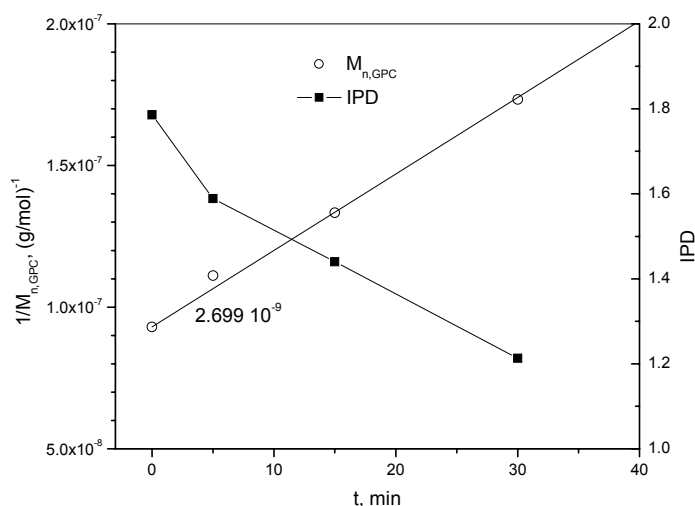
$$\frac{1}{M_n(t)} = \frac{1}{M_n(0)} + k't \quad (4-21)$$

$$k' = \frac{k}{M_0} \quad (4-22)$$

Molarna masa monomerne jedinice sintetisanog katjonskog skroba je:

$$M_0 = 162 + 151,6 \cdot DS = 162 + 151,6 \cdot 0,3 = 207,48 \quad (4-23)$$

Uticao vremena ultrazvučne degradacije na molarne mase $M_{n,GPC}$ i $M_{n,GPC}$ i indeks polidisperznosti prikazan je na slici 4-59.



Slika 4-59 Uticaj vremena ultrazvučne degradacije, t , na recipročnu vrednost molarne mase, $1/M_{n,GPC}$ i indeks polidisperznosti, IPD

Recipročna vrednost molarnih masa linearno raste sa vremenom degradacije što ukazuje da je reakcija ultrazvučne degradacije reakcija drugog reda po molarnoj masi. Vrednost nagiba prikazan na slici 4-59 predstavlja konstantu k' . Konstanta k izračunata upotrebom jednačine (4-22) ima vrednost $5,60 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$. Ova vrednost je 4,75 puta manja od vrednosti konstante brzine ultrazvučne degradacije amiloze ($k = 2,66 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ za početnu $M_{n,0} = 83400 \text{ g/mol}$)^[154], i oko tri puta manja od konstante ultrazvučne degradacije karboksimetil-amiloze ($k = 1,80 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, $M_{n,0} = 865000 \text{ g/mol}$)^[56]. Slična vrednost konstante ultrazvučne degradacije je dobijena za hidroksietilskrob ($8,42 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$)^[56]. Konstanta k je zavisna od molarne mase a ova zavisnost je stepena i za većinu linearnih polimera ima oblik: $k \propto M^{1.2-1.4}$.

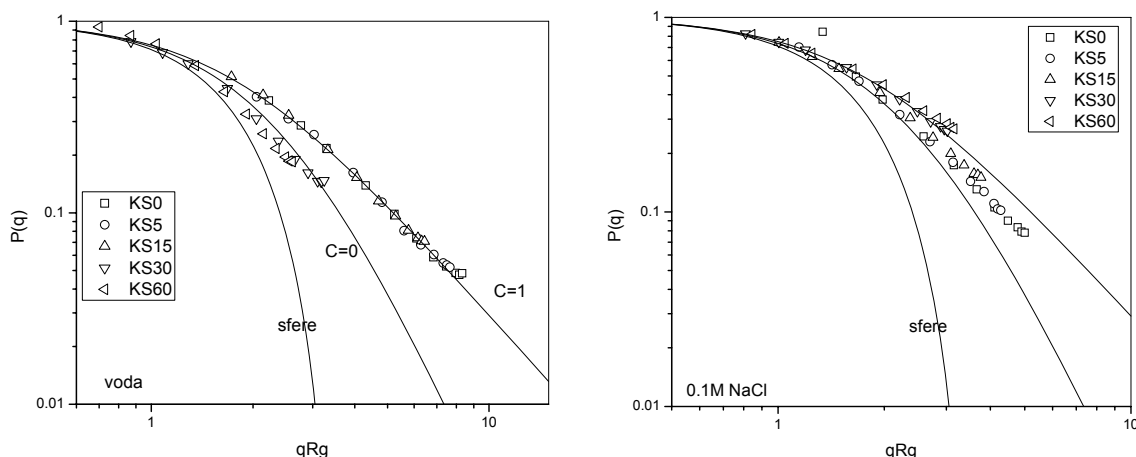
4.3.1.3 Uticaj ultrazvučne degradacije na oblik makromolekula katjonskog skroba

Jedan od parametara koji ukazuje na oblik i strukturu makromolekula je parametar ρ . Na osnovu vrednosti parametra ρ (slika 4-55b) moglo bi se zaključiti da makromolekuli katjonskog skroba u vodi i rastvorima soli nemaju međusobno sličnu strukturu. Da li uzorci imaju identičnu unutrašnju strukturu ili ne može se zaključiti i na osnovu izgleda krive

zavisnosti faktora rasipanja čestica, $P(\theta)$ od bezdimenzionog odnosa qR_g . U slučajevima kada uzorci imaju međusobno sličnu strukturu krive zavisnosti funkcije rasipanja od bezdimenzionog vrednosti qR_g formiraju zajedničku krivu. Jednačine koje opisuju teorijsko ponašanje različitih struktura su prikazane u tabeli 2-3. Ponašanje razgranatih makromolekula pri θ -uslovima može se opisati sledećom jednačinom^[155]:

$$P(qR_g) = \frac{1 + C \frac{q^2 R_g^2}{3}}{\left(1 + (C+1) \frac{q^2 R_g^2}{6}\right)^2} \quad (4-24)$$

gde $1/C$ predstavlja broj tačaka grananja po makromolekulu. Jednačina za polidisperzne linearne lance pri θ uslovima dobija se za $C=1$, a za beskonačno razgranat makromolekul pri $C=0$. Na slici 4-60 prikazana je zavisnost funkcije rasipanja svetlosti od bezdimenzionog faktora qR_g uzoraka katjonskih skrobova u vodi i $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ kao rastvaraču. Zajedno sa eksperimentalnim vrednostima na slici 4-60 prikazane su i teorijske krive za beskonačno razgranate makromolekule ($C = 0$), fleksibilne polidisperzne linearne lance ($C = 1$) i za krute sfere.



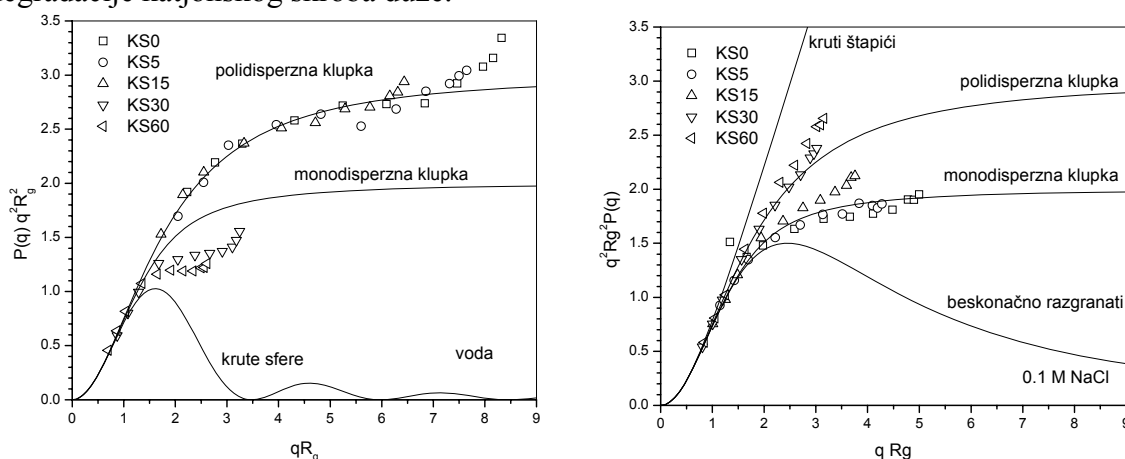
Slika 4-60 Zavisnost funkcije rasipanja svetlosti od bezdimenzionog parametra qR_g za uzorke katjonskih skrobova u vodi i $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ kao rastvaraču

Kao što se sa slike 4-60 vidi do vrednosti $qR_g \approx 2$ eksperimentalne tačke formiraju zajedničku krivu. Sa povećanjem qR_g dolazi do izražaja unutrašnja struktura čestica (segmenti, pokreti monomernih jedinica itd). U slučaju katjonskog skroba je uočeno da se u ovoj oblasti javljaju razlike u zavisnosti od vremena ultrazvučne degradacije. U vodi kao rastvaraču eksperimentalne tačke za uzorke KS0, KS5 i KS15 leže na krivoj koja opisuje ponašanje linearnih polidisperznih lanaca pri θ - uslovima, dok uzorci KS30 i KS60 imaju kompaktniju strukturu blisku ponašanju beskonačno razgranatih lanaca pri θ -uslovima. Ponašanje u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru NaCl je značajno različito. Eksperimentalne tačke za uzorke KS0, KS5 i KS15 leže u oblasti između krivih koje opisuju ponašanje beskonačno razgranatih makromolekula i polidisperznih linearnih makromolekula. Uzorci KS30 i KS60 nalaze se iznad krive koja opisuje ponašanje polidisperznih linearnih lanaca. Na osnovu dobijenih rezultata moglo bi se zaključiti da se ultrazvučnom degradacijom menja struktura katjonskog skroba i da ona u vodi kao rastvaraču postaje kompaktnija, dok se u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ povećava krutost segmenata unutar makromolekula. Očigledno da se uzorci katjonskog skroba uprkos tome što su hemijski identični razlikuju u strukturi koju formiraju u razblaženim rastvorima.

Pri višim qR_g vrednostima krive teže stepenoj zavisnosti $P(qR_g) \propto (qR_g)^{-\langle d_f \rangle}$. Parametar $\langle d_f \rangle$ predstavlja fraktalnu dimenziju nefrakcionisanog sistema. Sa slike 4-60 se vidi da u vodi

kao rastvaraču najmanje negativan nagib poseduje uzorak nedegradiranog katjenskog skroba ($\langle d_f \rangle$ najmanje). Produženjem vremena degradacije vrednost nagiba ima sve negativniju vrednost ($\langle d_f \rangle$ raste). U $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ trend je apsolutno drugačiji. Najnegativniji nagib je postignut kod nedegradiranog uzorka katjenskog skroba (najveća vrednost $\langle d_f \rangle$) a produženje vremena degradacije utiče na povećanje vrednosti nagiba tj. opadanje vrednosti parametra $\langle d_f \rangle$.

Razlike u strukturi se mnogo bolje mogu uvideti upotrebom Kratki grafika. Na slici 4-61 prikazan je Kratki grafik uzoraka katjenskih skrobova. Poređenja radi na slici 4-61 prikazana je i teorijska kriva za krute štapiće, polidisperzna klupka, beskonačno razgranate makromolekule i krute sfere pri θ -uslovima. Na Kratki grafiku ponašanje pri velikim vrednostima qR_g je jasnije izraženo zahvaljujući množenju funkcije rasipanja svetlosti sa parametrom qR_g . Sa slike 4-61 se može videti da se u vodi kao rastvaraču uzorci degradiranih katjenskih skrobova pri višim vrednostima qR_g ranije povijaju ka x-osi što ukazuje na kompaktniju strukturu. Razlog za ovakvo ponašanje mogao bi biti uticaj molarne mase na parametar C jer parametar C raste sa molarnom masom^[156], što je posledica smanjenja gustine grananja. Do promene gustine grananja usled degradacije može doći ukoliko prilikom degradacije dolazi do raskidanja α -1,6-glukozidnih veza. Međutim, ovo ne može biti objašnjenje za ponašanje uzoraka katjenskih skrobova u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$. U $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru NaCl kao rastvaraču situacija je suprotna i moglo bi se zaključiti da degradirani uzorci imaju znatno kruću strukturu od nedegradiranog katjenskog skroba, s tim što je struktura kruća ukoliko je vreme degradacije katjenskog skroba duže.



Slika 4-61 Kratki grafik uzoraka katjenskih skrobova u vodi i $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ kao rastvaraču

Uzrok ovakvom ponašanju u vodi kao rastvaraču može biti ultrazvučna degradacija. Priprema uzorka je izvođena ultrazvučnom degradacijom uzorka katjenskog skroba u vodi kao rastvaraču. Prilikom ultrazvučne degradacije dolazi do lokalnog porasta temperature u rastvoru što uzrokuje porast pokretljivosti segmenata i bočnih lanaca makromolekula. Ova termička energija može da nadvlada jačinu elektrostatičkih sila i da dovede do formiranja dipolnih veza između katjenskih grupa i slobodnih OH-grupa katjenskog skroba. Ove dipolne veze mogu da dovedu do znatno kompaktnijih struktura tj. formiranja fizičkog umreženja (struktura mikrogela).

Dodatak soli u rastvore katjenskog skroba u vodi dovodi do različitog ponašanja uzorka u zavisnosti od stepena degradacije ultrazvukom. Tako, uzorci katjenskog skroba KS0, KS5 i KS15 koji su imali očigledno kruću strukturu sa velikom slobodnom zapreminom između segmenata makromolekula prelaze dodatkom soli u mnogo kompaktniju strukturu. Verovatno je prilikom sinteze i prečišćavanja nedegradiranog uzorka formirana relativno „porozna“ struktura koja je zamrznuta usled postojanja elektrostatički odbojnih sila između istoimenih katjenskih grupa. Dodatak soli uzrokuje zaklanjanje katjenskih grupa tj. anuliranje elektrostatičkih sila i relaksaciju bočnih lanaca što uzrokuje porast fleksibilnosti makromolekula.

Kod uzoraka KS30 i KS60 dodatak soli dovodi do drastične promene u ponašanju. U vodi kao rastvaraču krive koje opisuju strukturu ovih uzoraka se nalaze u oblasti koju ograničavaju krive koje opisuju ponašanje krutih sfera i fleksibilnih monodisperznih linearnih lanaca. Dodatkom soli kriva se pomera ka ordinatnoj osi i nalazi se u oblasti koju ograničavaju krive koje opisuju ponašanje krutih štapića i fleksibilnih polidisperznih linearnih lanaca. Ovakvo ponašanje moglo bi da bude posledica postojanja intralančanog heliksa. Nije isključeno da je prilikom ultrazvučne degradacije došlo do kidanja lanaca na mestima grananja, što dovodi do povećanja udela linearnih lanaca i lanaca sa manjom gustinom grananja. Ponašanje je neuobičajeno za razgranate makromolekule, iako je *A. Larsson*^[141] sa saradnicima koristeći metode statičkog rasipanja svetlosti i elektrokinetičkih merenja došao do zaključka da katjonski amilopektin ima strukturu između linearnih makromolekula i homogeno razgranatih makromolekula.

P. Roger^[83] je ispitivao uticaj vremena mikrotalasnog zračenja na strukturu kukuruznog skroba u vodi kao rastvaraču. Korišćena su četiri tipa skroba različitog sadržaja amiloze. Sa porastom vremena mikrotalasnog zračenja opadale su vrednosti molarne mase, poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika, parametara ρ i d_f , kod svih tipova skroba. Takođe uočeno je povijanje krivih sa vremenom mikrotalasnog zračenja (u Kratki grafiku) ka ordinatnoj osi, pogotovo kod uzoraka skroba sa niskim sadržajem amiloze. Autori ovakvo ponašanje objašnjavaju porastom linearnosti koje je uzrokovano statističkom degradacijom makromolekula. Gustina grananja se smanjuje uz nastanak malih linearnih lanaca. Pored ovoga parametar d_f opada od 2,28 do 1,00 kod rastvora kukuruznog skroba.

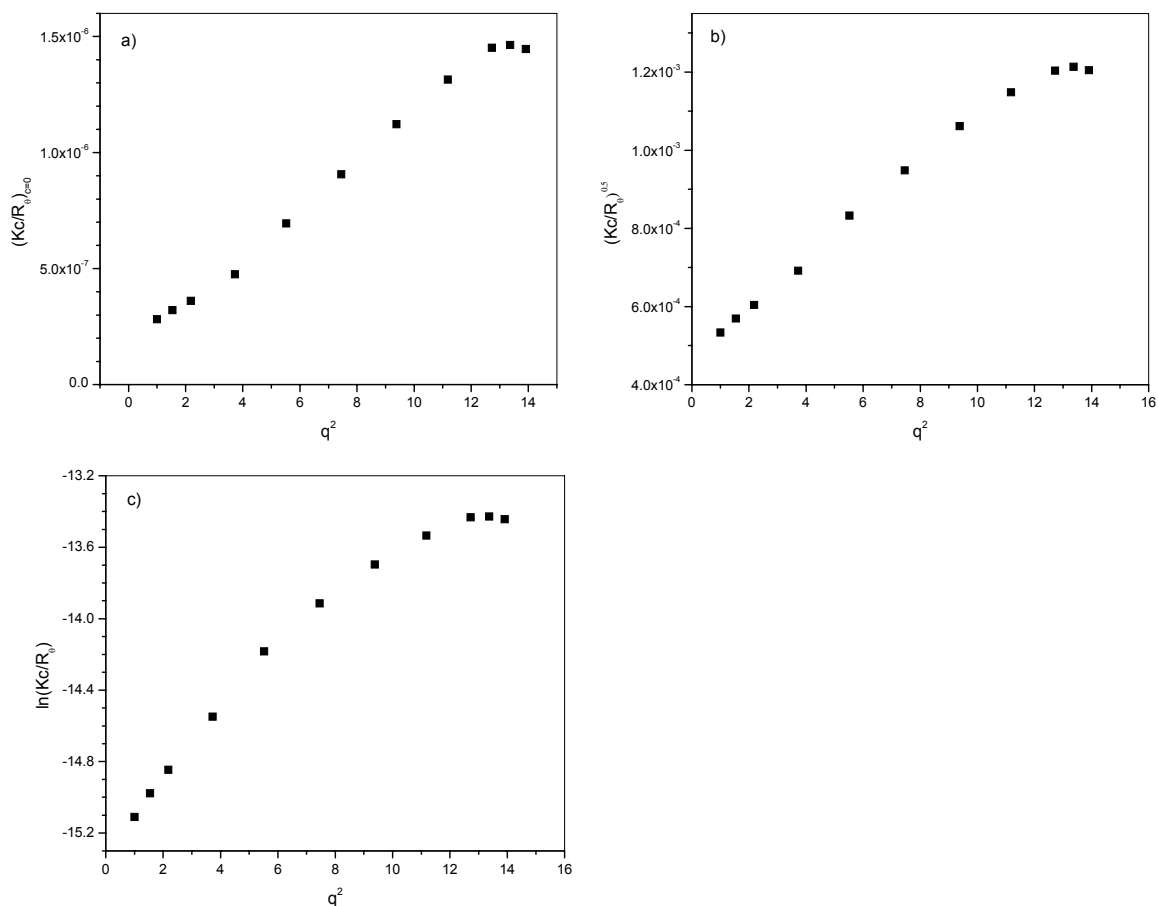
Poznato je da ultrazvučna degradacija nije nasumičan proces, ali se postavlja pitanje da li prilikom degradacije dolazi do formiranja lineranih lanaca, koji bi interlančanim vezama doveli do formiranja duplog heliksa. Sa druge strane vidimo da je vrednost parametra ρ u rastvorima soli niska za strukturu krutog štapića. Teorija predviđa da povećanje krutosti lanaca dovodi do povećanja vrednosti parametra ρ , dok sa druge strane suženje raspodele molarnih masa dovodi do opadanja parametra ρ . Pored ova dva efekta na parametar ρ utiče i gustina grananja. Sa smanjenjem gustine grananja raste parametar ρ ^[90]. Ukupna vrednost parametra ρ potiče od ova tri doprinosa. Najverovatnije dolazi do smanjenja gustine grananja uz formiranje duplog heliksa na spoljašnjim lancima amilopektina.

4.3.1.4 Uticaj rastvarača na ponašanje razblaženih rastvora katjanskog skroba

Kvalitet interakcije polimer-rastvarač ima veliki uticaj na oblik i veličinu makromolekula u rastvoru. U slučaju polielektrolita situacija je još komplikovanija jer rastvarač može da utiče na stepen disosovanja jonogene grupe a samim tim i na lokalni sastav rastvarača. Usled postojanja jonogenih grupa javlja se još jedan tip interakcija – elektrostatičke interakcije. Elektrostatičke interakcije mogu biti privlačne i odbojne. Ove elektrostatičke interakcije mogu biti anulirane dodatkom soli. Zbog toga se rastvori polielektrolita uglavnom ispituju u rastvorima soli. Ispitivanja rasipanja svetlosti polielektrolita rastvorenih u vodi kao rastvaraču su nepouzdana i vrlo često se dobijaju nepouzdanе vrednosti (slika 2-11, poglavlje 2.5.5).

Veličina i oblik makromolekula katjanskog skroba ispitivan je u vodi i rastvorima NaCl. U prethodnom poglavlju (4.3.1.1) već je pomenuto različito ponašanje uzoraka katjanskog skroba u vodi i 0,1 mol/dm³ NaCl u vodi kao rastvaraču. Već i prilikom konstruisanja Cimovih grafika uočen je različit oblik krivih zavisno od vremena degradacije i rastvarača. U vodi kao rastvaraču, za konstrukciju grafika korišćena je Cimova metoda za uzorke: KS0, KS5 i KS15, a Guinierova za KS30 i KS60. Guinierov grafik se koristi u slučajevima kada uzorci imaju izraženu globularnu strukturu. Povećanje jonske jačine dovodi do promene u strukturi makromolekula što omogućava upotrebu Berijevog grafika (uobičajeno za razgranate strukture) umesto Guinierovog. Ovo ukazuje da se dodatkom NaCl u oblik makromolekula menja od globularnog ka razgranatom. Tako, kod uzoraka KS30 i KS60 u zavisnosti od

jonske jačine rastvarača korišćena su sva tri tipa grafika: Guinierov u vodi kao rastvaraču, Berijev u rastvorima NaCl i Cimov u 0,1 mol/dm³ NaCl, što znači da porast jonske jačine rastvarača povećava krutost makromolekula tj. dovodi do smanjenja segmentalne gustine. Primera radi na slici 4-62 prikazani su Cimov, Berijev i Guinierov grafik za uzorak KS30 u vodi kao rastvaraču. Prikazane vrednosti su dobijene ekstrapolacijom eksperimentalnih vrednosti na $c = 0$.

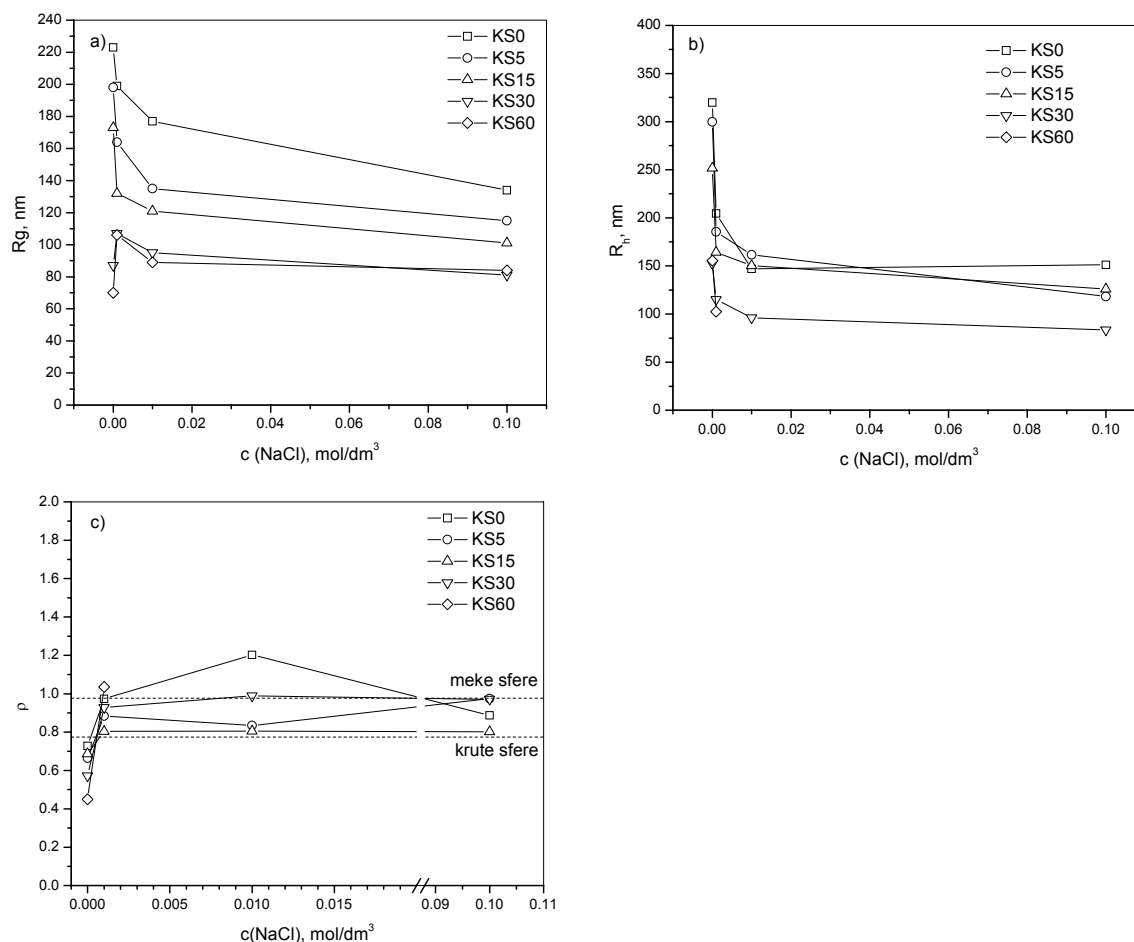


Slika 4-62 Prikaz a) Cimovog, b) Berijevog i c) Guinierovog grafika uzorka KS30 u vodi

Na slici 4-63 prikazan je uticaj jonske jačine na poluprečnik rotacije, hidrodinamički poluprečnik i parametar ρ . Za razliku od CMS kod koga je poluprečnik rotacije u 0,01 mol/dm³ rastvoru NaCl imao više vrednosti nego u vodi kod katjenskog skroba ovo se dešava samo kod uzoraka KS30 i KS60. Povećanje jonske jačine rastvarača do 0,01 mol/dm³ NaCl, dovodi do opadanja vrednosti poluprečnika rotacije. Dalji porast jonske jačine jako malo utiče na vrednost poluprečnika rotacije. Sa povećanjem jonske jačine rastvarača hidrodinamički poluprečnik izraženije opada. Sličan trend je uočen i kod karboksimetil-skroba kao i prilikom izučavanja svojstava katjenskog skroba od strane *Burchard*-a i saradnika^[80]. Sa druge strane *A. Larsson*^[135] je ispitujući uticaj NaN₃ na svojstva katjenskog skroba ($DS=0,032$, $M_w \approx 10^7$ g/mol) dobio da se poluprečnik rotacije praktično ne menja pri porastu koncentracije NaN₃ od 0,01 do 0,1 M.

Na slici 4-63c je prikazana zavisnost parametra ρ od jonske jačine rastvarača. Parametar ρ u vodi kao rastvaraču ima vrednosti niže od vrednosti za krute sfere kod svih uzoraka katjenskog skroba. Uzorak KS0 ima vrednost blisku ponašanju krutih sfera a uzorak KS60 ima vrednosti parametra ρ u oblasti ponašanja mikrogelova (tj. između 0,3 i 0,5, tabela 2-4). Prisustvo NaCl u rastvaraču dovodi do porasta parametra ρ , kao što je uočeno i kod uzoraka CMS-a. Za razliku od uzoraka CMS-a gde su vrednosti parametra ρ bile iznad vrednosti za meke sfere, kod uzoraka katjenskog skroba parametar ρ u rastvorima NaCl ima vrednosti između krutih i mekih sfera, vrlo blisku vrednostima koje imaju meke sfere. Interesantno je

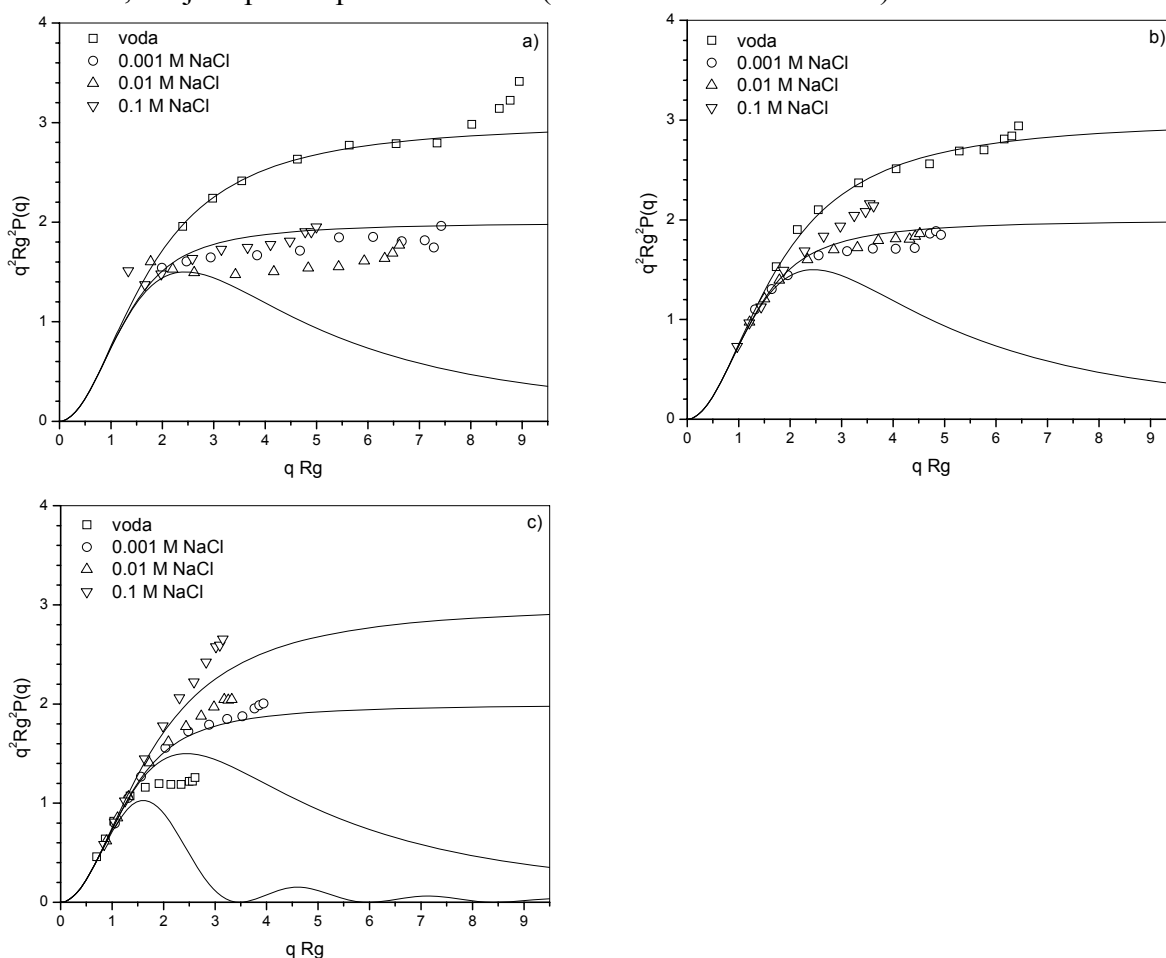
da je parametar ρ u rastvorima soli takoreći identičan za dati uzorak. Najveći porast parametra ρ sa jonskom jačinom je uočen kod uzorka KS0, a najmanji kod uzorka KS15. Promena parametra ρ u zavisnosti od vremena degradacije je mnogo vidljivija na slici 4-55b.



Slika 4-63 Uticaj jonske jačine rastvarača na a) poluprečnik rotacije, b) hidrodinamički poluprečnik i c) parametar ρ uzoraka katjonskog skroba

Na slici 4-64 prikazan je uticaj rastvarača (jonske jačine rastvarača) na oblik. Kratki grafika uzoraka KS0, KS15 i KS60. Kod uzorka KS0 i KS15 (isto je i za KS5) u vodi kao rastvaraču tačke leže na krivoj koja opisuje teorijsko ponašanje polidisperznih linearnih makromolekula pri θ -uslovima. Povećanje jonske jačine rastvarača dovodi do pomeranja krive ka apcisnoj osi, što ukazuje na formiranje kompaktnije strukture. Ponovna ekspanzija makromolekula se dešava pri povećanju jonske jačine rastvarača iznad 0,01 mol/dm³ NaCl. *G. Modig*^[157] je ispitivao uticaj jonske jačine rastvarača na ponašanje katjonskog krompirovog amilopektina. Stepenn supstitucije katjonskog amilopektina iznosio je 0,061. Autori su dobili da povećanjem jonske jačine dolazi do povijanja krivih (Kratki grafik) ka apcisnoj osi. Istovremeno parametar v_{RG} opada od 0,46 (za 0,01 mol/dm³ NaNO₃) do 0,34 (za 0,2 mol/dm³ NaNO₃). Sve zajedno ukazuje na formiranje kompaktnijih struktura. Sa druge strane *A.Larsson*^[135] je uočio da NaN₃ ima vrlo mali uticaj na konformaciju makromolekula katjonskog skroba. Kod uzoraka KS30 i KS60 ponašanje je obrnuto. Uzorci u vodi kao rastvaraču imaju kompaktnu strukturu, a tačke leže ispod krive za beskonačno razgranate makromolekule u θ -rastvaraču. Povećanje jonske jačine rastvarača dovodi do pomeranja tačaka ka ordinatnoj osi. *W. Burchard* sa saradnicima^[80] ispitivao je uticaj jonske jačine na ponašanje katjonskog skroba i katjonske amiloze. Stepenni supstitucije uzoraka su iznosili oko 0,30. Kod uzorka katjonskog skroba nije uočen značajniji uticaj jonske jačine na strukturu makromolekula u rastvoru, dok je kod katjonske amiloze uočena značajna promena. U rastvorima velike jonske jačine katjonska amiloza ima ponašanje slično ponašanju krutih štapića, da bi smanjenje

jonske jačine doveo do povijanja krive (Kratki grafik) ka apcisnoj osi. Pri najmanjoj jonskoj jačini ($0,001 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$) katjonska amiloza ima ponašanje slično razgranatim makromolekulima, što je suprotno prirodi amiloze (dominantno linearni lanci).



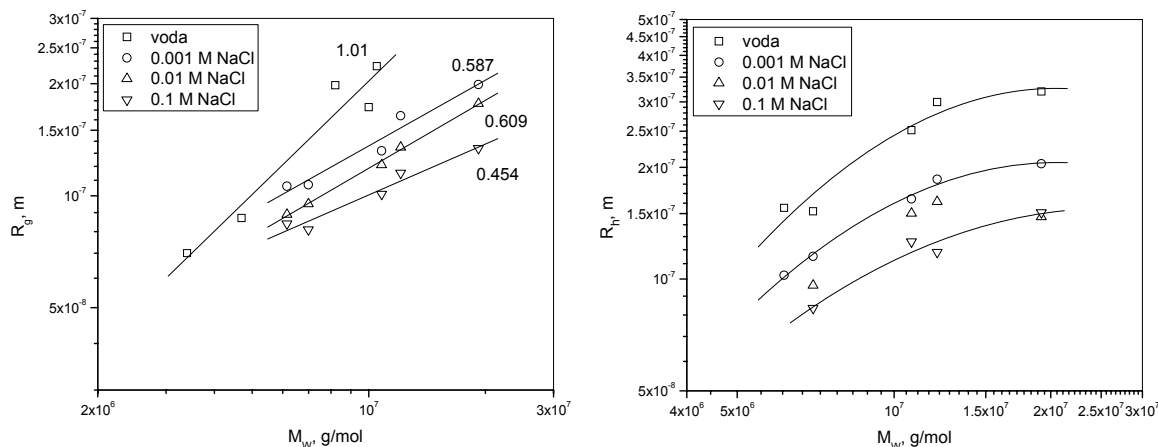
Slika 4-64 Uticaj jonske jačine rastvarača na oblik Kratki grafika uzoraka katjenskog skroba a) KS0, b) KS15 i c) KS60

Ponašanje pri velikim jonskim jačinama *W. Burchard* sa saradnicima^[80] objašnjava formiranjem duplog heliksa. Struktura heliksa biva razrušena sniženjem jonske jačine rastvarača i autori dobijaju nekoliko intermedijernih stanja. Nastala nesređena struktura (pri malim jonskim jačinama) nije kao što se očekivalo struktura nasumičnog klupka već struktura zvezdasto razgranatih makromolekula. Ovakvo ponašanje autori objašnjavaju strukturom mestimično razrušenog heliksa. Na mestima gde je struktura heliksa rasturena formiraju se prstenovi. Ovi prstenovi su pri niskim jonskim jačinama rašireni usled elektrostatičkih interakcija. Sa povećanjem jonske jačine naelektrisane grupe su zaklonjene i dobija se struktura krutog heliksa. Ponašanje uzoraka KS30 i KS60 je slično ponašanju katjenske amiloze koju je ispitivao *W. Burchard* sa saradnicima^[80]. Ovo potvrđuje pretpostavku da prilikom ultrazvučne degradacije dolazi do kidanja lanaca u blizini tačaka grananja i formiranja linearnih lanaca koji formiraju dupli heliks.

4.3.1.5 Uticaj molarne mase na ponašanje razblaženih rastvora katjenskog skroba

Uprkos činjenici da makromolekuli katjenskog skroba u zavisnosti od stepena ultrazvučne degradacije imaju različitu strukturu u rastvorima (Kratki grafik), interesantno je videti kakav je uticaj molarne mase na poluprečnik rotacije i hidrodinamički poluprečnik. Na slici 4-65 prikazan je uticaj molarne mase na poluprečnik rotacije i hidrodinamički poluprečnik. Poluprečnik rotacije je stepeno zavisano od molarne mase. Iznenadjuće, dobijena je linearna

zavisnost iako makromolekuli nisu međusobno slični. Na slici 4-65 prikazane su vrednosti nagiba krive zavisnosti $\log R_g = f(\log M_w)$ u različitim rastvaračima. Nagib krive prolazi kroz maksimum u 0,01 mol/dm³ NaCl. Vrednosti nagiba (tj. parametra v_{Rg}) u 0,001 mol/dm³ i 0,01 mol/dm³ NaCl su veće od 0,5. Za nenaelektrisane razgranate makromolekule teorija predviđa maksimalnu vrednost od 0,5. Kod rastvora polielektrolita parametar v_{Rg} ima može imati i veću vrednost usled elektrostatičkih interakcija.



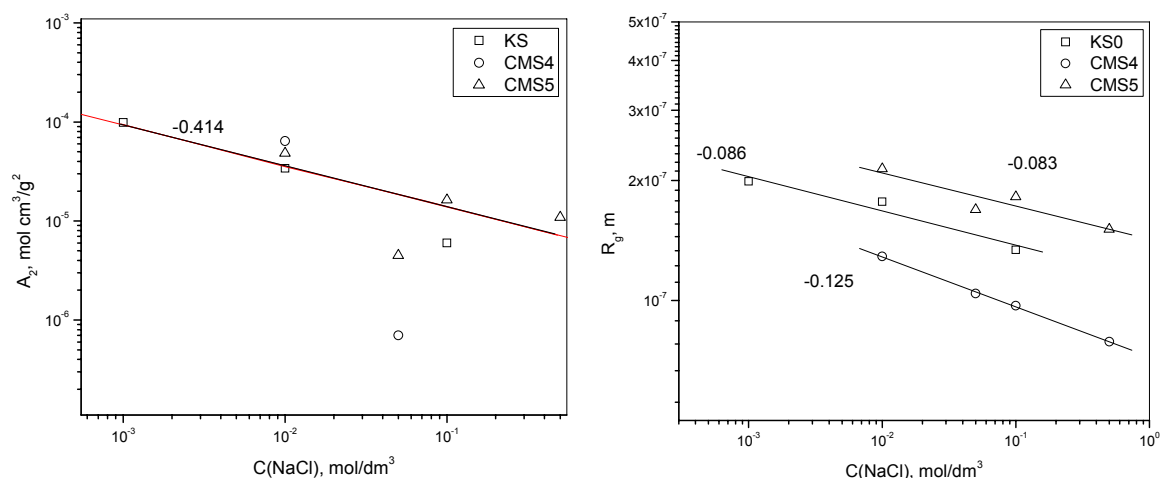
Slika 4-65 Uticaj molarne mase na poluprečnik rotacije i hidrodinamički poluprečnik uzoraka katjanskog skroba u rastvorima različite jonske jačine

Interesantna je zavisnost hidrodinamičkog poluprečnika od molarne mase. U duplom logaritamskom grafiku R_h od M_w dolazi do krivljenja pri velikim molarnim masama, što je očekivano ali je suprotno ponašanju R_g od M_w . Postavlja se pitanje: „Zašto se dobija linearna zavisnost $\log R_g$ od $\log M_w$?“ Kao što smo već videli ultrazvučna degradacija dovodi do smanjenja molarne mase, suženja raspodele molarne mase i povećanje krutosti makromolekula. Raspodela molarnih masa praktično ne utiče na hidrodinamički poluprečnik. Pri istoj molarnoj masi hidrodinamički poluprečnik jako zavisi od oblika makromolekula u rastvoru. Tako, hidrodinamički poluprečnik opada idući od krutih štapića, preko klupka, razgranatih makromolekula do krutih sfera. Kao što smo već videli, u rastvorima NaCl, uzorci najmanje molarne mase imaju najkruću strukturu a sa porastom molarne mase nastaju kompaktnije strukture. Upravo je ovo i uzrok povijanja krivih pri velikim molarnim masama. Poznato je da R_g jako zavisi od širine raspodele, i da sa porastom raspodele molarnih masa R_g raste. Videli smo da smanjenje vremena ultrazvučne degradacije tj. povećanje molarne mase dovodi do širenja raspodele molarnih masa a samim tim i do porasta R_g . Treba imati na umu da izmerena vrednost R_g predstavlja z-srednju vrednost, $R_{g,z}$.

4.4 Poređenje svojstava karboksimetil-skroba i katjenskog skroba

4.4.1 Uporedna analiza ponašanja karboksimetil-skroba i katjenskog skroba u razblaženim rastvorima

Osnovni cilj ovog rada je bio sinteza dva tipa derivata skroba rastvoriva u vodi. Jedan derivat je anjonskog a drugi katjenskog tipa. Interesantno je uporediti ponašanja ova dva tipa derivata. Prilikom ispitivanja ponašanja katjenskog skroba u razblaženim rastvorima videli smo da ultrazvučna degradacija dovodi do promene strukture makromolekula u razblaženim rastvorima. Zbog toga će sada biti poređeno samo ponašanje nedegradiranog katjenskog skroba sa odgovarajućim uzorcima karboksimetil-skroba. Kako je katjenski skrob derivat skroba iz kukuruza u razmatranje će biti uzeti uzorci CMS-a sintetisani iz kukuruznog skroba. Katjenski skrob ima molarnu masu $19,2 \cdot 10^6$ g/mol i $DS = 0,30$. Uzorak CMS-a sličnih karakteristika nije sintetisan. Zbog toga će KS biti poređen sa uzorkom CMS4 ($M_W = 5,06 \cdot 10^6$ g/mol i $DS = 0,50$) i uzorkom CMS5 ($15,4 \cdot 10^6$ g/mol i $DS = 0,70$). Uzorak CMS4 ima najbližnju vrednost stepena supstitucije uzorku KS0, dok je uzorak CMS5 najbliži po molarnoj masi. Kod rastvora polielektrolita sa porastom jonske jačine rastvarača A_2 i R_g opadaju po stepenom zavisnosti^[32,36]. Isti trend je uočen i kod uzoraka katjenskog i karboksimetil-skroba (slika 4-66). Zavisnost A_2 od jonske jačine je identična za uzorke KS0 i CMS6. Ova dva uzorka se razlikuju po tipu supstitucije i stepenu supstitucije a približno su slične molarne mase. Stoga se može reći da parametar A_2 zavisi od molarne mase ali ne i tipa supstituenta. Parametar A_2 opada sa porastom jonske jačine sa stepenom $-0,414$.



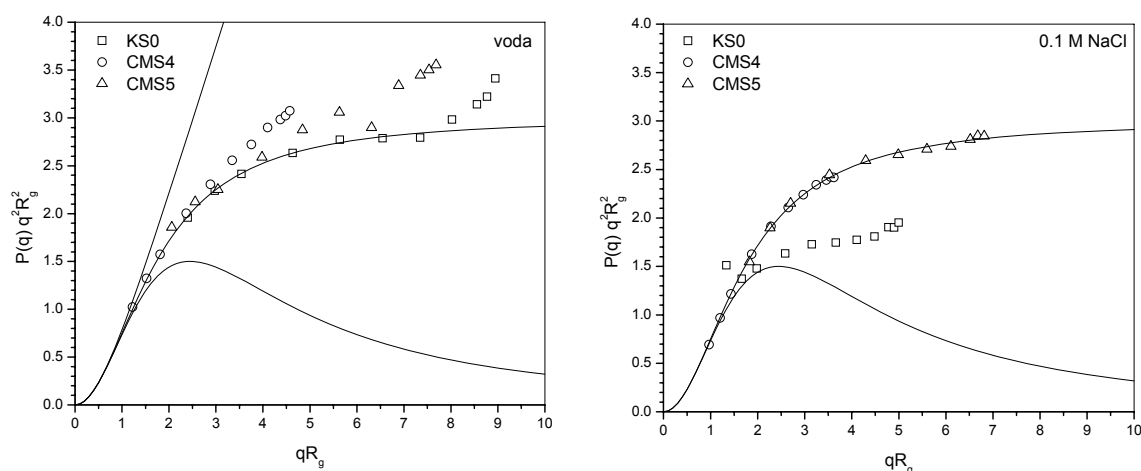
Slika 4-66 Uticaj jonske jačine rastvarača na drugi virijalni koeficijent i poluprečnik rotacije uzoraka KS0, CMS4 i CMS5

Poluprečnik rotacije, takođe, opada sa porastom jonske jačine po stepenoj zavisnosti. Vrednosti nagiba su niže nego što se dobija za linearne polielektrolite ($0.15 - 0.25$). KS0 i CMS5 imaju približno slične vrednosti molarnih masa, različit tip supstituenta i značajnu razliku u DS-u, ali su vrednosti nagiba približno slične. Sa druge strane uzorak CMS4 ima manju molarnu masu ali približno sličan DS kao KS0. Uprkos tome vrednost nagiba je znatno viša nego kod uzorka KS0. Poznato je da vrednost nagiba opada sa hidrofobnošću i dužinom lanca. Na osnovu do sada iznetog ne može se zaključiti da DS značajnije utiče na vrednost nagiba. Znatno viša vrednost nagiba kod uzorka CMS4 u odnosu na CMS5 i KS0 je verovatno posledica znatno manje molarne mase.

Poluprečnik rotacije uzorka KS0 je pri svim jonskim jačinama veći od vrednosti koju ima uzorak CMS4 a manja od vrednosti R_g uzorka CMS5. Uzorak CMS4 ima oko četiri puta

manju molarnu masu a oko 30 % manju vrednost R_g od uzorka KS0. Ukoliko pretpostavimo da supstituent ne utiče na vrednost R_g i pretpostavimo vrednost parametra $\nu = 0,4$ (jednačina 2.33) za smanjenje molarne mase od četiri puta, R_g bi trebalo da opadne za oko 40 %. Ova vrednost je veća od vrednosti koja je eksperimentalno dobijena, tako da se može zaključiti da tip supstituenta ima uticaj na R_g .

Karboksimetil grupa dovodi do veće ekspanzije makromolekula u odnosu na 2-hidroksi-propil-(N,N,N)-trimetil hlorid, što možda ukazuje na veću hidrofilnost CMS-a u odnosu na KS. Ovo se vidi i ako se uporede vrednosti R_g za uzorke KS0 i CMS5. Vrednost R_g uzorka KS0 je za 17 – 26 % manja od vrednosti R_g uzorka CMS5. Iako uzorak CMS5 ima nešto manju vrednost molarne mase ali zahvaljujući većem stepenu supstitucije i anjonskoj grupi ima veću vrednost R_g pri svim jonskim jačinama rastvarača. Manja vrednost poluprečnika rotacije za sličnu molarnu masu ukazuje na kompaktniju strukturu makromolekula. Struktura makromolekula najbolje se vidi upotrebom Kratki grafika. Na slici 4-67 prikazan je Kratki grafik uzoraka KS0, CMS4 i CMS6 u vodi i 0.1 M NaCl kao rastvaraču.



Slika 4-67 Kratki grafik uzoraka KS0, CMS4 i CMS6 u vodi i 0.1 mol/dm³ rastvoru NaCl

Sa slike 4-67 se vidi da uzorak KS0 u vodi kao rastvaraču leži na krivoj koja opisuje ponašanje polidisperznog klupka pri θ -uslovima, dok uzorci CMS4 i CMS5 leže u oblasti između polidisperznog klupka i krutih štapića. Uzorci CMS-a u vodi kao rastvaraču imaju kruću strukturu. U 0,1 mol/dm³ rastvoru NaCl, uzorci CMS4 i CMS5 leže na krivoj koja opisuje ponašanje polidisperznog klupka, a uzorak KS0 u oblasti između beskonačno razgranatih lanaca i polidisperznih lanaca. Uzorak KS0 ima kompaktniju strukturu od uzoraka CMS4 i CMS5.

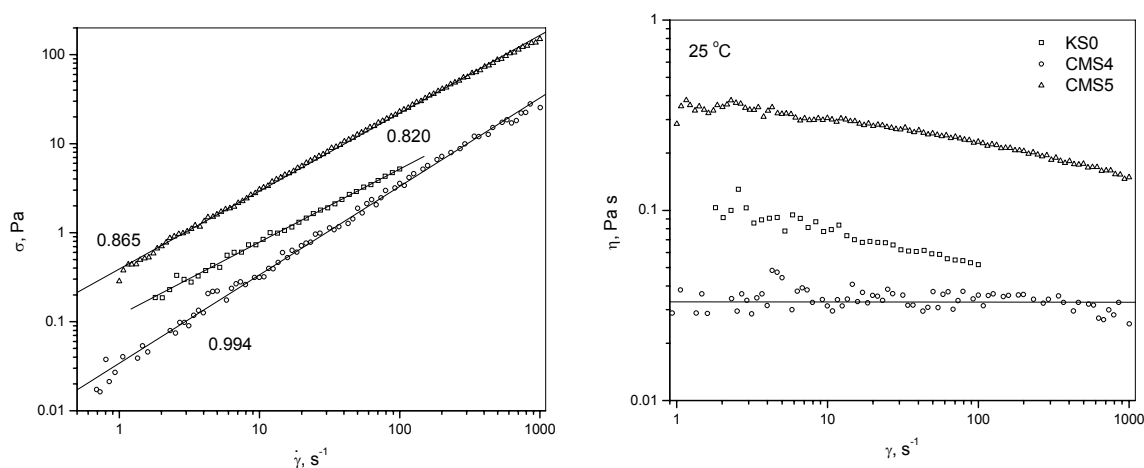
4.4.2 Uporedna analiza ponašanja karboksimetil-skroba i katjonskog skroba u koncentrovanim rastvorima

Reološka svojstva derivata skroba zavise ne samo od molarne mase, veličine čestica i temperature već i od raspodele molarnih masa, stepena supstitucije, molarnog stepena supstitucije, raspodele supstituenata duž lanca. Kod jonogenih derivata skroba na reološka svojstva veliki uticaj imaju pH i sadržaj drugih elektrolita. I pH i sadržaj drugih elektrolita imaju veliki uticaj na konformaciju jonogenih makromolekula u rastvoru. Uticaj koncentracije malih jona na konformaciju makromolekula prikazan je u poglavljima 4.2.3.3 i 4.3.1.4. Konformacija makromolekula utiče na reološka svojstva makromolekula u koncentrovanim rastvorima. Pri istoj koncentraciji makromolekula viskoznost koncentrovanih rastvora raste sa porastom krutosti makromolekula. Tako je viskoznost rastvora makromolekula u obliku ispruženog lanca veća nego viskoznost rastvora makromolekula u obliku klupka a ova je pak veća od viskoznosti rastvora razgranatih makromolekula ili makromolekula u obliku sfera. Sa pora-

stom molarne mase raste viskoznost rastvora makromolekula. Na viskoznost rastvora makromolekula utiče i veličina interakcije makromolekula i rastvarača. Interakcije makromolekul – rastvarač zavise od hemijske strukture makromolekula (kod derivata skroba od tipa supstituenta i stepena supstitucije). Takođe, ove interakcije zavise i od molarne mase. Obično sa porastom molarne mase slabe interakcije makromolekul - rastvarač.

Na slici 4-68 prikazan je uticaj brzine smicanja na napon smicanja i viskoznost rastvora katjonskog skroba (KS0) i karboksimetil-skrobova (CMS4 i CMS5). Sva tri uzorka su derivati skroba iz kukuruza. Uzorak KS0 je katjonski a CMS4 i CMS5 su anjonski derivati skroba. Uzorci KS0 i CMS4 imaju najbližnje vrednosti DS (0,30 i 0,50). Uzorci KS0 i CMS5 imaju slične molarne mase ($19,2$ i $15,4 \cdot 10^6$ g/mol).

Rastvor CMS4 ima takoreći njutnovsko ponašanje, tj. viskoznost 5 % rastvora praktično ne zavisi od brzine smicanja. Vrednost nagiba (parametar n u Osvald de Valovoj jednačini (jednačina 4-4)) za 5 w/v % rastvor CMS4 je bliska jedinici. Najnižu vrednost nagiba ima 5 mas.% rastvor uzorka KS0. 5 w/v % rastvor KS0 ima pri malim brzinama smicanja za oko pola reda veličine veću viskoznost rastvora od 5 w/v % rastvora CMS4. Ovo je najverovatnije posledica daleko veće molarne mase (oko četiri puta). Uzorak KS0 i CMS5 imaju približno sličnu vrednost koeficijenta n u Osvald de Valovoj jednačini, pa prema tome i sličnu pseudoplastičnost.



Slika 4-68 Uticaj brzine smicanja na a) napon smicanja i b) viskoznost 5 mas.% derivata skroba u vodi

Viskoznost 5 w/v % rastvora KS0 je oko pola reda veličine niža od viskoznosti 5 w/v % rastvora CMS5. Kako ova dva uzorka imaju približno slične molarne mase razlika može poticati od većeg stepena supstitucije CMS5 (oko 2.5 puta). Veći stepen supstitucije doprinosi većoj polarnosti, što uslovljava bolju solvataciju makromolekula CMS5 u odnosu na KS0. Usled većeg stepena supstitucije, broj polarnih veza (inter- i intra-lančanih) je veći što može uticati na porast viskoznosti.

5. Zaključak

Osnovni cilj ove doktorske disertacije je bio ispitivanje svojstava vodorastvorivih derivata skroba u razblaženim i koncentrovanim rastvorima. U tu svrhu sintetisana su dva tipa derivata: anjonski i katjonski derivat skroba. Za sintezu anjonskog skroba korišćena je monohlorosirćetna kiselina, a za sintezu katjonskog skroba 3-hlor-2-hidroksipropil-trimetilamonijum hlorid.

Za sintezu karboksimetil-skroba korišćena su dva tipa skroba: skrob iz krompira i skrob iz kukuruza. Od oba tipa skroba pripremljena su po tri uzorka različitih stepena supstitucije. Stepenn supstitucije je bio u opsegu od 0,40 do 1,10. Ispitivanje svojstava karboksimetil-skroba podeljeno je u tri dela:

- ispitivanje svojstava karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima
- ispitivanje svojstava karboksimetil-skroba u koncentrovanim rastvorima i
- ispitivanje termičkih svojstava karboksimetil-skroba

Za ispitivanje svojstava karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima korišćene su viskozimetrija, metode statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti. Kao rastvarač je korišćena voda i vodeni rastvori natrijum-hlorida koncentracija: 0.01; 0.05; 0.10 i 0.50 mol/dm³. Metodom statičkog rasipanja svetlosti, za sve uzorke, određen je faktor rasipanja svetlosti u vodi i rastvorima natrijum-hlorida. Na osnovu zavisnosti faktora rasipanja svetlosti od bezdimenzi-onog odnosa qR_g (q -vektor rasipanja, R_g -poluprečnik rotacije) utvrđeno je da su u vodenim rastvorima natrijum-hlorida svi uzorci međusobno slični, bez obzira na stepenn supstitucije i poreklo skroba iz koga su sintetisani. Na osnovu izgleda Kratki grafika može se zaključiti da uzorci karboksimetil-skroba imaju ponašanje slično ponašanju linearnih lanaca. Kako je skrob razgranat, može se zaključiti da je struktura karboksimetil-skroba znatno kruća što je verovatno posledica isključene zapremine usled polielektrolitne prirode karboksimetil-skroba.

Koristeći viskozimetrijsku metodu i metode statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti određene su vrednosti graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, molarnih masa, M_w , poluprečnika rotacije, R_g , drugi virijalni koeficijent, A_2 , hidrodinamički poluprečnik, R_h . Iz graničnog viskozitetnog broja i molarne mase određene su vrednosti viskozitetnog poluprečnika, R_η . U rastvorima soli utvrđena je zavisnost R_g , R_h , R_η od M_w i određene su vrednosti eksponenata v . Parametar v ima vrednosti 0,42 do 0,53 za zavisnost $R_g = f(M_w)$, 0,31 do 0,44 za $R_h = f(M_w)$ i 0,41 do 0,44 za $R_\eta = f(M_w)$ u zavisnosti od jonske jačine rastvarača. Takođe, određene su i vrednosti parametara K_η i a_η u KMHS jednačini i one imaju vrednosti od 0,4 do 2,3 za parametar K_η i 0,33 do 0,27 za a_η .

Koristeći vrednosti poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika određene su vrednosti parametra $\rho (=R_g/R_h)$. U vodi kao rastvaraču parametar ρ raste od 0,5 do 0,8 sa porastom molarne mase. Uzorci sa najmanjim molarnim masama u vodi imaju ponašanje slično mikrogel česticama, a uzorci sa najvećim molarnim masama imaju ponašanje slično ponašanju krutih sfera. U rastvorima soli parametar ρ ima srednju vrednost od 1,172 što je u skladu sa ponašanjem razgranatih makromolekula.

Drugi deo ispitivanja svojstava karboksimetil-skroba se odnosio na ispitivanja ponašanja karboksimetil-skroba u koncentrovanim rastvorima. Za sve uzorke određene su vrednosti viskoziteta pri različitim brzinama smicanja i temperaturama. Iako na prvi pogled viskoznosti 5 mas.% rastvora karboksimetil skroba zavise od stepena supstitucije i porekla skroba, utvrđeno je da viskoznost pri brzini smicanja od 10 s⁻¹ zavisi samo od redukovane koncentracije, $c[\eta]$. Koristeći vrednosti viskoznosti pri različitim temperaturama određene su vrednosti prividne energije aktivacije tečenja rastvora karboksimetil-skroba. Prividne energije aktivacije tečenja su približno slične i opadaju sa porastom brzine smicanja.

Za razliku od karboksimetil-skroba, kod koga ne postoje značajne razlike u ponašanju koncentrovanih rastvora, kod dva tipa skroba uočene su značajne razlike. Kod 5 w/v% rastvora skroba iz kukuruza uočena je pojava retrogradacije za razliku od rastvora skroba iz krompira kod koga nije dolazilo do promene viskoznosti tokom vremena. Oscilatorna merenja viskoznosti rastvora skroba su pokazala da skrob iz krompira formira trodimenzionalnu strukturu gela već pri koncentraciji od 2 w/v %. Skrob iz krompira prelazi iz sol u gel stanje pri koncentraciji iznad 5 w/v %. Za rastvore skroba iz kukuruza određene su vrednosti modula u platou gumolikog ponašanja. Modul u platou je stepena funkcija koncentracije, pri čemu je vrednost stepena jednaka 4.36. Upotrebom ove vrednosti određena je vrednost parametra ν ($\nu = 0,43$). Vrednost parametra ν od 0,43 saglasna je literaturnim podacima dobijenim metodama rasipanja svetlosti rastvora kukuruznog skroba.

Treći deo ispitivanja svojstava karboksimetil-skroba čine ispitivanja termičke stabilnosti. Termička stabilnost karboksimetil-skroba ispitivana je upotrebom termogravimetrije. Ispitivana su svojstva karboksimetil-skroba u kiselom obliku i u obliku natrijumove soli. Termogravimetrijske krive kisele forme karboksimetil-skroba pokazuju da sa porastom stepena supstitucije opada brzina degradacije u glavnom stupnju, a širi se temperaturni interval glavnog stupnja termičke degradacije. Termodegradacija ove forme karboksimetil-skroba je složena reakcija pri čemu je prvi stupanj termičke degradacije zavisen od stepena supstitucije. Tako, vrednosti temperatura pri kojima dolazi do gubitka 5 i 50 mas.% su linearna funkcija stepena supstitucije. Kod karboksimetil-skroba u obliku natrijumove soli, vrednosti ovih temperatura su nezavisne od stepena supstitucije. Takođe brzina gubitka mase u glavnom stupnju termičke degradacije je značajno veća. Preostala masa na 500 °C je proporcionalna stepenu supstitucije kod karboksimetil-skroba u obliku soli dok je nezavisna od stepena supstitucije kod karboksimetil-skroba u kiselom obliku.

Termogravimetrijska analiza karboksimetil-skroba je izvođena pri različitim brzinama zagrevanja, što je omogućilo izračunavanje energije aktivacije termičke degradacije. I ovde su uočene razlike u ponašanju između karboksimetil-skroba u obliku soli i kiselom obliku. Dok je kod karboksimetil-skroba u obliku natrijumove soli energija aktivacije termičke degradacije nezavisna od stepena odigravanja reakcije kod karboksimetil-skroba u kiselom obliku energija aktivacije raste sa stepenom odigravanja reakcije.

U drugom delu doktorske teze ispitivana su svojstva katjonskog skroba. Za sintezu katjonskog skroba korišćen je skrob iz kukuruza. Za određivanje stepena supstitucije korišćena je potenciometrijska titracija uz upotrebu srebro/srebro-hloridne elektrode kao indikatorske i zasićene kalomelove elektrode kao referentne elektrode. Stepenu supstitucije dobijenog katjonskog skroba je iznosio 0.30. Osnovni cilj prilikom ispitivanja svojstava katjonskog skroba je bio ispitivanje mogućnosti upotrebe ultrazvučne degradacije za regulaciju molarnih masa. Kako bi se ispitaio uticaj ultrazvučne degradacije na svojstva katjonskog skroba korišćene su metode gel-propusne hromatografije i metode statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti. Sintetisani katjonski skrob je podvrgavan ultrazvučnoj degradaciji u različitim periodima vremena: 0, 5, 15, 30 i 60 min. Dobijenim uzorcima katjonskog skroba određena je raspodela molarnih masa metodom gel propusne hromatografije. Dobijeni su eluacioni dijagrami, za čiju kalibraciju su korišćene vrednosti molarnih masa uzoraka katjonskog skroba određenih metodom statičkog rasipanja svetlosti. Na osnovu kalibracionog i eluacionog dijagrama određene su vrednosti molarnih masa srednje po brojnoj zastupljenosti. Iz odnosa molarnih masa srednjih po masenoj i brojnoj zastupljenosti određene su vrednosti indeksa polidisperznosti. Indeks polidisperznosti opada sa porastom vremena degradacije. Sa druge strane iz vrednosti molarne mase po brojnoj zastupljenosti i vremena degradacije određena je konstanta brzine reakcije ultrazvučne degradacije. Integralnom metodom je utvrđeno da je ultrazvučna degradacija katjonskog skroba reakcija drugog reda. Konstanta brzine reakcije ultrazvučne degradacije ima vrednost $5.60 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$.

Kako su uzorci katjonskog skroba imali iste vrednosti stepena supstitucije očekivalo se da će biti međusobno slični. Međutim, Kratki grafik je pokazao da se unutrašnja struktura razlikuje

i u vodi kao rastvaraču i u vodenim rastvorima natrijum hlorida. U vodi kao rastvaraču sa porastom vremena ultrazvučne degradacije dobija se kompaktnija struktura, dok je trend suprotan u rastvorima natrijum hlorida. Ispitivanja uticaja jonske jačine rastvarača pokazala su da ponašanje uzoraka zavisi od stepena degradacije katjenskog skroba. Tako je kod nede-gradiranog i slabo degradiranih uzoraka (5 i 15 minuta degradacije), primećeno da sa poras-
tom jonske jačine rastvarača struktura postaje kompaktnija. Kod jako degradiranih uzoraka (30 i 60 minuta ultrazvučne degradacije) sa porastom jonske jačine rastvarača unutrašnja struktura postaje kruća.

Koristeći vrednosti poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika određene su vrednosti parametra ρ uzoraka katjenskog skroba u svim rastvaračima. U rastvorima soli parametar ρ ima vrednosti vrlo bliske teorijskim vrednostima za meku sferu.

Uporedna analiza ponašanja anjonskog i katjenskog skroba u razblaženim rastvorima je pokazala da nede-gradirani uzorak katjenskog skroba ima kompaktniju strukturu u odnosu na karboksimetil-skrob nezavisno od jonske jačine rastvarača. Do ovog rezultata se došlo zahvaljujući poređenju izgleda krivih u Kratky grafiku i vrednosti parametra ρ . Parametar ρ ima vrednost 1.172 za karboksimetil-skrob u vodenim rastvorima natrijum-hlorida i između 0.8 i 1.0 kod uzoraka katjenskog skroba. Na kompaktniju strukturu katjenskog skroba uka-zuju i rezultati reoloških merenja 5 w/v % rastvora katjenskog i anjonskog skroba u vodi. Poređenjem viskoznosti uzoraka sličnih molarnih masa pri istoj brzini smicanja utvrđeno je da rastvor katjenskog skroba ima manju vrednost viskoznosti od rastvora karboksimetil-skroba. Sa druge strane kod rastvora katjenskog skroba je prisutno izraženije pseudoplasti-čno ponašanje koncentrovanog rastvora.

6. Literatura

1. H. Eierdanz (Hrsg.), *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*. VCH, Weinheim - New York - Basel - Cambridge - Tokyo, 1996
2. D. Braun, K. H. Bahlig, *Angew. Makromol. Chem.*, **220**, 199 (1994)
3. V.Bojanić, S.Jovanović, R.Tabaković, I.Tabaković, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1719 (1996)
4. G.Reinisch, U. Radics, B.Roatsch, *Angev. Makromol. Chem.*, **233**, 113(1995)
5. M.Esan, T.Brümmer, F.Meuser, *Starch/Stärke*, **48**, 131 (1996)
6. J.BeMiller, R.Whistler, *“Starch: Chemistry and Technology“*, Academic Press, • Boston • Heidelberg • London • New York • Oxford • Paris • San Diego • San Francisco • Singapore • Sydney • Tokyo, 2009
7. H.W. Burchard, *“Polysaccharide“*, Springer-Verlag, Berlin (1985)
8. K.A. Finch, *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers*, Plenum Press, New York and London, 321-329 (1983)
9. A.A. Ragheb, H.S. El-Sayiad, A. Hebeish, *Starch/Stärke*, **49**, 238-245 (1997)
10. D. Bhattacharyya, R.S. Singhal, P.R. Kulkarni, *Carbohydrate Polymers*, **27**, 247-253 (1995)
11. C.J. Tijssen, H.J. Scherpenkate, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2765-2772 (1999)
12. K. Kwon, J.H. Auh, J.W. Kim, K.H. Park, C.H. Park, C.J. Ko, *Starch/Stärke*, **49**, 499-505 (1997)
13. T. Heinze, *Химия растительного сырья*, **3**, 13–29 (2005).
14. T. Heinze, A. Koschella, *Macromol. Symp.*, **223**, 13-39 (2005),
15. M.I. Khalil, A. Hashem and A. Hebeish, *Starch/Stärke*, **42**, 60-63 (1990)
16. A. Habeish and M.I. Khalil, *Starch/Stärke*, **40**, 147-150 (1988)
17. T. Heinze, T. Liebert, U. Heinze, K. Schwikal, *Cellulose*, **11**, 239–245 (2004)
18. J. BeMiller, R Whistler, *Starch: Chemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam • Boston • Heidelberg • London • New York • Oxford • Paris • San Diego • San Francisco • Singapore • Sydney • Tokyo, 2009
19. M. E. Carr, M. O. Bagby, *Starch/Starke*, **33**, 310-312 (1981)
20. M. Shirazi, T.G.M. van de Ven, G. Garnier, *Langmuir*, **19**, 10829-10834 (2003)
21. T. Tammelin, J. Merta, L. Johansson, P. Stenius, *Langmuir*, **20**, 10900-10909 (2004)
22. J.A.Nairn, *„Polymer Characterization“*, (2003)
23. S. Dumitriu, *“ Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility,”* Marcel Dekker, Inc., New York, (1998)
24. L.H. Sperling, *“Introduction to Physical Polymer Science“*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2006)

25. S. F. Sun, "*Physical Chemistry of Macromolecules*", John Wiley & Sons, Inc., New York (2004)
26. W. Schärftl, "*Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*", Springer, Berlin Heidelberg New York, (2007)
27. Iwao Teraoka, "*Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*", John Wiley & Sons, New York, (2002).
28. Renliang Xu, "*Particle Characterization: Light Scattering Methods*", Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, (2002)
29. Wyn Brown: „*Dynamic Light Scattering, The method and some applications*“, Clarendon press, Oxford, 1993
30. W. Burchard, *Cellulose*, **10**, 213–225 (2003).
31. W. Burchard, *Advances in Polymer Science*, **143**, 113–194 (1999)
32. T.Radeva, „*Physical Chemistry of Polyelectrolytes*“, Marcel Dekker, Inc., New York, (2001)
33. J. Koetz, S. Kosmella, "*Polyelectrolytes and Nanoparticles*", Springer, Berlin Heidelberg New York, (2007)
34. J.W. McBain, "*Colloid science*", D.C. Heath and Company, Boston, 212-217 (1950)
35. S. Gleston, "*Udžbenik fizičke hemije*", Naučna knjiga, Beograd, (1967)
36. N. Volk, D. Vollmer, M. Schmidt, W. Oppermann, K. Huber, *Advances in Polymer Science*, **166**, 29-66 (2004)
37. S. Forster, M. Schmidt, *Advances in Polymer Science*, **120**, 51-134 (1995)
38. J. Han, S. Lim, *Carbohydrate Polymers*, **55**, 193–199 (2004)
39. P.T. Callaghan, J. Lelievre, *Biopolymers*, **24**, 441-460 (1985)
40. W. Yokoyama, J.J. Renner-Nantz, C.F. Shoemaker, *Cereal Chem.*, **75**, 530-535 (1998)
41. S You; S G Stevenson; M S Izydorczyk; K R Preston, *Cereal Chemistry*, **79**, 624-630 (2002)
42. S. You, M.S. Izydorczyk, *Carbohydrate polymers*, **49**, 33-42 (2002)
43. W. Burchard, *Biomacromolecules*, **2**, 342-353 (2001)
44. J.V. Castro, R.M. Ward, R.G. Gilbert, M.A. Fitzgerald, *Biomacromolecules*, **6**, 2260-2270 (2005)
45. H. Chiou, C.M. Fellows, R.G. Gilbert, M.A. Fitzgerald, *Carbohydrate Polymers*, **61**, 61–71 (2005)
46. M.M. Millard, W.J. Wolf, F.R. Dintzis, J.L. Willett, *Carbohydrate Polymers*, **39**, 315–320 (1999)
47. T. Aberle, and W. Burchard, *Starch/Stärke*, **49**, 215-224 (1997)
48. Z. Ma, S. Zhao, K. Cheng, X. Zhang, X. Xu, L. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 3124–3128 (2007)
49. T. Aberle, W. Burchard, *Biopolym. Sci. & New Food Appl.*, **91**, 247 (1999)
50. P. Roger , B. Baud , P. Colonna, *Journal of Chromatography A*, **917**, 179–185 (2001)
51. G.Galinsky, W.Burchard, *Macromolecules*, **28**, 2363 (1995)

52. F. Ganazzoli, *Macromol. Symp.*, **190**, 55 (2002)
53. W.M. Kulicke, C. Clasen, C. Lohman, *Macromol. Symp.*, **223**, 151 – 174 (2005)
54. M.L. Tsaih, R.H. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 3526–3531 (2003)
55. A. Akyüz, H. Catalgil-Giz, A. Giz, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 1331–1338 (2009)
56. N. Schittenhelm, W.M. Kulicke, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1976-1984 (2000)
57. P. Pfefferkorn, J. Beister, A. Hild, H. Thielking, W. Kulicke, *Cellulose*, **10**, 27–36 (2003)
58. A.M. Striegel, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **56**, 117 – 139 (2003)
59. R. Czechowska-Biskup, B. Rokita, S. Lotfy, P. Ulanski, J.M. Rosiak, *Carbohydrate Polymers*, **60**, 175-184 (2005)
60. S. Jovanović, K. Jeremić, „*Karakterisanje polimera*“, TMF Beograd 2007
61. G. Grigorescu, W.-M. Kulicke, *Advances in polymer science*, **152**, 1-40 (2000)
62. Ch. D.Han, „*Rheology and Processing of Polymeric Materials*“, Oxford University Press, New York (2007)
63. C. D. Doyle, *J. Appl. Anal.*, **27**, 639 (1962)
64. Ž. Stojanović, Diplomski rad, TMF, 1998
65. Ž. Stojanović, Magistarski rad, TMF, 2001
66. Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, *Starch/Stärke*, **52**, 413-419 (2000)
67. K.F. Arndt and G. Müller, „*Polymer Charakterisierung*“, Hanser Verlag, München – Wien 1996, p.142
68. J. Singh, L. Kaur, *Advances in Potato Chemistry and Technology*, Academic Press, Burlington San Diego London New York, 2009
69. P. Capek, M. Drabik, J. Turjan, *J. Therm. Anal. Calorim.* **99**, 667–673 (2010)
70. Z. Xiaodong, L. Xin, L. Wenying, *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 3016–3020 (2003)
71. X. Chen, H. Park, *Carbohydrate Polymers*, **53**, 355–359 (2003)
72. M. Roushdi, M. Abdel Akher, F. A. Ismail, E. Attia, *Starch/Stärke*, **34**, 410–413 (1982).
73. G. Mitchell, A. C. Wijnberg, *Starch/Stärke*, **49**, 485–488 (1997).
74. D. Reith, B. Müller, F. Müller-Plathe and S. Wiegand, *Journal of Chemical Physics*, **116**, 9100 – 9106 (2002)
75. R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1604 (1964);, **43**, 1562 (1965).
76. Z. A. Akcasu, H. Gurol, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **14**, 1 (1976).
77. W. Burchard, M. Schmidt, W. H. Stockmayer, *Macromolecules*, **13**, 1265 (1980)
78. W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.*, **48**, 1 (1983)
79. M. Bahdanecky, J. Kovar: *Viscosity of polymer solutions*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
80. W. Burchard, M. Frank, E. Michel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 807–811 (1996)

81. Y. Tao, W. Xu, *Carbohydrate Research*, **343**, 3071–3078 (2008)
82. A. Rolland-Sabate, P. Colonna, M. Mendez-Montealvo, V. Planchot, *Biomacromolecules*, **8**, 2520–2532 (2007)
83. P. Roger, L.A. Bello-Perez, P. Colonna, *Polymer*, **40**, 6897–6909, (1999)
84. M.M. Millard, F.R. Dintzis, J. L. Willett, J.A. Klavons, *Cereal Chemistry*, **74**, 687–691 (1997)
85. Z. Ma, S. Zhao, K. Cheng, X. Zhang, X. Xu, L. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 3124–3128 (2007)
86. G. Morris, S. Ang, S. Hill, S. Lewis, B. Schafer, U. Nobbmann, S. Harding, *Carbohydrate Polymers*, **71**, 101–108 (2008)
87. E. Nordmeier, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5110–5185 (1993)
88. L.A. Bello-Perez, Ph. Roger, P. Colonna, O. Paredes-Lopez, *Carbohydrate Polymers*, **37**, 383–394 (1998)
89. S. Radosta, M. Haberer, and W. Vorwerg, *Biomacromolecules*, **2**, 970–978 (2001)
90. C. Ioan, T. Aberle, and W. Burchard, *Macromolecules*, **33**, 5730–5739 (2000)
91. C. Ioan, T. Aberle, and W. Burchard, *Macromolecules*, **32**, 7444–7453 (1999)
92. Q. Wang, X. Huang, A. Nakamura, W. Burchard and F. R. Hallett, *Carbohydrate Research*, **340**, 2637–2644 (2005)
93. W. Burchard, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **64**, 45–65 (1996)
94. C. Yang, B. Meng, M. Chen, X. Liu, Y. Hua, Z. Ni, *Carbohydrate polymers*, **64**, 190–196 (2006)
95. G. Galinsky and W. Burchard, *Macromolecules*, **30**, 6966–69 (1997)
96. M.D. Lechner, W. Lazik, *Hemijaska industrija*, **55**, 477–481 (2001)
97. C. Seidel, W.M. Kulicke, C. Heß, B. Hartmann, M.D. Lechner, W. Lazik, *Starch/Stärke*, **53**, 305 – 310
98. C. Seidel, W.M. Kulicke, C. Heß, B. Hartmann, M.D. Lechner, W. Lazik, *Starch/Stärke*, **56**, 157 – 166
99. O.S. Lawal, J. Storz, H. Storz, D. Lohmann, D. Lechner, W.M. Kulicke, *European Polymer Journal*, **45**, 3399–3408 (2009)
100. C. Heß, B. Hartmann, M.D. Lechner, W. Nierling, C. Seidel, W.M. Kulicke, *Starch/Stärke*, **59**, 423 - 429
101. M.D. Lechner, W.M. Kulicke, C. Hess, C. Seidel, B. Hartmann, *European Patent Application* **EP 1518865**
102. W. Vorwerg, S. Radosta, *Macromol. Symp.*, **99**, 71–82 (1995)
103. Y. Mo, T. Takaya, K. Nishinari, K. Kubota, A. Okamoto, *Biopolymers*, **50**, 23–34 (1999)
104. B. Kapoor, M. Bhattacharya, *Carbohydrate Polymers*, **44**, 217 - 231 (2001)
105. I. Rosalina, M. Bhattacharya, *Carbohydrate Polymers*, **48**, 191 – 202 (2002)
106. S. Richter, V. Boyko, K. Schröter, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 542–546 (2004)
107. F. Chambon, H. H. Winter, *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)

108. S. Richter, V. Boyko, R. Matzker, Klaus Schröter, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1504 - 1509 (2004)
109. I. Noda, Y. Takahashi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 696 – 702 (1996)
110. S. Yoo, J. Jane, *Carbohydrate Polymers*, **49**, 307–314 (2002)
111. B. Kapoor, M. Bhattacharya, *Carbohydrate Polymers*, **42**, 323–335 (2000)
112. W.M. Kulicke, A.H. Kull, W. Kull, H. Thielking, J. Engelhardt, J.B. Pannek, *Polymer*, **37**, 2723-2731 (1996)
113. C. Clasen i W.M. Kulicke, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1839-1919 (2001)
114. C.L. de Vasconcelos, F.G. de Azevedo, M.R. Pereira, J.L.C. Fonseca, *Carbohydrate Polymers*, **41**, 181–184 (2000)
115. Z. Stojanovic , L. Katsikas, I. Popovic , S. Jovanovic , K. Jeremic, *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 177 – 182 (2005)
116. N. Teramoto, T. Motoyama, R. Yosomiya, M. Shibata, *European Polymer Journal*, **39**, 255–261 (2003)
117. K. Pielichowski and J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2005
118. O.S. Lawal, M.D. lechner, W.M. Kulicke, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1520 – 1528 (2008)
119. L.S.Guinesi, A.L. da Roz, E.Carradini, L.H.C. Mattoso, E.M. teixeira, A.A.S. Curvelo *Thermochimica Acta*, **447**, 190 – 196 (2006)
120. Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, M.D. Lechner, *Starch/Stärke*, **57**, 79-83 (2005)
121. E. Jakab, O. Fix, F. Till and T. Szekely, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **25**, 185 (1993).
122. P. Aggarwal, D. Dollimore, K. Heon, *Journal of Thermal Analysis*, **50**, 7-17 (1997)
123. P. Aggarwal, D. Dollimore, *Thermochimica Acta*, **291**, 65 – 72 (1997)
124. V. Haack, Th. Heinze, G. Oelmeyer, W. Kulicke, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, (2002)
125. O. Wilke, P. Mischnick, *Carbohydrate Research*, **275**, 309-318 (1995)
126. V. Goclik, P. Mischnick, *Carbohydrate Research*, **338**, 733–741 (2003)
127. W. Tuting, K. Wegemann, P. Mischnick, *Carbohydrate Research*, **339**, 637–648 (2004)
128. H. Grano, J. Yli-Kauhaluoma, T. Suortti, J. Kaki, K. Nurmi, *Carbohydrate Polymers*, **41** 277–283 (2000)
129. M. I. Khalil and S. Farag, *Starch/Stärke*, **50**, 267–271 (1998)
130. M.I. Khalil, A.A. Aly, *Starch/Stärke*, **53**, 84–89 (2001)
131. R. Auzely-Velty, M. Rinaudo, *International Journal of Biological Macromolecules*, **31**, 123 -129 (2003)
132. A. Ayoub, F. Berzin, L. Tighzert, *Starch/Stärke*, **56**, 513–519 (2004)
133. S. Radosta, W. Vorweg, A. Ebert, A. H. Begli, D. Grülc, M. Wastyn, *Starch/Stärke*, **56**, 277–287 (2004)
134. Th. Heinze, V. Haack, Stephan Rensing, *Starch/Stärke*, **56**, 288–296 (2004)

135. A. Larsson, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **12**, 23–34 (1998)
136. J. Merta, V.M. Garamus, A.I. Kuklin, R. Willumeit, P. Stenius, *Langmuir*, **16**, 10061-10068 (2000)
137. Juha Merta, *Doktorska disertacija*, Helsinki University of Technology, 2001
138. J. Merta, P. Stenius, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **122**, 243-255 (1997)
139. J. Merta, P. Stenius, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **149**, 367–377 (1999)
140. J. Merta, M. Torkkeli, T. Ikonen, R. Serimaa, P. Stenius, *Macromolecules*, **34**, 2937-2946 (2001)
141. A.Larsson, M. Rasmusson, H. Ohshima, *Carbohydrate Research*, **317**, 223–228 (1999)
142. A. Vermeire, F. Kiekens, S. Corveleyn, J. P. Remon, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **25**, 367–371 (1999)
143. M.I. Khalil, A. A. Aly, *Starch/Stärke*, **53**, 323–329 (2001)
144. O.J. Rojas, R.D. Neuman, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **155**, 419–432 (1999)
145. R. Samu, A. Moulee, V.G. Kumar, *Journal of Colloid and Interface Science*, **220**, 260–268 (1999)
146. L. Jänström, L.Lason, M.Rigdahl, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **104**, 191-205 (1995)
147. M. Björklund, L. Wagberg, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **105**, 199-209 (1995)
148. M. Shirazi, T. G. M. van de Ven, G. Garnier, *Langmuir*, **19**, 10829-10834 (2003)
149. V. Bobacka, D. Eklund, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **152**, 285–291 (1999)
150. A. Ayoub, S. Gruyer, Ch. Bliard, *International Journal of Biological Macromolecules*, **32**, 209–216 (2003)
151. S. Richardson, G. Nilsson, A. Cohen, D. Momcilovic, G. Brinkmalm, L. Gorton, *Anal. Chem.* **75**, 6499-6508 (2003)
152. Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, W. Nierling, M.D. Lechner, *Starch/Stärke*, **61**, 199–205 (2009)
153. Chi-san Wu, *“Handbook of Size Exclusion Chromatography”*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong (1995)
154. A. M. Striegel, *Biomacromolecules*, **8**, 3944–3949 (2007)
155. W. Burchard, *Macromolecules*, **10**, 919 - 927 (1977)
156. G. Galinsky and W. Burchard, *Macromolecules*, **30**, 4445-4453 (1997)
157. G. Modig, P. Nilsson K. Wahlund, *Starch/Stärke*, **58**, 55–65 (2006)
158. Hans-Georg Elias, *„Macromoleküle“*, Hüthig&Werpf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1990)

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NEKIH DERIVATA SKROBA RASTVORIVIH U VODI

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

у Београду, 11.06.2014.

Милојанковић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NEKIH DERIVATA SKROBA RASTVORIVIH U VODI

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



у Београду, 11.06.2014.