

ŽELJKO STOJANOVIĆ¹
KATARINA JEREMIĆ²
SLOBODAN JOVANOVIĆ²
WOLFGANG NIERLING³
MANFRED
DIETER LECHNER³

¹“Duga“ A.D., Industrija boja i
lakova, Beograd, Srbija
²Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Beograd
³Department of Physical Chemis-
try, University of Osnabrück,
Osnabrück, Germany

NAUČNI RAD

UDK 66.253.095.64:664.2:543.4

DOI: 10.2298/HEMIND0906593S

OBLIK I VELIČINA MAKROMOLEKULA KARBOKSIMETIL SKROBA U RAZBLAŽENIM RASTVORIMA

Uzorci karboksimetil skroba pripremljeni su reakcijom eterifikacije u heterogenom medijumu. Tri uzorka su pripremljena iz kukuruznog skroba a tri iz skroba iz krompira. Stepent supstitucije sintetisanih uzoraka je iznosio od 0,40 do 1,10. Uzorci su ispitivani metodama statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti i viskozimetrijom razblaženih rastvora u 0,10 M rastvoru NaCl kao rastvaraču na 25 °C. Određene su vrednosti molarnih masa, M_w , poluprečnika rotacije, R_g , hidrodinamičkog poluprečnika, R_h , i graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$. Utvrđeno je da su uzorci bez obzira na tip skroba i stepent supstitucije međusobno slični. Fraktalne dimenzije, d_f , iznose 2,380 ($R_g - M_w$) i 2,406 ($R_h - M_w$), dok parametar ρ iznosi 1,195. Vrednost fraktalne dimenzije i parametra ρ karakteristične su vrednosti za ponašanje razgranatih klastera u termodinamički dobrim rastvaračima.

Skrob je sastavljen od razgranatog amilopektina i linearne amiloze. Udeo amiloze zavisi od porekla skroba ali je generalno daleko manji nego udeo amilopektina. Skrob se ne rastvara u hladnoj vodi a porast temperature dovodi do porasta rastvorljivosti. Pri temperaturi od 50 do 70 °C dolazi do klajsterizacije skroba, da bi u pravi rastvor prešao tek pri temperaturama iznad 90 °C. Rastvori skroba su nestabilni i dolazi do retrogradacije skroba. Brzina kojom se ova pojava odigrava zavisi od brojnih faktora. Rastvorljivost skroba se poboljšava njegovim modifikovanjem. Jedan od najčešće korišćenih derivata skroba je karboksimetil skrob (CMS). Karboksimetil skrob se može dobiti reakcijama u homogenoj (u vodi) i heterogenoj sredini (metanol, etanol, izopropanol) [1,2]. Uzorci sa većim stepenom supstitucije dobijaju se karboksimetilovanjem u heterogenoj sredini [1–3]. Dobijeni karboksimetil skrob se odlikuje odličnom rastvorljivošću u vodi kada je obliku soli, dok je u kiselom obliku nerastvoran u vodi.

Postoji veliki broj radova u kojima je ispitivano ponašanje kako razblaženih tako i koncentrovanih rastvora skroba [4–12]. O ponašanju karboksimetil skroba u razblaženim rastvorima jako se malo zna iako se već duže vreme vrše istraživanja kako na polju sinteze, [1–3,13–15], tako i reoloških svojstava [13,14,16] karboksimetil skroba.

Cilj ovog rada je bio da se sintetizuje karboksimetil skrob polazeći od skroba dobijenog iz kukuruza, kao i skroba dobijenog iz krompira i da se ispita uticaj porekla skroba i stepena supstitucije karboksimetil skroba na oblik makromolekula u rastvoru upotrebom metoda statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti i viskozimet-

rije. Skrob iz kukuruza i krompira razlikuju se po sadržaju amiloze, tipu kristalne rešetke, kao i tipu amilopektina. Amilopektini iz ova dva tipa skroba se razlikuju po gustini grananja i dužini grana.

EKSPERIMENTALNI DEO

Hemikalije

Korišćeni su sledeći tipovi skroba: kukuruzni skrob (25% amiloze, „Jabuka“ Starch Industry, Srbija) i skrob iz krompira (20% amiloze, CHP GmbH, Nemačka).

Sve ostale hemikalije koje su korišćene (NaOH, CICH₂COONa, CH₃CH₂OH, CuSO₄, EDTA, NaCl, HCl, Murexid) su bili proizvodi firmi Fluka ili Merck.

Sinteza i priprema uzoraka

Sinteza karboksimetilskroba je izvođena u dva stupnja kao što je to već opisano ranije [17].

Sintetizovana su tri uzorka CMS polazeći od kukuruznog skroba i tri polazeći od skroba iz krompira. Nakon sinteze dobijeni uzorci CMS su rastvarani u destilovanoj vodi a potom taloženi etanolom, sušeni u sušnici na 50 °C i mleveni. Samleveni uzorci CMS su dispergovani u acetonu i konvertovani u kiselu formu (H-CMS) dodavanjem 3 cm³ 6 M hlorovodonične kiseline na 1 g CMS. Disperzija je mešana oko 30 min na magnetnoj mešalici, nakon toga je tečna faza dekantovana, a preostalom talogu je dodavan 80 mas% etanol u cilju uklanjanja zaostalih soli. Uzorak je na ovaj način prečišćavan dok provodljivost filtrata ne padne ispod 50 μS cm⁻¹ (obično ispod 25 μS cm⁻¹). Nakon uklanjanja soli uzorak je ponovo dispergovan u acetonu i filtriran. Prečišćeni uzorci su sušeni u vakuum-sušnici na 50 °C do konstantne mase, a zatim su mleveni. Ovako prečišćenim i osušenim uzorcima je određen sadržaj vlage, a potom je određivan stepent supstitucije. Od ovih uzorka pripremani su rastvori za merenje intenziteta statički i

Autor za prepisku: K. Jeremić, Tehnološko-metalurški fakultet, Kar-
negijeva 4, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: kjeremic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 28. septembar 2009.

Rad prihvaćen: 12. novembar 2009.

dinamički rasute svetlosti i za viskozimetrijska merenja. Uobičajeno je da se za ova ispitivanja prvo pripreme rastvori uzoraka veće koncentracije („štok“ rastvori) koji se potom razblažuju. Za pripremu rastvora CMS u 0,1 M rastvoru NaCl, „štok“ rastvor se može pripremati rastvaranjem uzorka u vodenom rastvoru soli, ali je bolje pripremiti rastvor u vodi i dodavati čvrstu so u već pripremljene rastvore, kako je u ovom radu i činjeno. Kako nečistoće iz rastvora ne bi dospele u oprane posude neophodno je ukloniti nečistoće iz rastvora. Uklanjanje nečistoća iz rastvora se izvodi ili ultracentrifugiranjem (do 300000 g) ili upotrebom membrana sa jako finom veličinom pora (oko 0,2 μm). U ovom radu rastvori su filtrirani korišćenjem membrane sa veličinom pora od 0,2 μm.

Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage u uzorcima je određivan korišćenjem uređaja Moisture Analyzer, SARTORIUS MA 40. Merenje vlažnosti je izvedeno tri puta, a kao krajnja vrednost vlažnosti uzimana je srednja vrednost ova tri merenja.

Određivanje stepena supstitucije

Stepen supstitucije, DS , određivan je metodom povratne titracije. Kiseloj formi CMS se dodaje određena količina rastvora NaOH a potom rastvor titriše rastvorom HCl. Na osnovu utroška HCl za titraciju rastvora i „slepe probe“ određuje se stepen supstitucije CMS. Detaljan postupak određivanja DS je ranije opisan [17].

Statičko rasipanje svetlosti

Merenje intenziteta statički rasute svetlosti je izvedeno na uređaju FICA 50 photometer ($\lambda = 436 \text{ nm}$) u opsegu uglova merenja od 30 do 150°, pri temperaturi 25 °C.

Određivanje priraštaja indeksa refrakcije svetlosti

Za određivanje molarne mase, kao i poluprečnika rotacije, iz rezultata statičkog rasipanja svetlosti, potrebno je poznavati indeks prelamanja svetlosti rastvarača, n_A , i priraštaj indeksa prelamanja svetlosti ispitivanog rastvora, dn/dc . Vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti rastvora CMS u 0,10 M rastvoru NaCl u vodi pri temperaturi 25 °C, određeni su upotrebom diferencijalnog refraktometra BP-2000-V (Brice-Phoenix) na 436 nm, a vrednosti su prikazane u tabeli 1 [18].

Dinamičko rasipanje svetlosti

Merenje intenziteta dinamički rasute svetlosti je izvedeno upotrebom spektrometra ALV-5000. Kao izvor svetlosti korišćen je He-Ne laser (Spectra Physics, Model 9863/100KB). Talasna dužina svetlosti, λ , iznosila je 632,8 nm. Intenzitet fluktuacije rasute svetlosti je analiziran upotrebom autokorelatora (ALV-5000).

Tabela 1. Vrednosti dn/dc uzoraka CMS u 0,10 M NaCl ($\lambda = 436 \text{ nm}$, $t = 25 \text{ °C}$)

Table 1. Values of dn/dc for CMS samples in 0.10 M NaCl ($\lambda = 436 \text{ nm}$, $t = 25 \text{ °C}$)

Uzorak	$dn/dc, \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
CMS1	0.14588
CMS2	0.17387
CMS3	0.16622
CMS4	0.15782
CMS5	0.14584
CMS6	0.15490

Određivanje graničnog viskozitetnog broja

Određivanje graničnog viskozitetnog broja izvedeno je na 25 °C u 0,10 M rastvoru NaCl upotrebom Ubelodeovog viskozimetra. Granični viskozitetni broj je određivan na uobičajen način [19].

REZULTATI I DISKUSIJA

Od sinetizovanih uzoraka CMS pravljeni su rastvori različitih koncentracija u 0,1 M vodenom rastvoru NaCl i ti rastvori su nakon prečišćavanja ispitivani metodom statičkog rasipanja svetlosti. Iz dobijenih rezultata može se dobiti vrednost molarnih masa, M_w , poluprečnika rotacije, R_g , i drugog virijalnog koeficijenta, A_2 , a u pojedinim slučajevima i oblik makromolekula. Za određivanje ovih parametara korišćen je Cimov (Zimm) dijagram (slika 1) baziran na Debajevoj (Debye) jednačini:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + \dots \cong 1 + \frac{1}{3}R_g q^2 - \text{viši članovi } q^2 \cong \frac{1 + \frac{1}{3}R_g q^2 - \text{viši članovi } q^2}{M_w} + 2A_2c \quad (1)$$

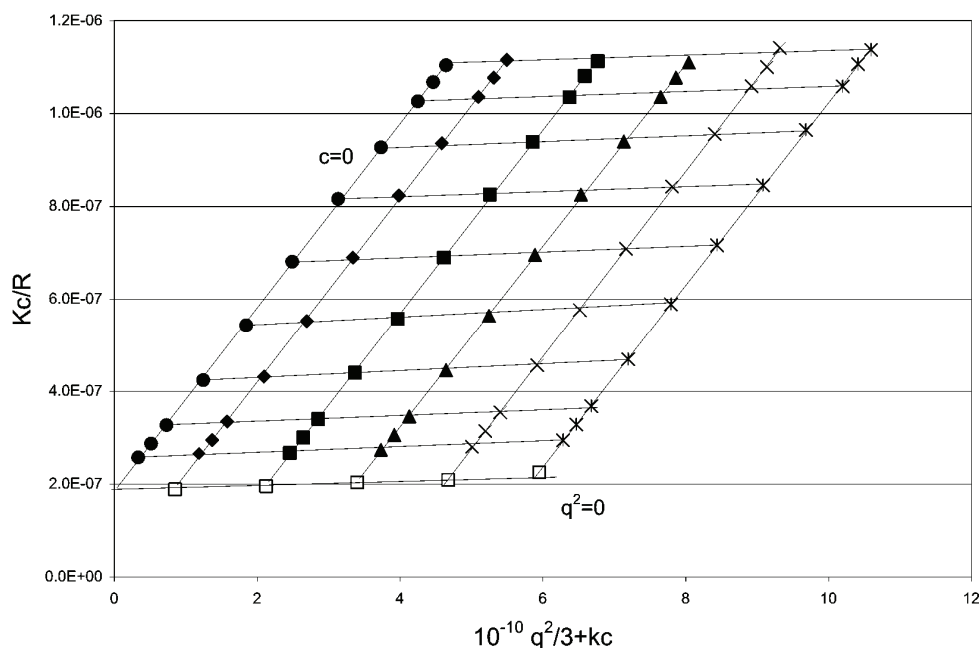
gde je:

$$K = \frac{4\pi^2 n_A^2}{N_L \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 - \text{optička konstanta,}$$

$$q = \frac{4\pi n_A}{\lambda_0} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right),$$

$$P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(\theta=0)},$$

n_A – indeks prelamanja svetlosti rastvarača, N_L – Avogadrov broj, λ_0 – talasna dužina upadnog zraka, dn/dc – priraštaj indeksa prelamanja svetlosti, R_θ – Rejljev odnos, $P(\theta)$ – funkcija rasipanja čestica, M_w – molarna masa, srednja po masenoj zastupljenosti, A_2 – drugi virijalni koeficijent, R_g – poluprečnik rotacije, q – vektor rasipanja svetlosti, $I(\theta)$ – intenzitet rasute svetlosti, $I(\theta=0)$.



Slika 1. Tipičan prikaz Cimovog grafika dobijen merenjem statičkog rasipanja svetlosti uzorka CMS6 u 0,10 M NaCl pri temperaturi 25 °C.

Figure 1. Typical Zimm graph obtained by measuring static light scattering of CMS6 sample in 0.10 M NaCl at 25 °C.

Za konstrukciju Cimovog dijagrama neophodno je odrediti za svaku koncentraciju i svaki ugao Rejljev (Rayleigh) odnos R_θ i priraštaj indeksa prelamanja svetlosti. Za određivanje R_θ neophodno je izmeriti intenzitet svetlosti rasute benzenom kao standardom, rastvaračem (toluen) i rastvorom.

Na slici 1 prikazan je tipičan primer Cimovog dijagrama dobijen za uzorak CMS6. Ekstrapolacijom eksperimentalnih vrednosti na $c = 0$ dobija se kriva opisana sledećom jednačinom:

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c=0} = \frac{1}{M_w P(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + R_g^2 \frac{q^2}{3}\right) \quad (2)$$

Iz nagiba ove krive izračunava se vrednost poluprečnika rotacije, R_g . Ekstrapolacijom eksperimentalnih vrednosti na $q^2 = 0$, Debajeva jednačina se svodi na sledeću zavisnost:

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{q^2=0} = \frac{1}{M_w} (1 + 2A_2 M_w c + \dots) \quad (3)$$

iz čijeg nagiba se izračunava vrednost drugog virijalnog koeficijenta. Vrednosti ovih parametara za sve uzorke u 0,10 M NaCl su prikazane u tabeli 2.

Dinamičko rasipanje svetlosti se uglavnom koristi za određivanje koeficijenta translacione difuzije. Prilikom ispitivanja ponašanja razblaženih rastvora metodom dinamičkog rasipanja svetlosti snimana je korelaciona funkcija:

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (4)$$

$g_2(t)$ je povezano sa korelacionom funkcijom električnog polja:

Tabela 2. Molekulski parametri uzoraka CMS dobijeni iz rezultata merenja statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti i vrednosti $[\eta]$ uzoraka CMS u 0,1 M NaCl pri temperaturi 25 °C

Table 2. The molecular parameters of CMS determined from static and dynamic light scattering measurements and values of $[\eta]$ for CMS in 0.10M NaCl at 25 °C

Oznaka	Poreklo skroba	DS	$M_w \times 10^{-6}$ g/mol	$A_2 \times 10^6$ mol cm ³ /g ²	R_g nm	$[\eta]$ cm ³ /g	R_h / nm		ρ
							Srednje	Greška	
CMS1	Krompir	0,90	20,8	8,4	197	142	120	0,4	1,64
CMS2		0,81	0,857	159	49,0	57,7	40,7	2,8	1,20
CMS3		0,40	1,92	86,2	64,8	67,7	55,3	2,2	1,17
CMS4	Kukuruz	0,50	4,99	-5,2	97,0	81,3	80,2	1,9	1,21
CMS5		0,70	19,3	16,3	182	106	131	1,1	1,39
CMS6		1,10	6,38	28,9	105	98,4	87,8	4,9	1,20

$$g_1(t) = \frac{\langle E(0)E^*(t) \rangle}{\langle |E(0)|^2 \rangle}$$

preko jednačine:

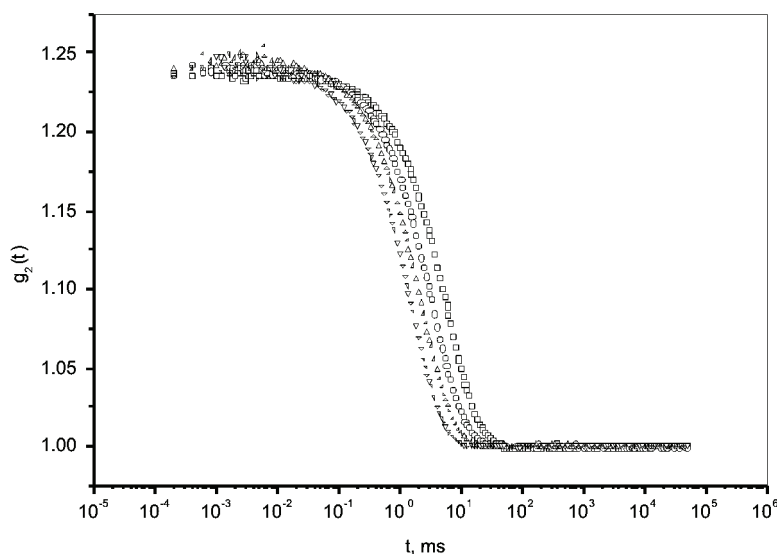
$$g_2(t) = B(1 + \beta g_1(t)^2) \tag{5}$$

gde su $I(0)$ i $I(t)$ intenziteti rasipanja svetlosti u momentu $t = 0$ i t ; $E(0)$ i $E(t)$ odgovarajući intenziteti rasipanja električnog polja; B je bazna linija, a β koherentni faktor i oni zavise od uređaja. Korelaciona funkcija $g_2(t)$ je prikazana na slici 2. Kada je $qR_g \ll 1$, $g_1(t)$ je jednostavna eksponencijalna funkcija:

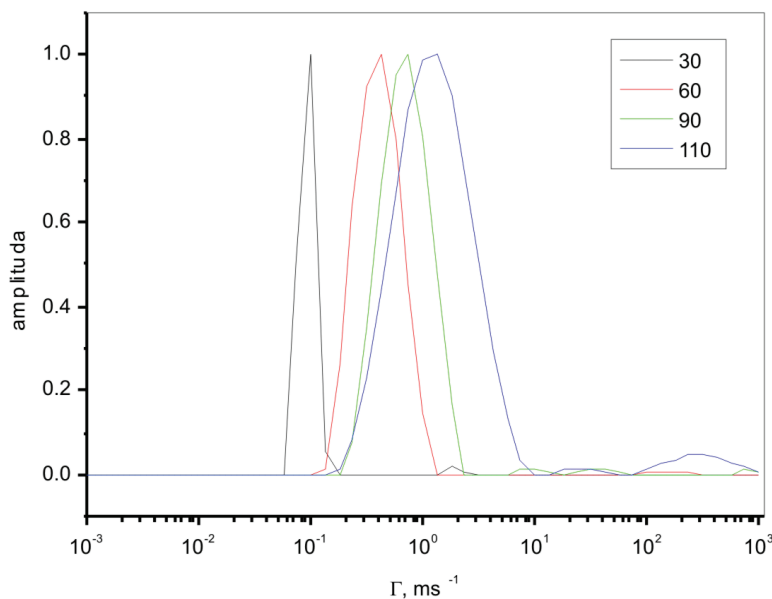
$$g_1(t) = \exp(-\Gamma t) = \exp(-Dq^2 t) \tag{6}$$

gde je Γ mera relaksacione brzine. Vrednost parametra Γ može se odrediti brojnim matematičkim modelima, a u ovom radu korišćene su dve metode: metoda Cumulant i Contin. Upotrebom Contin programa dobija se spektar relaksacionih brzina (slika 3) iz čije vrednosti za pik se određuje karakteristična relaksaciona brzina, Γ . Druga korišćena metoda za određivanje parametra Γ je metoda kumulanata [20]:

$$\ln g_1(t) = -\Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2!} t^2 - \frac{\Gamma_3}{3!} t^3 + \dots \tag{7}$$



Slika 2. Korelaciona funkcija, $g_2(t)$, pri različitim uglovima merenja (30, 60, 90 i 110°).
 Figure 2. Correlation function, $g_2(t)$, at different angles of measurements (30, 60, 90 and 110°).



Slika 3. Relaksacioni spektar dobijen iz korelacione funkcije.
 Figure 3. Relaxation spectrum obtained from the correlation function.

Prividni koeficijent difuzije je:

$$D_{app}(q,c) = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (8)$$

Vrednost prividnog koeficijenta difuzije zavisi od koncentracije rastvora i ugla ispitivanja:

$$D_{app}(q,c) = D_z(1 + C_h(q^2 R_g^2 - \dots)(1 + k_D c + \dots)) \quad (9)$$

gde je D_z z-srednja vrednost translacionog koeficijenta difuzije, a C_h koeficijent koji zavisi od strukture makromolekula [21,22].

Procedura je jednostavna za sferne čestice (za koje je $C_h = 0$) ili za čestice bitno manje od talasne dužine svetlosti korišćene za ispitivanje ($qR_g \ll 1$, jer je $C_h(qR_g)^2 \ll 1$). Merenja pri samo jednom uglu u ovim slučajevima su dovoljna.

Za velike linearne i razgranate strukture, izvođenje merenja pri jednom uglu rasipanja daje pogrešne rezultate. Ovo je posledica činjenice da metoda dinamičkog rasipanja svetlosti registruje pored translacionih i ostale vidove pokreta u molekulu. Ako se merenja izvode pri $qR_g \ll 1$, cela čestica ili makromolekul se vide. Pod ovim uslovima dobija se translaciono kretanje centra mase. Međutim, u slučajevima kada je $qR_g > 2$, dobijaju se informacije o rastojanjima u čestici koja su mnogo manja od prečnika čestice. Pri ovim vrednostima qR_g registruju se unutrašnji pokreti. Ovi unutrašnji pokreti se superponiraju sa translacionim pokretima centra mase. U pojedinim slučajevima moguće je odvojiti translacione od unutrašnjih pokreta i dobiti pravu vrednost translacionog koeficijenta difuzije. Kako su pri malim vrednostima qR_g dominantni pokreti cele čestice, koeficijent difuzije se dobija ekstrapolacijom podataka Γ/q^2 , na ugao 0° uz uslov da su vrednosti $qR_g < 1$.

Vrednosti parametra D_z određivane su i metodom Contin i metodom Cummulant. Srednja vrednost translacionog koeficijenta difuzije, dobijena iz ove dve metode, korišćena je za određivanje hidrodinamičkog poluprečnika upotrebom Stoks–Ajnštajnovne (Stokes–Einstein) jednačine:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0} \quad (10)$$

gde je k_B Bolcmanova konstanta, T – temperatura, η_0 – viskoznost rastvarača na temperaturi T i D_0 koeficijent difuzije. U tabeli 2 prikazana je srednja vrednost hidrodinamičkog poluprečnika uzoraka CMS u 0,10 M NaCl.

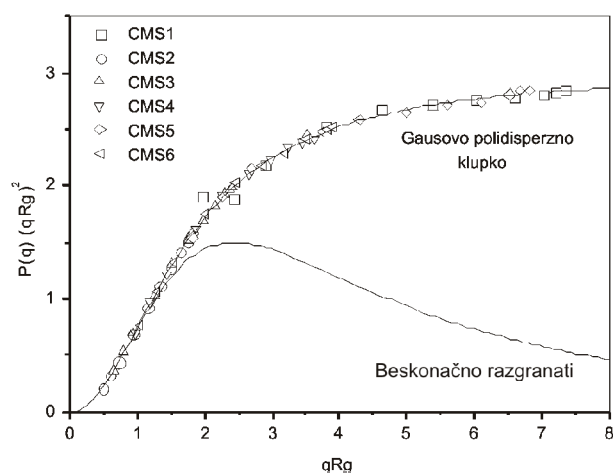
Vrednosti graničnog viskozitetnog broja ispitivanih uzoraka CMS dobijene iz viskozimetrijskih merenja takođe su prikazane u tabeli 2.

Uticaj stepena supstitucije i porekla skroba na oblik makromolekula

Makromolekuli u rastvoru mogu biti u različitim obliku, od krutih štapića, preko klupka i globula do mi-

krogela. O obliku makromolekula ponešto se može saznati već iz oblika krive u Cimovom grafiku. Naime, ukoliko se makromolekul nalazi u obliku globule, kriva $(Kc/R_\theta)_{c=0}$ se krivi prema ordinatnoj osi, dok u slučaju krutih štapića krivljenje je prema apcisonoj osi. Kada su makromolekuli u obliku klupka, dobija se prava linija. Kako je CMS derivat skroba, očekivalo se da će doći do krivljenja ka ordinatnoj osi kao što je to slučaj sa samim skrobom. Sa slike 1 vidi se da je dobijena pravolinijska zavisnost. Ovo se može objasniti polidisperznošću makromolekula i mogućom povećanom krutošću makromolekulskog lanca u odnosu na skrob.

Oblik makromolekula u razblaženim rastvorima može se odrediti upotrebom Kratki (Kratky) grafika. Na slici 4 prikazan je Kratki grafik za uzorke CMS-a u 0,10 M NaCl. Radi poređenja prikazane su i teorijske krive za polidisperzne linearne lance i beskonačno razgranat makromolekul pri θ – uslovima. Eksperimentalne krive uzoraka CMS u 0,10 M NaCl izgledaju slično kao polidisperzni linearni lanci pri θ – uslovima. Takođe, svi uzorci formiraju zajedničku krivu. Znači, bez obzira na poreklo skroba i stepen supstitucije (u ispitivanom opsegu) uzorci se ponašaju kao međusobno slični.



Slika 4. Kratki grafik uzoraka CMS u 0,10 M NaCl.
Figure 4. Kratky plot of CMS samples in 0.10 M NaCl.

Uticaj molarne mase na oblik makromolekula CMS

Kun–Mark–Houvinckova (Kuhn–Mark–Houwink) jednačina povezuje granični viskozitetni broj, $[\eta]$ sa srednjom masenom molarnom masom, M_w :

$$[\eta] = K_\eta M_w^{a_\eta} \quad (11)$$

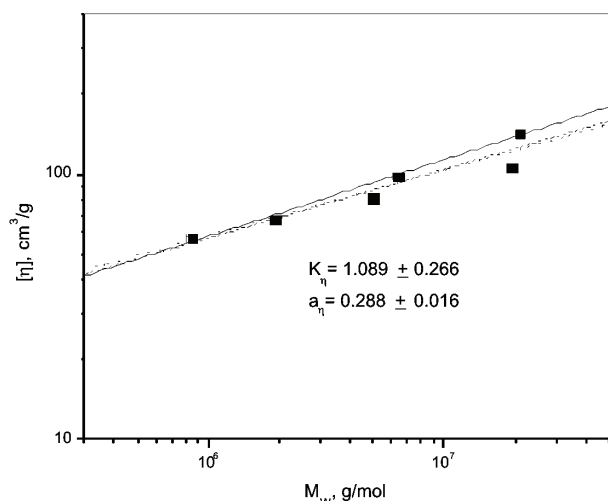
gde su parametri K_η i a_η zavisni od vrste makromolekula, rastvarača i temperature. Slična zavisnost postoji i za R_g i A_2 . Na osnovu vrednosti parametara koji opisuju zavisnosti $[\eta]$ ili R_g od M_w može se steći uvid u oblik čestica u razblaženim rastvorima.

Logaritmovanjem Kun–Mark–Houvinckove jednačine dobija se linearna zavisnost $\log [\eta]$ od $\log M_w$ (sli-

ka 5) iz čijeg odsečka se može odrediti K_η , a iz nagiba parametar a_η . Dobljene su sledeće vrednosti parametra K_η i a_η za ispitivane uzorke CMS u 0,1 M vodenom rastvoru NaCl:

$$K_\eta = (1.089 \pm 0.266) \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$a_\eta = 0.288 \pm 0.016$$



Slika 5. Zavisnost graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, od molarne mase, M_W , uzoraka CMS u 0,10 M NaCl ((- -) – a_η iz v_{Rg} , (.....) – a_η iz v_{Rh}).

Figure 5. Dependence of the limited viscosity number, $[\eta]$, on the molar mass, M_W , of CMS samples in 0.10 M NaCl ((- -) – a_η from v_{Rg} , (.....) – a_η from v_{Rh}).

Poznato je da a_η ima vrednost 0,5 za linearne lance pri θ -uslovima, a oko 0,8 za linearne lance u termodinamički dobrim rastvaračima. Više vrednosti a_η dobijene su za kruće strukture. Za razgranate klustere parametar a_η ima vrednosti između 0,2 i 0,5. Primenom Ajnštajnovih jednačina [35] moguće je iz graničnog viskozitetnog broja izračunati viskozitetni poluprečnik prema jednačini:

$$R_\eta = \left(\frac{3[\eta]M_W}{42,5\pi N_L} \right)^{1/3} \quad (12)$$

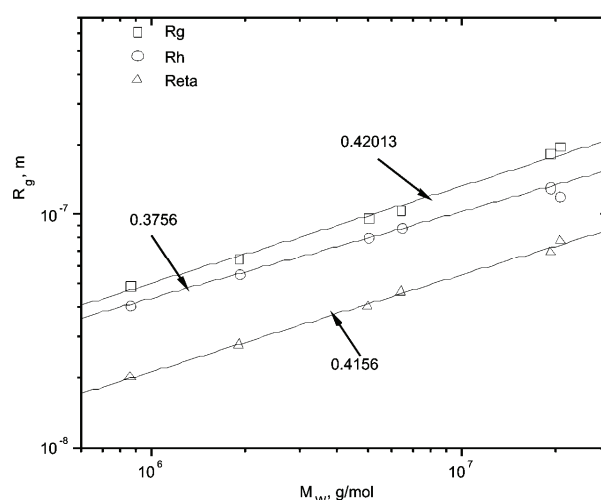
Zavisnost poluprečnika rotacije, R_g , hidrodinamičkog radijusa, R_h i R_η , od molarne mase, M_W , može se opisati sledećom jednačinom:

$$R_i \propto M_W^{v_{Ri}} \quad (13)$$

gde i predstavlja g , h ili η . U grafički prikazanoj zavisnosti $\log R_i = f(\log M_W)$ nagib prave predstavlja parametar v_{Ri} . Za rastvore makromolekula može se odrediti termodinamički kvalitet rastvarača ali i oblik makromolekula na osnovu eksponenta ν ili njegove recipročne vrednosti što predstavlja fraktalnu dimenziju $d_f = 1/\nu$. Fraktalna dimenzija se može odrediti i na osnovu nagiba u linearnom delu krive zavisnosti faktora rasipanja $P(\theta)$

od qR_g . Kod razgranatih struktura, u većini slučajeva postoje razlike između vrednosti d_f određenih ovim dve-ma metodama. U ovom radu će biti razmatrane samo vrednosti d_f dobijene iz ν .

Sa teorijske tačke gledišta eksponent ν (ili d_f) može varirati od $\nu = 0.33$ ($d_f = 3$) za krute sfere do $\nu = 1$ ($d_f = 1$) za krute štapiće. Za linearne lance vrednost $\nu = 0,5$ ($d_f = 2$) ukazuje na Gausovo klupko u θ rastvaraču, a $\nu = 0,588$ ($d_f = 1,7$) ukazuje na termodinamički dobar rastvarač. Kod razgranatih makromolekula parametar ν ima vrednost 0,4 ($d_f = 2,5$) za θ -uslove i 0,5 ($d_f = 2$) za termodinamički dobre rastvarače. Na slici 6 prikazana je zavisnost R_i od M_W uzoraka CMS u 0,10 M NaCl, kao i vrednosti parametara ν_{Ri} .



Slika 6. Zavisnost R_g , R_h i R_η od molarne mase, M_W , uzoraka CMS u 0,10 M NaCl pri temperaturi 25 °C.

Figure 6. Dependence of R_g , R_h and R_η on molar mass, M_W , for CMS samples in 0.10 M NaCl at 25 °C.

Zavisnost R_i od M_W je uglavnom linearna funkcija u log-log dijagramu. Nagib ove prave predstavlja parametar ν . Sa slike 6 se vidi da R_h ima nešto manju vrednost od R_g kod svih uzoraka. Vrednosti parametra R_η su značajno niže kako od R_g tako i od R_h . Očigledno je da sa porastom molarne mase rastu i poluprečnici R_g , R_h i R_η . Nagib i odsečak zavisnosti $\log R_i = f(\log M_W)$ prikazanih na slici 6 određen je metodom najmanjih kvadrata. Vrednosti nagiba zavisnosti R_g od M_W , i R_h od M_W iznose 0,420 i 0,376. Razlike u vrednostima nagiba mogu biti posledica polidisperznosti uzoraka. Vrednosti ovih parametara su saglasni ponašanju razgranatih makromolekula. Vrednosti ovih parametara za kukuruzni skrob rastvoren u vodi su [11]: $\nu_{Rg} = 0,37$, a $\nu_{Rh} = 0,23$, a ν_{Rg} amilopektina je od 0,37 do 0,49, zavisno od tipa amilopektina [25]. Najniže vrednosti su dobijene za voskasti i amilopektin iz kukuruza. Nordmeier je za razgranatu strukturu dekstrana dobio vrednosti $\nu_{Rg} = 0,41$, a $\nu_{Rh} = 0,44$ [30]. Morris sa saradnicima je za glikogen u vodi dobio vrednosti $\nu_{Rg} = 0,33$, a $\nu_{Rh} = 0,32$ i $\nu_{[\eta]} =$

= -0,07 [33], dok je s druge strane Rolland-Sabate sa saradnicima [25] za glikogen dobio vrednosti za v_{Rg} za frakcije male molarne mase jednake 0,68 a za frakcije velike molarne mase 0,40. Tao i Xu su ispitujući ponašanje razgranatog polisaharida (izolovanog iz bakterije *Pleurotus tuber-regium*) u vodi dobili vrednosti $v_{Rg} = 0,38$ i $0,63$ u zavisnosti od toga da li je uzorak fracionisan ili ne [26].

Vrednosti parametara v_{Ri} , kao što smo već pomenuli, mogu se iskoristiti za izračunavanje fraktalne dimenzije $d_f = 1/v_{Ri}$, kao i $a_\eta = 3v_{Ri} - 1 = 3/d_f - 1$ i dobijeni su rezultati dati u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti parametra v_{Ri} , fraktalne dimenzije, d_f i parametra a_η u zavisnosti od posmatrane korelacije R_i i M_w
Table 3. Values of parameter v_{Ri} , fractal dimension, d_f and parameter a_η depending on the observed correlation between R_i and M_w

Zavisnost	v_{Ri}	d_f	a_η
$R_g \propto M_w^V$	0,420	2,38	0,260
$R_h \propto M_w^V$	0,376	2,66	0,127
$R_\eta \propto M_w^V$	0,416	2,41	0,247

Vrednosti d_f dobijene iz zavisnosti poluprečnika rotacije i viskozitetnog poluprečnika su u dobroj saglasnosti sa ponašanjem razgranatih klastera u dobrim rastvaračima, dok vrednost fraktalne dimenzije određena iz hidrodinamičkog poluprečnika ima vrednost višu nego što to predviđa teorija za razgranate klastera, o čemu će kasnije biti više reči.

Sa slika 5 i 6 se vidi da je rasipanje tačaka od linearnosti kod zavisnosti R_η od M_w mnogo manje nego kod zavisnosti $[\eta]$ od M_w . Na slici 5 prikazane su i krive nastale fitovanjem na osnovu parametara a_η dobijenih iz v_{Rg} i $v_{R\eta}$. Postoji jako dobro slaganje krivih za fitovanje pogotovo prilikom upotrebe parametara v_{Rg} i $v_{R\eta}$.

Parametar ρ

Jedan od parametara koji daje informaciju o obliku čestica u rastvoru je i parametar ρ . Parametar ρ predstavlja odnos poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika ($\rho = R_g/R_h$). U tabeli 4 su date teorijske vrednosti parametra ρ . 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, dobija se samo pri jako malim vrednostima qR_g ($qR_g \ll 1$), pri čemu detektovani po-

Tabela 4. Teorijska predviđanja za parametar ρ u zavisnosti od strukture čestice
Table 4. Theoretical predictions for the parameter ρ depending on the structure of particles

Arhitektura	$\rho = R_g/R_h$
Homogene tvrde sfere	0,77
Nasumično klupko, monodisperzno	
θ -uslovi	1,50
Dobar rastvarač	1,78
Nasumično klupko, polidisperzno ($M_w/M_n = 2$)	
θ -uslovi	1,73
Dobar rastvarač	2,05
Regularni zvezdasti molekuli uniformne dužine grana	
θ -uslovi, $f = 4$	1,33
θ -uslovi, $f \gg 1$	1,08
Regularni zvezdasti molekuli, polidisperzne grane ($M_w/M_n = 2$)	
θ -uslovi, $f = 4$	1,53
θ -uslovi, $f \gg 1$	1,22
Dendrimer, $n > 10$ (Gausove „meke“ sfere)	0,98
Nasumično razgranati lanci, θ -uslovi	
(A3 monomer)	1,73
Hiperrazgranati polimeri, θ -uslovi	
(AB2 monomers), $DP_w = 10$	1,22
Mikrogelovi	0,3–0,5
Ciklični fleksibilni lanci, monodisperzni	
θ -uslovi	1,25
Kruti prstenovi ($N > 3$)	$\propto (1/\pi) \ln N$
Kruti prstenovi ($N > 3$)	$\propto (1/3)^{1/2} \ln N$

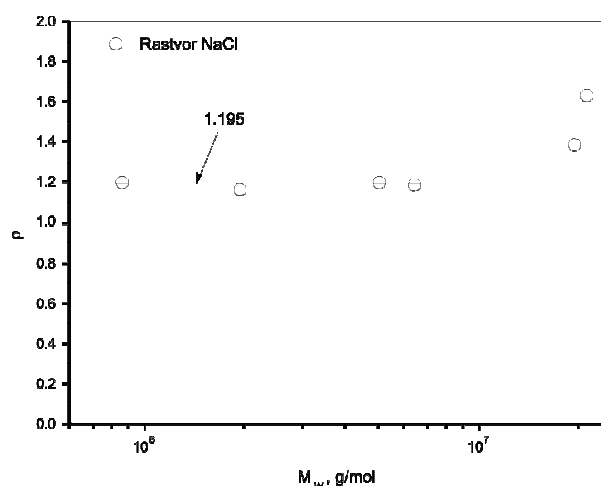
kreti potiču samo od translacionog pomeranja cele čestice. U slučaju krućih makromolekula ili makromolekula sa većim segmentalnim dužinama, vrednosti qR_g pri kojima se detektuju translacioni pokreti se pomeraju na više vrednosti. Najdrastičniji primer su krute sfere kod kojih se pri svim vrednostima qR_g dobijaju samo translacioni pokreti. Prilikom ispitivanja razblaženih rastvora CMS dinamičkim rasipanjem svetlosti vrednosti parametra qR_g bile su u rasponu koji je prikazan u tabeli 5. Iz tabele 5 vidi se da su vrednosti qR_g manje od 1 jedino kod uzoraka CMS2 i CMS3, dok se kod uzoraka CMS4 i CMS6 qR_g kreću od oko 1 do 3, a kod uzoraka CMS1 i CMS5 od oko 2 do 5. Pri višim vrednostima qR_g uočavaju se i unutrašnji pokreti u čestici. Pojava unutrašnjih pokreta u čestici, koja se ne može jasno razdvojiti od difuzionih pokreta dovodi do porasta vrednosti koeficijenta difuzije a samim tim i do smanjenja R_h . Manje vrednosti hidrodinamičkog radijusa pri velikim molarnim masama (CMS1 i CMS5) dovode do smanjenja vrednosti nagiba zavisnosti R_h od M_w (dobijeno je 0,376 što je dalo nerealnu fraktalnu dimenziju 2,66). Sa druge strane, niže vrednosti R_h dobijene pri velikim molarnim masama dovode do povećanja parametra ρ iznad realnih vrednosti. U tabeli 5 prikazane su vrednosti parametra ρ dobijene za uzorke CMS u 0,10 M NaCl.

Tabela 5. Vrednosti parametra qR_g prilikom merenja dinamičkog rasipanja svetlosti rastvora CMS u 0,10 M NaCl, kao i vrednosti parametra ρ ($t = 25$ °C)
 Table 5. Values of qR_g at dynamic light measurements of CMS solutions in 0.10M NaCl and values of parameter ρ ($t = 25$ °C)

Uzorak	qR_g	ρ
CMS1	1,5–6,5	1,64
CMS2	0,3–1,5	1,20
CMS3	0,5–1,6	1,17
CMS4	1–3,2	1,21
CMS5	1,9–5,3	1,39
CMS6	0,8–3	1,20

Na slici 7 prikazana je zavisnost parametra ρ od molarne mase uzoraka. Sa slike 7 vidi se da je parametar ρ nezavisan od molarne mase do oko 10 miliona g/mol. Nakon ove vrednosti dolazi do naglog porasta parametra ρ . Uobičajeno je da sa porastom molarne mase čestice postaju kruće, tj. da parametar ρ opada, što ovde nije slučaj. Nagli porast parametra ρ iznad 10 miliona g/mol je verovatno posledica niže vrednosti R_h nego što je to realno (velika vrednost qR_g pri kojima je određivano D). U rastvoru 0,10 M NaCl, parametar ρ ima vrednost oko 1,20, što je karakteristika razgranatih struktura. Ne postoji teorijski model za razgranate klasterne u dobrim rastvaračima ali su dosadašnja ispitivanja pokazala da parametar ρ u termodinamički dobrim ras-

tvaračima ima vrednost između 1,1 i 1,3. Slične vrednosti parametra ρ dobijene su za amilopektin (1,1–1,3) i kukuruzni skrob (1,0–1,3) u vodi [11,28], dok vrednost ovog parametra iznosi 0,62 za skrob iz krompira u 0,5 M rastvoru LiCl u DMSO (nešto niža nego za krute sfere) [29]. Nordmeier je ispitivanjem ponašanja dekstrana u vodi dobio vrednosti parametra ρ u intervalu od 1,10 do 1,30 zavisno od molarne mase uzorka [30]. Ioan sa saradnicima je za dekstran u 0,5 M rastvoru NaOH utvrdio da sa porastom molarne mase, vrednost parametra ρ asimptotski teži vrednosti 1,09 [31], dok je za glikogen dobijena vrednost 0,994 (meke sfere) [32]. Glikogen je daleko razgranatiji makromolekul od amilopektina i dekstrana pa očigledno poprima oblik hiperrazgranatih polimera. Morris sa saradnicima je ispitujući ponašanje glikogena u vodi dobio vrednost parametra $\rho = 0,70$ (blisko krutoj sferi) [33]. Wang i saradnici su ispitujući ponašanje razgranatog jonogenog polisaharida izolovanog iz soje dobili vrednosti parametra $\rho = 1,1$ i 1,3 za enzimom tretirane uzorke [34].



Slika 7. Zavisnost parametra ρ od molarne mase, M_w , u 0,10 M rastvoru NaCl.

Figure 7. Dependence of ρ on molar mass, M_w , of CMS samples in 0.10 M NaCl.

ZAKLJUČAK

Sintetizovano je po tri uzorka karboksimetil skroba polazeći od skroba dobijenog iz krompira, odnosno kukuruza. Dobijeni uzorci su ispitivani viskozimetrijski, kao i statičkim i dinamičkim rasipanjem svetlosti u razblaženim rastvorima 0,10 M NaCl. Utvrđeno je da su bez obzira na poreklo skroba i stepen supstitucije dobijeni uzorci međusobno slični, što ukazuje da stepen supstitucije u ispitivanom opsegu (0,4–1,1) i poreklo skroba (krompir, kukuruz) ne utiču na ponašanje makromolekula CMS u razblaženim rastvorima. Iz zavisnosti poluprečnika rotacije, R_g , hidrodinamičkog radijusa, R_h , i R_η od molarne mase, M_w , određene su vrednosti eksponenta ν_{R_g} (0,420), ν_{R_h} (0,376) i ν_{R_η} (0,416). Ove vred-

nosti su saglasne vrednostima koje se dobijaju za razgranate klustere. Vrednosti fraktalnih dimenzija, d_f , jesu 2,38 (iz v_{Rg}), 2,66 (iz v_{Rh}) i 2,41 (iz $v_{R\eta}$). Vrednosti fraktalnih dimenzija dobijenih iz v_{Rg} i $v_{R\eta}$ u dobroj su saglasnosti sa teorijskim modelom za razgranate klustere u dobrim rastvaračima. Vrednost d_f dobijena iz v_{Rh} viša je nego što to predviđa teorija i posledica je dobijenih nižih vrednosti R_h kod uzoraka CMS1 i CMS5. Niže vrednosti R_h kod ovih uzoraka su posledica velike vrednosti qR_g prilikom određivanja koeficijenta difuzije. Parametar ρ ima vrednost 1,20, što je u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim za druge razgranate klustere u termodinamički dobrim rastvaračima.

Takođe, određeni su i parametri u Kun–Mark–Houwinkovoj jednačini. Dobijeno je dobro slaganje između vrednosti parametra a_η eksperimentalno određenog i vrednosti parametra a_η dobijenog iz v_{Rg} i $v_{R\eta}$.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat broj 142 023).

LITERATURA

- [1] T. Heinze, Chimiya rastitel'nogo syr'ya **No. 3** (2005) 13–29.
- [2] T. Heinze, T. Liebert, Progr. Polym. Sci. **26** (2001) 1689.
- [3] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, Starch **52** (2000) 413–419.
- [4] L.P. Witnauer, F.R. Senti, M.D. Stern, J. Polym. Sci. **16** (1955) 1–17.
- [5] G. Galinsky, W. Burchard, Macromolecules **29** (1996) 1498–1506.
- [6] T. Aberle, W. Burchard, Starch/Stärke **49** (1997) 215–224.
- [7] G. Galinsky, W. Burchard, Macromolecules **28** (1995) 2363–2370.
- [8] T. Aberle, W. Burchard, G. Galinsky, R. Hanselmann, R.W. Klinger, E. Michel, Macromol. Symp. **120** (1997) 47–63.
- [9] L.A. Bello-Pérez, P. Colonna, Ph. Roger, O. Paredes-López, Starch/Stärke **50** (1998) 137–141.
- [10] R. Hanselmann, W. Burchard, M.Ehrat, H.M. Widmer, Macromolecules **29** (1996) 3277–3282.
- [11] P. Roger, L.A. Bello-Perez, P. Colonna, Polymer **40** (1999) 6897–6909.
- [12] W. Burchard, Macromolecules **37** (2004) 3841–3849.
- [13] Z. Xiaodong, L. Xin, L. Wenying, J. Appl. Polym. Sci. **89** (2003) 3016–3020.
- [14] K. Sangseethong, S. Ketsil, K. Sriroth, Starch/Stärke **57** (2005) 84–93.
- [15] B. Volkert, F. Loth, W. Lazik, J. Engelhardt, 53rd Starch Convention, Detmold, 2002.
- [16] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, Hem. ind. **57** (2003) 547–552.
- [17] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, M.D. Lechner, Starch/Stärke **57** (2005) 79–83.
- [18] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, W.Nierling, M.D. Lechner, Starch/Stärke **61** (2009) 199–205.
- [19] K.F. Arndt G. Müller, Polymer Charakterisierung, Hanser Verlag, München, 1996.
- [20] W. Brown, Dynamic Light Scattering, The Method and Some Applications, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [21] W. Burchard, M. Schmidt, W. H. Stockmayer, Macromolecules **13** (1980) 1265.
- [22] W. Burchard, Adv. Polym. Sci. **48** (1983) 1.
- [23] R. Pecora, J. Chem. Phys. **40** (1964)1604; **43** (1965) 1562.
- [24] Z. A. Akcasu, H. Gurol, J. Polym. Sci., Phys. Ed. **14** (1976) 1.
- [25] A. Rolland-Sabate, P. Colonna, M. Mendez-Montealvo, V. Planchot, Biomacromolecules **8** (2007) 2520–2532.
- [26] Y. Tao, W. Xu, Carbohyd. Res. **343** (2008) 3071–3078.
- [27] W. Burchard, Cellulose **10** (2003) 213–225.
- [28] L.A. Bello-Perez, Ph. Roger, P. Colonna, O. Paredes-Lopez, Carbohyd. Polym. **37** (1998) 383–394.
- [29] S. Radosta, M. Haberer, W. Vorwerg, Biomacromolecules **2** (2001) 970–978.
- [30] E. Nordmeier, J. Phys. Chem. **97** (1993) 5110–5185.
- [31] C. Ioan, T. Aberle, W. Burchard, Macromolecules **33** (2000) 5730–5739.
- [32] C. Ioan, T. Aberle, W. Burchard, Macromolecules **32** (1999) 7444–7453.
- [33] G. Morris, S. Ang, S. Hill, S. Lewis, B. Schafer, U. Nobbmann, S. Harding, Carbohyd. Polym. **71** (2008) 101–108.
- [34] Q. Wang, X. Huang, A. Nakamura, W. Burchard, F. R. Hallett, Carbohyd. Res. **340** (2005) 2637–2644.
- [35] H. Elias, Macromoleküle, Hüthling & Wepf Verlag, Basel, 1990.

SUMMARY**THE SHAPE AND SIZE OF MACROMOLECULES OF CARBOXYMETHYL STARCH IN DILUTED SOLUTIONS**Željko Stojanović¹, Katarina Jeremić², Slobodan Jovanović², Wolfgang Nierling³, Manfred Dieter Lechner³¹“Duga“ A.D., Industry of Paints and Coatings, Belgrade, Serbia²Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia³Department of Physical Chemistry, University of Osnabrück, Osnabrück, Germany

(Scientific paper)

Carboxymethyl starch samples were prepared by etherification in heterogeneous media. Three samples were prepared from corn starch and three samples from potato starch. Degree of substitution of prepared samples ranged from 0.40 to 1.10. The samples were investigated by static and dynamic light scattering and viscosity of diluted solution in 0.10 M NaCl as solvent at 25 °C. The values of molar mass, M_w , radius of gyration, R_g , hydrodynamic radius, R_h , and limited viscosity number, $[\eta]$ were determined. It was found that the samples are similar to each other regardless of the type of starch and the degree of substitution. Fractal dimension, d_f , was equal to 2.380 ($R_g - M_w$) and 2.406 ($R_h - M_w$), while parameter ρ was 1.195. The values of fractal dimension and parameter ρ are characteristic values for the behavior of branched clusters in thermodynamically good solvents.

Ključne reči: Karboksimetil skrob • Statičko i dinamičko rasipanje svetlosti • Viskozimetrija • Razgranati klasteri

Key words: Carboxymethyl starch • Static and dynamic light scattering • Viscosimetry • Branched clusters