

ŽELJKO P. STOJANOVIĆ<sup>1</sup>  
KATARINA B. JEREMIĆ<sup>2</sup>  
SLOBODAN M. JOVANOVIĆ<sup>2</sup>  
WOLFGANG NIERLING<sup>3</sup>  
MANFRED D. LECHNER<sup>3</sup>

<sup>1</sup>„Duga“ A.D., Industrija boja i lakova, Beograd, Srbija  
<sup>2</sup>Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd  
<sup>3</sup>Department of Physical Chemistry, University of Osnabrück, Osnabrück, Germany

NAUČNI RAD

UDK 664.28

DOI: 10.2298/HEMIND101125076S

## UTICAJ TIPA SUPSTITUENTA NA SVOJSTVA DERIVATA SKROBA U RAZBLAŽENIM RASTVORIMA

*Predmet istraživanja ovog rada bio je ispitivanje uticaja tipa supstituenta na svojstva derivata skroba u razblaženim rastvorima. Sintetisana su dva derivata skroba koji se razlikuju po tipu naelektrisanja: karboksimetil-skrob (CMS) i katjonski skrob (KS). Stepni supstitucije, DS, sintetisanih derivata su iznosili: 0,50 i 0,70 za uzorke CMS-a i 0,30 za uzorak KS-a. Svojstva uzoraka u razblaženim rastvorima su ispitivana metodama statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti. Određene su vrednosti srednje mase molarne mase,  $M_w$ , poluprečnika rotacije,  $R_g$ , i hidrodinamičkog poluprečnika,  $R_h$ , u rastvorima različite koncentracije natrijum-hlorida u vodi. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da sa povećanjem koncentracije natrijum-hlorida u vodi dolazi do opadanja poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika. Pored toga, utvrđeno je da u svim rastvorima katjonski skrob ima kompaktniju strukturu od karboksimetil-skroba.*

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 biorazgradivih makromolekulskih supstanci na bazi obnavljajućih sirovina s ciljem prilagođavanja njihovih svojstava različitim namenama i povećanja njihove potrošnje [2–5]. Najčešće ispitivani biodegradabilni polimeri su celuloza i skrob. Modifikacija ovih prirodnih polimera se zasniva na supstituciji hidroksilnih grupa odgovarajućim grupama, najčešće reakcijama esterifikacije i eterifikacije. Radi poboljšanja rastvorljivosti u vodi, hidroksilne grupe se zamenjuju grupama kao što su karboksimetil-, hidroksietil- ili supstituentima sa tercijarnim i kvaternim aminom. Kada se kao supstituent uvede karboksimetil-grupa, dobija se karboksimetil-skrob (anjonski skrob) (CMS), a kad je supstituent tercijarni ili kvaterni amin, dobija se katjonski skrob (KS).

Karboksimetil-skrob se kao aditiv koristi u industriji papira [4,6], tekstilnoj industriji [5], naftnoj industriji [5], farmaceutskoj industriji, prehrambenoj itd., dok se katjonski skrob u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji koristi pri proizvodnji papira [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 [7], a drugi stupanj je reakcija karboksimetilovanja skroba [8]. Reakcija se najčešće izvodi u vodi [9–11] ili u organskim rastvaračima mešljivim sa vodom [8,12–14].

Katjonski skrob se dobija upotrebom 2,3-epoksi-propiltrimetilamonijum-hlorida ili mnogo stabilnije hlorohidrične forme (3-hloro-2-hidroksipropiltrimetilamonijum-hlorid), koji se konvertuje do reaktivnog epoksida prilikom sinteze u jako baznim reakcionim uslovima [15–26]. Takođe, katjonski skrob se može dobiti i upotrebom kvaternih amonijum katjonizujućih reagensa u kojima je jedna metil grupa zamenjena hidrofobnom grupom (dodecil, oktadecil i slično). Pored kvaternih amino skrobova koriste se i tercijarni amino skrobovi nastali eterifikacijom dietilaminoetilhloridom. Protonizacijom tercijarnog amina u kiselim pH uslovima nastaju pozitivna naelektrisanja, koja nestaju porastom pH.

Skrob u vodi delimično bubri, a do potpunog rastvaranja dolazi tek na povišenoj temperaturi (oko 90 °C). Kako bi se poboljšala rastvorljivost, skrob se hemijski modifikuje uvođenjem jonogenih grupa pri čemu dolazi do povećanja hidrofilitnosti i poboljšanja rastvorljivosti ovih derivata u vodi u odnosu na nemodifikovan skrob. Tip supstituenta, korišćenog za modifikaciju, utiče na solvataciju derivata skroba. Solvatacija makromolekula utiče na oblik i veličinu makromolekula, pa je zbog toga i predmet ovog rada bio ispitivanje uticaja supstituenta na oblik i veličinu makromolekula u razblaženim rastvorima. Prilikom industrijske primene ovih derivata, vrlo često, pored vode prisutni su i joni soli. Poznato je da prisustvo soli ima velikog uticaja na svojstva polielektrolita u koju grupu spadaju CMS i KS. Zbog toga je metodama statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti ispitivan i uticaj koncentracije natrijum-hlorida u vodi na oblik i veličinu makromolekula CMS-a i KS-a u razblaženim vodenim rastvorima NaCl.

### EKSPERIMENTALNI DEO

#### Hemikalije

Za sintezu katjonskog i anjonskog derivata skroba korišćen je kukuruzni skrob (25 mas.% amiloze, AD in-

Autor za prepisku: Ž. Stojanović, „Duga“ A.D., Industrija boja i lakova, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: zesto@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 25. novembar 2010.

Rad prihvaćen: 15. decembar 2010.

dustrija skroba "Jabuka", Srbija). Sve ostale hemikalije koje su korišćene (NaOH, ClCH<sub>2</sub>COONa, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, NaCl, HCl, AgNO<sub>3</sub>) bili su proizvodi ili Fluke ili Merck-a. Za sintezu katjionskog skroba korišćen je QUAB 188 (65 mas.% 3-hloro-2-hidroksipropil-trimetilamonijum-hlorid), Degussa, Nemačka.

### Sinteza karboksimetil-skroba

Sinteza karboksimetil-skroba, CMS, izvođena je u dve faze u etanolu kao rastvaraču prema već opisanoj proceduri [27,28]. Nakon sinteze, iz CMS-a su uklanjane nečistoće (prvenstveno soli) i CMS je preveden u kiseo oblik [27,28].

### Sinteza katjionskog skroba

Sinteza katjionskog skroba 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 katjionskog skroba prema sledećoj proceduri: smeša skroba (30 g), 11,5 mol/dm<sup>3</sup> rastvor NaOH (33 cm<sup>3</sup>) i vode (240 cm<sup>3</sup>) mešana je 20 min pri sobnoj temperaturi (25 °C). Nakon toga, smeša je zagrevana na 60 °C i u smešu je uz mešanje ukapavan QUAB 188 (21 cm<sup>3</sup>). Vreme trajanja reakcije eterifikacije (drugi stupanj) iznosilo je 4 h. Uzorak katjionskog skroba nakon sinteze je neutralisan (pH oko 7), a potom taložen etanolom. Staloženi KS je odvajanje filtriranjem i sušen u vakuum sušnici pri temperaturi od 40 °C do konstantne mase. Nakon sušenja, uzorak je prečišćavan ekstrakcijom 80 mas.% izopropanola u vodi u Soksletovom uređaju, do momenta kada se provodljivost filtrata nije značajno menjala između dva merenja.

### Određivanje sadržaja vlage

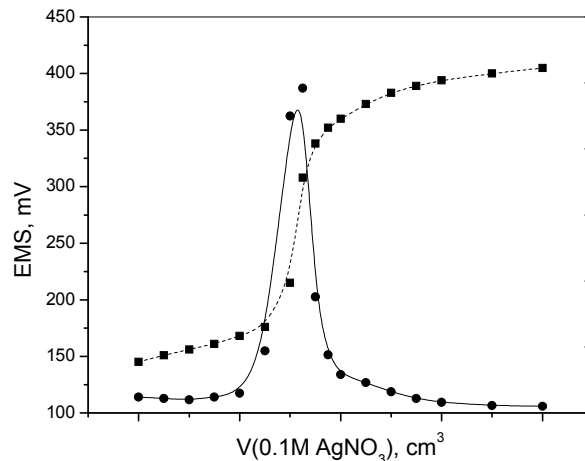
Sadržaj vlage u uzorcima skroba i derivata skroba je određivan korišćenjem uređaja Moisture Analyzer, Sartorius MA 40.

### Određivanje stepena supstitucije

Stepen supstitucije CMS-a određivan je metodom povratne titracije [27,28]. Stepene supstitucije sintetisanih uzoraka karboksimetil-skroba iznosili su: 0,50 i 0,70.

Stepen supstitucije katjionskog skroba određivan je potenciometrijskom titracijom uz upotrebu srebrno/srebro-hloridne elektrode kao indikatorske i zasićene kalomelove elektrode kao referentne elektrode. Kao titraciono sredstvo korišćen je 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvor srebrno-nitrata. U toku titracije merena je aktivnost jona srebra. Prilikom titracije joni srebra reaguju sa hloridnim jonima gradeći talog srebrno-hlorida. Po dostizanju ekvivalentne tačke, elektrohemijski potencijal raste usled naglog povećanja jona srebra. Tačka titracije je određivana iz prevojne tačke. Za standardizaciju rastvora srebrno-nitrata korišćen je rastvor poznate koncentracije NaCl,

koji je titrisan rastvorom srebrno-nitrata, a iz ekvivalentne tačke je određivana koncentracija srebrno-nitrata. Na slici 1 je prikazana kriva titracije i diferencijalna kriva titracije dobijene prilikom određivanja stepena supstitucije katjionskog skroba.



Slika 1. Kriva dobijena potenciometrijskom titracijom uzorka katjionskog skroba rastvorom srebrno-nitrata.

Figure 1. Graph of potentiometric titration of cationic starch by silver nitrate.

Stepen supstitucije izračunavan je iz sledeće jednačine:

$$DS = \frac{162n(\text{Cl}^-)}{m - 151,6n(\text{Cl}^-)} \quad (1)$$

gde je:  $n(\text{Cl}^-)$  – broj molova hloridnih jona u rastvoru:

$$n(\text{Cl}^-) = V_e c_M (\text{AgNO}_3) \quad (2)$$

$m$  – masa odmerenog uzorka za određivanje DS, 151,6 – razlika masa supstituenta i vodonika,  $V_e$  je ekvivalentna zapremina titracionog sredstva, a  $c_M$  je molarna koncentracija titracionog sredstva. Stepen supstitucije sintetisanog uzorka je iznosio 0,30.

### Pripremanje rastvora za ispitivanje uzoraka statičkom i dinamičkom metodom rasipanja svetlosti

Kao rastvarači za karboksimetil-skrob korišćeni su rastvori NaCl (0,01; 0,05; 0,10 i 0,50 mol/dm<sup>3</sup>). Prvo su pripremani koncentrovani rastvori CMS-a (oko 2 g/dm<sup>3</sup>), koji su potom razblaživani na određene koncentracije pogodne za statičko i dinamičko rasipanje svetlosti (od 0,1 do 0,7 g/dm<sup>3</sup>). Rastvori CMS-a 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, rastvori su ostavljeni da odstoje 24 h kako bi celokupna količina čvrste supstance (CMS ili NaCl) bila rastvorena. Pre merenja, rastvori su filtrirani kroz filtre sa veličinom pora od 0,2 μm. Filter sa

ovom veličinom pora je korišćen radi 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 oslobođeni prašine ispiranjem parom sveže destilisanog acetona u specijalnoj aparaturi.

Prečišćen i osušen uzorak katjonskog skroba rastvaran je u rastvorima NaCl (0,001; 0,01 i 0,1 mol/dm<sup>3</sup>). Procedura pripreme rastvora bila je kao i kod karboksimetil-skroba. Rastvori katjonskog skroba su filtrirani kroz filtre sa veličinom pora od 0,45 μm.

### Statičko rasipanje svetlosti

Za ispitivanje uzoraka metodom statičkog rasipanja korišćen je instrument FICA 50 (SOFICA, Pariz). 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). Intenzitet rasute svetlosti benzena pod uglom od 90° iznosi  $I_B = 4,56 \times 10^{-5}$ . Za svaku koncentraciju intenzitet rasute svetlosti je sniman na 11 različitih uglova u opsegu od 30 do 150°.

### Određivanje priraštaja indeksa prelamanja svetlosti

Priraštaj indeksa prelamanja svetlosti,  $dn/dc$ , uzoraka CMS i 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. Za dalji proračun uzimana je srednja vrednost.

### Dinamičko rasipanje svetlosti razblaženih rastvora karboksimetil-skroba i katjonskog 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).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Metodom statičkog rasipanja svetlosti određuju se vrednosti molarne mase srednje po masenoj zastupljenosti,  $M_w$ , poluprečnik rotacije,  $R_g$ , i drugi virijalni koeficijent,  $A_2$  upotrebom Debajevе (Debay) jednačine:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (3)$$

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

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

$$R_\theta = (I(c, \theta) - I_r(\theta)) \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad (5)$$

$P(\theta)$  ili  $P(q)$  – je faktor (ili funkcija) rasipanja koji zavisi od oblika čestice (makromolekula), gde je  $\theta$  – ugao rasipanja a  $q$  – vektor rasipanja:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (6)$$

$I_{B,R}$  – izmereni intenzitet rasute svetlosti benzena,  $n_0, n_B$  – indeksi prelamanja svetlosti rastvarača i benzena,  $N_A$  – Avogadrov broj,  $\lambda_0$  – talasna dužina svetlosti,  $(\partial n/\partial c)$  – priraštaj indeksa prelamanja svetlosti.  $I_r(\theta)$  je intenzitet svetlosti rasute rastvaračem pri uglu  $\theta$ .  $I(c, \theta)$  je intenzitet svetlosti rasute rastvorom koncentracije  $c$  pri uglu  $\theta$ .

Ekstrapolacijom jednačine (3) na nultu koncentraciju Debajeva jednačina dobija oblik:

$$\left( \frac{Kc}{R_\theta} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_w P(q)} \quad (7)$$

Leva strana jednačine zavisi samo od veličine  $M_w$  i oblika makromolekula  $P(q)$ . U zavisnosti od oblika makromolekula, funkcionalna zavisnost  $P(q)$  od bezdimenzione veličine  $qR_g$  je različita (tabela 1). Zavisnost recipročne vrednosti faktora rasipanja od bezdimenzione veličine  $qR_g$  za krute sfere, krute štapiće i polidisperzne linearne lance je prikazana na slici 2. Za polidisperzne linearne fleksibilne makromolekule ta zavisnost je linearna. U slučaju krutih lanaca, pri višim vrednostima  $qR_g$  dolazi do povijanja krive ka apcisnoj osi, dok u slučaju globularnih struktura povijanje je ka ordinatnoj osi. Cim (Zimm) je Debajevu jednačinu razvio za slučaj polidisperznih fleksibilnih linearnih lanaca:

$$\left( \frac{Kc}{R_\theta} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_w P(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{q^2}{3} R_g^2 \right) \quad (8)$$

U slučajevima kada su u rastvoru prisutni razgranati makromolekuli kriva zavisnosti:

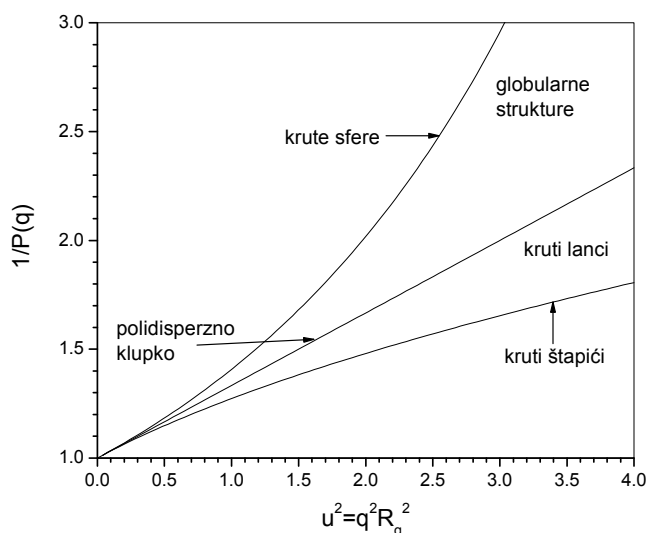
$$\left( \frac{Kc}{R_\theta} \right)_{c=0} = f(q^2)$$

ili

$$\frac{1}{P(\theta)} = f(q^2)$$

Tabela 1. Faktor rasipanja čestica različitog oblika [29]  
Table 1. Scattering factor of particles with different shape [29]

Model	Faktor rasipanja čestica	$u$
Klupko, polidisperzno	$P(q) = \frac{1}{1 + (1/3)u^2}$	$u = qR_g$
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	$P(q) = \frac{1}{u} \arctgu$	$u = qR_g$
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	$P(q) = \frac{1}{2} \int_0^\infty (r/R)^8 P_0(qr) e^{-(r/R)^3} dr$	$u = qR_g = (0.6)^{0.5} X$ $X = qR = (5/3)^{0.5} u$
Šuplje sfere	$P(q) = \left[ \frac{\sin X}{X} \right]^2$	$X = qR$



Slika 2. Zavisnost recipročne vrednosti faktora rasipanja čestice od kvadrata bezdimenzionne veličine  $qR_g$  za makromolekule u obliku krute sfere, polidisperznih nasumičnih klubadi (indeks polidisperznosti  $M_w/M_n = 2$ ) i tankih štapića. U oblasti između krutih sfera i fleksibilnih linearnih lanaca nalaze se makromolekuli globularne strukture, a u oblasti između klupka i krutih štapića nalaze se makromolekuli u obliku krutih lanaca.

Figure 2. Dependence of the reciprocal value of scattering factor on square value of dimensionless  $qR_g$  for macromolecules in the shape of rigid spheres, polydisperse random coil (polydispersity index,  $M_w/M_n = 2$ ) and rigid thin rod. In the area between rigid sphere and flexible linear chains there are macromolecules with globular structure, and in the area between coil and rigid thin rod sticks there are macromolecules in the shape of rigid chains.

se povija ka ordinatnoj osi. U ovim slučajevima je pogodnije koristiti Berijevu (Berry) jednačinu:

$$\sqrt{\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c=0}} = \sqrt{\frac{1}{M_w P(\theta)}} = \frac{1}{\sqrt{M_w}} \left(1 + \frac{q^2}{6} R_g^2\right) \quad (9)$$

Da bi se ove metode mogle koristiti, neophodno je poznavati indeks prelamanja svetlosti rastvarača,  $n_0$ , i

prištažaj indeksa prelamanja svetlosti ispitivanog rastvora,  $(\partial n/\partial c)$ . Vrednosti prištažaja indeksa prelamanja svetlosti za uzorke CMS-a i KS-a su određene upotrebom difrakcionog refraktometra a dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 2. Određene vrednosti prištažaja indeksa prelamanja svetlosti su upotrebljene za konstruisanje Cimovog ili Berijevog dijagrama. Prilikom ispitivanja CMS-a u razblaženim rastvorima korišćena je Ci-

movala metoda, a za ispitivanje KS-a Berijeva metoda. Vrednosti molarnih masa,  $M_w$ , i poluprečnici rotacije,  $R_g$ , određeni metodom statičkog rasipanja svetlosti prikazane su u tabeli 3. U tabeli 3 su takođe prikazane i vrednosti koeficijenta difuzije,  $D_0$ , i hidrodinamičkog poluprečnika,  $R_h$ . Ove vrednosti su određene metodom dinamičkog rasipanja svetlosti.

Tabela 2. Vrednosti priraštaja indeksa prelamanja svetlosti,  $(dn/dc)$ ,  $cm^3/g$ , uzoraka CMS-a i KS-a u različitim rastvaračima dobijeni pri talasnoj dužini od 436 nm i temperaturi 25 °C  
Table 2. Values of index refraction increment of CMS and KS in different solvents obtained at 436 nm and 25 °C

$c(NaCl) / mol\ dm^{-3}$	$dn/dc, cm^3/g$		
	CMS-0.50	CMS-0.70	KS-0.30
0,001	–	–	0,1542
0,01	0,1634	0,1711	0,1488
0,05	0,1588	0,1512	–
0,10	0,1578	0,1458	0,1385
0,50	0,1410	0,1455	–

Dinamičko rasipanje svetlosti se uglavnom koristi za brzo određivanje koeficijenta translacione difuzije. Procedura je jednostavna za sferne čestice ili ako su čestice male ( $qR_g \ll 1$ ) u odnosu na talasnu dužinu korišćene svetlosti za ispitivanje. Pod ovim uslovima registruje se samo translaciono kretanje centra mase. Zbog toga se u ovakvim slučajevima, merenja dinamičkog rasipanja svetlosti mogu izvoditi pri jednom uglu a u praksi se najčešće izvode pri uglu od 90°. U slučaju makromolekula velike molarne mase pored translacionih registruju se i ostali pokreti u makromolekulu, kao što su pokreti segmenata ili ostataka monomernih jedinica. Ovi unutrašnji pokreti (pokreti segmenata, grupa atoma i slično) se superponiraju sa translacionim pokretima centra mase pogotovo u slučajevima kada je  $qR_g > 2$ . U tom slučaju merenja je neophodno izvoditi na više različitih uglova.

Tabela 3. Vrednosti karakterističnih veličina ( $M_w$ ,  $R_g$ ,  $D_z$ ,  $R_h$  i  $\rho$ ) uzoraka karboksimetil-skroba i katjonskog skroba u vodenim rastvorima NaCl određene upotrebom metoda statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti pri temperaturi 25 °C  
Table 3. Values of characteristic parameters ( $M_w$ ,  $R_g$ ,  $A_z$ ,  $D_z$ ,  $R_h$  i  $\rho$ ) of carboxymethyl starch and cationic starch determined by static nad dynamic light scattering methods in aqueous sodium chloride solution at 25 °C

Uzorak	$c(NaCl) / mol\ dm^{-3}$	$M_w / 10^6\ g\ mol^{-1}$	$R_g / nm$	$D_0 / 10^{-12}\ m^2\ s^{-1}$	$R_h / nm$	$\rho$
CMS-0.50	0,010	5,55	129	2,399	102,3	1,261
	0,050	4,88	104	2,979	82,1	1,267
	0,100	4,99	97,0	3,039	80,2	1,209
	0,500	4,82	78,8	3,558	66,5	1,185
CMS-070	0,010	13,5	214	1,480	165,6	1,292
	0,050	13,3	169	2,046	119,5	1,414
	0,100	19,3	182	1,864	130,6	1,394
	0,500	15,2	151	2,090	113,3	1,333
KS-030	0,001	20,1	199	1,199	204,5	0,973
	0,010	15,2	177	1,665	147,1	1,203
	0,100	22,2	134	1,610	151,1	0,887

Za određivanje translacionog koeficijenta difuzije neophodno je odrediti vrednost relaksacione brzine najsporijih pokreta,  $\Gamma$ . Ova vrednost se dobija obradom rezultata dinamičkog rasipanja svetlosti koji se izražavaju u vidu normalizovane intenzitet-intenzitet autokorelacione funkcije,  $g_2(t)$ , ili u vidu korelacione funkcije električnog polja  $g_1(t)$ . Na slici 3 prikazana je korelaciona funkcija  $g_2(t)$  uzorka CMS pri različitim uglovima [28]. Iz funkcije  $g_2(t)$  upotrebom *Contin* programa dobijaju se vrednosti karakterističnog relaksacionog spektra. Izgled spektra relaksacionih brzina za uzorak CMS-a je prikazan na slici 4 [28]. Za određivanje prividnog koeficijenta difuzije,  $D_{app}(q,c)$ , pri datom uglu rasipanja koristi se vrednost relaksacione brzine pri kojoj se dostiže maksimum (pik) na krivoj dobijenom *Contin* metodom (slika 4).

Druga, često korišćena metoda za određivanje relaksacione brzine,  $\Gamma$ , je metoda kumulanta:

$$\ln g_1(t) = \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2!} t^2 - \frac{\Gamma_3}{3!} t^3 + \frac{\Gamma_4}{4!} t^4 - \dots \quad (10)$$

Prividni koeficijent difuzije,  $D_{app}(q,c)$ , u ovom slučaju se određuje iz vrednosti prvog kumulanta,  $\Gamma_1$ . Vrednost prividnog koeficijenta difuzije se izračunava iz jednačine:

$$D_{app}(q,c) = D_0(1 + C_h(q^2 R_g^2 - \dots))(1 + k_D c) \quad (11)$$

gde je  $D_0$  – srednja vrednost translacionog difuzionog koeficijenta, a  $C_h$  je koeficijent zavisen od strukture [29,30].

Prividni koeficijent translacione difuzije CMS-a i KS-a u razblaženim rastvorima je određen upotrebom metoda *Contin* i *Cumulant*, a u tabeli 3 je prikazana srednja vrednost ovog koeficijenta. Određivana je prividna vrednost (a ne stvarna) zbog velike vrednosti  $qR_g$  ( $qR_g > 1$ ) pri kojima je snimanje izvođeno. Ovo je posledica velikih vrednosti poluprečnika rotacije uzoraka

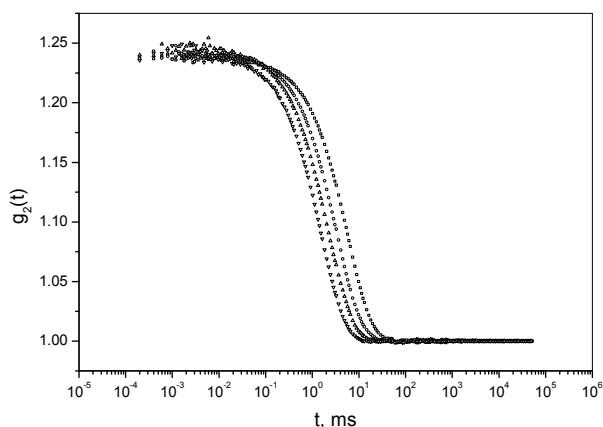
CMS i KS. Takođe, u tabeli 3 prikazane su i vrednosti hidrodinamičkog poluprečnika dobijene upotrebom Štoks–Ajnštajnovne jednačine:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D_0} \quad (12)$$

kao i vrednosti parametra  $\rho$ :

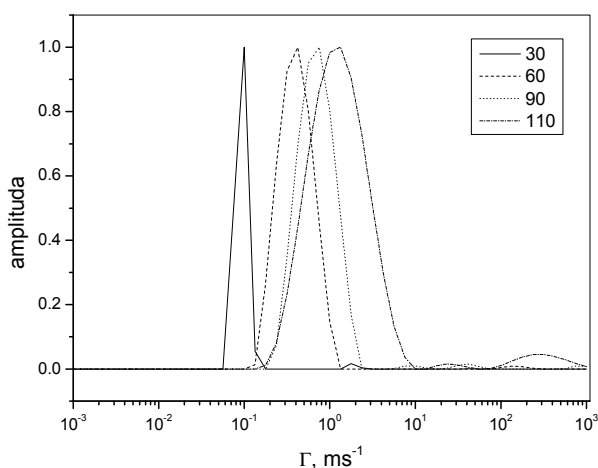
$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (13)$$

gde je  $k_B$  – Bolcmanova konstanta,  $T$  – temperatura,  $\eta_s$  – viskoznost rastvarača na temperaturi  $T$  i  $D_0$  – koeficijent difuzije.



Slika 3. Korrelaciona funkcija  $g_2(t)$  rastvora CMS pri uglovima 30, 60, 90 i 110° dobijena pri DLS merenjima pri temperaturi 25 °C.

Figure 3. Correlation function  $g_2(t)$  of CMS solution at 30, 60, 90 and 110° obtained during DLS measurement at 25 °C.



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

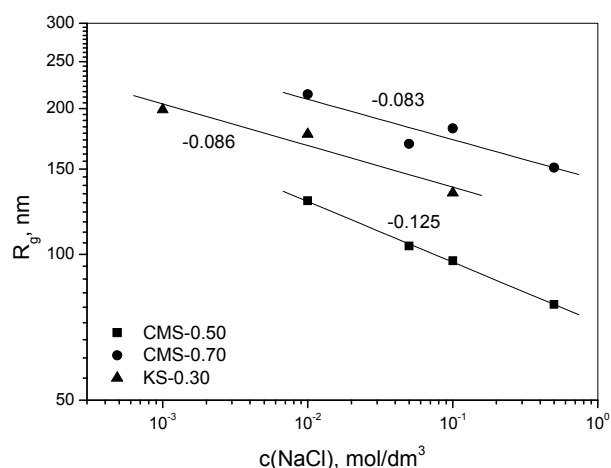
Figure 4. Dependence of the amplitude of relaxation rate on relaxation rate of CMS sample obtained by Contin program on 30, 60, 90 and 110°.

### Uticaj rastvarača na oblik i veličinu makromolekula karboksimetil-skroba i katjonskog skroba u razblaženim rastvorima

Osnovni cilj ovog rada je bio ispitivanje uticaja supstituenta na veličinu i oblik derivata skroba u razblaženim rastvorima. Jedan derivat je anjonskog (CMS), a drugi katjonskog tipa (KS). Katjonski skrob (KS-0,30) ima molarnu masu  $19,2 \times 10^6$  g/mol i  $DS = 0,30$ . Uzorak CMS-0,50 ima  $M_w = 5,06 \times 10^6$  g/mol i  $DS = 0,50$  a uzorak CMS-0,70 ima  $M_w = 15,4 \times 10^6$  g/mol i  $DS = 0,70$ . Uzorak CMS-0,50 ima sličnu vrednost stepena supstitucije uzorku KS-0,30, dok je uzorak CMS-0,70 sličniji po molarnoj masi. Oba tipa derivata skroba, i katjonski i anjonski, jesu polielektroliti. Kod rastvora polielektrolita, sa porastom jonske jačine rastvarača,  $R_g$ , opada po stepenoj zavisnosti [31,32]:

$$R_g \propto c^{-\beta} \quad (14)$$

Ista tendencija je uočena i kod ispitivanih uzoraka (slika 5). Slično je uočeno i u slučaju zavisnosti hidrodinamičkog poluprečnika od koncentracije NaCl (slika 6).

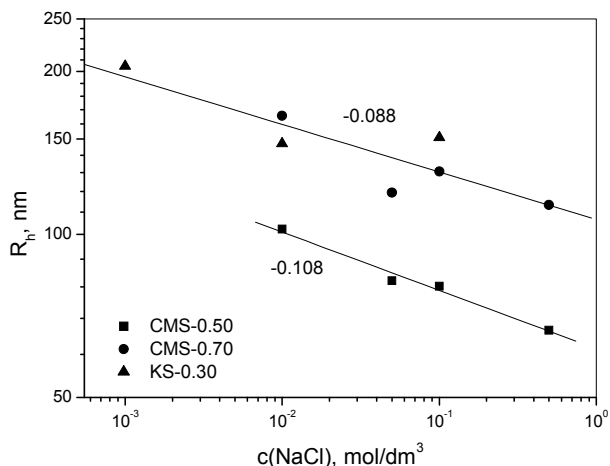


Slika 5. Uticaj koncentracije natrijum-hlorida u vodi na poluprečnik rotacije uzorka karboksimetil-skroba i katjonskog skroba.

Figure 5. Influence of sodium chloride concentration on radius of gyration of carboxymethyl starch and of cationic starch.

Vrednosti parametra  $\beta$  određene iz nagiba  $R_g = f(c(\text{NaCl}))$  jesu 0,085 za CMS-0,70 i KS-0,30, dok je za CMS-0,50 dobijena viša vrednost ( $\beta = 0,125$ ). Ove vrednosti su niže od vrednosti koje se dobijaju za linearne polielektrolite (0,15–0,25). KS-0,30 i CMS-0,70 imaju približno slične vrednosti molarnih masa, različit tip supstituenta i značajnu razliku u DS-u, ali su vrednosti  $\beta$  približno slične. Sa druge strane uzorak CMS-0,50 ima manju molarnu masu ali sličan DS kao KS-0,30. Uprkos tome, vrednost parametra  $\beta$  je znatno viša kod CMS-0,50 nego kod uzorka KS-0,30. Poznato je da vrednost parametra  $\beta$  opada sa hidrofobnošću i veličinom makromolekula. Na osnovu do sada iznetog, može

se zaključiti da DS ne utiče značajnije na vrednost ovog parametra. Znatno viša vrednost parametra  $\beta$  kod uzorka CMS-0,50 u odnosu na CMS-0,70 i KS-0,30 je verovatno posledica znatno manje molarne mase.



Slika 6. Uticaj koncentracije natrijum-hlorida u vodi na hidrodinamički poluprečnik uzoraka karboksimetil-skroba i katjonskog skroba.

Figure 6 Influence of sodium chloride concentration on hydrodynamic radius of carboxymethyl starch and of cationic starch.

Sa slike 5 vidi se da za istu vrednost jonske jačine rastvarača (koncentracije NaCl u vodi) poluprečnik rotacije raste od CMS-0,50 preko KS-0,30 do CMS-0,70. Poznato je da poluprečnik rotacije zavisi od molarne mase i da ukoliko su čestice (makromolekuli) istog oblika, sa porastom molarne mase raste poluprečnik rotacije. U konkretnom primeru to nije slučaj, jer uzorak KS-0,30 ima veću molarnu masu od oba uzorka CMS-a, a manju vrednost poluprečnika rotacije od uzorka CMS-0,70. Ovo ukazuje na kompaktniju strukturu uzorka KS-0,30 od CMS-0,70. Kompaktnija struktura ovog uzorka ne mora biti posledica različitog supstituenta već i stepena supstitucije. No, prilikom ispitivanja ponašanja karboksimetil-skroba u razblaženim rastvorima konstatovano je da u rastvorima NaCl svojstva CMS-a ne zavise od stepena supstitucije (u intervalu od 0,40 do 1,10) [28,33,34], što, naravno, ne mora biti slučaj i sa katjonskim skrobom.

Iako postoje razlike u poluprečniku rotacije ispitivanih uzoraka, interesantno je da uzorci CMS-0,70 i KS-0,30 na grafiku zavisnosti  $R_h$  od  $c(\text{NaCl})$  formiraju zajedničku krivu (slika 6). Ista vrednost hidrodinamičkog poluprečnika pri manjoj vrednosti poluprečnika rotacije takođe ukazuje na činjenicu da KS-0,30 ima kompaktniju strukturu od uzorka CMS-0,70.

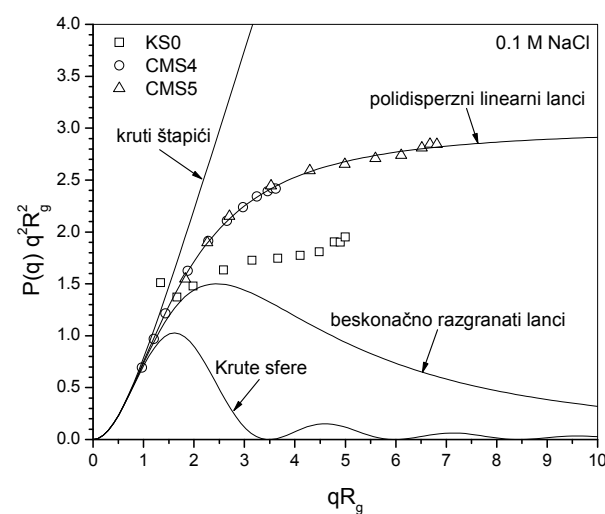
Pokazano je da KS-0,30 ima kompaktniju strukturu od CMS-0,70 i da to može biti posledica ili tipa supstituenta ili stepena supstitucije. Utvrđeno je da uzorci CMS-a stepena supstitucije od 0,40 do 1,10 imaju sličan oblik u rastvorima NaCl [28,33,34]. Zbog toga se može očekivati da KS-0,30 ima kompaktniju strukturu kako

od CMS-0,70 tako i od CMS-0,50. Uporedimo sada uzorke KS-0,30 i CMS-0,50. Ova dva uzorka imaju slične vrednosti DS-a, a različite molarne mase (uzorak CMS-0,50 ima oko četiri puta manju molarnu masu). Za međusobno slične makromolekule važi jednačina:

$$R_g \propto M_w^v \tag{15}$$

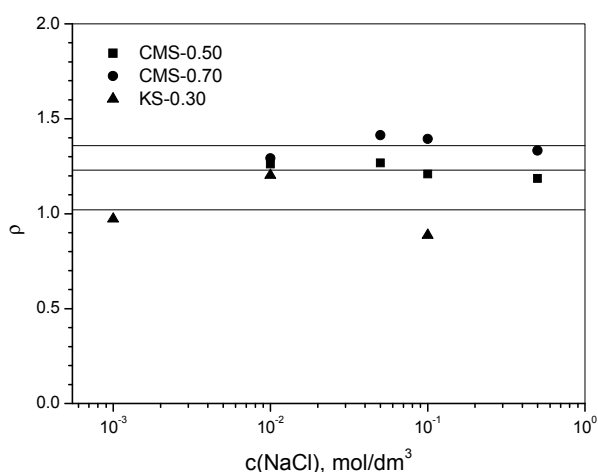
Korišćenjem ranije dobijene vrednosti parametra  $v$  od 0,4 [28,33,34] u jednačini (15), za smanjenje molarne mase od četiri puta,  $R_g$  bi trebalo da opadne za oko 40%. Eksperimentalno je dobijena za 28% manja vrednost  $R_g$  tako da se može zaključiti da tip supstituenta ima uticaj na  $R_g$ , odnosno da uzorak KS-0,30 ima kompaktniju strukturu od uzorka CMS-a.

Unutrašnja struktura makromolekula u razblaženim rastvorima najlakše se može videti upotrebom Kratki grafika. Na slici 7 prikazan je Kratki grafik uzorka KS-0,30, CMS-0,50 i CMS-0,70 u 0,1 M NaCl kao rastvaraču, kao i krive koje opisuju ponašanje krutih štapića, polidisperznih fleksibilnih linearnih makromolekula, beskonačno razgranatih makromolekula (ABC tip monomera) i krutih sfera. Idući od krutih štapića ka krutim sferama teorijske krive se pomeraju od ordinatne ka apscisnoj osi, što znači da porast segmentalne gustine doводи do pomeranja krive ka apscisnoj osi. U 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru NaCl, rezultati dobijeni za uzorke CMS-0,50 i CMS-0,70 leže na krivoj koja opisuje ponašanje polidisperznog klupka, a za uzorak KS-0,30 u oblasti između beskonačno razgranatih lanaca i polidisperznih lanaca. Pomeranje krive od apciscne ka ordinatnoj osi je posledica manje segmentalne gustine, što pokazuje da je rastojanje između segmenata uzorka CMS-a daleko veće nego kod uzorka katjonskog skroba. Ovo potvrđuje ranije zaključke koji su ukazivali na to da KS-0,30 ima kompaktniju strukturu od CMS-0,50 i CMS-0,70.



Slika 7. Kratki grafik uzorka karboksimetil-skroba i katjonskog skroba u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru natrijum-hlorida u vodi. Figure 7. Kratki graph of CMS and KS samples in 0.1 mol/dm<sup>3</sup> sodium chloride solution in water.

Još jedan od načina da se stekne uvid u strukturu makromolekula u razblaženim rastvorima je kroz određivanje parametra  $\rho$ , koji predstavlja odnos poluprečnika rotacije i hidrodinamičkog poluprečnika. Parametar  $\rho$ , za razliku od pomenutih poluprečnika, nezavisan je od molarne mase makromolekula u slučajevima kada molarne mase ne utiče na oblik makromolekula. Vrednost parametra  $\rho$  zavisi od gustine segmenata, koja je funkcija oblika makromolekula [33–36] i raste od mikrogel čestica (0,30–0,50) ka polidispersnim fleksibilnim linearnim lancima (2,05). Imajući ovo u vidu, moguće je na osnovu vrednosti parametra  $\rho$  predvideti oblik makromolekula. Za istu vrednost poluprečnika rotacije, sa porastom segmentalne gustine makromolekula raste vrednost poluprečnika zapremine makromolekula nepropustljive za rastvarač, tj. hidrodinamičkog poluprečnika, što dovodi do opadanja vrednosti parametra  $\rho$ . Na slici 8 je prikazan uticaj jonske jačine rastvarača na vrednost parametra  $\rho$  ispitivanih uzoraka. Vrednosti parametra  $\rho$  katjonskog skroba su niže od vrednosti parametra  $\rho$  uzoraka karboksimetil-skroba što je posledica veće segmentalne gustine kod makromolekula katjonskog skroba, tj. njegove kompaktnije strukture.



Slika 8. Uticaj koncentracije natrijum-hlorida u vodi na vrednost parametra  $\rho$  uzoraka karboksimetil-skroba i katjonskog skroba.

Figure 8. Influence of concentration of sodium chloride aqueous solutions on  $\rho$  value of carboxymethyl and cationic starch.

## ZAKLJUČAK

Sintetisana su dva derivata skroba: karboksimetil-skrob i katjonski skrob. Sinteza ovih derivata je izvođena dvostepenom reakcijom, gde je u prvom stupnju izvođena alkalizacija skroba, a u drugom eterifikacija. Sintetisana su dva uzorka karboksimetil-skroba: CMS-0,50 i CMS-0,70 i jedan uzorak katjonskog skroba, KS-0,30. Uzorci karboksimetil-skroba imaju stepene supstitucije 0,50 i 0,70 i molarne mase  $5,06 \times 10^6$  i  $15,4 \times 10^6$  g/mol, a uzorak katjonskog skroba ima stepen supsti-

tucije 0,30 i molarnu masu od  $19,2 \times 10^6$  g/mol. Uzorci su ispitivani metodama statičkog i dinamičkog rasipanja svetlosti u vodenim rastvorima natrijum-hlorida različite koncentracije. Uzorci CMS-0,70 i KS-0,30 imaju približno slične molarne mase i hidrodinamičke poluprečnike ali im se značajno razlikuju poluprečnici rotacije pri svim koncentracijama natrijum-hlorida. Otuda je i vrednost parametra  $\rho$  uzoraka KS-0,30 manja od CMS-0,70, što ukazuje na kompaktniju građu KS-0,30 u odnosu na CMS-0,70. Kompaktnija građa katjonskog skroba je potvrđena i konstrukcijom Kratki grafika. Poluprečnik rotacije i hidrodinamički poluprečnik opadaju sa porastom jonske jačine rastvarača mnogo izraženije kod uzorka CMS-0,50, što je očigledno posledica manje molarne mase. Kod uzorka CMS-0,70 i KS-0,30, sa porastom jonske jačine poluprečnik rotacije i hidrodinamički poluprečnik opadaju sličnom brzinom. Ova dva uzorka imaju značajno različite stepene supstitucije ali slične vrednosti molarnih masa. Iz svega ovoga, može se zaključiti da na brzinu opadanja karakterističnih poluprečnika sa jonskom jačinom rastvarača molarne mase ima značajniji uticaj od stepena supstitucije.

## Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekta br. 142023 „Sinteza i karakterizacija polimera i polimernih (nano)kompozita definisane molekulske i nadmolekulske strukture“.

## REFERENCES

- [1] H. Eierdanz (Hrsg.), Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie. VCH, Weinheim, 1996.
- [2] D. Braun, K.H. Bahlig, Herstellung und eigenschaften von cellulosebenzoat, Angew. Makromol. Chem. **220** (1994) 199–207.
- [3] V. Bojanić, S. Jovanović, R. Tabaković, I. Tabaković, Synthesis and electrochemistry of grafted copolymers of cellulose with 4-vinylpyridine, 1-vinylimidazole, 1-vinyl-2-pyrrolidinone, and 9-vinylcarbazole, J. Appl. Polym. Sci. **60** (1996) 1719–1725.
- [4] G. Reinisch, U. Radics, B. Roatsch, Rationelle stärkeacetat-synthesen, Angew. Makromol. Chem. **233** (1995) 113–120.
- [5] M. Esan, T. Brümmer, F. Meuser, Chemische und verfahrenstechnische Gesichtspunkte zur Herstellung von kationischer Kartoffelstärke durch Kochextrusion, Starch/Stärke **48** (1996) 131–136.
- [6] J. BeMiller, R. Whistler, Starch: Chemistry and Technology, Academic Press, Boston, 2009.
- [7] K.A. Finch, Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers, Plenum Press, New York and London, 1983, pp. 321–329.
- [8] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, Synthesis of carboxymethyl starch, Starch/Stärke **52** (2000) 413–419.
- [9] A.A. Ragheb, H.S. El-Sayiad, A. Hebeish, Preparation and characterization of carboxymethyl starch (cms) pro-



- ducts and their utilization in textile printing, *Starch/Stärke* **49** (1997) 238–245.
- [10] M.I. Khalil, A. Hashem, A. Hebeish, Carboxymethylation of maize starch, *Starch/Stärke* **42** (1990) 60–63.
- [11] A. Habeish, M.I. Khalil, Chemical factors affecting preparation of carboxymethyl starch, *Starch/Stärke* **40** (1988) 147–150.
- [12] D. Bhattacharyya, R.S. Singhal, P.R. Kulkarni, A comparative account of conditions for synthesis of sodium carboxymethyl starch from corn and amaranth starch, *Carbohydr. Polym.* **27** (1995) 247–253.
- [13] C.J. Tijssen, H.J. Scherpenkate, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, Optimisation of the process conditions for the modification of starch, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 2765–2772.
- [14] K. Kwon, J.H. Auh, J.W. Kim, K.H. Park, C.H. Park, C.J. Ko, Physicochemical properties and functionality of highly carboxymethylated starch, *Starch/Stärke* **49** (1997) 499–505.
- [15] M.E. Carr, M.O. Bagby, Preparation of cationic starch ether: a reaction efficiency study, *Starch/Stärke* **33** (1981) 310–312.
- [16] V. Haack, T. Heinze, G. Oelmeyer, W. Kulicke, Starch derivatives of high degree of functionalization, 8. Synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes, *Macromol. Mater. Eng.* **287** (2002) 495–502.
- [17] O. Wilke, P. Mischnick, Analysis of cationic starches: determination of the substitution pattern of *O*-(2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl ethers, *Carbohydr. Res.* **275** (1995) 309–318.
- [18] V. Goclik, P. Mischnick, Determination of the DS and substituent distribution of cationic alkyl polyglycosides and cationic starch ethers by GLC after dealkylation with morpholine, *Carbohydr. Res.* **338** (2003) 733–741.
- [19] W. Tuting, K. Wegemann, P. Mischnick, Enzymatic degradation and electrospray tandem mass spectrometry as tools for determining the structure of cationic starches prepared by wet and dry methods, *Carbohydr. Res.* **339** (2004) 637–648.
- [20] H. Grano, J. Yli-Kauhaluoma, T. Suortti, J. Kaki, K. Nurmi, Preparation of starch betainate: a novel cationic starch derivative, *Carbohydr. Polym.* **41** (2000) 277–283.
- [21] M. I. Khalil and S. Farag, Preparation of some cationic starches using the dry process, *Starch/Stärke* **50** (1998) 267–271.
- [22] M.I. Khalil, A.A. Aly, Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants, *Starch/Stärke* **53** (2001) 84–89.
- [23] R. Auzely-Velty, M. Rinaudo, Synthesis of starch derivatives with labile cationic groups, *Inter. J. Biol. Macromol.* **31** (2003) 123–129.
- [24] A. Ayoub, F. Berzin, L. Tighzert, Study of the thermo-plastic wheat starch cationisation reaction under molten condition, *Starch/Stärke* **56** (2004) 513–519.
- [25] S. Radosta, W. Vorwerg, A. Ebert, A. H. Begli, D. Grülç, M. Wastyn, Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation Processes, *Starch/Stärke* **56** (2004) 277–287.
- [26] Th. Heinze, V. Haack, Stephan Rensing, Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. preparation of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches, *Starch/Stärke* **56** (2004) 288–296.
- [27] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, M.D. Lechner, A comparison of some methods for the determination of the degree of substitution of carboxymethyl starch, *Starch/Stärke* **57** (2005) 79–83.
- [28] Ž. Stojanović, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2001.
- [29] W. Burchard, M. Schmidt, W.H. Stockmayer, information on polydispersity and branching from combined quasi-elastic and intergrated scattering, *Macromolecules* **13** (1980) 1265–1272.
- [30] W. Burchard, Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers, *Adv. Polym. Sci.* **48** (1983) 1–124.
- [31] T. Radeva, Physical Chemistry of Polyelectrolytes, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
- [32] N. Volk, D. Vollmer, M. Schmidt, W. Oppermann, K. Huber, Conformation and Phase Diagrams of Flexible Polyelectrolytes, *Adv. Polym. Sci.* **166** (2004) 29–66.
- [33] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, W. Nierling, M.D. Lechner, Light scattering and viscosity investigation of dilute aqueous solutions of carboxymethyl starch, *Starch/Stärke* **61** (2009) 199–205.
- [34] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, W. Nierling, M.D. Lechner, Oblik i veličina makromolekula karboksimetil skroba u razblaženim rastvorima, *Hem. Ind.* **63** (2009) 593–602.
- [35] W. Burchard, Solubility and solution structure of cellulose derivatives, *Cellulose* **10** (2003) 213–225.
- [36] W. Burchard, Solution properties of branched macromolecules, *Adv. Polym. Sci.* **143** (1999) 113–194.
- [37] W. Schärtl, Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2007.

**SUMMARY****INFLUENCE OF SUBSTITUENT TYPE ON PROPERTIES OF STARCH DERIVATES**Željko P. Stojanović<sup>1</sup>, Katarina B. Jeremić<sup>2</sup>, Slobodan M. Jovanović<sup>2</sup>, Wolfgang Nierling<sup>3</sup>, Manfred D. Lechner<sup>3</sup><sup>1</sup>DugaNova Ltd., Belgrade, Serbia<sup>2</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia<sup>3</sup>Department of Physical Chemistry, University of Osnabrück, Osnabrück, Germany

(Scientific paper)

The subject of the study was investigation of influence of substituent type on the properties of starch derivatives in diluted solutions. Three samples were prepared: two anionic (carboxymethyl starch, CMS) and one cationic starch (KS). Starch derivatives were synthesized in two steps. The first step was preparation of alkali starch by the addition of sodium-hydroxide to the starch dispersed in ethanol or water. In the second step, the required amount of sodium monoacetate or 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride was added to the obtained alkali starch in order to prepare CMS or KS, respectively. The degree of substitution of carboxymethyl starch was determined by back titration method, and the degree of substitution of cationic starch was determined by potentiometric titration. The degrees of substitution of prepared samples were: 0.50 (assigned as CMS-0.50) and 0.70 (assigned as CMS-0.70) for carboxymethyl starch and 0.30 (assigned as KS-0.30) for cationic starch. The properties of starch derivatives in dilute solutions were investigated by the methods of static and dynamic light scattering. Aqueous solutions of sodium chloride of different concentrations were used as solvent. The values of the mass average molar mass,  $M_w$ , radius of gyration,  $R_g$ , and second virial coefficient,  $A_2$ , were determined for all samples together with hydrodynamic radius,  $R_h$ . Molar masses of the samples were:  $5.06 \times 10^6$ ,  $15.4 \times 10^6$  and  $19.2 \times 10^6$  g/mol for CMS-0.50, CMS-0.70 and KS-0.30, respectively. The samples, CMS-0.70 and KS-0.30 had similar molar mass and hydrodynamic radius, but radius of gyration of KS-0.30 was smaller than radius of gyration of CMS-0.70 at all sodium chloride concentrations. Consequently,  $\rho$  value for KS-0.30 was smaller than for CMS-0.70, as a result of more compact architecture of KS-0.30 than of CMS-0.70. Kratky graph confirmed this result. For all samples, radius of gyration and hydrodynamic radius decreased with increasing of sodium chloride concentration, but decrease of the radius was greater for CMS-0.50 than for other two samples due to its significantly lower molar mass. On the other hand, change of both radius of gyration and hydrodynamic radius of CMS-0.70 and of KS-0.30 with increasing sodium chloride concentration were similar. It can be concluded that the decrease of both  $R_g$  and  $R_h$  with increasing sodium chloride concentration in water depends far more on molar mass than on degree of substitution.

**Ključne reči:** Karboksimetil-skrob • Katjonski skrob • Statičko i dinamičko rasipanje svetlosti • Oblik makromolekula

**Key words:** Carboxymethyl starch • Cationic starch • Static and dynamic light scattering • Shape of macromolecules