



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Jurgita Didžbalytė**

**Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties  
polielektrolitinių kompleksų vandenyje sudarymas**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovė:  
doc. dr. Ramunė Rutkaitė**

Kaunas, 2017

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties  
polielektrolitinių kompleksų vandenyje sudarymas**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

**Vadovė**

doc. dr. Ramunė Rutkaitė

**Recenzentas**

lekt. dr. Odeta Baniukaitienė

**Darbą atliko**

Jurgita Didžbalytė

Kaunas, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Jurgita Didžbalytė

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų  
vandenyje sudarymas“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Jurgitos Didžbalytės** baigiamasis darbas tema „*Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų vandenyje sudarymas*“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

# TURINYS

SANTRAUKA .....	6
SUMMARY .....	7
SANTRUMPOS .....	8
ĮVADAS .....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	10
1.1. Gamtiniai polimerai .....	10
1.1.1. Celiuliozė .....	10
1.1.2. Chitinas ir chitozanas .....	10
1.1.3. Hialurono rūgštis .....	10
1.1.4. Alginatas .....	11
1.1.5. Pektinas .....	11
1.1.6. Krakmolas .....	11
1.1.6.1. Modifikuotas krakmolas .....	13
1.1.6.2. Katijoninis krakmolas .....	13
1.1.6.3. Amfoterinis krakmolas .....	14
1.1.6.4. Anijoninis krakmolas .....	16
1.2. Fenoliniai junginiai .....	16
1.2.1. Flavonoidai .....	17
1.2.2. Paprastieji fenoliai .....	17
1.2.3. Taninai .....	19
1.2.4. Antioksidacinis fenolių aktyvumas .....	20
1.3. Polielektrolitiniai kompleksai .....	21
1.3.1. Polielektrolitinių kompleksų stuktūra .....	21
1.3.2. Polielektrolitinių kompleksų gavimo būdai .....	22
1.3.3. Kompleksų susidarymą lemiantys veiksniai .....	23
1.3.4. Polikompleksų privalumai ir taikymas .....	23
2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI .....	25
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos .....	25

2.2.	Tyrimų metodikos.....	26
2.2.1.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė .....	26
2.2.2.	Sausų medžiagų kiekio nustatymas.....	27
2.2.3.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties kompleksų vandenyje sudarymas.....	27
2.2.4.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo polikompleksų dalelių atskyrimas ir gryninimas.....	28
2.2.5.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo polikompleksų dalelių cheminės sudėties tyrimas	28
2.2.6	Bandinių vizualinių charakteristikų fiksavimas .....	29
2.2.7	Katijoninio krakmolo polikompleksų dalelių dydžio matavimas .....	29
2.2.8	Dzeta potencialo matavimas.....	30
2.2.9	Skenuojanti elektroninė mikroskopija.....	30
2.2.10	FT–IR spektroskopija.....	30
2.2.11	Antioksidacinio efektyvumo nustatymas .....	30
2.2.12	Termogravimetrinė analizė .....	31
2.2.13	Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija.....	31
2.2.14	Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas.....	31
3.	TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	33
3.1.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties sąveikos vandenyje tyrimai .....	33
3.2.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties netirpių polielektrolitinių kompleksų gavimas ir charakterizavimas .....	36
3.3.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelių FT-IR spektroskopinė analizė .....	42
3.4.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelių terminės savybės .....	46
3.5.	Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelių antioksidacinės savybės.....	51
	IŠVADOS.....	55
	LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	56

Didžbalytė, Jurgita. *Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų vandenyje sudarymas*. Magistro baigiamasis darbas / vadovas doc. Ramunė Rutkaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: *katijoninis hidroksietilkrakmolai, kavos rūgštis, polielektrolitiniai kompleksai*

Kaunas, 2017. 58 p.

## **SANTRAUKA**

Ištirtos katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties kompleksų vandenyje susidarymo sąlygos. Nustatyta, kad esant tam tikriems polikatijono ir polianijono moliniams santykiams tirpale, susidaro stabili polielektrolitinio komplekso dalelių vandeninė dispersija. Atlikus dalelių dydžio, dzeta potencialo, bei skenuojančios mikroskopijos tyrimus nustatyta, kad gautos polielektrolitinių kompleksų dalelės yra submikroninio dydžio ir teigiamo krūvio. Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties kompleksų antioksidacinis veikimas buvo panašus lyginant su kavos rūgštimi.

Didžbalytė, Jurgita. *Formation of cationic hydroxyethyl starch and caffeic acid aqueous polyelectrolyte complexes: Master's thesis in Applied Chemistry / supervisor doc. Ramunė Rutkaitė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.*

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: *cationic hydroxyethyl starch, caffeic acid,, polyelectrolyte complexes*

Kaunas, 2017, 58 p.

## **SUMMARY**

The polyelectrolyte complex formation between cationically modified hydroxyethyl starch and caffeic acid was investigated. At certain polycation and polyanion molar ratios stable aqueous particle dispersion was obtained. Zeta potential, particle size and scanning electron microscopy measurements revealed the formation of positively charged submicron – sized particles. The antioxidant effect of cationically modified hydroxyethyl starch and caffeic acid complexes was similar compared to that of caffeic acid.

## SANTRUMPOS

AOEF – antioksidacinis efektyvumas

DPPH - 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilas

DNR – deoksiribonukleorūgštis

DSK - diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

EPTMAC – (2,3-epoksiopropil)trimetilamonio chloridas

HOEK – hidroksietilkrakmolas

KOEK – katijoninis hidroksietilkrakmolas

KOEK/KVR – katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinis kompleksas

KVR – kavos rūgštis

PI – polidispersiškumo indeksas

PL – pakeitimo laipsnis

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

SN – standartinis nuokrypis

TG – termogravimetrija

TGA - termogravimetrinė analizė



## IVADAS

Esant dideliam gamtoje randamų, bioskaidžių žaliavų poreikiui, gamtinių biopolimerų pritaikymas įvairiose pramonės šakose darosi vis patrauklesnis. Vienas iš tokių biopolimerų yra krakmolas. Gamtinis krakmolas nėra patogus naudoti pramonėje, todėl turi būti modifikuojamas. Krakmolo dariniai turi gana platų panaudojimą. Jie naudojami maisto produktų gamyboje kaip tirštikliai, standikliai ir sandarinimo medžiagos. Taip pat gali būti pritaikomi popieriaus ir klijų gamyboje; naftos, dujų ar vandens valymui; farmacijos bei kosmetikos pramonėse. Krakmolo dariniai taip pat yra įtraukiami į plėvelių sudėtį, norint sustiprinti degradaciją, pasiekti didesnę bioskaidumą. Kaskart ieškomas vis platesnis modifikuotų krakmolo darinių panaudojimas.

Fenolinės rūgštys – biologiškai aktyvių junginių grupė, svarbi dėl savo antioksidacinio ir antimikrobinio efektyvumo, antivėžinio ir uždegimą slopinančio poveikio. Fenolinės rūgštys yra augalų antriniai aromatiniai metabolitai, plačiai paplitę augalų karalystėje.

Fenolinių rūgščių panaudojimą daugeliu atvejų riboja didelis jų nestabilumas. Šie junginiai yra jautrūs temperatūrai, pH, šviesos poveikiui. Vienas iš būdų sumažinti jų nestabilumą ir padidinti biologinį prieinamumą, gali būti šių junginių imobilizavimas, naudojant polimerus, kaip pavyzdžiui katijoninių grupių turintį modifikuotą krakmolą.

**Darbo tikslas:** ištirti katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų vandenyje susidarymą ir įvertinti gautų netirpių katijoninio krakmolo ir kavos rūgšties kompleksų charakteristikas bei antioksidacines savybes.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Ištirti katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties sąveiką vandenyje, bei nustatyti polielektrolitinių kompleksų susidarymo sąlygas.
2. Nustatyti netirpių vandenyje katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų susidarymo sąlygas, bei nustatyti įvairių faktorių įtaką šių kompleksų susidarymui.
3. Įvertinti gautų katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polikompleksų dalelių charakteristikas.
4. Įvertinti gautų katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polikompleksų dalelių antioksidacines savybes.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Gamtiniai polimerai

Biopolimerai – tai makromolekuliniai junginiai, kurie yra gausiai randami ir išskiriami gamtoje. Gamtinės kilmės polimerus svarbu nagrinėti, ieškoti jų panaudojimo būdų. Jie gaunami iš atsinaujinančių šaltinių, o jų naudojimas neturi žalingo poveikio gamtai. Taip pat jie yra bioskaidūs, labiau suderinami su žmogaus organizmu, nepasižymi ryškiomis atmetimo reakcijomis. Žmogaus kūnas taip pat sintetina nemažai gamtinių polimerų, tokių kaip baltymai, nukleino rūgštys [1]. Celiuliozė yra labiausiai paplitęs gamtoje polimeras, kuris yra pagrindinis struktūrinis augalų komponentas [2]. Chitinas, alginatas, krakmolas ir dar nemažai kitų biopolimerų yra išskiriami iš gamtinių šaltinių, taip pat yra ieškoma vis platesnio jų panaudojimo įvairiose pramonės šakose [3].

### 1.1.1. Celiuliozė

Celiuliozė yra linijinis homopolisacharidas, sudarytas iš  $\beta$ -D-gliukozės likučių, sujungtų  $\beta$ -1,4-glikozidiniais ryšiais. Celiuliozė yra labiausiai paplitęs biopolimeras žemėje, pasižymintis geru biologiniu suderinamumu su žmogaus organizmu ir biologiniu skaidumu. Celiuliozės žmogaus organizmas nevirškina, tačiau ji yra svarbi kaip ląsteliena, kuri padeda bendrai virškinimo sistemai. Ši medžiaga yra gaunama iš daugelio vaisių bei daržovių. Gamtoje celiuliozė susidaro augaluose vykstant fotosintezei [4]. Celiuliozės molekulės augaluose yra susisukusios į virvę primenančius pluoštelių. Celiuliozė netirpsta nei vandenyje, nei organiniuose tirpikliuose ir pasižymi brinkumu. Tirpumą galima pakeisti tik polimerą chemiškai modifikuojant. Daugiausiai celiuliozė yra taikoma popieriaus pramonėje. Tuo tarpu modifikuoti celiuliozės dariniai yra naudojami farmacijos, medicinos ir maisto pramonėje [5].

### 1.1.2. Chitinas ir chitozanas

Chitinas yra natūralus aminopolisacharidas (poli-N-acetil-gliukozaminas). Šis junginys yra pagrindinis bestuburių, vėžiagyvių ir vabzdžių apsauginis kiautų ir grybų ląstelių sienelių komponentas. Chitinas naudojamas tvarsčių, odos pakaitalų, chirurginių siūlų, priešsklerozinių preparatų gamyboje. Chitozanas yra poli-N-acetil-gliukozaminoglikanas, gaunamas šarminėje terpėje deacetilinant chitiną. Taip modifikuotas chitinas yra tirpus vandenyje. Biopolimeras yra naudojamas medicinoje, plėvelių gamyboje, kosmetikoje – kaip emulsiklis ir drėkiklis, parfumerijoje – kaip kvapų stabilizatorius [6].

### 1.1.3. Hialurono rūgštis

Hialurono rūgštis yra gamtinis linijinis polisacharidas, esantis žmogaus tarpląsteliniam skystyje, sudarytas iš N-acetil-D-gliukozamino ir gliukurono rūgšties monomerinių grandžių.

Hialuronas nuo kitų glikozaminglikanų skiriasi savo sandara – neturi sieros. Hialurono rūgštis stabdo limfocitų prisikabinimą žaizdos paviršiuje, todėl efektyviai gydo žaizdas. Ši medžiaga yra naudojama tvarščių gamyboje, ypač hidrogelių, kadangi hialuronas pasižymi dideliu vandens sugeriamumu ir klampumu. Hialurono rūgštis taip pat yra naudojama medicinos, farmacijos, kosmetikos pramonėje [7].

#### **1.1.4. Alginatas**

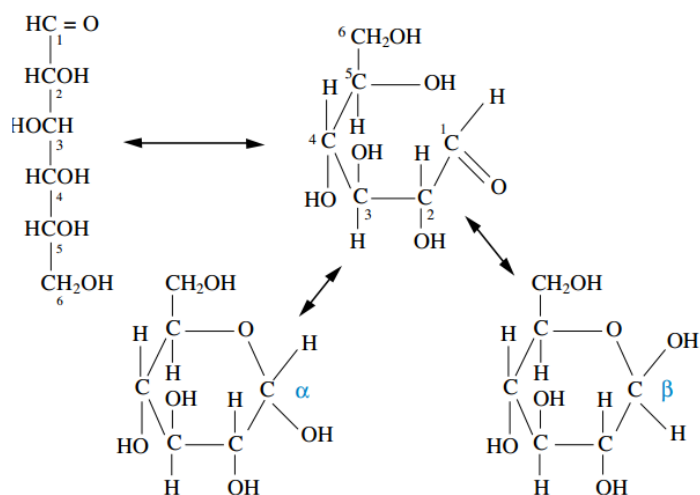
Alginatas yra gamtinis anijoninis linijinis polimeras, sudarytas iš dviejų monosacharidų –  $\beta$ -D-manurono rūgšties ir  $\alpha$ -L-gulurono rūgšties - grandžių. Jis yra išskiriamas iš jūros dumblių ląstelių sienelių. Iš skirtingų rūšių dumblių išskirti alginatai gali būti skirtingos sudėties, nuo kurios priklauso ir jų cheminės savybės. Alginatai pasižymi geromis mechaninėmis, absorbcinėmis savybėmis, yra bioskaidūs ir netoksiški. Alginatai virškinamajame trakte geba suskilti į sudėtinę dalis, todėl yra naudojami tablečių gamyboje. Tokiu būdu alginatai yra plačiai taikomi farmacijos pramonėje. Šis biopolimeras taip pat naudojamas klijų gamyboje, maisto, tekstilės pramonėse kaip tirštiklis, emulsiklis, stabilizatorius, dažiklis [8].

#### **1.1.5. Pektinas**

Pektinas yra heteropolisacharidas, sudarytas iš galakturono rūgšties ir galakturono rūgšties metilo esterio monomerinių grandžių. Pektinas gali būti skirstomas į du skirtingus tipus – vandenyje tirpų ir netirpų. Tirpumas vandenyje priklauso nuo polimerizacijos laipsnio, metoksigrupių skaičiaus ir pasiskirstymo. Kuo trumpesnė polimerinė grandinė, mažesnė molekulinė masė ir kuo daugiau metoksigrupių, tuo greičiau pektinas tirpsta. Dažnai pektinas yra papildomai metoksilinamas, kad labiau tirptų vandenyje ir būtų patogesnis naudoti pramoninėje gamyboje. Taip pat šis biopolimeras gali sudaryti gelį [9]. Praktiniam naudojimui, pektinas dažniausiai yra išskiriamas iš citrusinių vaisių. Jis kaupiasi augalinių ląstelių sienelėse bei tarpląsteliniam skystyje. Pektinas yra gamtinė, netoksiška ir nebrangi medžiaga, todėl palanki naudoti farmacijoje, medicinoje bei maisto pramonėje [10].

#### **1.1.6. Krakmolas**

Krakmolas – tai biopolimeras, sudarytas iš D-gliukopiranozės monomerinių grandžių, tarpusavyje sujungtų  $\alpha$ -1,4 ir  $\alpha$ -1,6 gliukozinėmis jungtimis. Formuojantis polimerui, pirmas D-gliukopiranozės molekulės anglies atomas jungiasi su ketvirtu arba šeštu to paties fragmento anglies atomu (1.1 pav.). Krakmolo molekulės viename gale yra laisva aldehido grupė – redukuojanti grupė, o kitame molekulės gale yra vadinama neredukuojanti – hidroksigrupė. Žiedinė D-gliukopiranozės forma gali turėti  $\alpha$  arba  $\beta$  konfigūracijas, tačiau krakmolo molekulės pasižymi tik  $\alpha$  ryšiais.  $\beta$  konfigūraciją turi celiuliozės molekulė.



**1.1 pav.** Atviros grandinės ir D-gliukopiranozės žiedo struktūros. Žemiau – žiedo  $\alpha$  ir  $\beta$  konfigūracijos.

Dėl  $\beta$  konfigūracijos, celiuliozė sudaro juostos pavidalo struktūrą, o krakmolo grandinės yra spiralinės struktūros.  $\alpha$  konfigūracija ir spiralinė struktūra lemia krakmolo unikalias savybes. Krakmolas, priešingai nei celiuliozė, gali būti virškinamas žmogaus organizme – hidrolizuojamas amilazės fermentų. Jis gali būti dviejų tipų – linijinės (amilozė) ir šakotos struktūros (amilopektinas). Šių dviejų polimerų struktūriniai skirtumai lemia ir skirtingas krakmolų savybes [11]. Amilozė yra sudaryta iš  $\alpha$ -1,4-D-gliukopiranozės, spiralės struktūros, mažos molekulinės masės polimeras. Ji gali sudaryti kompleksus su laisvųjų riebalų rūgštimis, gliceridais, alifatiniais alkoholiais ir jodu. Jodas amilozę nudažo mėlyna spalva. Dar viena gerai žinoma amilozės savybė yra jos gebėjimas suformuoti gelį [12]. Amilopektinas yra sudarytas iš  $\alpha$ -1,4 ryšiais sujungtų gliukozės segmentų ir  $\alpha$ -1,6 ryšiais sujungtų atšakų. Apie 4 – 6 % visų ryšių amilopektino molekulėje sudaro  $\alpha$ -1,6 ryšiai. Ši konfigūracija nulemia kristalinę amilopektino prigimtį. Tai yra didelės molekulinės masės polimeras. Jodas amilopektiną nudažo rausvai ruda spalva. Kadangi amilopektino molekulinė masė yra didesnė nei amilozės, tai želatinizacija vyksta labai lėtai arba gelis apskritai nesusidaro. Įprastai amilozės molekulinė masė yra mažesnė negu 0,5 milijono, tuo tarpu amilopektino – 50 – 500 milijonų. Taip pat molekulinės masės dydį nulemia krakmolo kilmė, t.y. molekulinės masės dydis priklauso nuo to, iš kokio augalinio šaltinio jis yra išskirtas. Amilozės ir amilopektino santykis krakmolo molekulėje yra labai svarbus faktorius, norint jį pritaikyti skirtingose pramonės šakose [11].

Krakmolas gausiausiai pramonėje išgaunamas iš kukurūzų, bulvių ir kviečių. Tačiau taip pat gali būti išskiriamas ir iš ryžių, žirnių, palmių šerdžių, avižų, miežių, rugių. Krakmolas gali būti naudojamas klijų, popieriaus, tekstilės gamybos pramonėje [12].

### 1.1.6.1. Modifikuotas krakmolas

Gamtinis krakmolas nėra patogus naudoti pramonėje, todėl turi būti chemiškai ar fiziškai modifikuojamas. Chemiškai modifikuojant krakmolą vykdomos esterinimo, eterinimo arba oksidacijos reakcijos, kuriose dalyvauja  $\alpha$ -D-gliukopiranozės likučio hidroksilo grupės. Pramonėje modifikuoti krakmolai yra gaunami maišant organinį reagentą su vandenine krakmolo suspensija, kontroliuojant terpės šarmingumą (pH=7 – 9 esterinant ir pH=11 – 12 vykdant eterinimo reakciją) ir temperatūrą (paprastai 60 °C). Dažnai papildomai naudojamas natrio sulfatas arba natrio chloridas, siekiant reakcijos metu apriboti krakmolo granulių brinkimą. Vėliau susidariusi suspensija neutralizuojama, plaunama vandeniu, filtruojama ir džiovinama, kol gaunamos sausos granulės. Modifikuojant krakmolą pramonėje, pakeitimo laipsnis įprastai gaunamas iki 0,2.

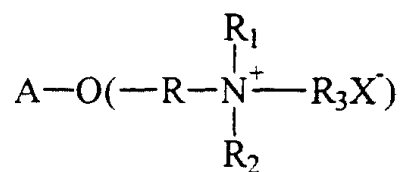
Modifikavimo reakcijas vykdant sausame ir pusiau sausame būvyje bei etanolyje arba izopropanolyje galima gauti didesnio pakeitimo laipsnio modifikuotą krakmolą.

Krakmolas gali būti modifikuojamas prijungiant nejoninius, katijoninius, anijoninius bei hidrofobinius segmentus. Skirtingas modifikavimas lemia atitinkamas krakmolo savybes, kurios aktualios skirtinguose pramoninės gamybos procesuose.

Krakmolo dariniai naudojami maisto produktų gamyboje kaip tirštikliai, standikliai ir sandarinimo medžiagos. Taip pat gali būti pritaikomi popieriaus ir klijų gamyboje; naftos, dujų ar vandens valymui. Modifikuoti krakmolo dariniai dar naudojami farmacijos bei kosmetikos pramonėse, valiklių gamyboje. Krakmolo dariniai vis dažniau yra įtraukiami į plėvelių sudėtį, norint sustiprinti degradaciją, pasiekti didesnę bioskaidumą [13].

### 1.1.6.2. Katijoninis krakmolas

Katijoninis krakmolas yra gaunamas vykdant eterinimo reakciją su junginiais, turinčiais ketvirtinio amonio grupių (1.2 pav.). Ketvirtinio amoniogrupių turintis katijoninis krakmolas gaunamas krakmolui reaguojant 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu arba 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridu, kuris yra paverčiamas į reaktingą epoksido formą šarminėmis reakcijos sąlygomis. Daugelyje galutinių produktų yra 0,1 – 1,6 % azoto (pakeitimo laipsnis apie 0,05). Šiuo metu maisto produktuose maksimalus leistinas azoto kiekis yra 5 %.



**1.2 pav.** Ketvirtinio amonio grupės turinčio katijoninio krakmolo bendroji formulė. A – krakmolas, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – alkiliniai pakaitai, X<sup>-</sup> – chloras.

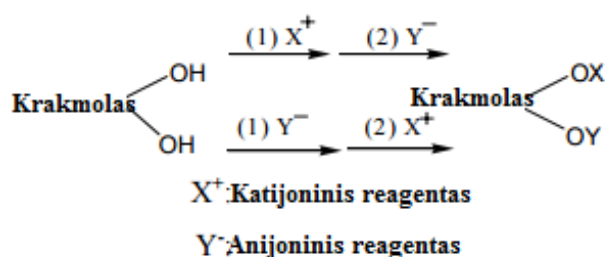
Tretinio amino krakmolo dariniai gaunami vykdant eterinimo reakciją su dietilaminoetilchloridu. Protonizuojant tretinio aminogrupes turintį krakmolą rūgštinėje terpėje gaunamos katijoninės grupės. Modifikuotas 2-chloroetilmorfolinu krakmolas yra naudojamas popieriaus gamyboje kaip priedas, gerinantis popieriaus paviršiaus savybes [14].

Krakmolo katijonizavimo reakcija 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu sausame būvyje yra komerciškai plačiai naudojama. Reakcija vyksta tarp reagentų ir katalizatoriaus, sudarant homogeninį mišinį. Katalizatoriaus dalis susideda iš silicio dioksido, kuris pasižymi dideliu paviršiaus plotu, bei šarminio agento – kalcio oksido arba kalcio hidroksido ir silikatų.

Katijonizavimo reakcijos naudojant tirpiklius vyksta efektyviau. Gali būti naudojami tokie tirpikliai kaip metanolis ir izopropanolis, etanolis ir kt. Katijoninio krakmolo kleisteris naudojamas popieriaus gamyboje kaip stabilizuojanti emulsija [13].

### 1.1.6.3. Amfoterinis krakmolas

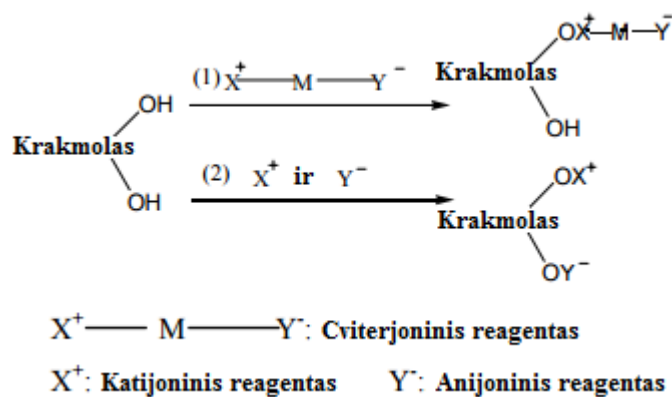
Amfoteriniai krakmolai yra esterinti arba skiepyti krakmolai, turintys katijoninių ir anijoninių grupių. Katijoninės grupės krakmole gali būti amino-, amonio-, sulfonio- arba fosfonio grupės. Anijoninės grupės paprastai yra karboksi-, fosfato- arba sulfonatogrupės. Teigiamo ir neigiamo krūvio grupės prie krakmolo gali būti prijungiamos skirtingais metodais – pirma vykdant katijonizavimą, o vėliau anijonizavimą, arba pirmiau vykdant anijonizavimą, o vėliau katijonizavimą, arba abu procesus tuo pačiu metu. Katijoninės ir anijoninės grupės gali būti toje pačioje arba skirtingose krakmolo molekulės pozicijose. Amfoterinio krakmolų sintezė vykdoma naudojant tirpiklius arba sausomis sąlygomis. Sausa reakcija yra ekologiškesnė, nes nereikia naudoti organinių tirpiklių, pasižymi aukštu efektyvumu, sunaudojama mažiau energijos [15]. Dažniausiai amfoterinis krakmolas sintetinamas dviem stadijomis (1.1 schema).



1.1 schema. Amfoterinio krakmolo dvistadijinio gavimo reakcijos schema.

Procesui yra naudojami katijoniniai ir anijoniniai reagentai. Pirmą prijungiamas katijoninis arba anijoninis segmentas, sekančiame etape – priešingo krūvio segmentas. Vykdomos eterinimo reakcijos.

Amfoteriniai krakmolai taip pat gali būti paruošiami pagal vienos stadijos reakcijos mechanizmą (1.2 schema).



**1.2 schema.** Vienos stadijos amfoterinio krakmolo gavimo reakcijos schema.

Čia krakmolas jungiasi su cviterjoniniu reagentu arba su katijonizuojančiu ir anijonizuojančiu reagentu vienu metu. Kaip ir dviejų stadijų reakcijos atveju, vykdomos eterinimo reakcijos.

Modifikavimui naudojami katijonizavimo agentai, sudėtyje turintys amino-, amonio-, sulfonio- arba fosfoniogrupių. Dažniausiai naudojami 2,3-epoksi-propiltrimetil amonio ir 2-hidroksipropil trimetilamonio chloridai. Taip pat naudojami 2-hidroksi-3-metakriloiloksipropiltrimetilhidrazinamonio chloridas, dimetildialilamonio chloridas, 2-dimetilaminoetilmetakrilatas. Betaino chloridas arba betaino anhidridas yra gamtiniai katijonizavimo agentai.

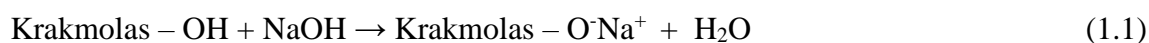
Modifikavimui naudojami anijonizavimo reagentai, sudėtyje turintys fosfato- (polifosfatai, trimetafosfatai, heksametafosfatai, pirofosfatai), fosfonato-, sulfato-, sulfonato-, karboksilato- ar karboksigrupių. Karboksigrupės gali būti gaunamos ir be papildomų reagentų krakmolą veikiant oksidatoriumi (vandenilio peroksidu, vandenilio bromido rūgštimi ar bromu). Anijonines grupes turintys akrilatai, 2-akrilamido-2-metil-1-propanosulfonatas ir natrio stirenosulfonatas, dažnai naudojami anijonizavimo reakcijos metu.

Yra žinoma tik keletas cviterjoninių reagentų, tinkamų amfoterinio krakmolo sintezei. Jie paruošiami prieš pat krakmolo modifikavimo procesą. Tai (3-metakriloilamidopropil)-dimetil(3-sulfopropil)-amonis, 3-(2-akrilamido-2-metilpropildimetilamonio)-1-propanosulfonatas, 3-dimetil(metakriloiloksietil)amonio propanosulfonatas ir 3-(N,N-dialil-N-metilamonio)propanosulfonatas.

Amfoterinis krakmolas gali būti naudojamas popieriaus gamyboje; kosmetikos pramonėje kaip tirštiklis, emulsijos stabilizatorius, o taip naftos pramonėje ir nuotekų valymo sistemose [16].

#### 1.1.6.4. Anijoninis krakmolis

Anijoninis krakmolis gaunamas vykdamas karboksilinimo reakciją. Ši reakcija yra dviejų stadijų. Pirmoji stadija yra šarminimas. Joje yra aktyvuojama krakmolo hidroksigrupė. Ji yra paverčiama reakcingesniu dariniu:



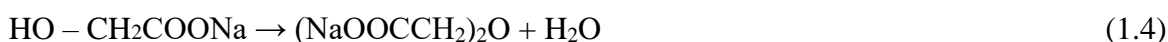
Antroji stadija yra eterinimas:



Šio metodo trūkumas – gali vykti nepageidaujamos šalutinės reakcijos tarp šarmo ir monochloracto rūgšties (1.3), bei tarp monochloracto rūgšties ir vandens, tačiau pastaroji reakcija yra labai lėta, ne taip dažnai vykstanti.



Susidariusi natrio druska gali toliau reaguoti su tokiomis pat molekulėmis (1.4) arba su monochloracto rūgštimi (1.5), susidaro dvigubai natrio druskai [11].



Anijoninio krakmolo dariniai gali būti naudojami klijų, popieriaus dangų gamyboje; maisto pramonėje, kaip tirštiklis; vandens filtravimui; molio valymui; porceliano ir dolomito gamybos atliekų valymui [17].

#### 1.2. Fenoliniai junginiai

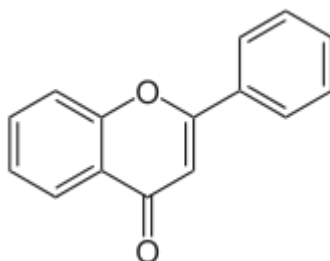
Pastaraisiais dešimtmečiais, augaluose esantys fenoliniai junginiai sulaukė didelio mokslininkų susidomėjimo. Šie junginiai yra augalų antrinio metabolizmo produktai ir yra labai svarbūs augalų fiziologijai, morfologijai, pigmentacijai, atlieka augimo ir reprodukcijos funkcijas, taip pat augalui suteikia atsparumą aplinkos veiksniams. Fenoliai apima maždaug 8000 skirtingų junginių. Jiems visiems būdingas bendras struktūros elementas – aromatinis žiedas, kuriame yra bent vienas hidroksipakaitas. Fenoliai gali egzistuoti tiek kaip mažos molekulinės masės junginiai, tiek kaip polimerai, turintys didelę molekulinę masę (polifenoliai). Šie junginiai augaluose egzistuoja konjuguotoje formoje kartu su vienu arba daugiau cukraus likučių, tarpusavyje sujungtų hidroksigrupe. Minėti cukrūs gali būti monosacharidai, disacharidai, ar oligosacharidai. Dažniausiai su fenoliniais junginiais jungiasi gliukozė. Galaktozė, ksilozė, gliukurono, galakturono rūgštys ir daugelis kitų taip pat gali konjuguotis su fenoliais. Polifenoliai gali jungtis ir su kitais junginiais, pavyzdžiui, karboksirūgštimis, organinėmis rūgštimis, aminais ir lipidais [18]. Nemažai fenolinių junginių pasižymi antimikrobinėmis, antioksidacinėmis, priešopinėmis ir priešgrybelinėmis savybėmis. Polifenoliai gali būti naudojami hipertenzijos, kraujagyslių sutrikimų, hipercholesterolemijos profilaktiniam gydymui.



Fenoliniai junginiai taip pat yra naudojami dažų, popieriaus gamyboje, taip pat kaip priedai (gamtiniai dažikliai ir konservantai) maisto ir kosmetikos pramonėje, farmacijoje [19].

### 1.2.1. Flavonoidai

Flavonoidai yra labiausiai augaluose paplitusi fenolinių junginių grupė. Jų bendrą struktūrą geriausiai atspindi difenilpropanas (1.3 pav.). Ši struktūra susidaro deguonimi prisotintam heterociklui prisijungiant prie dviejų aromatinių žiedų. Flavonoidai dažniausiai gamtoje sutinkami glikozidų pavidalu.



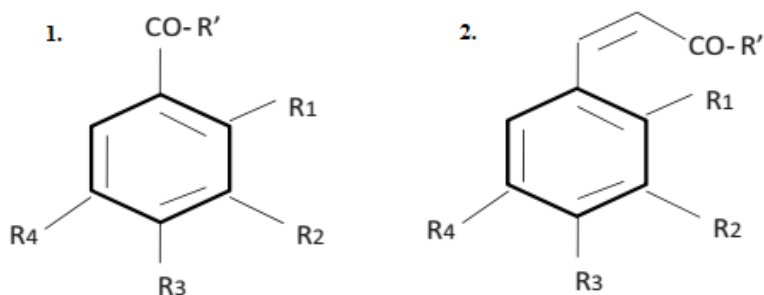
1.3 pav. Flavonoidų struktūrinė formulė

Flavonai (apigeninas, luteolinas, diosmetinas), flavonoliai (kvercetas, miricetas) ir jų glikozidai yra plačiausiai iš visų flavonoidų gamtoje paplitę junginiai. Flavonoidai randami daugelyje augalų, jų nėra tik dumbliuose ir grybuose. Kai kurie flavonoidai (katechinas, epikatechingalatas, galokatechinas) yra sudedamieji taninų komponentai, nors gali egzistuoti ir kaip laisvieji monomerai. Antocianinai (pelargonidinas, malvidinas, cianidinas) yra svarbiausia vandenyje tirpių augalų pigmentų grupė, kuri nulemia gėlių, vaisių bei lapų spalvą. Šie junginiai augaluose egzistuoja glikozidinėje formoje [20].

### 1.2.2. Paprastieji fenoliai

Paprastieji fenoliai randami daugelyje augalų rūšių. Šie junginiai gali egzistuoti kaip fenolio rūgštys (galo, vanilino ir kt.) arba aldehydai, pvz. p-hidroksibenzaldehidai. Taip pat egzistuoja fenilacto rūgštys bei acetofenonai, tačiau jie nėra paplitę augaluose.

Svarbiausi paprastieji fenoliai yra hidroksicinamono rūgštys ir jų dariniai. Fenolines rūgštis pagal struktūrą galima skirstyti į benzoines (C6-C1) ir cinamono rūgštis (C6-C3) (1.4 pav.).



1.4 pav. Benzoinių (1) ir cinamono rūgščių (2) darinių struktūrinės formulės

Benzoinės rūgštys yra aromatiniai eteriai. Cinamono rūgštys – karboksirūgšties eteriai, turintys nesočią alifatinę grandinę ir benzeno žiedą. Nepaisant junginių kilmės ir struktūros, visos šios molekulės pasižymi geromis antioksidacinėmis, antimutageninėmis, antivirusinėmis, antibakterinėmis, priešgrybelinėmis ir priešuždegiminėmis savybėmis [21]. Skirtingi junginiai benzoiniuose ir cinamono dariniuose turi skirtingus pakaitus (1.1 lentelė) [22].

**1.1 lentelė.** Fenolinių rūgščių klasifikacija ir benzoinių bei cinamono rūgščių struktūrinėse formulėse (žr. 1.4 pav.) esantys pakaitai.

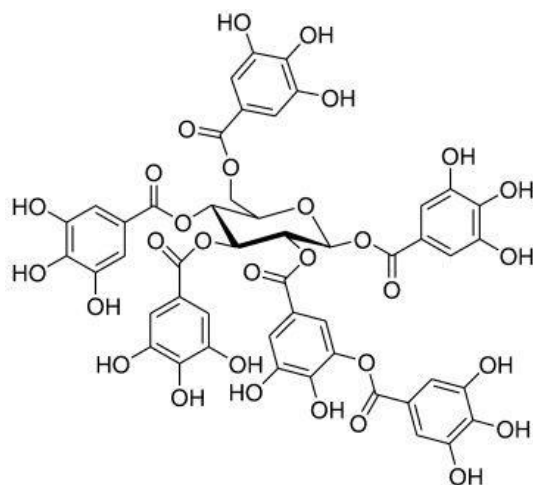
<b>Benzoinis darinys</b>	<b>R'</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub></b>	<b>Cinamoninis darinys</b>
	H	H	H	H	H	Cinamono aldehidas
4-hidroksibenzaldehidas	H	H	H	OH	H	
Protokatechino aldehidas	H	H	OH	OH	H	
Vanilinas	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	
Siringaldehidas	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	
Metilvanilinas	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	
Acetovanilonas	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	
Acetosiringonas	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	
Metilvanilatas	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	
Metilsiringatas	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	
	OCH <sub>3</sub>	H	H	OH	H	Metilkumaratas
	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	Metilferulatas
Benzoinė rūgštis	OH	H	H	H	H	Cinamono rūgštis
p-Hidroksibenzoinė rūgštis	OH	H	H	OH	H	p-Kumaro rūgštis
Salicilo rūgštis	OH	OH	H	H	H	
3-Hidroksibenzoinė rūgštis	OH	H	OH	H	H	
α-Rezorcilo rūgštis	OH	H	OH	H	OH	
β-Rezorcilo rūgštis	OH	OH	H	OH	H	
	OH	H	OH	OH	H	Kavos rūgštis
Gentiso rūgštis	OH	OH	H	H	OH	
Galo rūgštis	OH	H	OH	OH	OH	
Vanilino rūgštis	OH	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	Ferulo rūgštis
Izovanilino rūgštis	OH	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	
p-Anisino rūgštis	OH	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	
Siringo rūgštis	OH	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	Sinapo rūgštis
Veratro rūgštis	OH	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	

Fenolinės rūgštys gausiai randamos augalinės kilmės maisto produktuose. Vaisių ir daržovių lapuose, sėklose ir luobelėse bei grūduose yra susikaupia didžiausi šių junginių kiekiai. Organizme šie junginiai veikia kaip antioksidantai, kurie užkerta kelią laisvųjų radikalų oksidacijos reakcijoms ląstelėse. Fenolinių rūgščių gausu manguose, uogose, obuoliuose, citrusiniuose vaisiuose, slyvose, vyšniose, kiviuose, svogūnuose, arbatoje, kavoje, raudoname vyne ir kviečių, ryžių, kukurūzų ar avižų miltuose. Galo rūgštis randama arbatoje ir vynuogių sėklose. Kavoje yra nemažai kavos ir chlorogeno rūgščių. Mėlynėse, kiviuose, slyvose, vyšniose ir obuoliuose taip pat yra daug kavos rūgšties. Raudonajame vyne ir citrusiniuose vaisiuose yra cinamono rūgšties. Ferulo rūgšties daugiausiai yra aptinkama nesmulkintuose grūdų kviečiuose, ryžiuose ir avižų bei kukurūzų miltuose [23].

### 1.2.3. Taninai

Skirtingai nei anksčiau aprašyti augaluose randami fenoliniai junginiai, taninai yra didelės molekulinės masės junginiai. Šie junginiai yra hidroksilintos molekulės, kurios sudaro netirpius kompleksus su angliavandeniais bei baltymais. Pavyzdžiui, taninai sudaro stabilius baltymų kompleksus su odos kolagenu, augaluose egzistuoja glikozidinėje formoje.

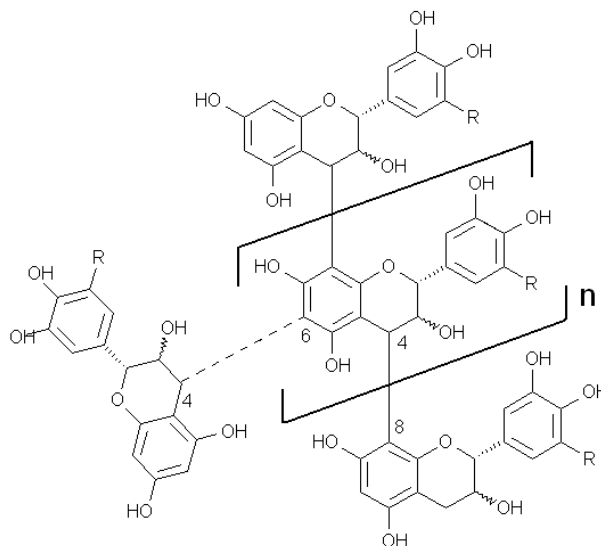
Augalų taninai gali būti suskirstyti į dvi pagrindines grupes: hidrolizuojami ir kondensuoti taninai. Egzistuoja ir trečioji grupė taninų – florotaninai. Florotaninai randami tik rauduosiuose jūros dumbliuose ir žmonių vartojami retai. Hidrolizuojamų taninų struktūrinė formulė (1.5 pav.) susideda iš galo rūgšties molekulių, prijungtų prie dimerinės kondensacijos produkto, įprastai gliukozės.



1.5 pav. Hidrolizuojamų taninų struktūrinė formulė

Tarpusavyje jungiantis šiems junginiams susidaro didelės molekulinės masės polimerai. Kaip jų pavadinimas rodo, šie taninai yra lengvai hidrolizuojami rūgštimis, šarmais, karštu vandeniu ar tam tikrais fermentais. Hidrolizės produktai – polihidroksilis alkoholis ir fenilkarboksirūgštys [24].

Kondensuoti taninai arba proantocianidinai taip pat yra didelės molekulinės masės polimerai. Monomerinės grandys yra flavanolis (katechinas, epikatechinas ir pan.) ir flavan-3,4-diolis arba leukoantocianidinas. Oksidacinė kondensacija vyksta tarp heterociklo ketvirto anglies atomo (C4) ir fenolio šešto (C6) arba aštunto (C8) anglies atomo (1.6 pav.).

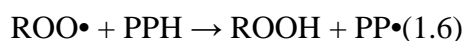


1.6 pav. Kondensuotų taninų struktūrinė formulė

Oligomeriniai proantocianidinai ir mažos molekulinės masės hidrolizuojami taninai yra tirpūs acetone, metanolyje, ir vandenyje. Didelės molekulinės masės kondensuoti ir hidrolizuojami taninai bei taninai sudarę kompleksinius junginius su baltymais ar ląstelių sienelės polisacharidais, šiuose tirpikliuose yra netirpūs. Ši taninų savybė dažnai nulemia esmines klaidas augalų polifenolinių junginių kiekybiniuose vertinimuose, nes įprastai vykdoma ekstraktų analizė, neįvertinant netirpių taninų kiekio [25].

#### 1.2.4. Antioksidacinis fenolių aktyvumas

Susidomėjimas augaliniuose maisto produktuose esančiais fenolinių junginiais išaugo dėl jų antioksidacinio poveikio. Ilgalaikis žalingų laisvųjų radikalų poveikis gali sukelti vėžinius susirgimus, širdies ir kraujagyslių negalavimus. Nustatyta, kad nuolatinis produktų, kuriuose yra fenolinių medžiagų, vartojimas sumažina širdies, kraujagyslių ligų ir tam tikrų vėžinių susirgimų riziką. Šių junginių antioksidacinis poveikis pasireiškia laisvųjų radikalų bei metalo jonų neutralizavimu. Polifenoliai (PPH) stabdo oksidacijos reakciją, kaip donorą prijungiant prie radikalo vandenilio atomą:



Be to, fenoksi- radikalų tarpiniai produktai (1.8), (1.9) yra santykinai stabilūs, todėl nauja grandininė reakcija nėra lengvai inicijuojama. Tačiau tarpiniai produktai reaguojant su kitais laisvaisiais radikalais veikia kaip iniciatoriai.



Esant tam tikroms sąlygoms (didelė fenolinių junginių koncentracija, didelis terpės pH ir aplinkoje esant geležies jonams), fenolio junginiai gali prarasti savo antioksidacines savybes.

Antioksidacinis polifenolių poveikis žmogaus organizmui pasireiškia vazoprotekciniu, hipolipideminiu poveikiu. Įvairių tipų polifenoliai (fenolinės rūgštys, hidrolizuojami taninai ir flavonoidai) gali pasižymėti ir antikancerogeninėmis savybėmis. Šie junginiai dalyvauja reakcijose, kurios stabdo piktybinių auglių vystymąsi, saugo DNR nuo oksidacinio pažeidimo. Šios medžiagos inaktyvuoja kancerogenus, slopindami genų ir fermentų mutaciją [26].

### 1.3. Polielektrolitiniai kompleksai

Naujausių technologijų dėka, kuriami pažangesni vaistai, kurie kontroliuoja veiklios medžiagos atpalaidavimo greitį, palaiko terapinio veikimo trukmę, leidžia aktyviai medžiagai nukeliauti į tam tikrus organus, nespėjant jai suirti. Nustatyta, jog polimerai, sudarydami kompleksą su aktyviaja medžiaga, gali keisti pastarosios skilimo temperatūrą, pH, sumažinti šviesos poveikį. Dėl skirtingų polimero fizikinių ir cheminių savybių, farmacijoje jie naudojami kaip apsauginė vaistinės medžiagos danga, veiklios medžiagos pernešėjas, tablečių rišamoji medžiaga, užpildas. Šiuose kompleksuose veiklioji medžiaga nėra sulaikoma, ji išlaiko savo terapinį veikimą. Kompleksų su polimeru sudarymas padidina aktyviosios medžiagos biologinį prieinamumą, padaro ją atsparesne aplinkos poveikiui.

Vykstant sąveikai tarp dviejų priešingų krūvių polimerų, veikiant elektrostatinėms jėgoms, susidaro kompleksai, dar vadinami polielektrolitiniais kompleksais. Van der Valso jėgos, vandeniliai ryšiai ir hidrofobinė dipolio sąveika taip pat gali prisidėti prie kompleksų susidarymo. Bioskaidi, netoksiška, gerai tirpi vandenyje sistema yra gera alternatyva kitoms sistemoms, kurioms gauti yra būtinas organinių tirpiklių naudojimas. Polielektrolitiniai kompleksai gali egzistuoti nanodalelių, hidrogelio, mikrokapsulių, nanoemulsijų pavidale [27].

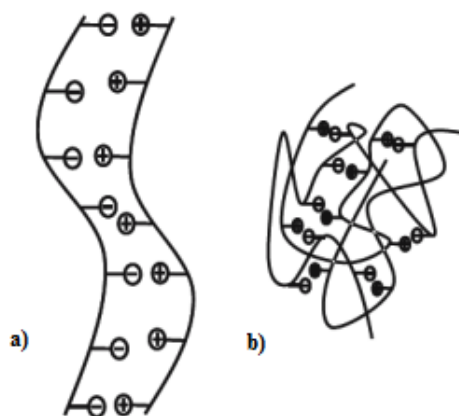
#### 1.3.1. Polielektrolitinių kompleksų struktūra

Polielektrolitiniai kompleksai gali būti dviejų skirtingų struktūrų:

1. Linijinė struktūra (1.7 pav., a)). Kompleksai gaunami, esant mažoms kompleksadarių koncentracijoms. Turi ribotą polielektrolitinių grandinių skaičių. Kompleksai gaunami sąveikaujant mažos ir didelės molekulinės masės polijonams, turintiems silpnas jones

grupės. Molekulinė agregacija vyksta tam tikromis stochiometrinėmis sąlygomis. Kompleksai gali egzistuoti tirpioje arba mikrodalelių formoje.

2. Agreguotų krūvių struktūra (1.7 pav. b)). Kompleksai gauti esant didesnėms kompleksadarių koncentracijoms. Turi nemažą polielektrolitinių grandinių skaičių, o šios grandinės tarpusavyje yra persipynusios. Kompleksai gaunami sąveikaujant panašios molekulinės masės polijonams, turintiems stiprias jonines grupes. Susidarant kompleksams vyksta agregacija, o kompleksas egzistuoja netirpioje formoje, mikro- ir nanodalelėmis [28].



1.7 pav. Linijinė (a) ir agreguotų krūvių (b) polielektrolitinių kompleksų struktūros.

### 1.3.2. Polielektrolitinių kompleksų gavimo būdai

Polielektrolitiniai kompleksai gali būti gaunami keturiais skirtingais metodais, kurie yra naudojami skirtingų parametrų dalelėms gauti.

1) Polielektrolitinis titravimas. Į vieno polielektrolito (paprastai katijono) tirpalą lėtai lašinamas priešingo krūvio polielektrolitas. Tirpalas titravimo metu yra nuolat maišomas. Lašinimo greitis palaikomas maždaug 1 mililitras per minutę. Vandens terpėje susidaro stabilus koloidinis tirpalas [29].

2) Maišymo metodas. Tai palyginti naujas polielektrolitinio komplekso sudarymo būdas. Komplekso formavimas priklauso nuo dviejų parametrų – maišymo trukmės ir intensyvumo. Šio metodo privalumas – visiška dalelių dydžio kontrolė. Mažos dalelės susidaro maišant ilgai ir energingai. Didžiausios komplekso dalelės susiformuoja per trumpiausią maišymo laiką. Didesnės reagentų pradinės koncentracijos taip pat lemia didelių dalelių susidarymą. Susidarančių kompleksų savybės priklauso ir nuo terpės pH [30].

3) Ekstruzijos karštame taške metodas. Ekstruderyje maišant blogai tirpstančius rūgštinius vaistus su polimero lydalų aukštoje temperatūroje susidaro polielektrolitiniai kompleksai. Kaitinant aukštoje temperatūroje, medžiagos yra joninėje formoje ir gali sąveikauti tarpusavyje. Tokiu būdu gauti kompleksai gali būti ir nestabilūs [31].

4) Saviorganizacijos metodas. Šis procesas naudojamas daugiasluoksniams dariniams suformuoti. Vykstant adsorbcijos procesui formuojami polielektrolitų sluoksniai, kurie

prisitvirtina veikiant stiprioms elektrostatinėms jėgoms. Tokiu būdu gautos daugiasluoksnės polielektrolitų sistemos naudojamos imobilizuojant į daleles įvairius joninius junginius ar formuojant nanostruktūras. Nanokompleksai ruošiami naudojant dviejų komponentų vandeninius tirpalus. Vienas iš komponentų yra aktyvios medžiagos polijonas, o kitas – priešingo krūvio polielektrolitas. Norint gauti sausas stabilias nanokomplekso daleles, tirpalas yra liofilizuojamas. Kompleksų formavimosi efektyvumą taip pat lemia vaisto ir polimero koncentracijų santykis [32].

### **1.3.3. Kompleksų susidarymą lemiantys veiksniai**

1) Krūvio tankis. Vykdyt daugiasluoksnį kompleksų formavimą tirpale yra reikalingas minimalus krūvio tankis. Tokiomis sąlygomis yra gaunami storiausi sluoksniai. Tuo tarpu didesnis krūvio tankis padidina polielektrolito tirpumą.

2) Elektrolitų koncentracija. Didinant polielektrolitų koncentraciją, kompleksų stabilumas mažėja. Polielektrolitinių kompleksų nestabilumo riba priklauso dar ir nuo to, kokio tipo elektrolitas yra naudojamas [33].

3) Terpė pH. Polielektrolitinių kompleksų formavimą įtakoja ir terpės pH. Keičiant pH, keičiasi visos sistemos krūvis, o tai įtakoja ir gaunamo komplekso išėigą.

4) Joniniai pakaitai. Polikompleksai, kurie susidaro dalyvaujant silpniems polielektrolitams, skirtingai nei stiprių polielektrolitų kompleksai, susidaro iš karto, sumaišius tirpalus. Silpnų polielektrolitų joninių grupių disociacija priklauso nuo tirpalo pH, koncentracijos tirpale ir kitų tirpalo savybių. Stiprių polielektrolitų jonogeninių grupių disociacija beveik nepriklauso nuo tirpalo pH. Jos yra pilnai disocijuotos tiek rūgščioje, tiek šarminėje terpėse [34].

5) Molekulinė masė. Mažos molekulinės masės elektrolitai dažnai sudaro stabilų kompleksą (koloidinį tirpalą). Naudojant tokius polielektrolitus gaunamos ir mažesnio dydžio dalelės. Tuo tarpu, naudojant didesnės molekulinės masės polielektrolitus, formuojamos didesnio dydžio dalelės, kurios dažniausiai nėra stabilios.

6) Maišymo greitis. Mažos molekulinės masės polielektrolitinių kompleksų sudarymui reikia trumpesnio laiko, kad susiformuotų mažo dydžio dalelės. Iki tam tikros maišymo ribos dalelių dydis mažėja, po kurio laiko jis vėl pradeda didėti. Norint suformuoti didesnio dydžio didelės molekulinės masės polielektrolitinių kompleksų daleles reikia daugiau laiko [35].

### **1.3.4. Polikompleksų privalumai ir taikymas**

Polielektrolitinio komplekso gavimo privalumų yra nemažai. Ruošiant šiuos kompleksus nereikia naudoti organinių tirpiklių, gaunamas produktas nėra toksiškas, procesas yra greitas,

ekologiškas, nebrangus, suvartojantis mažai energijos, o jam realizuoti nereikia sudėtingų prietaisų [36].

Polielektrolitiniai kompleksai yra patrauklūs naudoti, norint padidinti medžiagos stabilumą, tirpumo greitį, taip pat norint gauti vienodo dydžio nanodaleles. Polielektrolitiniai kompleksai gali būti pritaikomi maisto pramonėje, plėvelių gamyboje, genų, ląstelių ir audinių mikrokapsuliacijai, o taip pat terapinių, baltyminių ir peptidinių vaistų gamyboje [37].

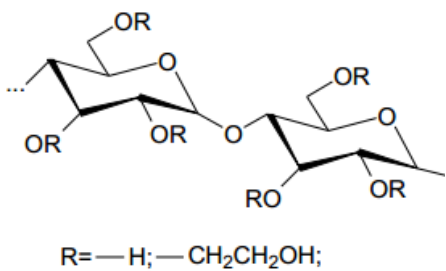
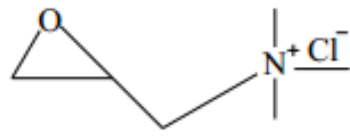
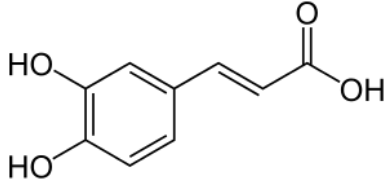
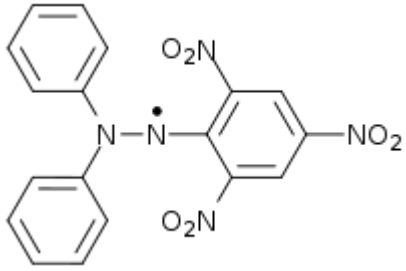


## 2. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

### 2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Darbe naudotos medžiagos ir reagentai pateikti 2.1 lentelėje.

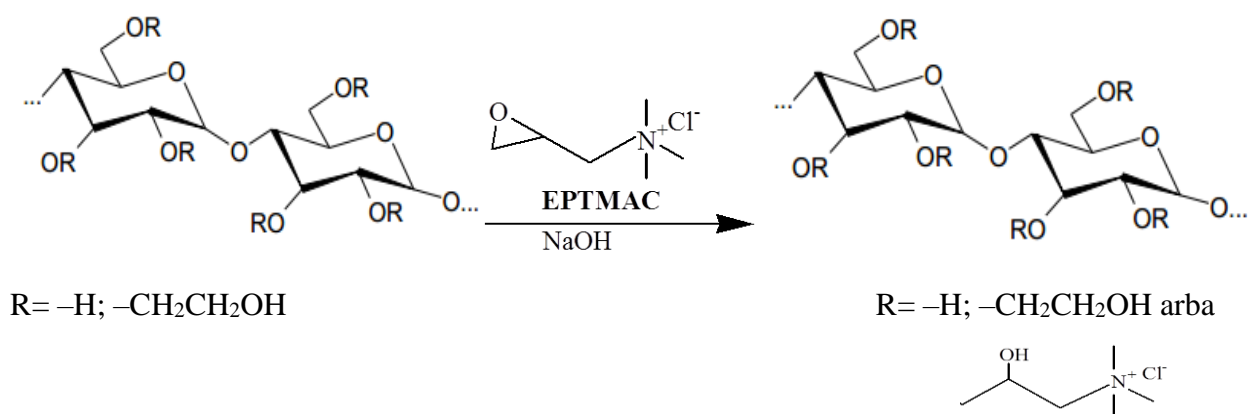
2.1 lentelė. Naudotos cheminės medžiagos

Pavadinimas, grynumas ir gamintojas	Formulė	Santrumpa
Hidroksietilkrakmolas Kollotex1250 (PL=0,06-0,08; Avebe)	 <p>R = -H; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH;</p>	HOEK
(2,3-epoksipropil)trimetilamonio chloridas (70%, Fluka)		EPTMAC
Kavos rūgštis (95 %, Sigma – Aldrich)		KVR
Vandenilio chlorido rūgštis (koncentruota 35%, Penta)	HCl	
Natrio hidroksidas (98%, Lachner)	NaOH	
Etilo alkoholis (99,6 %, AB „MV GROUP Production”)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
2,2-difenil-1-pikrilhidrazilas (98%, Sigma – Aldrich)		DPPH

## 2.2. Tyrimų metodikos

### 2.2.1. Katijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė

Vandenyje tirpus katijoninis hidroksietilkrakmolas (KOEK) buvo gautas vykdant hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo (2,3-epoksipropil) trimetilamonio chloridu (EPTMAC) reakciją, šarminėje terpėje (2.1 pav.). Reakcija buvo vykdoma 45 °C temperatūroje. KOEK (PL=0,29) gautas, esant moliniam santykiui HOEK: EPTMAC: NaOH:H<sub>2</sub>O=1:0,35:0,04:3,0 ir reakciją vykdant 24 val. Po reakcijos gautas 0,29 pakeitimo laipsnio KOEK buvo grynintas metanoliu, vykdant ekstrakciją Soksleto aparate 24 val.



2.1 schema. Katijoninio hidroksietilkrakmolo (KOEK) sintezės schema

KOEK pakeitimo laipsnis (*PL*) buvo nustatytas dviem metodais:

1. Titruojant bandinį 5,5·10<sup>-3</sup> M dekstrano sulfato vandeniniu tirpalu, kaip indikatorių naudojant toluidino mėlynąjį dažiklį. *PL* apskaičiuotas pagal formulę:

$$PL = \frac{V_{DeSu} \cdot M}{m \cdot m.d. \cdot 16,12} \quad (2.1)$$

čia: *V<sub>DeSu</sub>* – dekstrano sulfato kiekis sunaudotas mėginio titravimui, ml;

*M* - dekstrano sulfato koncentracija, mol/l;

*m* – paimto bandinio masė, g;

*m. d.* – sausų medžiagų kiekis, masės dalimis;

2. Kjeldalio metodu. *PL* apskaičiuotas pagal formulę:

$$PL = \frac{(165,22 + \alpha) \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N} \quad (2.2)$$

čia: *N* – azoto kiekis bandinyje, %;

165,22 – hidroksietilkrakmolo elementarios grandies molekulinė masė, g/mol;

$\alpha$  – hidroksietilpakaito dalies molekulinė masė (g/mol), Kollotex 1250 atveju lygi 3,22;  
151,5 – EPTMAC molekulinė masė, g/mol.

$N$  kiekis (%) bandinyje, apskaičiuotas pagal formulę:

$$N = \frac{(V_0 - V_1) \cdot M \cdot 1,4}{m} \quad (2.3)$$

čia:  $V_0$  – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekis (ml), sunaudotas kontrolinio bandinio titravimui;

$V_1$  – NaOH kiekis (ml), sunaudotas bandinio titravimui;

$M$  – NaOH koncentracija, mol/l;  $m$  – paimto bandinio masė, g

$m$  – paimto bandinio masė, g

Katijoninių grupių kiekis  $c_{kat.gr.}$  moliais katijoniniame hidroksietilkrakmole buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$c_{kat.gr.} = \frac{m \cdot PL}{165,22 + 151,5 \cdot PL} \quad (2.4)$$

čia:  $m$  – KOEK bandinio masė, g;

$PL$  – KOEK pakeitimo laipsnis.

### 2.2.2. Sausų medžiagų kiekio nustatymas

Sausų medžiagų kiekis medžiagose buvo nustatytas dviem būdais: drėgnomačiu *Kern MRS 120 – 3* (Vokietija) ir kaitinant krosnelėje *AB „Utenos elektrotechnika“* 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Medžiagoje esantis drėgmės kiekis  $\omega$  (%), apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

čia:  $m_0$  – pradinė medžiagos masė, g;

$m_1$  – medžiagos masė po džiovavimo, g.

Sausų medžiagų kiekis  $\omega_s$  (%), esantis medžiagoje, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\omega_s = 100 - \omega \quad (2.6)$$

### 2.2.3. Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties kompleksų vandenyje sudarymas

Katijoninio hidroksietilkrakmolo (PL=0,29) ir kavos rūgšties polielektrolitiniai kompleksai buvo sudaryti į skirtingos koncentracijos intensyviai magnetine maišykle *IKA RO 15* (IKA,

Vokietija) 350 aps/min greičiu maišomą KOEK tirpalą lėtai lašinant įvairios koncentracijos KVR tirpalą. Vykstant netirpių polikompleksų susidarymui, buvo stebimas momentinis tirpalų drumstumo atsiradimas. Tokiu būdu sudaryti įvairių koncentracijų bei sudėties polikompleksai distiliuotame vandenyje, esant 20 °C temperatūrai ir skirtingoms pH reikšmėms: pH=2 – 3, pH=7 bei pH=10. Vandeningų tirpalų bei dispersijų pH reikšmės buvo išmatuotos pH – metru *pH 211 Microprocessor pH Meter* (Hanna Instruments).

#### **2.2.4. Katijoninio hidroksietilkrakmolo polikompleksų dalelių atskyrimas ir gryninimas**

Susidariusios netirpios KOEK/KVR dalelės buvo atskirtos naudojant centrifugą *Universal 320 R* (Vokietija). Polikompleksų vandeninės dispersijos buvo centrifuguojamos du kartus po 90 min 8000 aps/min greičiu. Po pirmojo centrifugavimo nuo dalelių atskirtas tirpalas buvo dekantuos, likusios dalelės užpiltos distiliuotu vandeniu ir dar kartą centrifuguotos 90 min. Po centrifugavimo nuo dalelių atskirtas vanduo vėl buvo dekantuos.

Atskirtos dalelės džiovinamos krosnelėje 104 °C temperatūroje, vandens likučiu pašalinti. *Išeiga* (%), apskaičiuojama pagal formulę:

$$I\dot{s}eiga = \frac{m_{praktinė}}{m_{teorinė}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

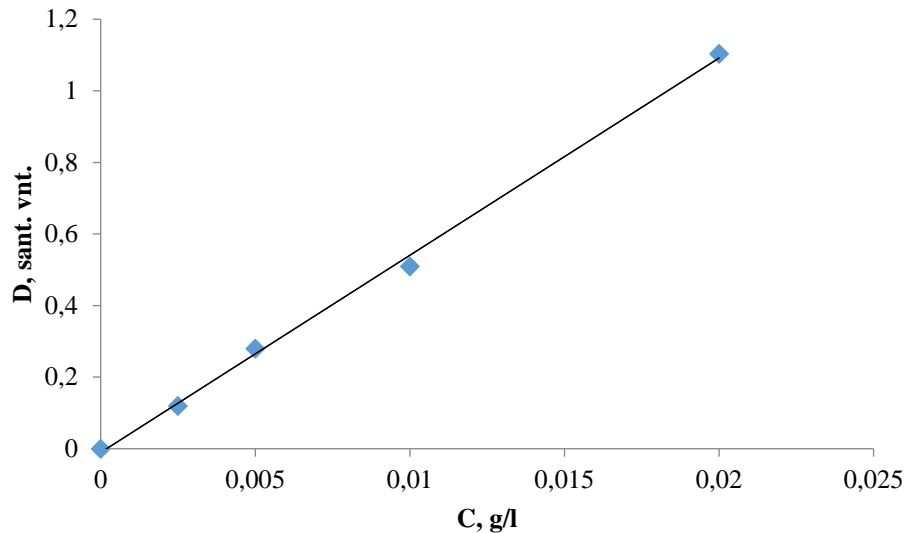
čia:  $m_{praktinė}$  – sausų nuosėdų masė, g;

$m_{teorinė}$  – sausų medžiagų masė pradiniam tirpalų mišinyje, g.

#### **2.2.5. Katijoninio hidroksietilkrakmolo polikompleksų dalelių cheminės sudėties tyrimas**

Kavos rūgšties kiekis gautuose polikompleksuose buvo nustatytas UV spektroskopijos metodu, prieš tai sudarius kavos rūgšties vandeninio tirpalo šviesos sugerties intensyvumo priklausomybės nuo tirpalo koncentracijos kreivę (žr. 2.2 pav.).

Tiriamas sausas polikompleksų daleles ištirpinus distiliuotame vandenyje *Jenway 6715 UV/Vis* spektrometru (Didžioji Britanija) buvo išmatuota 291 nm bangos ilgio UV spindulių sugertis. Panaudojus kalibracinę kreivę (2.2 pav) ir 2.8 lygtį buvo įvertinta kavos rūgšties koncentracija (C) KVR/KOEK kompleksų vandeniniuose tirpaluose.



**2.2 pav.** Kavos rūgšties vandeninio tirpalo 291 nm šviesos sugerties intensyvumo priklausomybės nuo tirpalo koncentracijos kreivė

Kavos rūgšties kiekis  $C$  (KVR, %) tiriamajame komplekse apskaičiuotas pagal formulę:

$$C = \frac{D + 0.0105}{55.1} \quad (2.8)$$

čia:  $D$  – kavos rūgšties ir katijoninio hidroksietilkrakmolo komplekso vandeninio tirpalo 291 nm bangos ilgio šviesos sugerties intensyvumas.

### 2.2.6 Bandinių vizualinių charakteristikų fiksavimas

Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties vandeninių tirpalų ir dispersijų fotonuotaukos gautos, fotografuojant skaitmeniniu fotoaparatu *Canon Powershot G10*.

### 2.2.7 Katijoninio krakmolo polikompleksų dalelių dydžio matavimas

Gautų KOEK/KVR polikompleksų dalelių dydis, dalelių pasiskirstymas pagal dydį ir polideispersiškumas (PI) buvo išmatuotas *Delsa™ NanoC* (Beckman Coulter, Inc., JAV) dalelių dydžio matuokliu. *Delsa™ NanoC* prietaiso veikimas paremtas koreliacine fotonų spektroskopija, dalelių dydis yra nustatomas matuojant dalelėmis išsklaidytos lazerio šviesos intensyvumo svyravimus. Išsklaidytos šviesos intensyvumas yra susijęs su tirpale esančių makromolekulių ar nanodalelių matmenimis ir forma, o šviesos intensyvumo fluktuacijos laike – su difuzijos

koeficientu. Dinaminės šviesos sklaidos duomenys yra analizuojami naudojant NNLS (angl. non-negative least-squares) algoritimą.

Matavimai atlikti esant 20 °C temperatūrai ir skirtingoms pH reikšmėms: pH=7, pH=2–3. Kiekvienam bandiniui (vandeninei dispersijai) buvo nustatytas optimalus matavimų skaičius. Kiekvienas bandinys matuotas 3 kartus ir apskaičiuota vidurkinė dalelių diametro reikšmė. Dalelėms apibūdinti naudotas apskaičiuotas sukauptasis (angl. cumulative) dydis ir pateikta polidispersiškumo indekso (PI) reikšmė.

### **2.2.8 Dzeta potencialo matavimas**

Gautų KOEK/KVR polikompleksų dalelių dispersijų dzeta potencialo vertės buvo išmatuotos *Delsa™Nano C* (Beckman Coulter, Inc., JAV) nanodalelių ir dzeta potencialo matuokliu. Matavimai atlikti esant 20 °C temperatūrai ir skirtingoms pH reikšmėms: pH=7, pH=2 – 3. Kiekvienam bandiniui buvo atlikti 4 matavimai ir paskaičiuotas gautų verčių aritmetinis vidurkis.

### **2.2.9 Skenuojanti elektroninė mikroskopija**

KOEK/KVR polikompleksų dalelių skenuojančios mikroskopijos (SEM) nuotraukos gautos naudojant aukštos skiriamosios gebos skenuojantį elektroninį mikroskopą *FEI Quanta 200 FEG* su Šotki tipo elektronų patranka (Hilsboras, JAV). Naudotas 40000 kartų padidinimas.

### **2.2.10 FT–IR spektroskopija**

KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų dalelių FTIR spektrai buvo užrašyti naudojant *Perkin Elmer FT-IR* spektrometrą *Frontier* (JAV) atspindžio režime. Bandinių pralaidumo spektrams užrašyti buvo naudojami 0,1 – 0,2 g sausi bandiniai. Skiriamoji geba 1 cm<sup>-1</sup>, skenavimo greitis 0,2 cm/s, skenavimo skaičius – 16 kartų. Matavimo diapazonas apima artimąją, vidurinę ir tolimąją IR sritis (10000 – 30 cm<sup>-1</sup>). Duomenų apdorojimui naudotos *Spectrum* ir *Excel* programos.

### **2.2.11 Antioksidacinio efektyvumo nustatymas**

Katijoninio hidroksietilkrakmolo, kavos rūgštis ir KOEK/KVR kompleksų dalelių antioksidacinės savybės buvo įvertintos DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo) radikalų (DPPH•) surišimo metodu. Antioksidacinis aktyvumas įvertinamas matuojant kiek procentų, per tam tikrą laiko tarpą, stabilaus 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo (DPPH•) radikalo neutralizuoja tiriami medžiaga. Stiklinėje tiriamoji medžiaga (0,01 g) buvo užpilta 30 ml 0,0753 g/l koncentracijos etanolinio DPPH tirpalo ir mišinys, pastoviai maišant, buvo laikomas kambario temperatūroje. Kas dvi minutės buvo išmatuojama 517 nm monochromatinio šviesos spindulio sugerties intensyvumastiriamuoju tirpalu spektrofotometru *PG Instruments T60*. Kaip palyginamasis bandinys buvo naudojamas etanolinis DPPH tirpalas be tiriamojo bandinio („tuščias“ bandinys). Kai sugerties intensyvumas nebekito, antioksidacinis efektyvumas (*AOEF*, %) buvo apskaičiuojamas pagal formulę:

$$AOEF = \frac{A_K - A_B}{A_K} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

čia:  $A_K$  – palyginamojo bandinio šviesos sugertis;

$A_B$  – tiriamojo bandinio šviesos sugertis.

### 2.2.12 Termogravimetrinė analizė

Bandinių termogravimetrinė (TG) analizė (TGA) buvo atlikta naudojantis *Perkin Elmer TGA 4000* terminiu analizatoriumi azoto aplinkoje. Tyrimas buvo vykdomas šiomis sąlygomis: mėginys (~10 mg) buvo kaitinamas temperatūros intervale nuo 35 iki 600 °C, keliant temperatūrą 10 °C/min greičiu, azoto atmosferoje. Etalonas – tuščia aliuminio kapsulė.

### 2.2.13 Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Bandinių Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivės buvo užrašytos *Perkin Elmer DSC 8500* terminiu analizatoriumi. Mėginiai (~10 mg) buvo patalpinti į aliuminio kapsules, uždaryti ir kaitinami temperatūros intervale nuo 30 iki 250 °C, keliant temperatūrą 10 °C/min greičiu, azoto atmosferoje (tekėjimo greitis – 20 ml/min).

### 2.2.14 Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Tyrimo rezultatuose pateikiami ne mažiau, kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis ir nurodomas standartinis nuokrypis (*SN*). Fizikinį dydį  $x$  išmatavome  $n$  kartų ir gavome

reikšmes:  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ . Tikrosios matuojamojo dydžio vertės (galutinio matavimo rezultato) įverčiu laikomas matavimo rezultatų aritmetinis vidurkis.

Atliktų bandymų rezultatai buvo apskaičiuoti kaip aritmetiniai vidurkiai pagal formulę:

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.10)$$

$n$  – matavimų skaičius,  $x_i$  - i-tojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė.

Taip pat buvo apskaičiuota ir vidutinė kvadratinė paklaida arba standartinis nuokrypis.

Matavimo rezultato  $x$  vidutinė kvadratinė paklaida skaičiuojama pagal formulę:

$$SN = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.11)$$

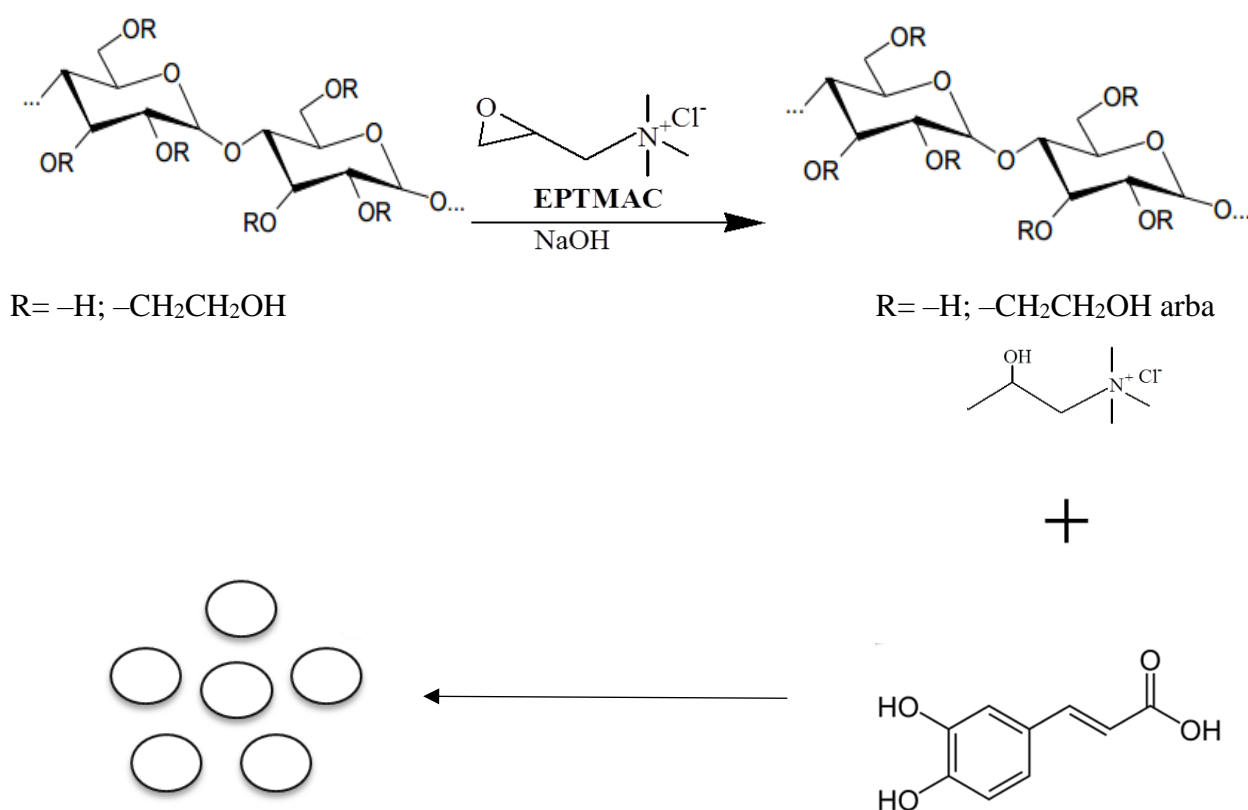
$n$  – matavimų skaičius,  $x_i$  - i-tojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė,  $\bar{x}$  - matavimo rezultatų aritmetinis vidurkis.



### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties sąveikos vandenyje tyrimai

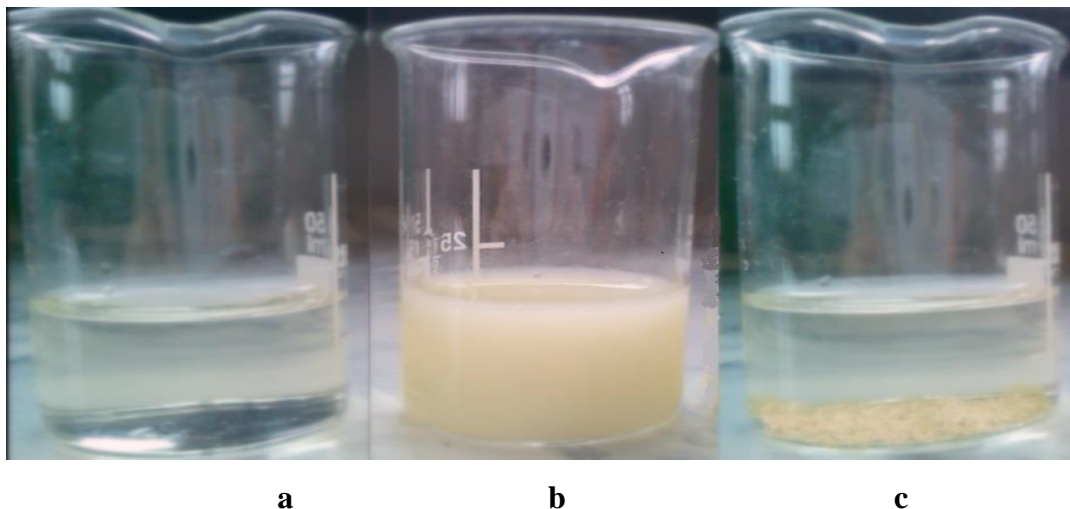
Vandenyje tirpus katijoninis hidroksietilkrakmolas (KOEK) buvo gautas vykdant hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo (2,3-epoksipropil) trimetilamonio chloridu (EPTMAC) reakciją. Gautas KOEK (PL=0,29) buvo panaudotas sąveikai su kavos rūgštimi (KVR) vandenyje tirti, kaip parodyta 3.1 schemeje.



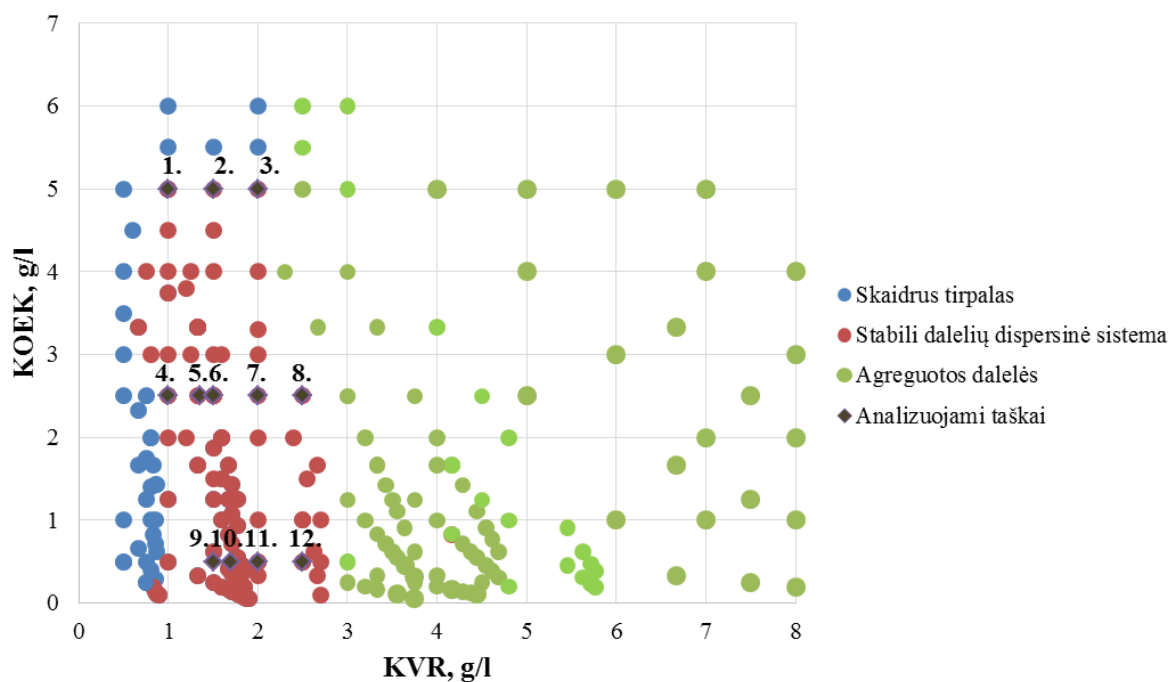
3.1 schema. KOEK ir KVR polielektrolitinių kompleksų susidarymas

Nustatyta, kad vandens terpėje KOEK sąveikaujant su KVR vyksta polielektrolitinių kompleksų susidarymas. Ištirta vandenyje tirpaus KOEK (PL=0,29) sąveika su KVR bei nustatytos optimalios polielektrolitinių kompleksų susidarymo sąlygos. Įvairios sudėties nestechiometriniai ([katijoninės grupės]:[anijoninės grupės]=1) ir stecheometriniai (1<[katijoninės grupės]:[anijoninės grupės]>1) kompleksai susidarė KOEK katijoninėms ketvirtinio amonio grupėms sąveikaujant su kavos rūgšties anijoninėmis karboksigrupėmis. Siekiant įvertinti KOEK ir KVR sąveiką bei susidarančių netirpių darinių dydį bei stabilumą vandeninėje dispersijoje plačiame komponentų intervale, iš pradžių buvo atliktas preliminarus tirpalų mišinio drumstumo įvertinimas (3.1 pav.). Gavus skaidrų tirpalą (3.1 pav., a) kompleksas nesusidarė arba jis buvo tirpus vandenyje. Susidariusi stabili vandeninė dispersinė sistema (3.1

pav., b) parodė, jog susidarė netirpios mažo dydžio polikomplekso dalelės. Taip gali susidaryti nestabili dispersinė sistema, kai polikomplekso dalelės yra linkę agreguoti (3.1 pav., c).

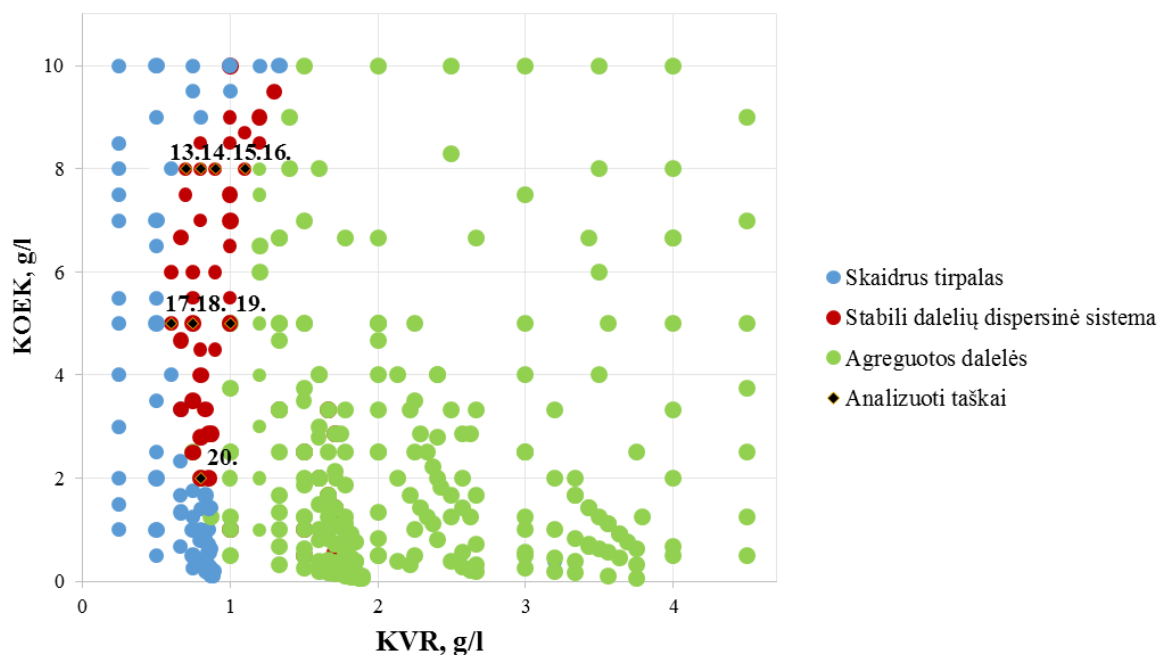


**3.1 pav.** KOEK/KVR polikompleksų vandenyje vizualinis įvertinimas. Bandinių fotonuotraukos: a – KOEK/KVR polikomplekso vandeninis tirpalas; b – stabili KOEK/KVR dalelių vandeninė dispersinė sistema; c – agreguotos KOEK/KVR dalelės vandenyje



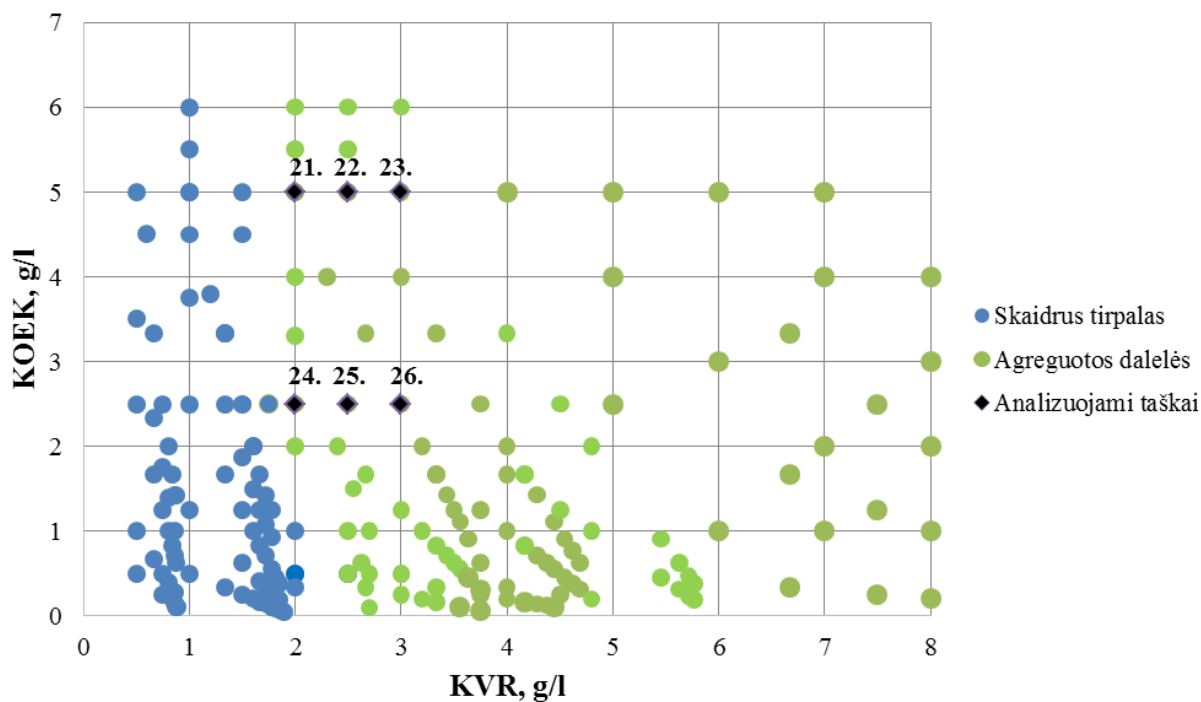
**3.2 pav.** KOEK/KVR polikompleksų vandenyje susidarymo vizualinis įvertinimas, esant skirtingoms pradinėms medžiagų koncentracijoms ir terpės pH=2–3

Sąveikaujant KOEK (PL=0,29) ir KVR, esant tirpalo pH=2 – 3, stebimos trys sąveikos sritys: skaidrus tirpalas, stabili dalelių dispersija ir agreguoti linkusios dalelės (3.2 pav.). Esant KOEK koncentracijai 0,1 – 5 g/l ir KVR 0,75 – 2,7 g/l susidaro stabili, vandenyje netirpių dalelių dispersinė sistema.



**3.3 pav.** KOEK/KVR polikompleksų vandenyje susidarymo vizualinis įvertinimas, esant skirtingoms pradinėms medžiagų koncentracijoms ir terpės pH=7

Esant tirpalo pH=7, taip pat stebimos trys sąveikos sritys: skaidrus tirpalas, stabili dalelių dispersija ir agreguoti linkusios dalelės (3.3 pav.). Esant KOEK koncentracijai 2 – 9,5 g/l ir KVR 0,6 – 1,3 g/l susidaro stabili vandenyje netirpių dalelių dispersinė sistema.



**3.4 pav.** KOEK/KVR polikompleksų vandenyje susidarymo vizualinis įvertinimas, esant skirtingoms pradinėms medžiagų koncentracijoms ir terpės pH=9–10

Esant tirpalų pH=9–10 matomos dvi sąveikos sritys: skaidrus tirpalas ir nestabilios didesnės dalelės, kurios yra linkusios agreguoti (3.4 pav.). Šarminėje terpėje stabili vandenyje dalelių dispersinė sistema nesusidarė.

Buvo nustatyta, kad KOEK/KVR polikompleksų susidarymas priklauso nuo KOEK ir KVR koncentracijų mišinyje, abiejų kompleksadarių suminės koncentracijos tiriamajame tirpale ir tirpalo pH. Ištirta, kad rūgštinė terpė buvo palankiausia KOEK/KVR stabilioms polielektrolitinių kompleksų dalelių dispersinėms sistemoms susidaryti.

### 3.2. Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties netirpių polielektrolitinių kompleksų gavimas ir charakterizavimas

KOEK/KVR netirpiams polielektrolitiniams kompleksams vandenyje charakterizuoti buvo pasirinkti 3.2 – 3.4 paveiksluose kaip „analizuojami taškai“ pažymėti bandiniai, kurie buvo sunumeruoti. Sudaryti įvairios sudėties KOEK ir KVR polikompleksai buvo charakterizuoti, atlikus gautų stabilių vandeninių dispersinių sistemų dalelių dydžio ir dzeta potencialo matavimus (žr. 3.1 ir 3.2 lenteles).

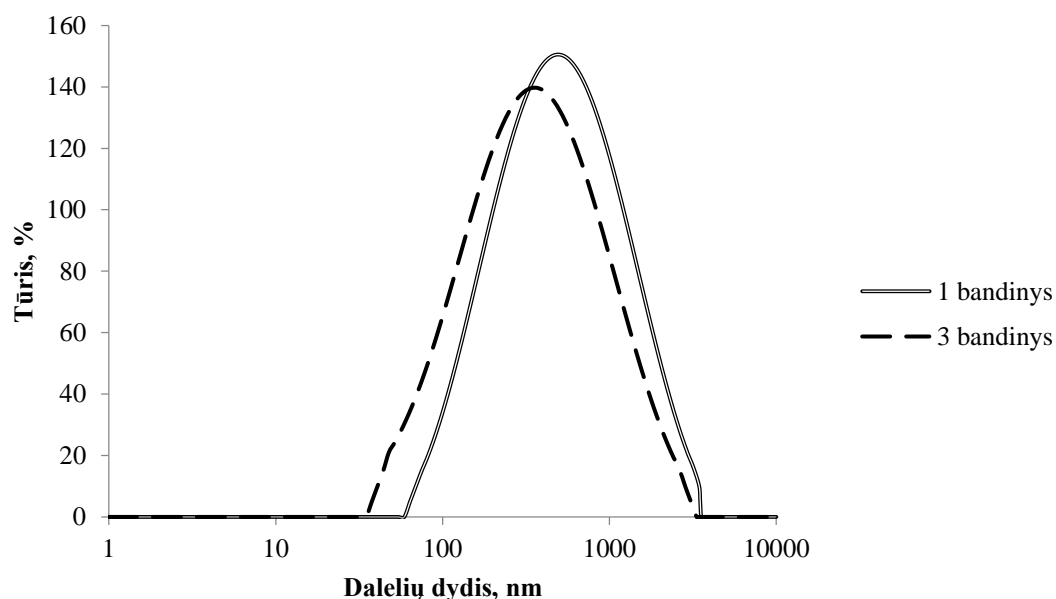
**3.1 lentelė.** Vandenyje netirpių KOEK/KVR polikompleksų dalelių susidarymo sąlygos ir charakteristikos, esant terpės pH = 2 – 3

Bandinio nr.	KOEK		KVR		KOEK/ KVR molių santykis	Dalelių dydis, nm ± SN	PI	Dzeta potencialas , mV ± SN
	konc. tirpale, g/l	Katijoni- nių grupių konc. tirpale, mol/l	konc. tirpale , g/l	konc. tirpale, mol/l				
1.	5,000	0,006933	1,000	0,003	1:0,43	459,1 ± 34,3	0,32	39,21 ± 3,8
2.	5,000	0,006933	1,500	0,0055	1:0,79	414,5 ± 24,9	0,34	38,76 ± 2,1
3.	5,000	0,006933	2,000	0,007	1:1,08	336,4 ± 40,5	0,27	38,41 ± 5,9
4.	2,500	0,003466	1,000	0,004	1:1,15	305,9 ± 12,9	0,28	37,65 ± 4,3
5.	2,500	0,003466	1,250	0,0055	1:1,58	300,3 ± 22,2	0,33	33,74 ± 1,2
6.	2,500	0,003466	1,500	0,006	1:1,73	276,9 ± 14,6	0,31	33,24 ± 2,6
7.	2,500	0,003466	2,000	0,007	1:2,02	267,5 ± 23,5	0,30	29,67 ± 4,8
8.	2,500	0,003466	2,500	0,0085	1:2,45	258,5 ± 22,4	0,25	29,42 ± 2,2
9.	0,500	0,000693	1,500	0,0055	1:7,9	237,8 ± 30,1	0,21	28,45 ± 1,5
10.	0,500	0,000693	1,700	0,007	1:10,82	213,4 ± 15,4	0,32	27,65 ± 3,2
11.	0,500	0,000693	2,000	0,0075	1:10,81	191,7 ± 20,7	0,22	26,92 ± 1,6
12.	0,500	0,000693	2,500	0,0085	1:12,26	184,5 ± 18,1	0,22	26,21 ± 2,7

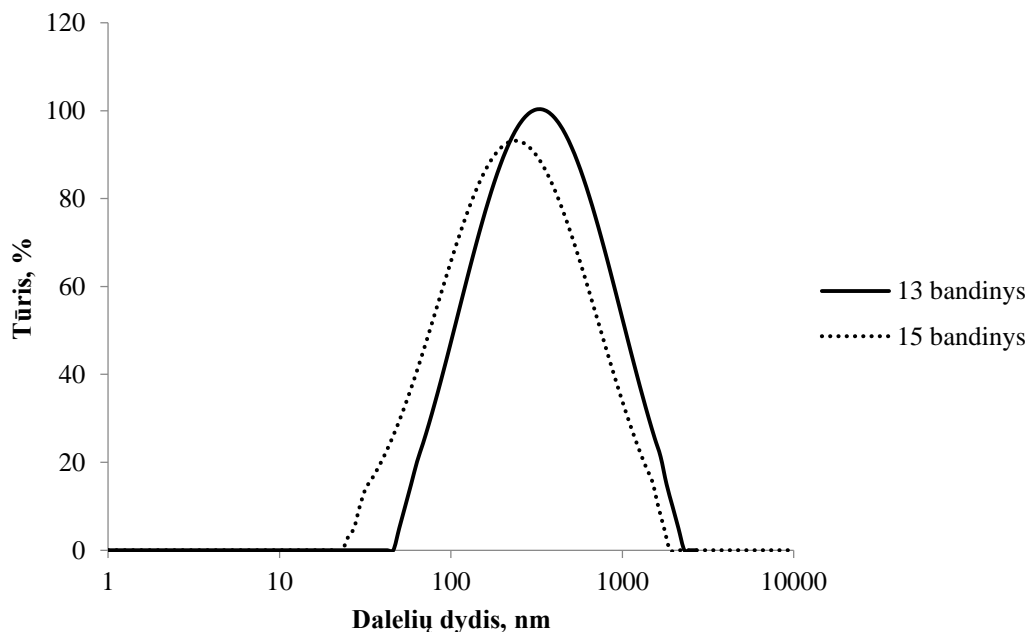
3.2 lentelė. KOEK/KVR polikompleksų susidarymo sąlygos ir charakteristikos, esant tirpalo pH = 7

Bandinio nr.	KOEK		KVR		KOEK /KVR molių santykis	Dalelių dydis, nm ± SN	PI	Dzeta potencialas, mV ± SN
	konc. tirpale, g/l	Katijoninių grupių konc. tirpale, mol/l	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, mol/l				
13.	8,000	0,0111	0,700	0,0009	1:0,08	257,7 ± 10,4	0,224	29,41 ± 1,3
14.	8,000	0,0111	0,800	0,001	1:0,09	243,5 ± 12,1	0,294	29,23 ± 3,6
15.	8,000	0,0111	0,900	0,0011	1:0,1	240,2 ± 30,2	0,202	28,9 ± 0,8
16.	8,000	0,0111	1,100	0,0014	1:0,12	201,4 ± 15,5	0,324	27,13 ± 1,4
17.	5,000	0,007	0,600	0,002	1:0,28	220,9 ± 20,3	0,316	25,37 ± 0,8
18.	5,000	0,007	0,750	0,0025	1:0,36	206,4 ± 15,5	0,209	24,56 ± 2,5
19.	5,000	0,007	1,000	0,003	1:0,43	232,3 ± 13,1	0,324	24,23 ± 1,7
20.	2,000	0,0027	0,800	0,0014	1:0,52	182,8 ± 17,2	0,256	20,32 ± 2,4

Atlikus dalelių vandeninių dispersijų dydžio analizę šviesos sklaidos metodu, buvo nustatyta, kad gauti netirpūs polielektrolitiniai kompleksai yra submikroninio dydžio dalelės. Rūgštinėje terpėje gautų dalelių dydis buvo nuo 185 iki 460 nm. Nustatyta, kad didėjant KVR kiekiui komplekse, dalelių dydis atitinkamai mažėjo (3.5 pav.). Neutralioje terpėje gautų dalelių dydis buvo nuo 182 iki 258 nm. Nustatyta, kad neutralioje terpėje buvo gautos mažesnio dydžio polikompleksų dalelės, o didėjant KVR kiekiui komplekse, dalelių dydis taip pat mažėjo (3.6 pav.).



3.5 pav. KOEK/KVR polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 1 ir 3) pasiskirstymo pagal tūrį kreivės



**3.6 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 13 ir 15) pasiskirstymo pagal tūrį kreivės

Dzeta potencialo matavimai rūgštinėje terpėje parodė, kad gauti KOEK/KVR polielektrolitiniai kompleksai yra teigiamo krūvio. Taip pat nustatyta, jog didėjant KVR kiekiui polikomplekse, dzeta potencialo reikšmė šiek tiek mažėjo. Neutralioje terpėje gauti rezultatai buvo analogiški – polikompleksų dalelės taip pat buvo teigiamo krūvio bei didinant KVR kiekį komplekse dzeta potencialo reikšmė mažėjo. Dzeta potencialo vertės taip pat nusako dispersinės sistemos stabilumą. Dalelių sistema yra tuo stabilesnė, kuo didesnė teigiama ar neigiama dzeta potencialo vertė. Galime teigti, kad rūgštinėje terpėje, pasižymėdamos didesnėmis vertėmis, KOEK/KVR dalelės yra stabilesnės negu neutralioje terpėje.

Rūgštinėje, neutralioje ir šarminėje terpėse sudaryti netirpūs KOEK ir KVR polikompleksai buvo charakterizuoti, nustatant dalelių išeigą ir jų sudėtį (žr. 3.3 - 3.5 lenteles).

Įvairios sudėties KOEK/KVR polielektrolitinių kompleksų dalelių išeiga priklausė nuo pH reikšmės. Esant neutraliai pH reikšmei, vidutinė gautų dalelių išeiga buvo apie ~20 % (žr. 3.4 lent.), tuo tarpu esant pH=2 – 3, submikroninių dalelių išeiga buvo apie ~35 % (žr. 3.3 lent.). O šarminėje terpėje išeiga siekė tik apie ~8 % (žr. 3.5 lent.). Taigi, galime daryti išvadą, kad rūgštinė terpė yra palanki KOEK/KVR netirpiems polielektrolitiniams kompleksams susidaryti.

**3.3 lentelė.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių gavimo sąlygos ir sudėtis, esant terpės pH = 2 – 3

Bandinio nr.	KOEK		KVR.		KOEK/KVR molių santykis	Dalelių išeiga, % ±SN	KVR kiekis, %
	konc. tirpale, g/l	Katijoninių grupių konc. tirpale, mol/l	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, mol/l			
1.	5,000	0,00693	1,000	0,003	1:0,43	21,51 ± 2,1	25,21
2.	5,000	0,00693	1,500	0,0055	1:0,79	30,84 ± 1,5	28,42
3.	5,000	0,00693	2,000	0,007	1:1,08	31,32 ± 1,2	30,65
4.	2,500	0,00347	1,000	0,004	1:1,15	22,23 ± 3,6	20,21
5.	2,500	0,00347	1,250	0,0055	1:1,58	32,45 ± 2,9	30,89
6.	2,500	0,00347	1,500	0,006	1:1,73	43,47 ± 1,8	34,52
7.	2,500	0,00347	2,000	0,007	1:2,02	28,11 ± 2,6	40,62
8.	2,500	0,00347	2,500	0,0085	1:2,45	44,05 ± 4,1	39,75
9.	0,500	0,00069	1,500	0,0055	1:7,9	37,65 ± 2,2	56,45
10.	0,500	0,00069	1,700	0,007	1:10,82	45,75 ± 4,7	53,41
11.	0,500	0,00069	2,000	0,0075	1:10,81	56,89 ± 3,3	46,47
12.	0,500	0,00069	2,500	0,0085	1:12,26	58,53 ± 2,4	56,76

**3.4 lentelė.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių gavimo sąlygos ir sudėtis, esant tirpalo pH = 7

Bandinio nr.	KOEK		KVR		KOEK/KVR molių santykis	Dalelių išeiga, % ± SN	KVR kiekis, %
	konc. tirpale, g/l	Katijoninių grupių konc. tirpale, mol/l	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, mol/l			
13.	8,000	0,0111	0,700	0,0009	1:0,08	7,5 ± 2,5	2,42
14.	8,000	0,0111	0,800	0,001	1:0,09	20,4 ± 1,4	1,74
15.	8,000	0,0111	0,900	0,0011	1:0,1	28,7 ± 3,5	3,21
16.	8,000	0,0111	1,100	0,0014	1:0,12	24,4 ± 2,8	4,92
17.	5,000	0,007	0,600	0,002	1:0,28	15,4 ± 1,7	6,46
18.	5,000	0,007	0,750	0,0025	1:0,36	22,4 ± 2,4	7,83
19.	5,000	0,007	1,000	0,003	1:0,43	17,4 ± 1,2	7,25
20.	2,000	0,0027	0,800	0,0014	1:0,52	27,4 ± 4,9	10,4

Prie katijoninio hidroksietilkrakmolo prijungtos kavos rūgšties kiekis buvo nustatytas UV spektroskopijos metodu, prieš tai sudarius kavos rūgšties tirpalo šviesos sugerties smailės prie 291 nm intensyvumo priklausomybės nuo tirpalo koncentracijos kalibracinę kreivę. KOEK/KVR polielektrolitinių kompleksų cheminė sudėtis pateikta 3.3 - 3.5 lentelėse. Rūgštinėje terpėje prijungtas kavos rūgšties kiekis buvo didesnis, negu neutralioje terpėje. Neutralioje terpėje – iki 10 %, rūgštinėje terpėje – iki 57 % KVR. Šarminėje terpėje gautos agreguotose dalelėse (žr. 3.5 lentelę) prijungtas KVR kiekis buvo ~40 %. Taigi galima daryti išvadą, kad mažiausiai KVR prie KOEK buvo prijungta neutralioje terpėje.

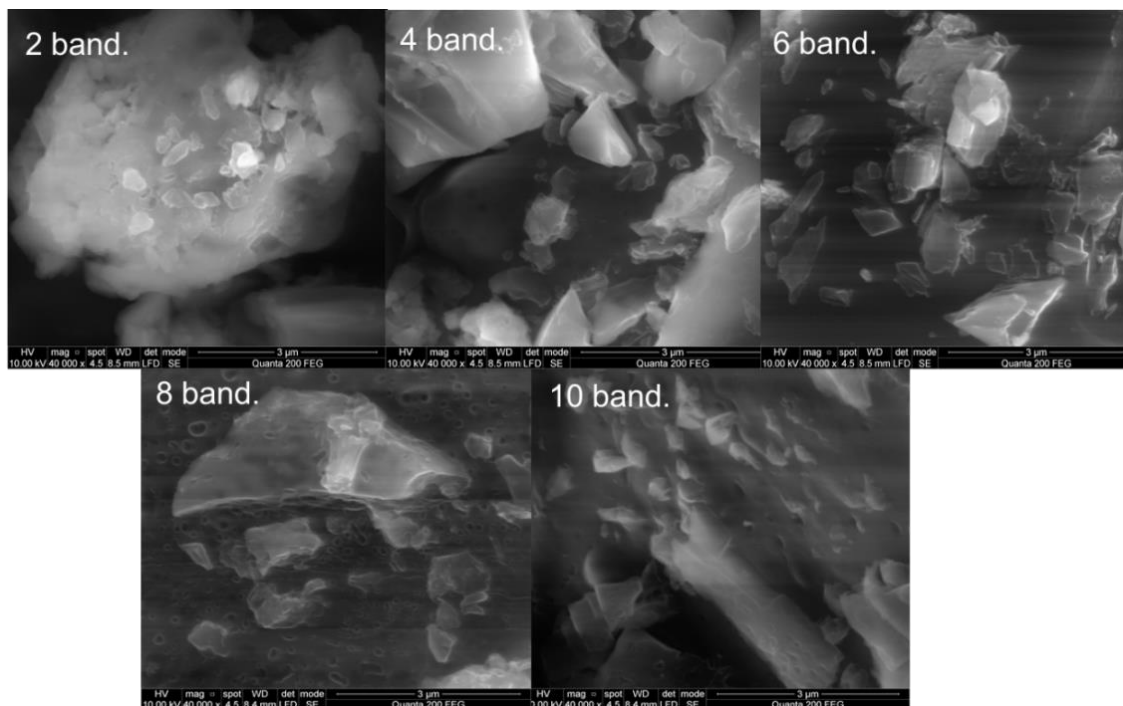
**3.5 lentelė.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių gavimo sąlygos ir sudėtis, esant tirpalo pH = 9-10

Bandinio nr.	KOEK		KVR		KOEK/KVR molių santykis	Dalelių išeiga, % ± SN	KVR kiekis, %
	konc. tirpale, g/l	Katijoninių grupių konc. tirpale, mol/l	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, mol/l			
21.	5,000	0,0078	2,000	0,004	1:0,51	4,7 ± 0,4	35,21
22.	5,000	0,0078	2,500	0,0044	1:0,56	6,4 ± 2,5	39,42
23.	5,000	0,0078	3,000	0,005	1:0,64	7,3 ± 0,8	37,65
24.	2,500	0,0041	2,000	0,006	1:1,46	10,1 ± 1,9	40,13
25.	2,500	0,0041	2,500	0,0065	1:1,58	6,2 ± 0,6	38,45
26.	2,500	0,0041	3,000	0,0068	1:1,65	8,3 ± 1,7	39,47

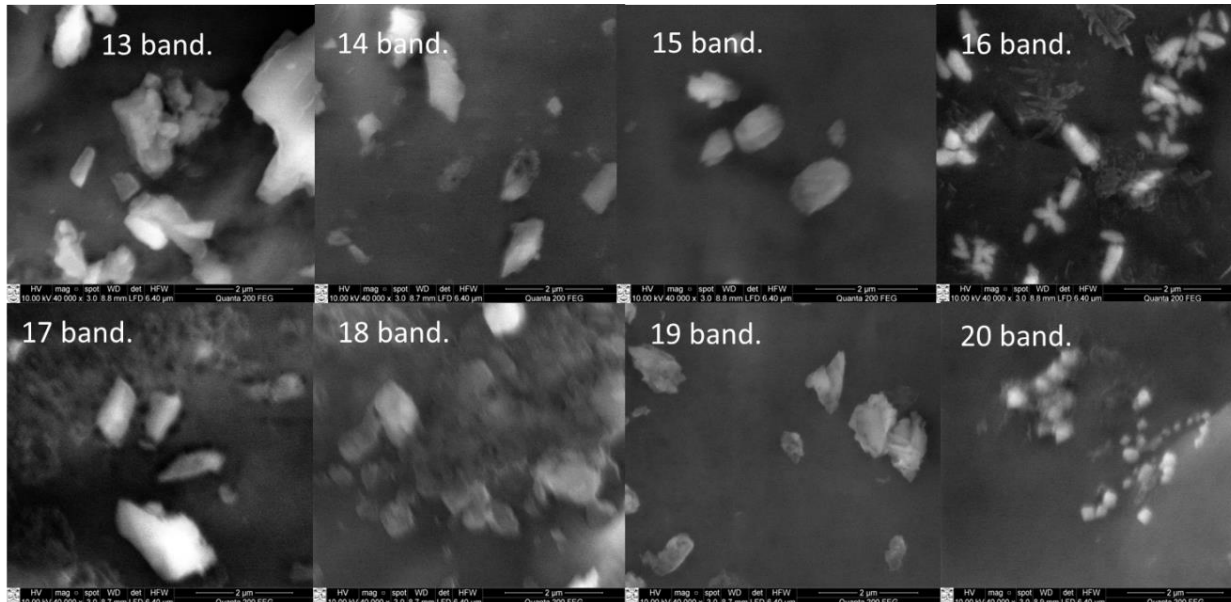
KOEK/KVR polielektrolitinių kompleksų dalelių dydis buvo patvirtintas ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) tyrimais. Kaip matyti iš 3.7 pav. pateiktų bandinių dalelių SEM nuotraukų, rūgštinėje terpėje gautos polikompleksų dalelės yra submikroninio dydžio.

Taip pat iš SEM nuotraukų matome, kad neutralioje terpėje (3.8 pav.) gautos dalelės buvo mažiausios. Rūgštinėje terpėje (3.7 pav.), polielektrolitinių kompleksų dalelių dydis buvo didesnis. Šarminėje terpėje gautos polikompleksų dalelės (3.9 pav.) buvo nestabilios vandeninėje terpėje, linkusios agreguoti, dalelių ar jų agregatų dydis buvo daug didesnis.

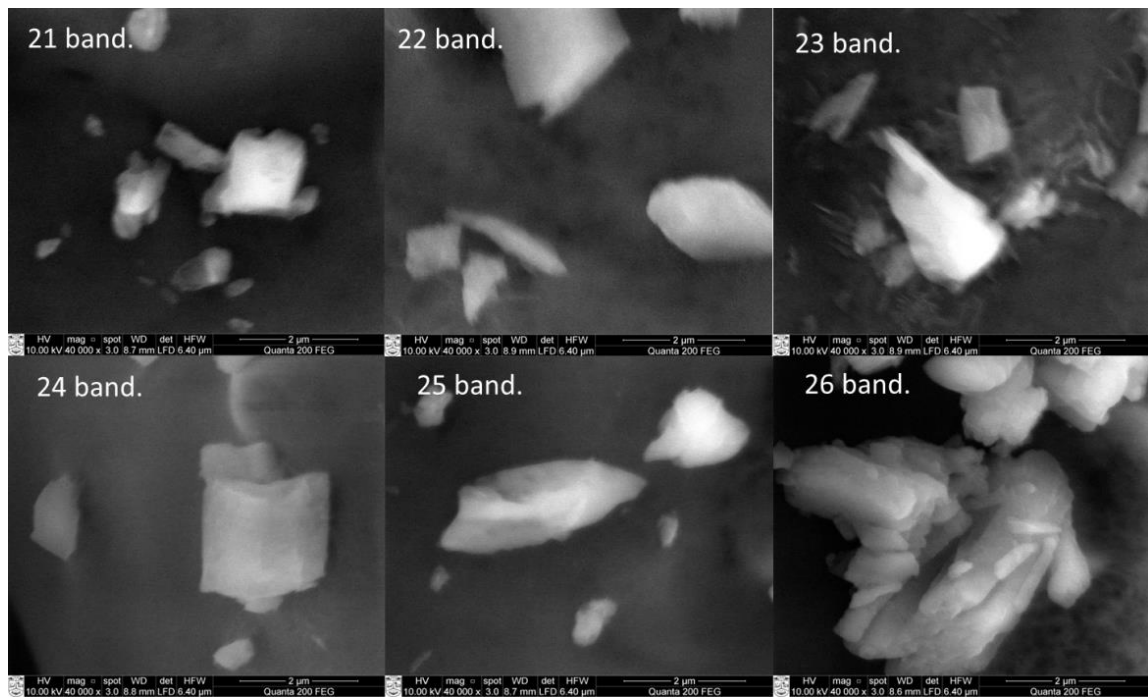




**3.7 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 2,4,6,8 ir 10 bandinių) SEM nuotraukos (didinimas 40000 kartų)



**3.8 pav.** KOEK/KVR kompleksų dalelių (bandinių Nr. 13,14,15,16,17,18,19 ir 20 bandinių) SEM nuotraukos (didinimas 40000 kartų).



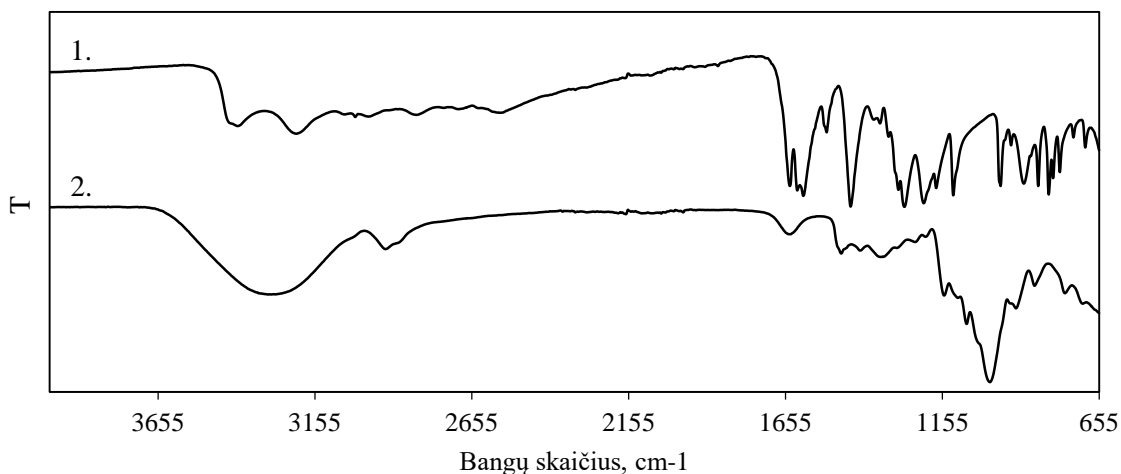
**3.9 pav.** KOEK/KVR kompleksų dalelių (bandinių Nr. 21,22,23,24,25 ir 26 bandinių) SEM nuotraukos (didinimas 40000 kartų).

### **3.3. Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelių FT-IR spektroskopinė analizė**

Gautų polielektrolitinių kompleksų cheminei sandarai patvirtinti buvo užrašyti jų FT-IR spektrai (3.11 – 3.13 pav.) ir palyginti su pradinių medžiagų KVR ir KOEK spektrais (3.10 pav.).

Krakmolo dariniams yra būdingos absorbcijos smailės „pirštų antspaudų“ srityje prie 1156, 1083, 1020 ir 915  $\text{cm}^{-1}$ , kurios yra priskiriamos C-O ryšio valentiniams virpesiams (3.10 pav., 2 kreivė). Didelio intensyvumo smailės prie 1156 ir 1083  $\text{cm}^{-1}$  yra priskiriamos C-OH grupei, taip pat smailės apie 1083 ir 1020  $\text{cm}^{-1}$  yra charakteringos anhidroglukozinio likučio O-C ryšiu. Absorbcijos smailė prie ~1480  $\text{cm}^{-1}$  atitinka KOEK ketvirtinio amonio metilo grupėms būdingus deformacinius virpesius.

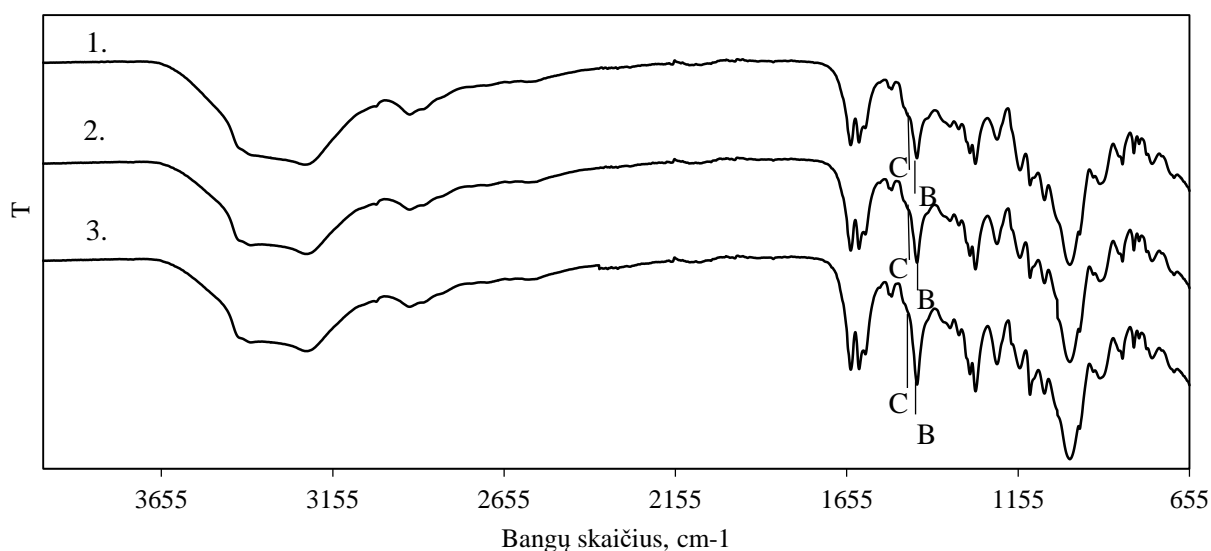
Kavos rūgšties spektrui (3.10 pav., 1 kreivė) buvo būdingos tipinės fenoliniams junginiams smailės: plati absorbcijos juosta esanti ties 3000 — 3550  $\text{cm}^{-1}$  priskiriama prie fenolinio žiedo prijungtai -OH grupei, -OH plokštumos linkimo smailė prie 1365  $\text{cm}^{-1}$ , aromatinio žiedo C=C ryšio virpesių smailės prie 1450-1600  $\text{cm}^{-1}$ , C-O ir C-C ryšių virpesių smailės 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$  srityje.



**3.10 pav.** KVR (1) ir KOEK (2) FT-IR spektrai.

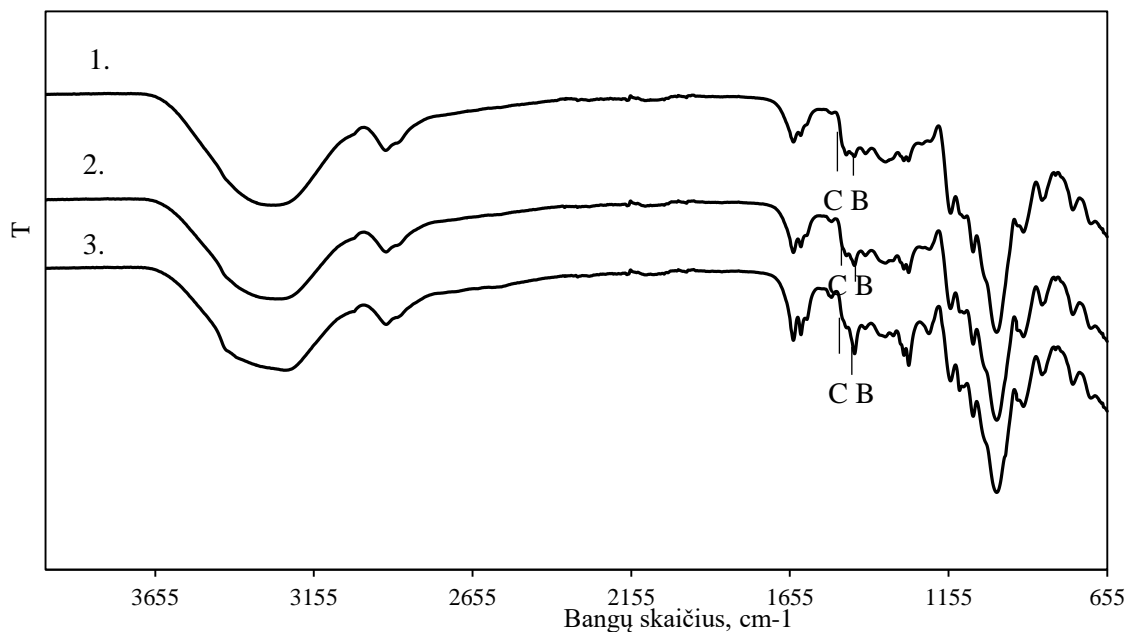
KOEK/KVR polielektrolitinių kompleksų FT-IR spektrai pateikti 3.11–3.12 pav. Pateiktuose paveiksluose matome, kad gautų polielektrolitinių kompleksų spektrai skiriasi nuo pradinių medžiagų spektrų.

Rūgštinėje terpėje gauti 1, 2 ir 3 bandinių FT-IR spektrai matomi 3.11 paveiksle. Smailė (B) prie  $1450\text{ cm}^{-1}$  parodo fenolinėms rūgštims būdingus aromatinio žiedo C=C ryšio virpesius. Smailės intensyvumas didėjo, didėjant kavos rūgšties kiekiui polikomplekse. Taip pat polikomplekso spektre yra smailė (C) prie  $1480\text{ cm}^{-1}$  būdinga KOEK ketvirtinio amonio metilo grupėms.



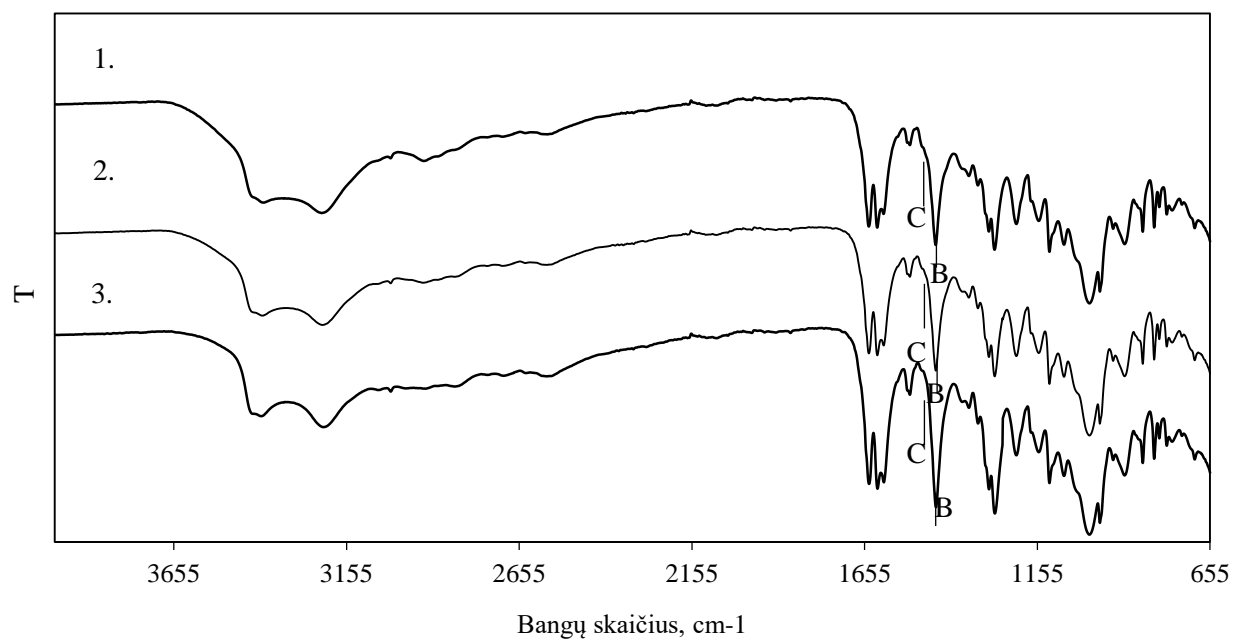
**3.11 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių FT-IR spektrai: 1 - bandinys Nr.1 , 2 – bandinys Nr.2, 3 – bandinys Nr. 3.

Neutralioje terpėje, 17, 18, 19 bandinių kreivėse (3.12 pav.) smailė (B) prie  $1450\text{ cm}^{-1}$  parodo fenolinėms rūgštims būdingus aromatinio žiedo C=C ryšio virpesius. Šios smailės intensyvumas didėjo, didėjant kavos rūgšties kiekiui polielektrolitiniame komplekse. Taip pat polikomplekso spektre yra smailė (C) prie  $1480\text{ cm}^{-1}$  būdinga KOEK ketvirtinio amonio metilo grupėms.



**3.12 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių FT-IR spektrai: 1 - bandinys Nr.17 , 2 – bandinys Nr.18, 3 – bandinys Nr. 19.

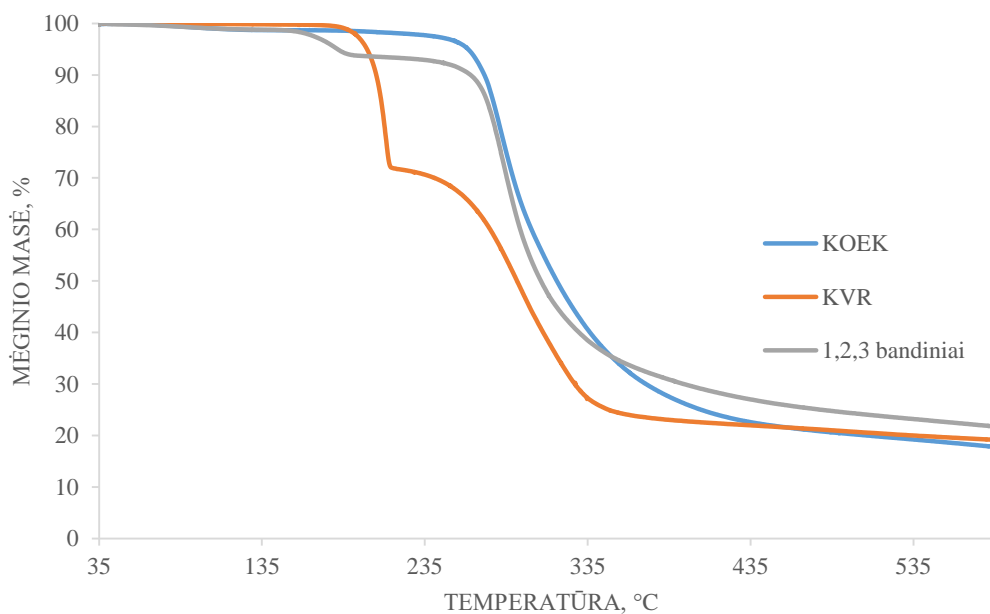
Šarminėje terpėje (3.13 pav.) smailė (B) prie  $1450\text{ cm}^{-1}$  parodo fenolinėms rūgštims būdingus aromatinio žiedo C=C ryšio virpesius. Taip pat polikomplekso spektre yra smailė (C) prie  $1480\text{ cm}^{-1}$  būdinga KOEK ketvirtinio amonio metilo grupėms.



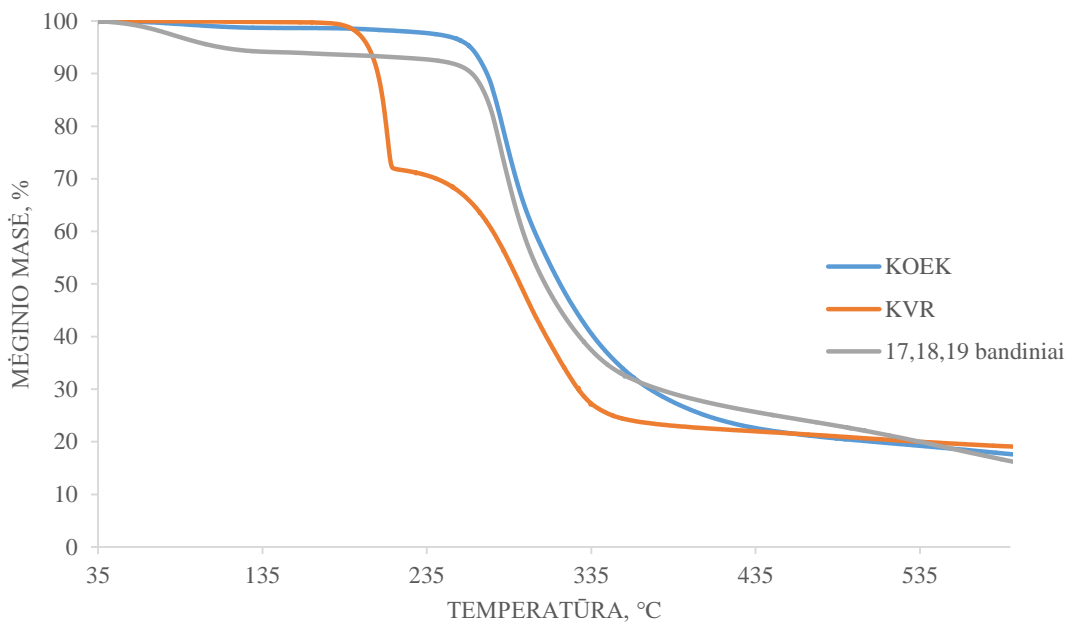
**3.13 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių FT-IR spektrai: 1 - bandinys Nr. 21 , 2 – bandinys Nr.22, 3 – bandinys Nr.23.

### 3.4. Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelių terminės savybės

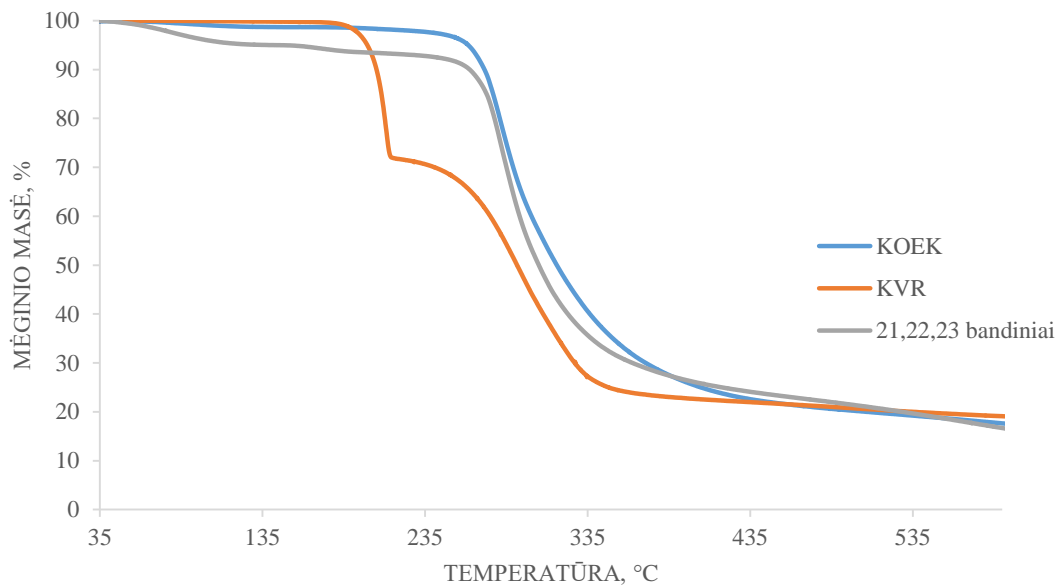
Termogravimetrinė analizė buvo atlikta KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų dalelėms (3.14 – 3.16 pav.).



3.14 pav. KOEK, KVR ir 1,2,3 bandinių termogramos.



3.15 pav. KOEK, KVR ir 17,18,19 bandinių termogramos.



**3.16 pav.** KOEK, KVR ir 21,22,23 bandinių termogramos.

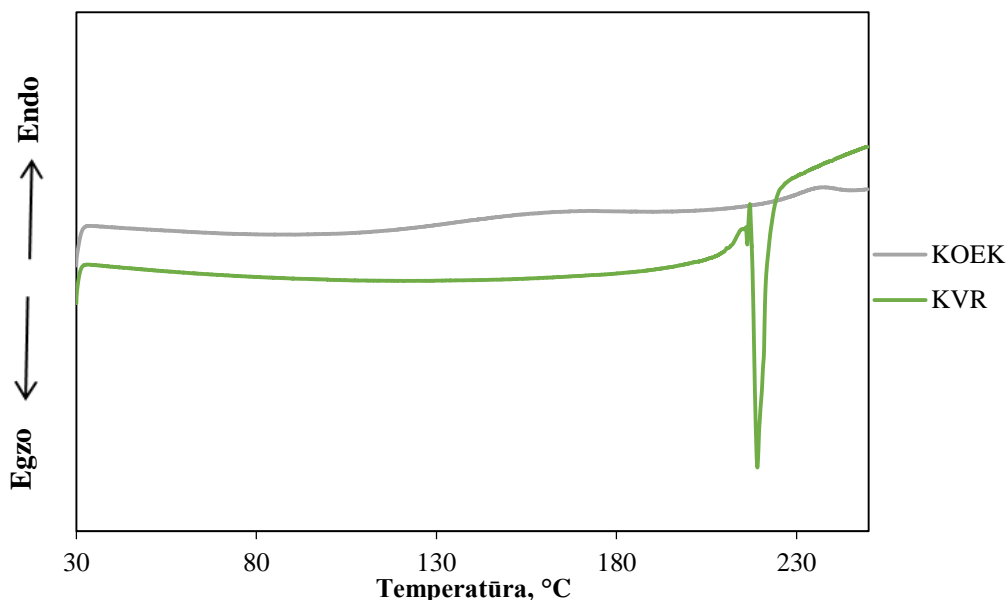
3.14 pav. paveiksle pateiktos KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų termogravimetrinės analizės kreivės. Iš pateiktų kreivių matyti, kad katijoninis hidroksietilkrakmolai (KOEK) pradeda skilti temperatūrai pasiekus apie 250 °C, destrukcija vyksta 1 stadija. Tuo tarpu KVR destrukcija vyksta dviem stadijomis: pasiekus ~ 185 °C temperatūrą prasideda pirma stadija, kaitinant bandinį masės nuostoliai pasiekia apie 30 proc., o pasiekus ~215 °C temperatūrą prasideda antroji destrukcijos stadija. Tuo tarpu kaitinant rūgštinėje terpėje suformuotą KOEK/KVR polikompleksą (1, 2, 3 bandiniai), matyti, jog iš pradžių temperatūros intervale nuo 60 – 120 °C vyksta vandens pašalinimas iš bandinio. Pasišalinus vandens molekules, toliau kaitinant bandinį, jo masė išliko stabili iki 165 °C temperatūros, kurią pasiekus vyksta antroji masės pokyčių stadija 165 – 185 °C intervale, priskiriama KVR destrukcijai. Pasiekus 250 °C prasideda trečioji destrukcijos stadija, priskiriama KOEK destrukcijai. Pasiekus 600 °C temperatūrą, būna destrukavę apie 80 procentų visų medžiagų.

3.15 pav. pateiktos KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų termogravimetrinės analizės kreivės. Iš pateiktų kreivių matyti, kad katijoninis hidroksietilkrakmolai (KOEK) pradeda skilti temperatūrai pasiekus apie 250 °C, destrukcija vyksta 1 stadija. Tuo tarpu KVR destrukcija vyksta dviem stadijomis: pasiekus ~ 185 °C temperatūrą prasideda pirma stadija, kaitinant bandinį masės nuostoliai pasiekia apie 30 proc., o pasiekus ~215 °C temperatūrą prasideda antroji destrukcijos stadija. Kaitinant neutralioje terpėje suformuotą KOEK/KVR polikompleksą (17, 18, 19 bandiniai), matyti, jog iš pradžių temperatūros intervale nuo 60 – 120 °C vyksta vandens pašalinimas iš bandinio. Pasišalinus vandens molekules, toliau kaitinant

bandinį, jo masė išliko stabili iki 250 °C temperatūros, kurią pasiekus prasidėjo antroji masės pokyčių stadija, priskiriama destrukcijai. Pasiekus 600 °C temperatūrą, būna destrugavę apie 80 procentų visų medžiagų.

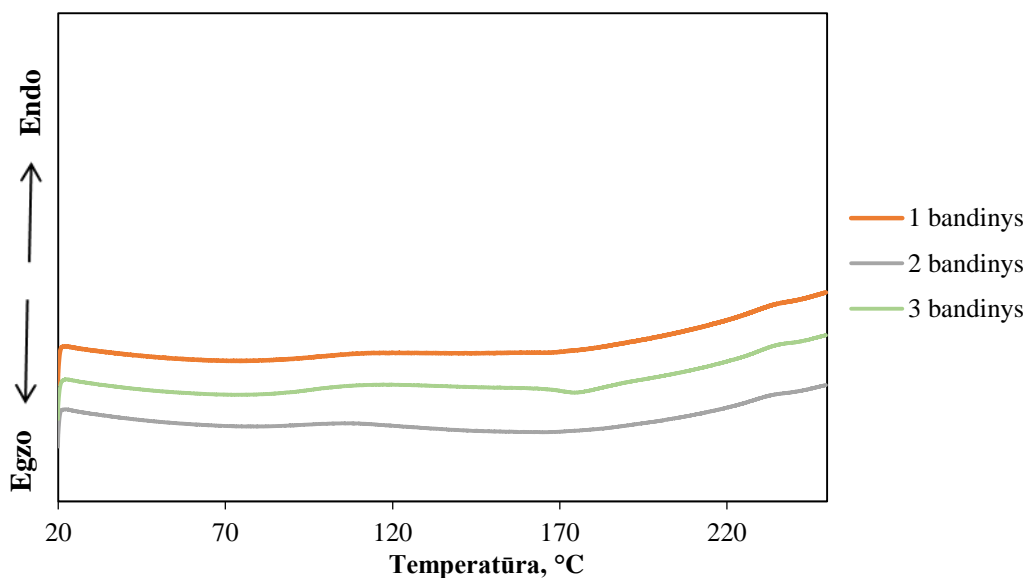
Analogiški kitimai matomi ir 3.16 paveikle, kur pateiktos KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų termogravimetrinės analizės kreivės. Iš pateiktų kreivių matyti, kad katijoninis hidroksietilkrakmolai (KOEK) pradeda skilti temperatūrai pasiekus apie 250 °C, destrukcija vyksta 1 stadija. Tuo tarpu KVR destrukcija vyksta dviem stadijomis: pasiekus ~ 185 °C temperatūrą prasideda pirmą stadiją, kaitinant bandinį masės nuostoliai pasiekia apie 30 proc., o pasiekus ~215 °C temperatūrą prasideda antroji destrukcijos stadija. Tuo tarpu kaitinant šarminėje terpėje suformuotą KOEK/KVR polikompleksą (21, 22, 23 bandiniai), matyti, jog iš pradžių temperatūros intervale nuo 60 – 120 °C vyksta vandens pašalinimas iš bandinio. Pasišalinus vandens molekules, toliau kaitinant bandinį, jo masė išliko stabili iki 250 °C temperatūros, kurią pasiekus prasidėjo antroji masės pokyčių stadija, priskiriama destrukcijai. Pasiekus 600 °C temperatūrą, būna destrugavę apie 80 procentų visų medžiagų.

KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų dalelėms buvo atlikta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) analizė 30 – 250 °C intervale (3.17 – 3.19 pav.).



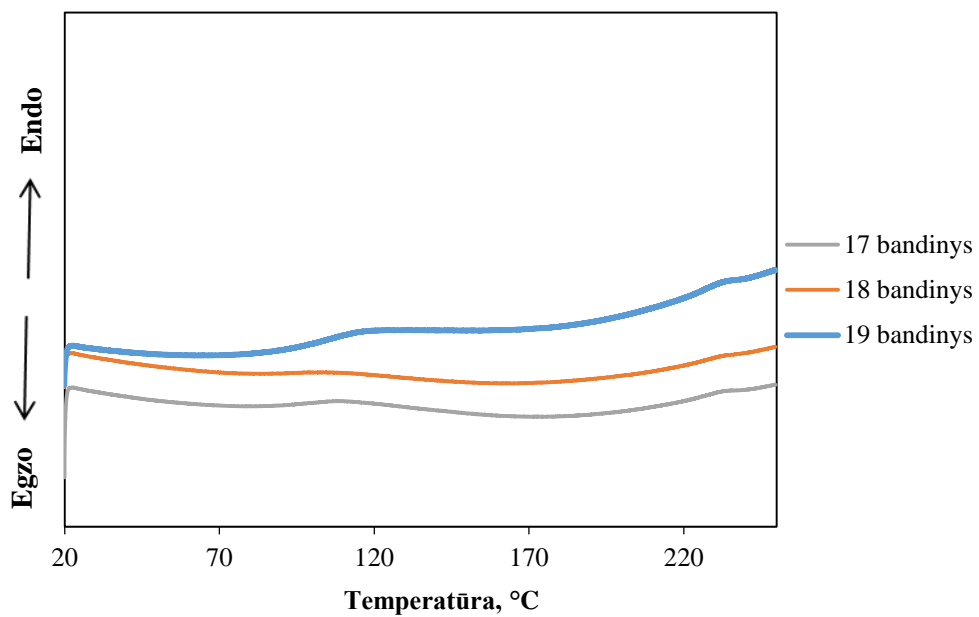
3.17 pav. KOEK ir KVR DSK kreivės



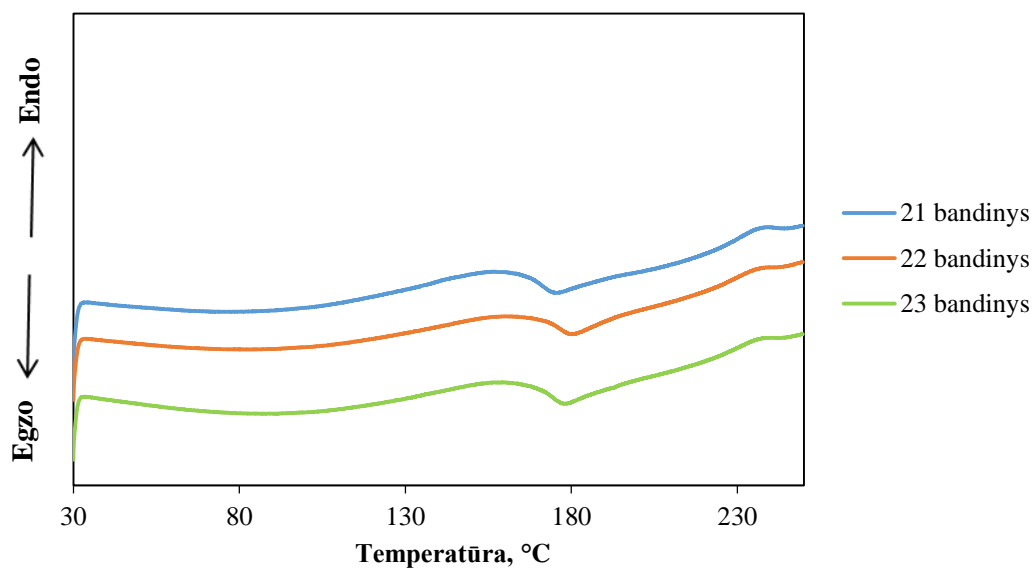


**3.18 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių (1, 2 ir 3 bandinių), gautų esant terpės pH=2–3, DSK kreivės.

Kaip matyti iš DSK kreivių, KVR termogramai buvo būdinga egzoterminė smailė su maksimumu esant 219 °C temperatūrai, atitinkanti pirmąją KVR destrukcijos stadiją. KOEK kreivėje smailių neužfiksuota (3.17 pav.). Tuo tarpu KOEK/KVR polikompleksų termogramose (3.18 – 3.20 pav.) šiame temperatūrų intervale buvo užfiksuotos dvi plačios endoterminės smailės. Pirmoji plati nedidelio intensyvumo endoterminė smailė 70 – 180 °C temperatūrų intervale būdinga vandens išgarinimui kaitinant bandinį. Tuo tarpu antroji endoterminė smailė rodo elektrostatinės sąveikos KOEK ir KVR komplekse suardymą. Lyginant polikompleksus, gautus esant skirtingai pH, matyti, kad smailės yra būdingos visiems tirtiems polikompleksų bandiniams, tačiau šarminėje terpėje gautiems bandiniams smailės yra didesnio intensyvumo. Taigi DSK tyrimo rezultatai patvirtina polielektrolitinių KOEK/KVR kompleksų susidarymą.



**3.19 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių (17, 18 ir 19 bandinių), gautų esant terpės pH=7, DSK kreivės.

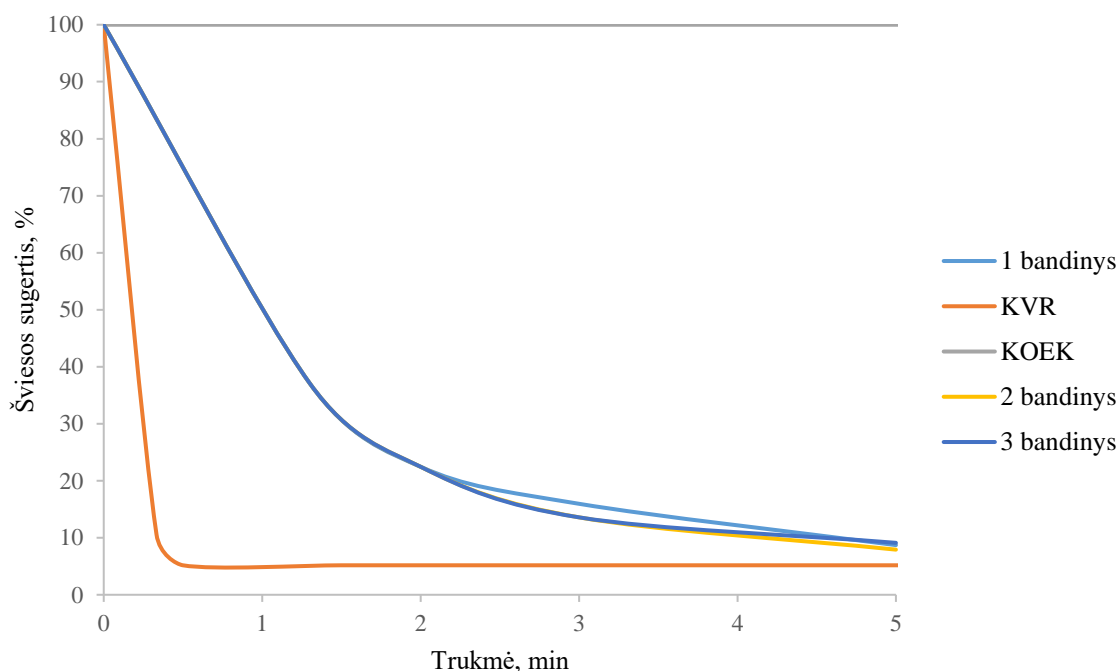


**3.20 pav.** KOEK/KVR polikompleksų dalelių (21, 22 ir 23 bandinių), gautų esant terpės pH=9-10, DSK kreivės.

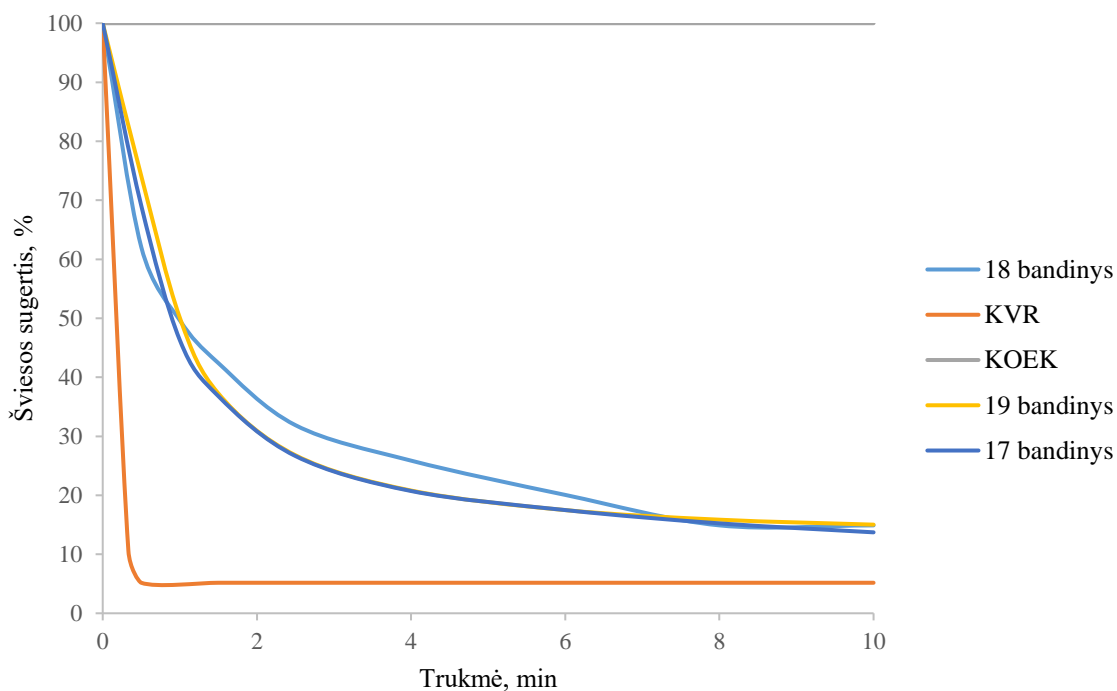
### 3.5. Katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelių antioksidacinės savybės

Fenolinės rūgštys pasižymi antioksidacinėmis savybėmis, todėl buvo tiriama, ar susidarę polielektrolitiniai kompleksai taip pat pasižymi antioksidacinėmis savybėmis. Apie gautų polielektrolitinių kompleksų antioksidacinę efektyvumą (AOEF) sprendžiama iš 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo (DPPH) tirpalo su tiriamąja medžiaga spalvos pasikeitimo. Iš 517 nm monochromatinio spindulio sugerties DPPH tirpalu su tiriamąją medžiaga intensyvumo sumažėjimo, sprendžiama apie medžiagos AOEF. Kuo labiau sumažėjo šviesos sugerties intensyvumas lyginant su pradinio DPPH tirpalo šviesos sugerties intensyvumo verte, tuo geresnės buvo tiriamosios medžiagos antioksidacinės savybės. Eksperimentus atlieknt pagal standartinę metodiką, šviesos sugerties intensyvumas matuojamas praėjus 30 min nuo DPPH tirpalo ir tiriamosios medžiagos sumaišymo. Tačiau skirtingos medžiagos gali skirtingai reaguoti su DPPH. Tokiu būdu, gali skirtis šios reakcijos greitis ir skirtingai keistis šviesos sugerties DPPH tirpalu intensyvumas.

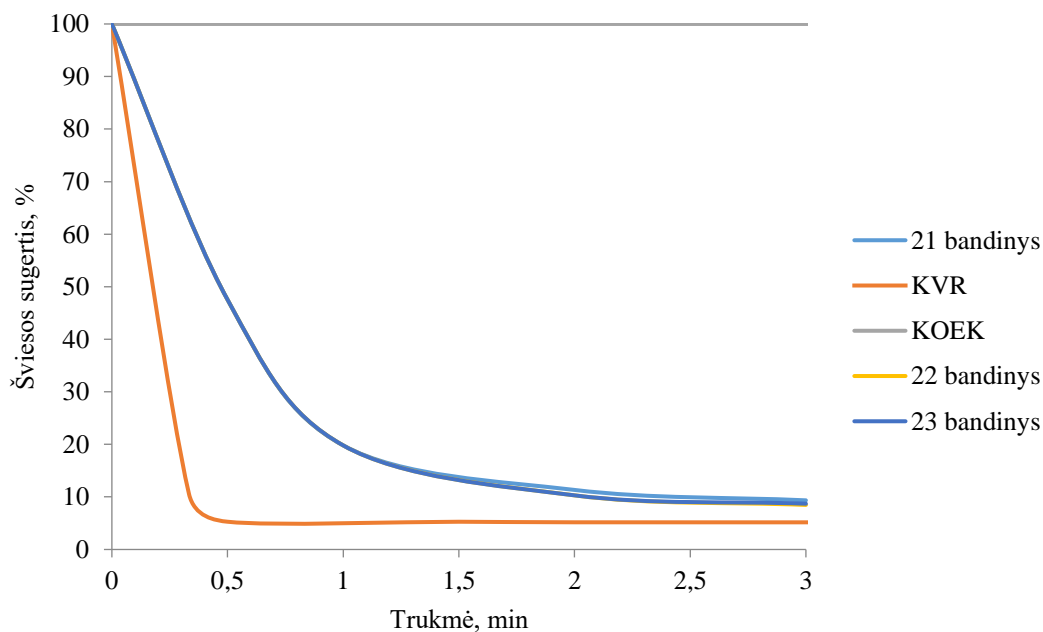
Iš 3.21–3.23 pav. pateiktų kreivių ir 3.6 lentelės duomenų matyti, kad KOEK/KVR polielektrolitiniai kompleksai pasižymi stipriu antioksidaciniu poveikiu. Be to, nustatyta, kad antioksidacinio veikimo laikas ir AOEF vertė priklauso nuo terpės pH.



**3.21 pav.** KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 1, 2 ir 3) DPPH tirpalų 517 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio šviesos sugerties DPPH tirpalu intensyvumo (%) priklausomybė nuo trukmės



**3.22 pav.** KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 17, 18 ir 19) DPPH tirpalų 517 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio šviesos sugerties DPPH tirpalu intensyvumo (%) priklausomybė nuo trukmės



**3.23 pav.** KOEK, KVR ir KOEK/KVR polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 21, 22 ir 23) DPPH tirpalų 517 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio šviesos sugerties DPPH tirpalu intensyvumo (%) priklausomybė nuo trukmės

Ištirta, kad KOEK nepasižymi antioksidaciniu efektyvumu (3.21–3.23 pav., KOEK kreivė). Sudarius KVR ir KOEK polikompleksus rūgštinėje terpėje, KVR antioksidacinis efektyvumas sumažėjo nuo 94,83 % iki 90,89 - 92,58 % (3.6 lentelė, 1-3 bandiniai). Antioksidacinis polikompleksų veikimas lyginant su KVR buvo šiek tiek prailgintas. 3.21 pav. yra pateikta 517 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugerties DPPH tirpalu, turinčio KOEK, KVR arba KOEK/KVR, intensyvumo priklausomybė nuo trukmės. DPPH tirpalo šviesos sugerties intensyvumo sumažėjimas, kuriame buvo KVR, vyksta per 0,12 min ir greitai pasiekia minimalią vertę. Šviesos sugerties intensyvumas DPPH tirpalu, turinčiu KOEK/KVR, mažėja taip pat greitai, tačiau pusiausvyrą pasiekama po 5 min.

**3.6 lentelė.** KOEK/KVR polielektrolitinių kompleksų dalelių, KOEK ir kavos rūgšties antioksidacinis efektyvumas

<b>Bandinys</b>	<b>KVR koncentracija bandinio tirpale, g/l</b>	<b>Antioksidacinis efektyvumas, %</b>
KVR	0,115	94,83
<b>1 band. KOEK/KVR</b>	0,115	91,29
<b>2 band. KOEK/KVR</b>	0,115	92,78
<b>3 band. KOEK/KVR</b>	0,115	90,89
<b>17 band. KOEK/KVR</b>	0,115	87,45
<b>18 band. KOEK/KVR</b>	0,115	85,12
<b>19 band. KOEK/KVR</b>	0,115	84,98
<b>21 band. KOEK/KVR</b>	0,115	90,65
<b>22 band. KOEK/KVR</b>	0,115	91,85
<b>23 band. KOEK/KVR</b>	0,115	91,29
KOEK	-	0,00

Sudarius KOEK/KVR polikompleksus neutralioje terpėje, kavos rūgšties antioksidacinis efektyvumas sumažėjo nuo 94,83 % iki 84,98 – 87,45 % (17 bandinys), nuo 94,83 % iki 85,12 % (18 bandinys) ir nuo 94,83 % iki 84,98 % (3.6 lentelė, 17-18 bandiniai). 3.22 paveiksle yra palygintas 517 nm monochromatinio spindulio sugerties intensyvumo kitimas DPPH tirpalu, turinčiu KOEK, KVR arba KOEK/KVR polikomplekso neutralioje terpėje. Kaip matyti, kavos rūgštis atpalaiduojama per šiek tiek ilgesnį laiką, negu rūgštinėje terpėje. Šiuo atveju, pusiausvyrą pasiekama per 8 min. Nustatyta, kad polikompleksai, susidarę rūgštinėje terpėje, pasižymi ir šiek tiek didesniu antioksidaciniu veikimu.

KOEK/KVR polikompleksams, suformuotiems šarminėje terpėje, kavos rūgšties antioksidacinis efektyvumas sumažėjo nuo 94,83 % iki 90,65 – 91,29% (3.6 lentelė, 21-23 bandiniai). Gautas antioksidacinis efektyvumas buvo panašus kaip rūgštinėje terpėje ir didesnis nei neutralioje terpėje. Tačiau kavos rūgštis atsipalaidavo greičiausiai. 3.23 paveiksle yra palygintas 517 nm monochromatinio spindulio sugerties intensyvumo kitimas DPPH tirpalu, turinčiu KOEK/KVR polikomplekso šarminėje terpėje. Matome, kad kavos rūgštis atpalaiduojama ir pusiausvyra pasiekama per 2 min. Taigi šarminėje terpėje gautų polikompleksų antioksidacinis veikimas yra trumpiausias.

Apibendrinant šio skyrelio duomenis galime teigti, kad kavos rūgšties ir KOEK polielektrolitiniai kompleksai pasižymi stipriu antioksidaciniu veikimu. Didžiausiu antioksidaciniu efektyvumu pasižymėjo KVR ir KOEK kompleksai rūgštinėje terpėje.

## IŠVADOS

1. Katijoniniam hidroksietilkrakmolui su katijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,29 sąveikaujant su kavos rūgštimi vandenyje vyksta polielektrolitinių kompleksų susidarymas. Katijoninio hidroksietilkrakmolo rūgštinėje ir neutralioje terpėse atitinkamai esant 0,1 – 5 g/l ir 2 – 9,5 g/l, o kavos rūgšties koncentracijai atitinkamai esant 0,75 – 2,7 g/l, 0,6 – 1,3 g/l, susidaro stabilios vandenyje netirpių polielektrolitinių kompleksų dalelių dispersinės sistemos. Šarminėje terpėje stabili dalelių dispersinė sistema nesusidaro.
2. Atlikus dalelių dydžio bei skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimus, nustatyta, kad gauti netirpūs katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitiniai kompleksai yra submikroninio dydžio dalelės. Rūgštinėje terpėje gautų dalelių dydis buvo nuo 185 iki 460 nm. Nustatyta, kad didėjant KVR kiekiui komplekse, dalelių dydis atitinkamai mažėjo. Neutralioje terpėje gautų dalelių dydis buvo nuo 182 iki 258 nm, o didėjant KVR kiekiui komplekse, dalelių dydis mažėjo.
3. Atlikus dzeta potencialo matavimus, nustatyta, kad katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelės yra teigiamo krūvio. Didėjant kavos rūgšties kiekiui polielektrolitiniame komplekse, dzeta potencialo reikšmė mažėja.
4. Ištirtos katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties netirpių polielektrolitinių kompleksų antioksidacinės savybės. Nustatyta, kad katijoninio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties polielektrolitinių kompleksų dalelės pasižymi dideliu antioksidaciniu efektyvumu.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Chandra, R., Rustgi R., "Biodegradable Polymers", Progress in Polymer Science, Vol. 23, p. 1273 (1998).
2. Klemm, D., Heublein B., Fink H., Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer/Sustainable Raw Material, Ang. Chemie (Intl. Edn.) Vol. 44, p. 3358 (2004).
3. Meyers, M.A., et al., Biological Materials: Structure & Mechanical Properties, Progress in Materials Science, Vol. 53, p. 1 (2008).
4. Dieter, K.; Heublein B.; Fink H.P.; Andreas B. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (22): 3358–93, (2005).
5. Fanny, J., Gary J., Sharples M. M., David R., Hodgson W., Cameron R. Preparation, Properties, and Antibacterial Behavior of a Novel Cellulose Derivative Containing Lactam Groups. *Journal of polymer science*, 2014, vol.53, p. 68 – 78.
6. Shahidi, F., Abuzaytoun R., 2005. Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.* Vol.49, p. 93–135.
7. Leach, J.B., Bivens K.A., Patrick C.W., Schmidt C.E., 2003. Photocrosslinked hyaluronic acid hydrogels: natural, biodegradable tissue engineering scaffolds. *Biotechnol. Bioeng.* 82, 578–589.
8. Skaugrud, Ø., Hagen A., Borgersen B., Dornish M. (1999) Biomedical and Pharmaceutical Applications of Alginate and Chitosan, *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 16:1, 23-40.
9. Zhang L., Zhang X., Liu D., Ding T., Ye X. Effect of degradation methods on the structural properties of citrus pectin. *LWT - Food Science and Technology*, 2014, vol. 61, p. 630 – 637.
10. Beli, R., Rakesh K., Handa K. Chemistry and Uses of Pectin – A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1997, vol. 37, p. 47-73.
11. Hood, L. F., Lineback D. R. Current concepts of starch structure. *Food Carbohydrates*, 1982, p. 218-224.
12. Wasserman, B., Harn P., Mu-Forster C., Huang C. Biotechnology: Progress toward genetically modified starches. *Cereal Foods World*, 1995, vol. 40, p. 810-817.
13. Chiu, Ch., Solarek D. Modification of starches. *Starch: Chemistry and Technology*, Third Edition, 2009, ISBN: 978-0-12-746275-2.
14. Wei, Y. P., Cheng F., Zheng H. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 74, 673–679, (2008).



15. Lin, Q. T., Qian S., Li C. J., Pan H. P., Wu Z. Y., Liu G. G. (2012). Synthesis, flocculation and adsorption performance of amphoteric starch. *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, p. 275–283.
16. Min, Z., Shu-fen, Z., Ben-zhi J., Jin-zong Y. A Review of Amphoteric Starches in Preparation and Applications. The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules, 31-35p. China.
17. Aly, A. A. Preparation, Characterization and Evaluation of Anionic Starch Derivatives as Flocculants and for Metal Removal. *Starch/Stärke*, 2006, vol. 58, p. 391–400.
18. Pereira, D. M., Valentão P., Pereira J. A., Andrade P. B. Phenolics: From chemistry to biology, *Molecules* vol.14 (2010) p. 2202-2211.
19. Croft, K. D. The chemistry and biological effects of flavonoids and phenolic acids. *New York Acad Sci*, 1998, vol. 854, p. 435-442.
20. Mishra, B.B; Tiwari, V.K. (2011). Natural products: an evolving role in future drug discovery. *Eur J Med Chem.* **46** (10): 4769–807. doi:10.1016/j.ejmech.2011.07.057. PMID 21889825.
21. Szwajgier, D., Pielecki J., Targoriski Z. Antioxidant activities of cinnamic and benzoic acid derivatives. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* 4 (2005) p.129-142.
22. Dumay, O., Costa J., Desjobert J., Pergent G. Variations in the concentration of phenolic compounds in the seagrass *Posidonia oceanica* under conditions of competition, *Phytochemistry*. Vol.65 (2004) p. 3211-3220.
23. Manach, C., Scalbert A., Morand C., Rémésy C., Jiménez L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr*, 2004, vol. 79 p. 727-47.
24. Yang, L.L., Lee C.Y., Yen K.Y. (2000). Induction of apoptosis by hydrolyzable tannins from *Eugenia jambos* L. on human leukemia cells. *Cancer Lett.* 157 (1): 65–75. doi:10.1016/S0304-3835(00)00477-8.
25. Zhang, L. L.; Lin, Y. M. (2008). HPLC, NMR and MALDI-TOF MS Analysis of Condensed Tannins from *Lithocarpus glaber* Leaves with Potent Free Radical Scavenging Activity. *Molecules*. 13 (12): 2986–2997. doi:10.3390/molecules13122986. PMID 19052523.
26. Brown, J. F.. A review of the genetic effects of naturally occurring flavonoids, anthraquinones, and related compounds. *Mutat Res*, 1980, vol. 75 p. 243-77.
27. Patwekar, L. Review on Polyelectrolyte Complex as Novel Approach for Drug Delivery System. *Ijppr.Human*, 2016, Vol. 5 (4) p. 97-109.
28. Zhao, Q., Quanfu F., Yanli J., Jinwen Q. Polyelectrolyte complex membrane, nanofiltration. *Journal of membrane science*, 2011 p. 19-45.

29. Lee, S. Y., Martin A. H. Polyelectrolyte titrations of synthetic mineral microparticle suspensions to evaluate charge characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008 p. 175- 182.
30. Ankerfors, C., Ondaral S., Wagberg L., Odberg L. Using jet mixing to prepare polyelectrolyte complexes; complex properties and there interaction with silicon oxide surfaces. *Journal of colloidal and interface science*. (2010) p. 88-95.
31. Kindermann, Ch., Matthee K., Strohmeyer J., Sievert F. Tailor made release from Hot–melt extruded complexes of. European. *Journal of pharmaceutics and biobharmaceutics*. 2011, p. 372-381.
32. Cheow, W. S., Dinoto K. H. Self-assembled drug –polyelectrolyte nanoparticle complex with enhanced dissolution rate and saturation solubility. *Journal of Colloid and Interface science*. 2012, p. 518-526.
33. Volodkin, D., Klitzing R. Competing mechanisms in polyelectrolyte multilayer formation and swelling: Polycation–polyanion pairing vs. polyelectrolyte–ion pairing. *Colloid & Interface Science*. 2014, p. 25-31.
34. Ahmed, S., Sheraz M. A., Rehman I. Studies on Tolfenamic Acid–Chitosan Intermolecular Interactions: Effect of pH, Polymer Concentration and Molecular Weight. *AAPS Pharm Sci Tech*. Vol. 14, No. 2, 2013.
35. Thünemann, A. F., Müller M., Dautzenberg H., Joanny J.F. and Löwen H. Polyelectrolyte complexes. Polyelectrolytes with defined molecular architecture. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. 2004; vol.166: p.113-171.
36. Thnemann, A. F., Dautzenberg M. H., Joanny J. F., Lwen H. Polyelectrolyte Complexes. *Adv Polym Sci*. (2004) p. 113-171.
37. Schatz, C., Lucas J. M., Viton C., Domard A., Pichot C., Delair T. Formation and Properties of positively charged colloids based on polyelectrolyte complexes of biopolymers *Langmuir* (2004) vol. 20, p.7766-7778.