



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių bioaktyvių junginių imobilizavimui sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Miglė Babelytė**

Projekto autorė

**doc. dr. Ramunė Rutkaitė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių bioaktyvių junginių imobilizavimui sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Miglė Babelytė**

Projekto autorė

**doc. dr. Ramunė Rutkaitė**

Vadovė

**dr. Deimantė Simanavičiūtė**

Konsultantė

**doc. dr. Joana Bendoraitienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Miglė Babelytė

## **Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių bioaktyvių junginių imobilizavimui sintezė ir savybės**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Miglės Babelytės, baigiamasis projektas tema „Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių bioaktyvių junginių imobilizavimui sintezė ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų 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.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Polimerų chemijos ir technologijos katedros  
vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03 2019 m. 04 mėn. 24 d. 2019 m. 04 mėn. 24 d.

## Magistro projekto užduotis

Projekto tema Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių bioaktyvių junginių imobilizavimui sintezė ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – gauti skirtingo pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinius ir ištirti jų sąveiką vandenyje su katijoniniais ir anijoniniais junginiais, tame tarpe fenolinėmis rūgštimis.

Darbo uždaviniai:

1. gauti skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio, amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinius;
2. ištirti tirpių amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir natrio tripolifosfato bei polidialildimetilamonio chlorido sąveiką vandenyje, įvertinti gautų netirpių polielektrolitinių kompleksų dalelių charakteristikas;
3. ištirti netirpių amfoterinių hidroksietilkrakmolo darinių ir kavos rūgšties sąveiką vandenyje;
4. įvertinti amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir kavos rūgšties kompleksų antioksidacines savybes ir atpalaidavimą įvairiose terpėse;
5. pateikti amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir kavos rūgšties kompleksų dalelių gamybos technologijos rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas / Vadovė

doc. dr. Ramunė Rutkaitė

2018-02-01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Miglė Babelytė

(studento vardas, pavardė)

2018-02-01

(parašas, data)

Babelytė, Miglė. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių bioaktyvių junginių imobilizavimui sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Ramunė Rutkaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): inžinerijos mokslai, chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: amfoterinis hidroksietilkrakmolai, polikompleksai, fenolinės rūgštys.

Kaunas, 2019. 79 p.

### **Santrauka**

Amfoterinis hidroksietilkrakmolai buvo gautas vykdant dviejų stadijų reakciją naudojant katijoninius bei anijoninius reagentus. Katijoninis hidroksietilkrakmolai su katijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,29 ir 0,58 gautas hidroksietilkrakmolą eterinant (2,3-epoksipropil)trimetilamonio chloridu šarminėje terpėje. Susintetintas katijoninis hidroksietilkrakmolai buvo panaudotas reakcijai su monochloracto rūgštimi taip pat šarminėje terpėje. Tokiu būdu atitinkamai gauti keturi nauji amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai su anijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,27 ir 0,55 bei 0,25 ir 0,57. Naudojant amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinius ir natrio tripolifosfatą bei kitą kompleksdarį polidialildimetilamoniochloridą buvo iširtos polielektrolitinių kompleksų vandenyje susidarymo sąlygos. Taip pat naudojant netirpius amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinius bei kavos rūgštį adsorbcijos metodu buvo sudaryti ir kiti kompleksai.

Babelytė, Miglė. Synthesis and Properties of Amphoteric Hydroxyethyl Starch Derivatives for Immobilization of Bioactive Compounds. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Ramunė Rutkaitė; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: amphoteric hydroxyethylstarch, polycomplexes, caffeic acid.

Kaunas, 2019. 79 p.

### **Summary**

Preparation of amphoteric hydroxyethyl starches has been achieved by using cationic and anionic modifying reagents by two-step reaction. Cationic hydroxyethyl starches with degree of substitution of 0.29 and 0.58 were prepared by the reaction of hydroxyethyl starch with (2,3-epoxypropyl)trimethylammonium chloride in the presence of sodium hydroxide. Synthesized cationic hydroxyethyl starches were reacted with monochloroacetic acid in alkaline solution and four amphoteric hydroxyethyl starches with degree of substitution of anionic groups of 0.27 and 0.55, and 0.25 and 0.57, respectively, were prepared. The polyelectrolyte complexes were prepared between amphoteric hydroxyethyl starches and sodium tripolyphosphate and other complexes between amphoteric starches and poly(diallyldimethylammonium chloride) in water. Also, the complexes of other kind were prepared by insoluble amphoteric hydroxyethyl starch derivatives and caffeic acid by using adsorption methods.

## Turinys

<b>Santrumpų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>11</b>
1.1. Polisacharidai .....	11
1.1.1. Krakmolas gamtoje ir jo taikymas pramonėje.....	11
1.1.2. Krakmolo struktūra ir savybės.....	12
1.2. Krakmolo modifikavimas.....	13
1.2.1. Katijoninis krakmolas.....	13
1.2.2. Anijoninis krakmolas.....	14
1.2.3. Amfoterinis krakmolas .....	15
1.3. Polielektrolitinių kompleksų sudarymas ir jų taikymas .....	17
1.4. Fenoliniai junginiai.....	18
1.4.1. Fenolinių junginių imobilizavimas.....	19
<b>2. Darbo metodika .....</b>	<b>22</b>
2.1. Naudotos medžiagos.....	22
2.2. Tyrimų metodikos .....	24
2.2.1. Katijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė .....	24
2.2.2. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo sintezė.....	25
2.2.3. Sausų medžiagų kiekio nustatymas .....	26
2.2.4. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir natrio tripolifosfato bei polidialildimetilamonio chlorido polikompleksų dalelių vandenyje sudarymas.....	26
2.2.5. FTIR spektroskopija .....	28
2.2.6. Skenuojanti elektroninė mikroskopija.....	28
2.2.7. Termogravimetrinė analizė.....	28
2.2.8. Kavos rūgšties adsorbcijos amfoteriniu hidroksietilkrakmolu kinetikos tyrimai.....	28
2.2.9. Antioksidacinių savybių tyrimai.....	30
2.2.10. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas .....	31
<b>3. Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>32</b>
3.1. Katijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė ir sandara.....	32
3.2 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių sintezė ir sandara.....	33
3.3 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir natrio tripolifosfato sąveikos vandenyje tyrimai ..	35
3.4 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir polidialidimetilamonio chlorido sąveikos vandenyje tyrimai.....	38
3.5 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir natrio tripolifosfato polielektrolitinių kompleksų dalelių charakteristikos .....	41
3.6 Modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinių ir kompleksų dalelių termogravimetrinės analizės tyrimai.....	46
3.7 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir polidialidimetilamonio chlorido kompleksų dalelių charakteristikos.....	47
3.8 Kavos rūgšties adsorbcija amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniais .....	51
3.8.1 Kavos rūgšties adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniais kinetikos tyrimai .....	51
3.8.2 Pusiausvyrosios kavos rūgšties adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniais tyrimai .....	53
3.8.2.1. Pusiausviroji kavos rūgšties adsorbcija KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,25</sub> dalelėmis .....	54

3.8.2.2. Pusiausviroji kavos rūgštis adsorbpcija KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,25</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį .....	57
3.8.2.3. Pusiausviroji kavos rūgštis adsorbpcija KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,57</sub> dalelėmis .....	58
3.8.2.4. Pusiausvyroji kavos rūgštis adsorbpcija KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,57</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį .....	60
3.8.3. Kavos rūgštis ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių kompleksų FT-IR spektroskopijos tyrimai.....	61
3.8.4. Kavos rūgštis atpalaidavimo, iš kavos rūgštis ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo kompleksų dalelių, tyrimai .....	63
3.9 Kavos rūgštis ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo kompleksų antioksidacinių savybių įvertinimas .....	63
<b>4. Rekomendacijos.....</b>	<b>65</b>
<b>5. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>68</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>73</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>74</b>
<b>Publikacijų sąrašas.....</b>	<b>78</b>
<b>Padėkos.....</b>	<b>79</b>



## Santrumpų sąrašas

KK – katijoninis krakmolas;

CIHPTMACl – 3-chloro-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas;

GTAC – glicidiltrimetilamonio chloridas;

KMK – karboksimetilkrakmolas;

PL – pakeitimo laipsnis;

PE – polielektrolitas;

PEK – polielektrolitinis kompleksas;

HOEK – hidroksietilkrakmolas;

EPTMAC – (2,3-epoksipropil)trimetilamonio chloridas;

KOEK – katijoninis hidroksietilkrakmolas;

AOEK – anijoninis hidroksietilkrakmolas;

KOEK/AOEK – amfoterinis hidroksietilkrakmolas;

mClAR – monochloracto rūgštis;

KM % - procentinis karboksimetilo grupių skaičius;

NaTPP – natrio tripolifosfatas;

PI – polidispersiškumo indeksas;

TGA – termogravimetrinė analizė;

PDADMACl – polidialidimetilamonio chloridas;

KVR – kavos rūgštis;

AOEF – antioksidacinis efektyvumas;

ABTS<sup>•+</sup> – 2,2-azino-bis-(3-etilbenziazolin-6-sulfono rūgštis) diamonio druskos radikalo katijonas;

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija.

## Įvadas

Kraskmolai – netoksiški, gamtiniai polimerai vis dažniau naudojami vietoj sintetinių medžiagų įvairiose pramonės srityse. Jis ypač plačiai naudojamas maisto pramonėje taip pat neretai pritaikomas ir popieriaus / kartono, statybų bei kosmetikos pramonėje. Siekiant išplėsti kraskmolo panaudojimo galimybes ir pagerinti jo savybes, šis polimeras gali būti fiziškai arba chemiškai modifikuojamas. Chemiškai modifikuojant kraskmolą galima prijungti katijonines (katijoniniai kraskmolo dariniai) arba anijonines grupes (anijoniniai kraskmolo dariniai). Taip modifikuoti kraskmolo dariniai geba sudaryti polielektrolitinius kompleksus su priešingo krūvio polijonais. Siekiant dar labiau išplėsti kraskmolo funkcines savybes jį galima chemiškai modifikuoti du kartus. Tokie kraskmolo dariniai savo molekulėse turi tiek anijonines, tiek katijonines grupes ir yra vadinami amfoteriniu kraskmolu. Tikėtina, kad dėl amfoterinio kraskmolo molekulėje esančių katijoninių ir anijoninių grupių jo dariniai galėtų sudaryti junginius tiek su teigiamą krūvį, tiek su neigiamą krūvį turinčiais kompleksadariais. Tokiu būdu sudarytos kompleksų dalelės galėtų būti panaudojamos įvairiose pramonės srityse kaip maisto priedai, dangų rišikliai, bioskaidūs klijai ir pan.

Pastaruoju metu ypač didelis dėmesys yra skiriamas biologiškai aktyviems junginiams, tokiems kaip fenolinės rūgštys. Šie junginiai naudingi dėl savo antioksidacinio bei antimikrobinio veikimo. Deja, biologiškai veiklių junginių panaudojimą daugeliu atvejų riboja didelis jų nestabilumas. Minėti junginiai yra jautrūs temperatūrai, pH, šviesos poveikiui ir dėl to greitai praranda savo naudingas savybes. Vienas iš būdų sumažinti jų nestabilumą ir išsaugoti jų veikliąsias savybes gali būti šių junginių imobilizavimas, naudojant bioskaidžius gamtinius polimerus. Biologiškai aktyvioms savybėms išsaugoti fenolinės rūgštys galėtų būti imobilizuotos amfoterinio hidroksietilkraskmolo dariniuose. Šie dariniai turi tiek katijoninių, tiek anijoninių grupių, todėl gali nesunkiai sudaryti kompleksus su priešingo krūvio ženklą turinčiais junginiais. Bioskaidžiuose kraskmolo dariniuose imobilizuotos fenolinės rūgštys galėtų būti panaudotos veikliųjų pakuočių gamybai. Tokios pakuotės būtų ekologiškos, netoksiškos bei gebėtų atpalaiduoti bioaktyvius junginius į įvairias terpes.

### Darbo tikslas

Šio darbo tikslas – gauti skirtingo pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkraskmolo darinius ir ištirti jų sąveiką vandenyje su katijoniniais ir anijoniniais junginiais, tame tarpe fenolinėmis rūgštimis.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie **uždaviniai**:

1. gauti skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio, amfoterinio hidroksietilkraskmolo darinius;
2. ištirti tirpių amfoterinio hidroksietilkraskmolo darinių ir natrio tripolifosfato bei polidialildimetilamonio chlorido sąveiką vandenyje, įvertinti gautų netirpių polielektrolitinių kompleksų dalelių charakteristikas;
3. ištirti netirpių amfoterinių hidroksietilkraskmolo darinių ir kavos rūgšties sąveiką vandenyje;
4. įvertinti amfoterinio hidroksietilkraskmolo darinių ir kavos rūgšties kompleksų antioksidacines savybes ir atpalaidavimą įvairiose terpėse;
5. pateikti amfoterinio hidroksietilkraskmolo darinių ir kavos rūgšties kompleksų dalelių gamybos technologijos rekomendacijas.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Polisacharidai

Dauguma gamtoje randamų angliavandenių dar kitaip vadinami glikanais. Glikanai yra tarptautinės nomenklatūros terminas, tačiau dažniau vartojamas tik mokslinėje literatūroje. Labiau paplitęs ir plačiau vartojamas yra kitas šių angliavandenių pavadinimas – polisacharidai. Polisacharidai ypatingi tuo, kad juose n monosacharidai jungiasi per deguonies tiltelius atskylant vandens molekulei iš vieno monosacharido hemiacetalinio ir iš kito monosacharido alkoholinio hidroksilų. Taigi, polisacharidai yra glikozidai, kuriuose yra 1–2, 1–3, 1–4 arba 1–6 glikozidinių ryšių. Biologiniu požiūriu juos galima skirstyti į struktūrinius ir rezervinius, o atsižvelgiant į sudėtį šios polimerinės medžiagos klasifikuojamos į dvi grupes:

- **Homopolisacharidus** (homoglikanus), kurių struktūroje yra vieno ir to paties monosacharido liekanų (glikogenas, krakmolas ir kt.).
- **Heteropolisacharidus** (heteroglikanus), kurie sudaryti iš skirtingų monosacharidų (hialurono rūgštis ir kt.) [1].

#### 1.1.1. Krakmolas gamtoje ir jo taikymas pramonėje

Sintetinti krakmolą gali beveik visos augalų ląstelės, tačiau skirtingais kiekiais ir nevienodai intensyviai [2]. Augaluose krakmolas pasigamina fotosintezės proceso metu ląstelių chloroplastuose ir amiloplastuose iš gliukozės likučių ir kaip energetinė atsarga yra kaupiamas jų audiniuose įvairiose augalų vietose: šaknyse, lapuose, vaisių minkštyme [3]. Būtent pramonei gamybai naudojamas krakmolas gaunamas iš tam tikrų augalų. Pagrindiniai jo šaltiniai yra bulvių stiebagumbiai, ryžiai, kukurūzai, kviečiai, bananai, manijokai ir sorgai. Komerciniais tikslais naudojamas krakmolas skirstomas į tris pagrindines grupes [4]:

- **šakniavaisių krakmolą** (bulvių), šaknų (tapijokos, saldžiųjų bulvių);
- **grūdų krakmolą** (kukurūzų, kviečių, sorgo, ryžių);
- **vaškinį krakmolą** (vaškinių kukurūzų, vaškinio sorgo, vaškinių ryžių).

Pramonėje krakmolas yra išgaunamas ir perdirbamas šlapiai malant, sijojant ir džiovinant. Priklausomai nuo naudojimo jis skirstomas į gamtinį (natūralų, išgautą iš augalų) ir modifikuotą (chemiškai arba fiziškai modifikuotą) [5].

#### 1.1 lentelė. Gamtinio krakmolo panaudojimo pramonėje sritys [6]

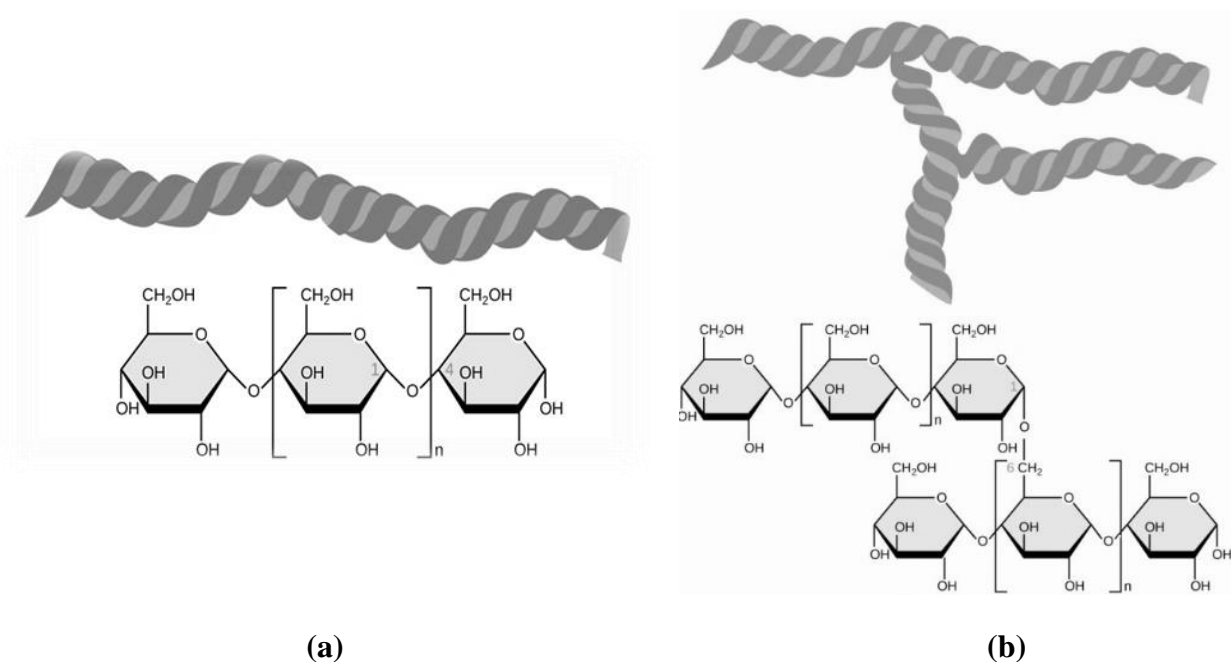
Pramonės šaka	Gamtinio krakmolo panaudojimo sritis
Maisto pramonė	Gaminių klampumo reguliavimui, kepinuose
Popieriaus ir kartono	Popieriaus paviršiaus padengimui, techninių savybių gerinimui
Farmacija	Vaistų atpalaidavimo, pernešimo sistemose
Plastikų gamyba	Bioskaidžių užpildų plastikų gamybai
Klijų gamyba	Klampumo modifikavimui

Gamtinis krakmolas neretai naudojamas įvairiose pramonės srityse, tokiose kaip maisto bei farmacijos pramonė, popieriaus / kartono, klijų, plastikų gamyba (žr. 1.1 lentelę). Norint dar labiau

pagerinti šio polisacharido savybės jis gali būti chemiškai ar fiziškai modifikuojamas. Tokiu būdu pagerėja ne tik krakmolo savybės, tačiau ir žymiai padidėja pritaikymo galimybės įvairiose pramonės srityse.

### 1.1.2. Krakmolo struktūra ir savybės

Krakmolas – junginys, kurio cheminė formulė yra  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Jis sudarytas iš dviejų polisacharidų: amilozės ir amilopektino [7]. Amilozė (1.1 pav. (a)) susideda iš linijinių makromolekulių, kurių anhidroglukozės likučiai sujungti  $\alpha$ -1,4 gliukozidiniais ryšiais [8], o amilopektino (1.1 pav. (b)) makromolekulės yra daug didesnės, šakotos ir jose anhidroglukozės vienetai sujungti  $\alpha$ -1,4- ir  $\alpha$ -1,6-gliukozidiniais ryšiais [9].



1.1 pav. Amilozės (a) ir amilopektino (b) makromolekulių fragmentai

Amilozė yra linijinis polisacharidas, todėl jos makromolekulės geba susisukti į spirales. Atlikus eksperimentinius tyrimus buvo nustatyta, kad amilozės spiralės viją sudaro šešios anhidroglukozės, o vijos centre yra ertmė, į kurią gali įsiterpti kiti junginiai. Kadangi hidroksigrupės išsidėsčiusios spiralės išorėje, todėl jos vidus yra hidrofobinis. Būtent dėl šios priežasties amilozė gali sudaryti kompleksus su fosfolipidais, jodu, kai kuriais alkoholiais, riebalų rūgštimis ar riebalų rūgščių ir glicerolio sąveikos produktais. Kompleksų sudarymas, ypač su mono- ir digliceridais, yra gerai žinoma ir plačiai nagrinėjama amilozės spiralės savybė [10].

Amilopektino makromolekulės savo dydžiu yra daug didesnės už amilozės. Nėgana to, jos dar ir šakotos. Jose  $\alpha$ -1,4-gliukozidiniais ryšiais sujungti vienetai sudaro linijinę dalį, prie kurios atšakos jungiasi  $\alpha$ -1,6-gliukozidiniais ryšiais [9]. Amilopektino makromolekulės gali išsidėstyti tiek amorfinėse, tiek kristalinėse srityse. Amorfinėse srityse yra išsišakojusios makromolekulės dalys, o kristalinėse – lygiagrečiai išsidėsčiusios linijinės makromolekulių dalys. Būtent unikali konfigūracija ir nulemia amilopektino kristalinę struktūrą ir tvarkingą amilopektino makromolekulių išsidėstymą krakmolo granulėje [11].

## 1.2. Krakmolo modifikavimas

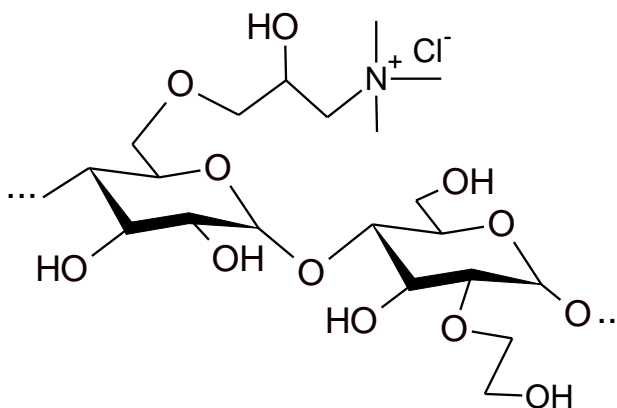
Kraskmolas yra bioskaidus, atsinaujinantis polimeras, kuris ypač plačiai naudojamas tiek moksliniams tyrimams, tiek pramonėje jau keletą dešimtmečių. Deja, dažnai gamtinis kraskmolas nėra pati geriausia žaliava įvairių produktų gamybai ar kaip priedas technologiniame procese dėl savo mažo terminio stabilumo, didelės kleisterių retrogradacijos, atsparumo pH pokyčiams bei mažo šviesos pralaidumo [12]. Norint pagerinti gamtinio kraskmolo savybes ir išplėsti jo panaudojimo galimybes jis gali būti chemiškai ar fiziškai modifikuojamas. Dažnai kraskmolo modifikavimas atliekamas siekiant pakeisti vieną ar keletą šių savybių [13]:

- kleisterizacijos temperatūrą;
- tos pačios koncentracijos kraskmolo kleisterių klampą;
- kleisterizacijos rodiklius;
- kleisterių atsparumą rūgščių, šarmų ar mechaniniam poveikiui;
- retrogradacijos procesą;
- disociacijos gebą;
- giminiškumą vandeniui ar kitoms cheminėms medžiagoms.

Gamtinio kraskmolo modifikavimo metu gali kisti jo fizinė forma, vykti kontroliuojama destrukcija ir / arba cheminis modifikavimas. Cheminis modifikavimas gali būti vykdomas keliais būdais: vandeniniame kraskmolo kleisteryje, sausomis arba pusiau sausomis granulėmis arba kraskmolo grūdelių suspensijoje. Modifikuojant kraskmolą cheminiu būdu, paprastai, vykdomos esterinimo, eterinimo, hidrolizės arba oksidacijos reakcijos. Dažniausiai modifikavimo reakcijų metu yra prijungiami katijoniniai, anijoniniai ar nejonogeniniai pakaitai [14]. Vykdydamas cheminį modifikavimą, stipriai pasikeičia kraskmolo savybės, dėl kurių pagerėja jo pritaikomumas tam tikrose pramonės srityse [6].

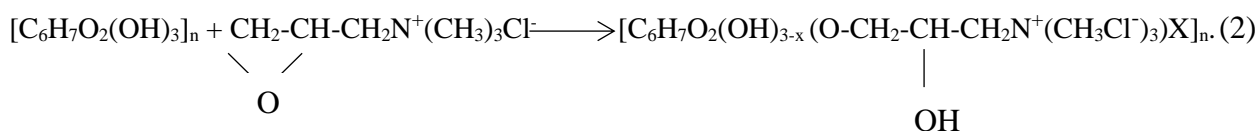
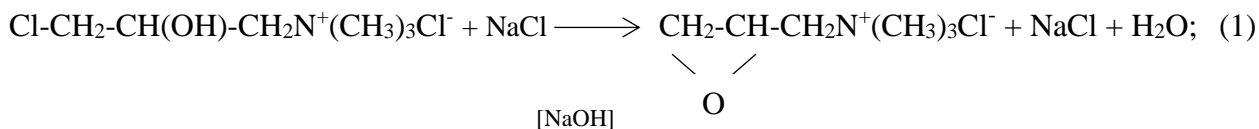
### 1.2.1. Katijoninis kraskmolas

Katijoniniu kraskmolu (KK) vadinamas modifikuotas kraskmolas savo struktūroje turintis amino grupių arba ketvirtinių amonio grupių. Būtent pastarasis KK dažniausiai yra gaunamas kraskmolu reaguojant su 3-chloro-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridu (CIHPTMACl) arba su glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) [15, 16] bei kitais ketvirtinio amonio grupių turinčiais eterifikavimo agentais (1.2 pav.). Pagrindinė sąlyga yra ta, jog kiekvienu atveju reakcijos mišinyje privalo būti šarminio agento.



1.2 pav. Katijoninio kraskmolo molekulės fragmentas

Gamtinio krakmolo reakcija su ClHPTMACl yra atliekama šarminėje terpėje. Vykdamas reakciją ClHPTMACl virsta epoksidu. Šio proceso metu vykstančias reakcijas galima užrašyti tokiomis lygtimis:



Čia: X = pakeitimo laipsnis – ClHPTMACl grupių kiekis anhidrogliukoziniame likutyje.

Krakmolo reakcija su ClHPTMACl vyksta vandeninėje suspensijoje [13, 18] ir yra inicijuojama oksidu (Na<sub>2</sub>O ar K<sub>2</sub>O) arba vienu iš hidrokaidų (NaOH, KOH). Šie šarminiai agentai palengvina katijoninių agentų prijungimą aktyvuodami krakmolo molekulę ir deprotonizuodami jos hidroksigrupes [19]. Vėliau, reakcijos metu išsiskyrusiai HCl sujungti, į reakcijos mišinį pridedama šarminio žemės metalo (Ca arba Ba) oksido arba hidroksido. Šie šarminiai priedai taip pat naudojami ir kaip reakcijos katalizatoriai, kurie greitina eterinimo reakciją.

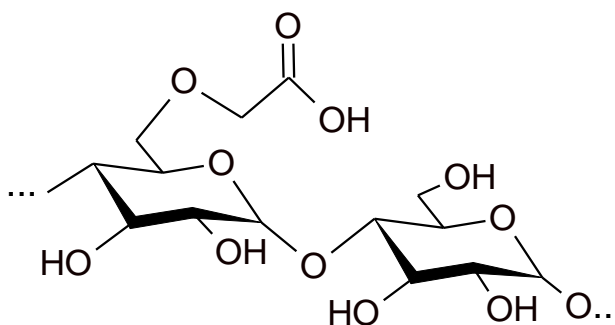
Dažniausiai KK yra gaunamas eterifikuojant krakmolą heterogeninėje terpėje [20]. Toks modifikavimas gali būti vykdomas modifikuojant krakmolą tiek vandeninėje suspensijoje ar pastoje [19], tiek organiniuose tirpikliuose bei organinių tirpiklių vandens mišiniuose [22] ar katijonizuojant krakmolą „sausame būvyje“ [23]. Pastarasis procesas turi nemenką privalumą, kadangi jo metu yra išsaugoma nepakitusi krakmolo grūdelių struktūra. Eterifikavimo reakcijos gali būti vykdomos kambario temperatūroje, tačiau vykdamas šiek tiek aukštesnėje temperatūroje ir esant didesnėms pH vertėms, krakmolo eterifikacija vyksta greičiau. Taip pat vykdamas šio tipo reakcijas yra labai svarbu parinkti tinkamas katijonizavimo reakcijos sąlygas. Tokiu būdu galima išvengti brinkimo, kleisterizacijos bei sumažinti šalutinių reakcijų vyksmą. Būtent nuo reakcijos sąlygų: krakmolo koncentracijos suspensijoje, pridedamų druskų kiekio labai priklauso katijonizavimo reakcijos išėiga [24].

Dėl joninės prigimties KK yra svarbus komercinis produktas taikomas įvairiose pramonės srityse, ypač popieriaus gamyboje. Nors neretai popieriui gaminti yra naudojamas gamtinis krakmolas, tačiau beveik pusė viso pramonėje naudojamo krakmolo yra katijoninis krakmolas, nes jis popieriui geba suteikti geresnių savybių. Popieriaus sudarymo metu į gamybos mišinį pridėjus KK pagerėja jo mechaninis atsparumas bei žymiai pagreitėja jo nusausinimas [25]. Katijoninio krakmolo dariniai yra gana plačiai naudojami ir nuotekų valyme norint pašalinti nepageidaujamus komponentus iš tam tikrų dispersijų. Dėl šios savo savybės KK dariniai yra geri flokuliantai [26].

### 1.2.2. Anijoninis krakmolas

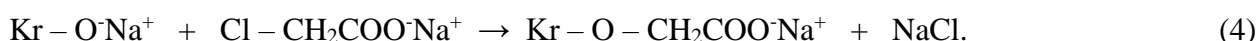
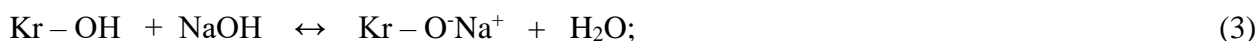
Anijoniniu krakmolu vadinamas modifikuotas krakmolas savo struktūroje turintis oksi-, sulfo-, karboksi- ar fosfato grupes. Šios modifikavimo reakcijos atitinkamai vadinamos oksidacija, sulfoninimu, karboksilinimu ir fosforilinimu. Anijoninis krakmolas pasižymi tirpumu šaltame vandenyje, jis turi mažesnę geliacijos temperatūrą ir didesnę pH stabilumą. Nustatyta, jog pats

populiariausias chemiškai modifikuotas anijoninis krakmolas yra karboksimetilkrakmolas (1.3 pav.) [27].



1.3 pav. Anijoninio krakmolo molekulės fragmentas

Karboksimetilkrakmolas (KMK) yra gaunamas eterinant gamtinį krakmolą su monochloracto rūgštimi šarminėje terpėje. Procesas susideda iš dviejų etapų: „šarminimo“, kuomet į reakcijos mišinį dedamas NaOH, kuris aktyvuoja krakmolo hidroksilo grupę paversdamas ją į reaktingesnę formą ir „eterinimo“, kurio metu krakmolas yra apdorojamas monochloracto rūgštimi [28]:



Taip pat gali vykti ir nepageidaujama monochloracto rūgšties ir šarmo reakcija:



KMK gali būti gaunamas tiek „sausuoju“, tiek „šlapiuoju“ ekstruzijos metodais. Vykiant KMK sintezę pastaruoju metodu kaip reakcijos terpė dažniausiai naudojamas vanduo ir didžiausias pakeitimo laipsnis (PL), kurį pavyksta gauti, yra 0,07. Pasiekus didesnę PL pakinta karboksimetilkrakmolo struktūra, jis pradeda kleisterizuotis, želatinuojasi ir tampa lipnus. O naudojant „sausąjį“ KMK gavimo metodą, galima pasiekti žymiai didesnę pakeitimo laipsnį (iki 0,5). Siekiant gauti dar didesnę PL į reakcijos mišinį reikia įpilti nedidelį kiekį alkoholio (etanolio ar izopropanolio). Tokiu atveju KMK pakeitimo laipsnis gali padidėti net iki 0,7–0,8 [29]. Bene, didžiausias „sausųjo“ KMK gavimo metodo privalumas yra didelis jo efektyvumas taip pat šio proceso metu išlaikoma krakmolo granuliu forma, todėl šalutiniai produktai ir reagentų likučiai gali būti lengvai išplaunami [30].

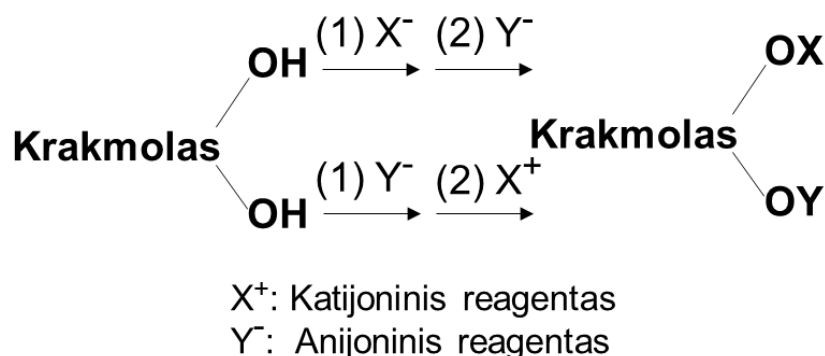
KMK yra bioskaidus, netoksiškas biopolimeras, kuris savo savybėmis yra žymiai pranašesnis už gamtinį krakmolą. Dėl šios priežasties padidėja jo pritaikomumas įvairiose pramonės šakose. Karboksimetilkrakmolas plačiai naudojamas maisto pramonėje kaip tirštiklis, skalbimo priemonių, klijų, vaistų gamybai, tekstilės bei kitose pramonės srityse [31].

### 1.2.3. Amfoterinis krakmolas

Amfoterinis krakmolas – dvigubai modifikuoto krakmolo darinys, savo struktūroje turintis tiek katijoninius, tiek anijoninius pakaitus. Dažniausiai, atliekant amfoterinio krakmolo sintezę, prie gamtinio krakmolo prijungiamos katijoninės amino- arba ketvirtinio amonio grupės, o anijoninės paprastai būna karboksi-, fosfato- arba sulfonatgrupės [32, 33]. Katijoninės ir anijoninės grupės prie

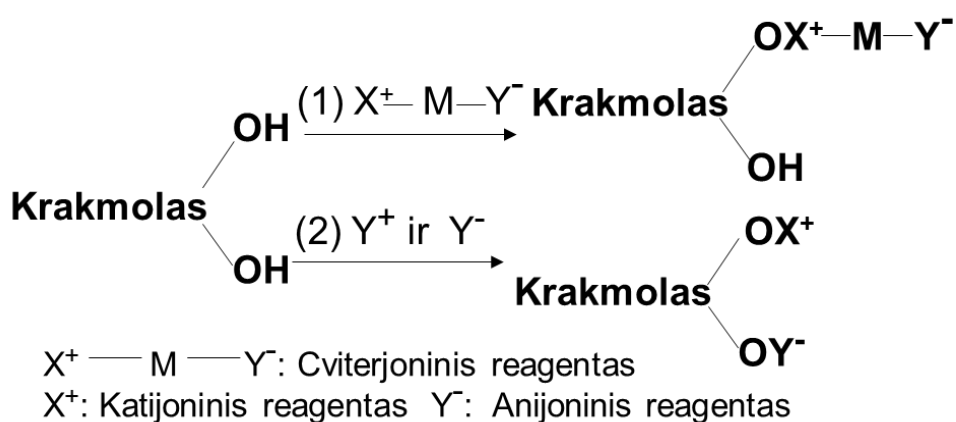
gamtinio krakmolo gali būti prijungiamos vykdant dviejų stadijų reakciją, dviem skirtingais būdais (1.4 pav.) [34]:

1. pirmiausiai vykdant gamtinio krakmolo katijonizavimo, o vėliau anijonizavimo reakcijas;
2. iš pradžių krakmolą veikiant anijoniniu agentu, o vėliau – katijoniniu agentu.



**1.4 pav.** Dviejų stadijų amfoterinio krakmolo gavimo schema

Yra ir dar vienas amfoterinio krakmolo gavimo būdas, kuomet katijoninis ir anijoninis segmentai prie gamtinio krakmolo prijungiami vienu metu, pagal vienos stadijos mechanizmą. Šios sintezės metu krakmolas vienu metu jungiasi su cviterjoniniu reagentu arba su katijoniniu bei anijoniniu agentu. Kolkas šis amfoterinio krakmolo gavimo būdas yra mažiau populiarus ir rečiau pritaikomas, kadangi jo metu padidėja šalutinių reakcijų susidarymo galimybė (1.5 pav.) [34].



**1.5 pav.** Vienos stadijos amfoterinio krakmolo gavimo schema

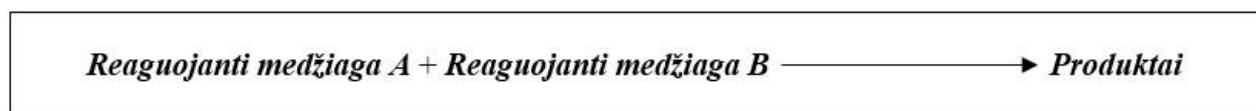
Norint gauti amfoterinį krakmolą, reakcijos gali būti vykdomos tiek „šlapiuoju“ metodu, naudojant tirpiklius, tiek sausomis sąlygomis. Pastarosiomis sąlygomis vykdoma reakcija yra daug efektyvesnė, jos metu sunaudojama mažiau energijos. Taip pat didelis „sausosios“ metodo privalumas yra jo nekenksmingumas aplinkai, nes šio proceso metu nėra naudojami organiniai tirpikliai.

Amfoterinis krakmolas po modifikavimo įgauna nemažai teigiamų savybių, kurių dėka ypač padidėja galimybė panaudoti jį įvairiose pramonės srityse. Pagerėja amfoterinio krakmolo pritaikomumas popieriaus, flokuliantų gamyboje bei farmacijos srityje. Tinkliniai bei skiepytieji amfoterinio krakmolo dariniai tampa ypač plačiai pritaikomi nuotekų valyme bei naftos gręžiniuose [33, 34].



### 1.3. Polielektrolitinių kompleksų sudarymas ir jų taikymas

Polielektrolitai (PE) tai krūvį turintys stambiamolekuliniai junginiai, kurie jonizuojasi kai jų makromolekulės ištirpsta arba išbrinksta tam tikrame tirpiklyje. PE gali būti dviejų tipų: polikatijonai, turintys teigiamą krūvio ženklą ir polianijonai, turintys neigiamą krūvio ženklą. Polielektrolitai tiek su mažamolekuliniais, tiek su didžiamolekuliniais junginiais gali sudaryti polielektrolitinius kompleksus (PEK). Šie susidarę junginiai dar vadinami polikompleksais (PK) ir yra nekovalentinės polimerų sąveikos su mažamolekuliais junginiais ar polimerais produktai, kurių susidarymą galima pavaizduoti principine schema (1.6 pav.).



1.6 pav. Polielektrolitinių kompleksų susidarymo schema

Pagal sąveikos jėgas, kurios pasireiškia tarp dviejų polimerų, polielektrolitiniai kompleksai skirstomi į keturias pagrindines grupes (1.2 lentelė) [35]:

- 1 **grupė**. Polielektrolitiniai kompleksai susidarantys tarp dviejų makromolekulių, kurios turi priešingo krūvio grupes;
- 2 **grupė**. Vandeniliniiais ryšiais stabilizuoti polikompleksai;
- 3 **grupė**. Stereokompleksai;
- 4 **grupė**. Krūvio pernešimo kompleksai.

1.2 lentelė. PEK klasifikavimas pagal tarp dviejų polimerų pasireiškiančias sąveikos jėgas

Grupė	Reaguojanti medžiaga A	Reaguojanti medžiaga B	Sąveikos jėgos	Produktai
1 grupė	Polijonas	Polikatijonas	Elektrostatiniai ryšiai	Kompleksas ir mažamolekuliniai junginiai
2 grupė	Polimeras-protonų akceptorius	Polimeras-protonų donoras	Vandeniliniai ryšiai	Kompleksas
3 grupė	Izotaktinis polimeras	Sindiotaktinis polimeras	Van der Valso jėgos	Kompleksas
4 grupė	Polimeras-protonų akceptorius	Polimeras-protonų donoras	Krūvių perdavimo sąveikos jėgos	Kompleksas

PEK susidarymą, gautų kompleksų struktūrą ir jų savybes lemia individualios komponentų savybės, tokios kaip jonogeninių grupių prigimtis, aktyvių grupių išsidėstymas bei krūvių tankis ir išoriniai faktoriai (terpės pH, tirpiklio prigimtis, temperatūra). Taip pat didelės įtakos polielektrolitinių kompleksų susidarymui turi ir polianijono bei polikatijono molekulinės masės [36]. Būtent pagal susidarančią kompleksų struktūrą yra skiriami du pagrindiniai PEK tipai: stochiometriniai ir nestochiometriniai. Pastarieji susidaro sąveikaujant neekvivalentiniams reaguojančių medžiagų kiekiams, o stochiometriniai – reaguojant ekvivalentiniams medžiagų kiekiams. Norint gauti netirpius PEK dažniausiai yra maišomi panašia molekuline mase pasižymintys polijonai turintys stiprias jonogenines grupes. Priešingu atveju, kai norima gauti tirpius polielektrolitinius kompleksus,

dažniausiai yra maišomi polijonai pasižymintys dideliu molekulinų masių skirtumu ir turintys silpnas jonogenines grupes [37].

Paskutiniu metu, dėl perspektyvių pritaikymo galimybių gana didelis dėmesys yra skiriamas polielektrolitinių kompleksų nanodarinių sudarymui. Ypač patrauklūs ir nemažai mokslininkų bei tyrėjų dėmesio sulaukiantys junginiai – nanostruktūros, kurios sudaromos naudojant gamtinius didžiamolekulinius junginius tokius kaip baltymai, polisacharidai ir pan. Dažnai šiems tikslams yra naudojamas ir krakmolas, nes jis yra bioskaidus, nejautrus temperatūrų pokyčiams ir būtent dėl šių savybių puikiai tinka nanodarinių sudarymui. Svarbu paminėti ir tai, kad modifikavimo metu prie krakmolo prijungus anijoninius, katijoninius ar nejonogeninius pakaitus dar labiau pagerėja jo pritaikomumas. Krakmolas įgauną savybę jungtis tiek su teigiamą krūvį, tiek su neigiamą krūvį turinčiais kompleksadariais. Tokios bioskaidžios nanodalelės bei nanostruktūros plačiai naudojamos kaip maisto priedai, dangų rišikliai, bioskaidūs klijai ir kitose pramonės srityse [38].

#### 1.4. Fenoliniai junginiai

Fenoliniai junginiai yra antriniai aromatiniai metabolitai, kurie plačiai paplitę augaluose. Jie ypač svarbūs augalų fiziologijai, morfologijai, augimui taip pat suteikia augalams būdingą spalvą ir yra atsakingi už jų pigmentaciją. Fenoliams yra priskiriama apie aštuonis tūkstančius skirtingų junginių, iš kurių visi jų turi bendrą struktūrinį elementą – aromatinį žiedą su jame esančiu bent vienu hidroksipakaitu. Atsižvelgiant į aromatinių žiedų ir juose esančių pakaitų kiekį yra skiriamos penkios fenolinių junginių klasės (1.3 lentelė):

1. flavonoidai;
2. izoflavonoidai;
3. lignanai;
4. hidroksibenzenkarboksirūgštys;
5. hidroksicinamono rūgštys.

**Flavonoidai** plačiausiai augaluose sutinkama fenolinių junginių grupė. Šiuos junginius galima rasti daugelyje augalų ypač jų gausu įvairiuose vaisiuose bei daržovėse. Gamtoje jie dažniausiai randami glikozidų pavidalu. Flavonoidai jautrūs šviesai, pH pokyčiams, oksiduojančiam poveikiui. Dažniausiai literatūroje sutinkami flavonoidų klasės atstovai yra katechinas, galokatechinas, kemferolis, kvercetas, miricetas ir kt.

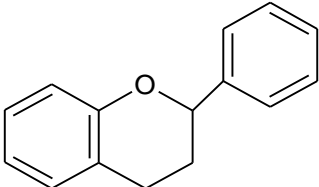
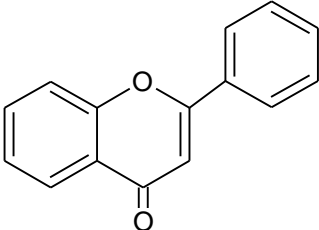
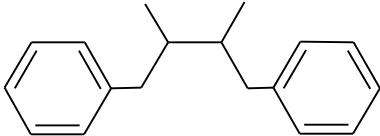
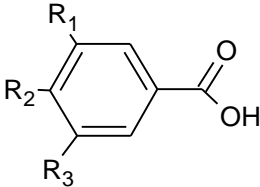
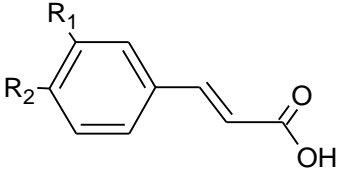
**Izoflavonoidai** augaluose randami žymiai rečiau nei flavonoidai. Daugiausiai šių junginių yra įvairiose ankštinėse daržovėse, pupose, pupelėse, žirniuose, sorose, avinžirniuose bei riešutuose. Izoflavonoidai dažniausiai yra kartaus skonio, specifinio kvapo, tirpūs vandenyje. Šie junginiai ypač jautrūs šarmų poveikiui.

**Lignanai** – labai vertingos augalinės kilmės medžiagos, randamos daugelyje augalų (pupose, grūduose, lęšiuose), tačiau daugiausiai jų aptinkama linų sėmenų lukštuose. Linų sėmenyse šių biologiškai aktyvių medžiagų yra šimtus kartų daugiau negu kituose augaluose. Lignanai pasižymi antibakteriniu, priešgrybeliniu, antioksidaciniu ir priešvėžiniu poveikiu. Manoma, kad jie gali sulėtinti ar sustabdyti vėžinių ląstelių plitimą. Šie junginiai yra gana stabilūs, nemalonus kvapo ir skonio, tirpūs vandenyje.

**Hidroksibenzenkarboksirūgštys** dažniausiai gamtoje randamos įvairiose uogose, grūdinėse kultūrose (kviečiuose, miežuose), arbatžolėse ir t.t. Šios rūgštys pasižymi antimikrobinium, antioksidaciniu poveikiu, todėl yra taikomos įvairiose pramonės srityse. Hidroksibenzenkarboksirūgštys jautrios oksidacijai, temperatūrai, šviesai bei pH pokyčiams ir būtent dėl šių savybių jų pritaikomumas yra šiek tiek ribotas. Bene, plačiausiai naudojamos ir daugiausiai literatūroje aptariamoms yra galo ir vanilino rūgštys.

**Hidroksicinamono rūgštys** yra karboksirūgščių eteriai, turintys benzeno žiedą ir nesočiąją alifatinę grandinę. Kaip ir dauguma fenolinių junginių šios rūgštys pasižymi antivirusinėmis, antimikrobinėmis, priešuždegiminėmis savybėmis. Gamtoje paplitusios gana plačiai ir randamos įvairiuose vaisiuose (manguose, obuoliuose, kiviuose, slyvose) taip pat jų gausu ir uogose bei grūdinėse kultūrose – avižose. Kaip ir dauguma kitų fenolių hidroksicinamono rūgštys yra jautrios oksidacijai bei pH pokyčiams, mažai tirpios vandenyje [39, 40].

**1.3 lentelė.** Fenolinių junginių klasės ir jų struktūrinės formulės

Flavonoidai	
Izoflavonoidai	
Lignanai	
Hidroksibenzenkarboksirūgštys	
Hidroksicinamono rūgštys	

#### 1.4.1. Fenolinių junginių imobilizavimas

Fenoliniai junginiai, o ypač fenolinės rūgštys, kasdien sulaukia vis didesnio susidomėjimo. Šios medžiagos geba neutralizuoti laisvuosius radikalus tokiu būdu sumažindamos riziką susirgti vėžiu. Būtent jų dėka nuo kenksmingo oksidacinio poveikio yra apsaugomos ir visos biologinės sistemos. Taip pat šios medžiagos labai svarbios ir normaliai žmogaus fiziologijai palaikyti, nes jos pasižymi

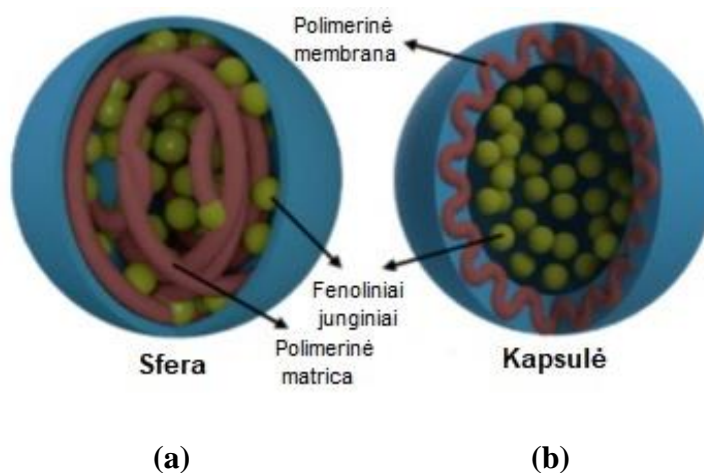
priešuždegiminėmis, antivirusinėmis bei priešvėžinėmis savybėmis [40]. Fenoliniai junginiai neretai naudojami ne tik medicinoje, bet ir kosmetikos bei maisto pramonės srityse. Deja, dauguma šių junginių jautrūs šviesai, temperatūrai, pH pokyčiams ir dėl to jų pritaikomumas yra ribotas. Biologiškai aktyvioms savybėms išsaugoti fenoliniai junginiai ir jų rūgštys gali būti imobilizuoti gamtiniuose arba sintetiniuose polimeruose tame tarpe ir bioskaidžiuose krakmolo dariniuose.

Egzistuoja nemažai bioaktyvių medžiagų imobilizavimo metodų. Jie skirstomi pagal tai į kokias medžiagas norima įkapsuliuoti fenolinius junginius. Dažniausiai šie metodai klasifikuojami į fizikinius bei cheminius (žr. 1.4 lentelę) [41]:

**1.4 lentelė.** Bioaktyvių medžiagų įkapsuliuavimo metodai

	Įkapsuliuavimas
	Kompleksų sudarymas
	Emulsijų sudarymas
<b>Fizikiniai įkapsuliuavimo metodai</b>	Purškiamasis džiovinimas
	Koacervacija
	Kokristalizacija
	Ekstruzija
	Tarpfazinė polikondensacija
<b>Cheminiai įkapsuliuavimo metodai</b>	<i>In situ</i> polimerizacija
	Tarpfazinė polimerizacija
	Tarpfazinis tinklinimas

Norint fenolinius junginius imobilizuoti į polimerines medžiagas neretai naudojamas būdas yra jų įkapsuliuavimas. Šis biologiškai aktyvių medžiagų imobilizavimo metodas turi nemažai privalumų. Jo metu yra apsaugomos veikliosios medžiagos bei išsaugomas jų biologinis veikimas. Dar vienas nemažiau svarbus šio metodo privalumas tas, kad proceso metu padidėja fenolinių medžiagų biologinis prieinamumas. Įkapsuliuavimo metu atsižvelgiant į naudojamas medžiagas ir jų paruošimo būdą gali susidaryti arba sferos arba kapsulės. Sferose (1.7 pav. (a)) dažniausiai bioaktyvūs junginiai adsorbuojasi jos paviršiuje arba įkapsuliuojami viduje [42], o kapsulėse (1.7 pav. (b)) bioaktyvūs komponentai yra įkapsuliuojami į vidinę ertmę [43].



**1.7 pav.** Sferos ir kapsulės susidarymas fenolinių junginių įkapsuliuavimo metu [44]

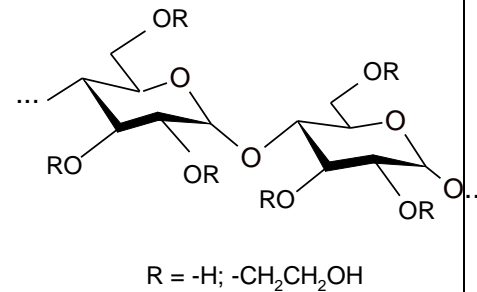
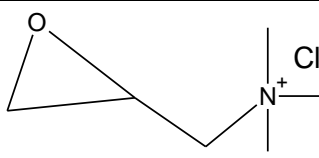
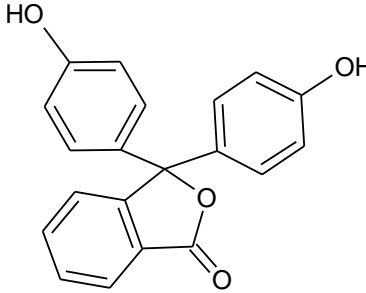
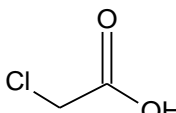
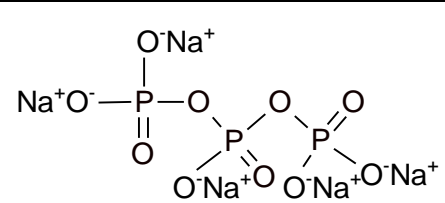
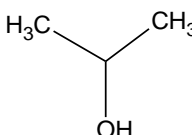
Fenolinius junginius imobilizuojant konkrečiai į krakmolo darinius neretai susidaro įtarpos kompleksai. Dažniausiai jų susidarymą lemia nekovalentinės sąveikos jėgos, tokios kaip vandeniliniai ryšiai, hidrofobinės bei elektrostatinės sąveikos jėgos, kurios pasireiškia tarp fenolinių junginių ir krakmolo molekulių. Deja, įtarpos kompleksams susidaryti sąlygos ne visada yra palankios. Dėl to, kartais tarp fenolinių junginių ir krakmolo susidaro ne įtarpos kompleksai. Tai atsitinka tada, kai fenolinių junginių molekulės yra per didelės ir nesugeba įsiterpti į amilozės spiralės ertmes, arba amilozės spiralių dydis yra nepakankamas tam, kad didelės krakmolo molekulės galėtų į jas įsiterpti [45].

## 2. Darbo metodika

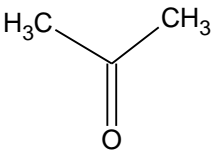
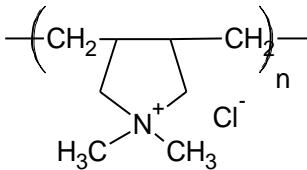
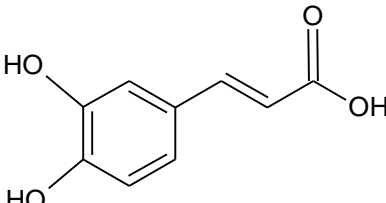
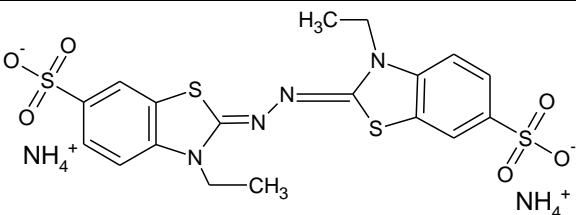
### 2.1. Naudotos medžiagos

Tiriamąjį darbu metu naudotos cheminės medžiagos ir reagentai pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Tyrimų metu naudotos cheminės medžiagos ir reagentai

Pavadinimas, markė ir savybės	Formulė	Santrumpa
<b>Bulvių hidroksietilkrakmolai</b> <b>Kollotex1250</b> (PL = 0,06–0,08; Avebe)	 <p>R = -H; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</p>	HOEK
<b>(2,3-Epoksipropil)trimetilamonio chloridas</b> (70 %, Fluka)		EPTMAC
<b>Fenolftaleinas</b> (indikatorius, 0,1 % etanolinis tirpalas)		
<b>Monochloracto rūgštis</b> (99 %, Chempur)		mClAR
<b>Natrio tripolifosfatas</b> (98 %, Fluka)		NaTPP
<b>Natrio hidroksidas</b> (98 %, Lachner)	NaOH	
<b>Vandenilio chlorido rūgštis</b> (koncentruota (35 %), Penta)	HCl	
<b>Metanolis</b> (99,8 %, Chempur)	CH <sub>3</sub> – OH	
<b>Izopropanolis</b> (an. gr., Eurochemicals)		

2.1 lentelė. Tyrimų metu naudotos cheminės medžiagos ir reagentai (tęsinys)

Pavadinimas, markė ir savybės	Formulė	Santrumpa
<b>Acetonas</b> (an. gr., Eurochemicals)		
<b>Modifikuotos celiuliozės dializės membrana Nadir®</b> (MWCO 10000–20000, porų dydis 25–30 Å, Carl Roth)	-	
<b>Sieros rūgštis</b> (96 %, Reachem)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
<b>Kjeldalio katalizatorius</b> (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> ir SeO <sub>2</sub> mišinys; pagamintas Polimerų chemijos ir technologijos katedroje, KTU)	-	
<b>Kjeldalio indikatorius</b> (metilo raudono ir metileno mėlyno spiritinis tirpalas; pagamintas Polimerų chemijos ir technologijos katedroje, KTU)	-	
<b>Polidialildimetilamonio chloridas</b> (vidutinės molekulinės masės, 20 % vandeninis tirpalas, Sigma Aldrich)		PDADMACl
<b>Kavos rūgštis</b> (98 %, Alfa Aesar)		KVR
<b>2,2-azino-bis-3-etilbenziazolin-6-sulfono rūgštis</b> (> 98 %, Sigma Aldrich)		ABTS

## 2.2. Tyrimų metodikos

### 2.2.1. Katijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė

Katijoninis hidroksietilkrakmolis (KOEK) susintetintas, vykdant hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo reakciją (2,3-epoksi-propil)trimetilamonio chloridu (EPTMAC). Reakcija buvo vykdoma 45 °C temperatūroje, šarminėje terpėje. Atliekant HOEK modifikavimo reakciją, priklausomai nuo EPTMAC kiekio bei reakcijos trukmės, buvo gauti skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio hidroksietilkrakmolo dariniai. KOEK (PL = 0,29) buvo gautas, esant moliniam reagentų santykiui HOEK : EPTMAC : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 0,35 : 0,04 : 3. Ši reakcija buvo vykdoma 24 valandas. Tam, kad gauti katijoninį hidroksietilkrakmolą su didesniu pakeitimo laipsniu, reakcija buvo vykdoma dvigubai ilgiau. KOEK (PL = 0,58) buvo gautas, esant moliniam reagentų santykiui HOEK : EPTMAC : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,02 : 0,04 : 8,2, reakcijos trukmė – 48 valandos.

Po reakcijos gauti skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio hidroksietilkrakmolo dariniai buvo gryninti skirtingais būdais. KOEK (PL = 0,29) buvo grynintas vykdant ekstrakciją metanoliu Soksleto aparate 24 valandas, o po to išdžiovintas. Didesnio pakeitimo laipsnio KOEK (PL = 0,58) buvo grynintas dializuojant distiliuotame vandenyje, naudojant modifikuotos celiuliozės membraną (Nadir® – MWCO 10000-20000). Sausas KOEK (PL = 0,58) gautas, iš dializuotų tirpalų pašalinant vandenį, liofilizuojant vakuume 4 Pa slėgyje 48 val., naudojant *SPS Scientific* 4KBT×L – 75 (JAV) liofilizatorių.

#### 2.2.1.1. Katijoninių grupių kiekio katijoniniame hidroksietilkrakmole nustatymas

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:  $V_{DeSu}$  – 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:

$$PL = \frac{(162 + \alpha) \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N}; \quad (2.2)$$

čia:  $N$  – azoto kiekis bandinyje, %;

162 – anhidrogliukozidinio likučio molekulinė masė, g/mol;

$\alpha$  – hidroksietilpakaito molekulinė masė, *Kollotex 1250* atveju lygi 3,22 g/mol;



151,5 – EPTMAC molekulinė masė, g/mol.

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

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

čia:  $V_0$  –  $H_2SO_4$  kiekis (ml), sunaudotas kontrolinio bandinio titravimui;

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

$M$  – NaOH koncentracija, mol/l;

$m_{s.m.}$  – paimto bandinio masė, g.

Katijoninių grupių kiekis (mol) katijoniniame hidroksietilkrakmole buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$C_{kat.gr.} = \frac{m \cdot PL}{(162 + \alpha) + 151,5 \cdot PL}; \quad (2.4)$$

čia:  $m_{s.m.}$  – KOEK bandinio masė, g;

$PL$  – KOEK pakeitimo laipsnis.

### 2.2.2. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo sintezė

Amfoterinis hidroksietilkrakmolis (KOEK/AOEK) buvo gautas vykdant katijoninio hidroksietilkrakmolo (KOEK) modifikavimo reakciją natrio monochloracto rūgštimi (mClAR), šarminėje terpėje. Ši reakcija vykdyta dviem stadijomis: pirmiausiai krakmolo hidroksigrupė buvo aktyvuota veikiant natrio šarmu, o po to vykdyta eterinimo reakcija. Naudojant du katijoninio hidroksietilkrakmolo darinius KOEK (PL = 0,29) ir KOEK (PL = 0,58) ir skirtingus reagentų kiekius, buvo gauti keturi skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai. KOEK (PL = 0,29)/AOEK (PL = 0,27) ir KOEK (PL = 0,58)/AOEK (PL = 0,25) buvo gauti, esant moliniam reagentų santykiui KOEK : mClAR : NaOH :  $H_2O$  = 1 : 1 : 2,4 : 90. Tuo tarpu KOEK (PL = 0,29)/AOEK (PL = 0,55) ir KOEK (PL = 0,58)/AOEK (PL = 0,57) buvo gauti, esant moliniam reagentų santykiui KOEK : mClAR : NaOH :  $H_2O$  = 1 : 1,5 : 3,6 : 90. Visos reakcijos buvo vykdytos 55 °C temperatūroje, 5 valandas. Po reakcijų gauti kleisterizuoti KOEK/AOEK dariniai gryninti dializuojant distiliuotame vandenyje, naudojant modifikuotos celiuliozės membraną (Nadir® – MWCO 10000–20000). Sausi amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai gauti iš dializuotų tirpalų išgarinant vandenį ir liofilizuojant vakuume 4 Pa slėgyje, 48 val., naudojant *SPS Scientific 4KBT×L – 75* (JAV) liofilizatorių.

#### 2.2.2.1. Anijoninių grupių kiekio amfoteriniame hidroksietilkrakmole nustatymas

AOEK pakeitimo laipsnis buvo nustatytas pirmiausiai KOEK/AOEK darinių apdorojant 0,5 M HCl tam, kad karboksigrupės taptų protonizuotos. Į gautą tirpalą įpylus izopropanolio ir acetono, iškrenta nuosėdos, kurios centrifuguojamos ir plaunamos izopropanolio ir vandens mišiniu, esant tirpiklių santykiui 2 : 1. Nuosėdos atskiriamos ir džiovinamos krosnelėje 80 °C temperatūroje. Po to, tikslus

bandinio kiekis (~0,02 g) ištirpinamas žinomame 0,1 N NaOH vandeninio tirpalo kiekyje. NaOH perteklius nutitruojamas standartiniu 0,01 M HCl tirpalu, kaip indikatorių naudojant fenolftaleiną.

PL apskaičiuotas pagal formulę:

$$PL = \frac{209,16 \cdot KM \%}{5800 - 58 \cdot KM \%}; \quad (2.5)$$

čia: 209,16 – KOEK (PL = 0,29) elementarios grandies molekulinė masė, g/mol;

KM% – procentinis karboksimetilgrupių kiekis amfoteriniame hidroksietilkrakmole, kuris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$KM \% = \frac{(V_{kontr} - V) \cdot 5 \cdot c_{HCl} \cdot 0,058 \cdot 100}{m_{s.m.}}; \quad (2.6)$$

čia:  $V_{kontr}$  – HCl kiekis sunaudotas kontrolinio bandinio titravimui, ml;

V – HCl kiekis sunaudotas mėginio titravimui, ml;

$c_{HCl}$  – HCl koncentracija, mol/l;

5 – viso tirpalo tūrio (100 ml) ir titravimui paimto tirpalo tūrio (20 ml) santykis;

$m_{s.m.}$  – sauso KOEK/AOEK bandinio masė, g.

### 2.2.3. Sausų medžiagų kiekio nustatymas

Sausų medžiagų kiekis bandiniuose buvo nustatomas naudojant drėgnomatį *Kern MRS 120-3* (Vokietija). Medžiagoje esantis drėgmės kiekis  $\omega$  (%), apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%; \quad (2.7)$$

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

$m_1$  – medžiagos masė po džiovinimo, g.

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

$$\omega_s = 100 - \omega \quad (2.8)$$

### 2.2.4. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir natrio tripolifosfato bei polidialildimetilamonio chlorido polikompleksų dalelių vandenyje sudarymas

Polikompleksų sudarymui buvo naudojami susintetinti skirtingo anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoteriniai hidroksietilkrakmolo dariniai (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) ir kompleksadariai: natrio tripolifosfatas (NaTPP) ir polidialildimetilamonio chloridas (PDADMACl). Įvairios sudėties polielektrolitiniai kompleksai buvo sudaryti į skirtingos koncentracijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo vandeninį tirpalą, maišomą magnetine maišykle, lėtai lašinant įvairios koncentracijos NaTPP arba PDADMACl tirpalą. Vykstant netirpių polikompleksų susidarymui buvo

stebimas momentinis netirpių dalelių atsiradimas tirpale. Tokiu būdu sudaryti įvairios koncentracijos bei sudėties polikompleksai distiliuotame vandenyje kambario temperatūroje, esant skirtingoms pH vertėms: pH = 2–3, pH = 6–7, pH = 9–10. Vandeninių tirpalų bei dispersijų pH reikšmės buvo išmatuotos pH-metru *pH 211 Microprocessor pH Meter (Hanna Instruments)*.

#### **2.2.4.1. Bandinių vizualinių charakteristikų fiksavimas**

Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir NaTPP bei PDADMACl vandeninių tirpalų ir dispersijų fotonuotraukos gautos, fotografuojant skaitmeniniu fotoaparatu *Olympus*.

#### **2.2.4.2. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir natrio tripolifosfato bei amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir polidialildimetilamonio chlorido polikompleksų dalelių atskyrimas ir gryninimas**

Susidariusios KOEK/AOEK-NaTPP ir KOEK/AOEK-PDADMACl kompleksų dalelės buvo atskirtos naudojant *Universal 320 R* centrifugą. Vandeninės dispersijos buvo centrifuguojamos du kartus po 30 min. 9000 aps/min. greičiu. Po pirmojo centrifugavimo nuo dalelių atskirtas skystis buvo dekantuoatas, dalelės užpiltos distiliuotu vandeniu ir dar kartą centrifuguotos 30 min. Po centrifugavimo nuo dalelių atskirtas skystis vėl buvo dekantuoatas. Atskirtos dalelės džiovintos krosnelėje, 105 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Dalelių išeiga (%), apskaičiuojama pagal formulę:

$$I\check{s}eiga = \frac{m_{praktin\grave{e}}}{m_{teorin\grave{e}}} \cdot 100\% ; \quad (2.9)$$

čia:  $m_{praktin\grave{e}}$  – sausų nuosėdų masė, g;

$m_{teorin\grave{e}}$  – sausų medžiagų masė pradiniam tirpalų mišinyje, g.

#### **2.2.4.3. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir natrio tripolifosfato bei amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir polidialildimetilamonio chlorido dalelių dzeta potencialo matavimas**

Susidariusių KOEK/AOEK-NaTPP ir KOEK/AOEK-PDADMACl kompleksų dalelių dispersijų dzeta potencialo vertės buvo išmatuotos *Delsa<sup>TM</sup>Nano C (Beckman Coulter, Inc., JAV)* nanodalelių ir dzeta potencialo matuokliu. Matavimai atlikti įvairios sudėties vandenyje netirpiems polikompleksams, esant 20 °C temperatūrai ir skirtingoms pH reikšmėms: pH = 6–7 ir pH = 9–10. Kiekvienam bandiniui buvo atlikti 3 matavimai ir paskaičiuotas gautų reikšmių aritmetinis vidurkis.

#### **2.2.4.4. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo polikompleksų dalelių dydžio matavimas**

KOEK/AOEK-NaTPP ir KOEK/AOEK-PDADMACl polikompleksų dalelių dydis, dalelių pasiskirstymas pagal dydį ir polidispersiškumas (PI) buvo išmatuotas *Delsa<sup>TM</sup>NanoC (Beckman Coulter)* dalelių dydžio matuokliu. *Delsa<sup>TM</sup>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) algoritmą.

Matavimai atlikti, tiriamų dalelių vandeninę dispersiją patalpinus į stiklo kiuvetę, esant 20 °C temperatūrai ir skirtingoms pH reikšmėms: pH = 6–7, pH = 9–10. Kiekvienam bandiniui buvo atliktas optimalus skenavimų 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.

### 2.2.5. FTIR spektroskopija

Bandinių FT-IR spektrai buvo užrašyti atspindžio režime, naudojant *Perkin Elmer FT-IR* spektrometrą *Frontier* (JAV). Šio aparato skiriamoji geba 1 cm<sup>-1</sup>, skenavimo greitis 0,2 cm/s, skenavimų skaičius – 16. Bandinių pralaidumo spektrams užrašyti naudoti sausi bandiniai, kurių masė ~0,1–0,2 g. Prieš matavimą bandiniai buvo išdžiovinti iki sausos masės, kaitinimo krosnyje 105 °C temperatūroje.

### 2.2.6. Skenuojanti elektroninė mikroskopija

KOEK/AOEK-NaTPP ir KOEK/AOEK-PDADMACl 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 20000 kartų padidinimas.

### 2.2.7. Termogravimetrinė analizė

Bandinių termogravimetrinė analizė buvo atlikta naudojant Perkin Elmer TGA 4000 terminį analizatorių. Tyrimas buvo vykdomas šiomis sąlygomis: mėginys (1–13 mg) buvo kaitinamas temperatūros intervale nuo 35 iki 600 °C, keliant temperatūrą 10 °C/min. greičiu, azoto atmosferoje.

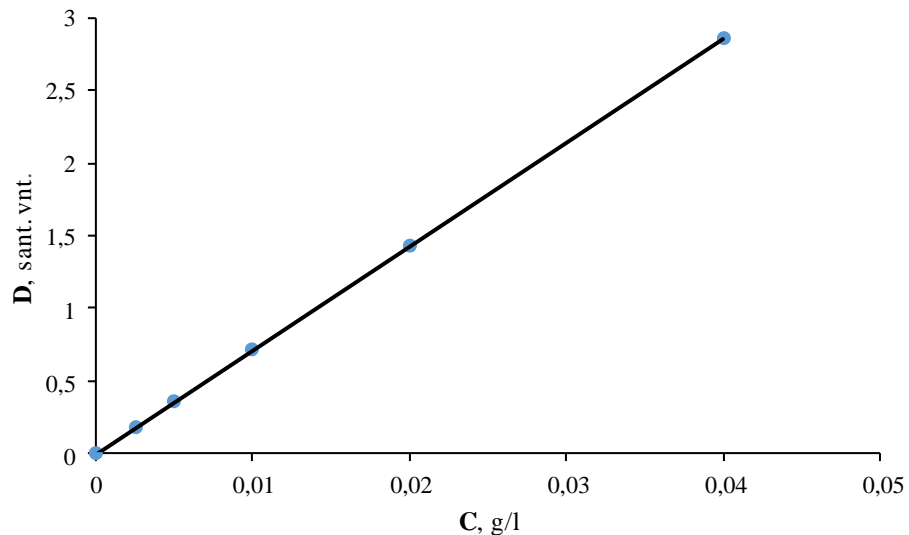
### 2.2.8. Kavos rūgšties adsorbcijos amfoteriniu hidroksietilkrakmolu kinetikos tyrimai

Septynios 100 ml matavimo kolbos buvo pripildytos paruoštu 0,5 g/l koncentracijos kavos rūgšties (KVR) tirpalu iki brūkšnio. Gauti tirpalai termostatuojami 15 min. 30 °C temperatūroje. Tiksliai atsveriami po 0,05 g KOEK/AOEK ir suberiami į septynias 250 ml konusines kolbas ir užpilama 100 ml paruošto kavos rūgšties tirpalo. Kolbos užkemšamos ir įstatomos į termostatuojamą vandens vonią su kratykle *WB-14* (*Mammert, Vokietija*), kurioje temperatūra palaikoma ±1 °C tikslumu. Kratyklė judėjo 135 judesių per minutę dažniu. Kosinusinės kolbos nuo 1 iki 7 buvo išimamos iš kratyklės atitinkamai po 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 minučių. Suspensijos buvo filtruojamos per popierinį filtrą. Filtratas analizuotas *Jenway 6715 UV/Vis* spektrometru (Didžioji Britanija), išmatuojant 291 nm bangos ilgio UV spindulių sugertį. Panaudojus kalibracinę kreivę (2.1 pav) ir 2.10 lygtį buvo įvertinta likutinė kavos rūgšties koncentracija filtrate (*C*, g/l), tam tikru laiko momentu po adsorbcijos KOEK/AOEK.

Kavos rūgšties koncentracija filtrate *C* (g/l) apskaičiuota pagal formulę:

$$C = \frac{D - 0,015}{71,2557}; \quad (2.10)$$

čia: *D* – filtrato 291 nm bangos ilgio šviesos sugerties intensyvumas.



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

KOEK/AOEK dalelėmis adsorbuotos KVR kiekis ( $q$ , g/g) apskaičiuotas taikant formulę:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}; \quad (2.11)$$

čia:  $C_0$  – pradinė kavos rūgšties koncentracija (g/l);  $C_e$  – kavos rūgšties koncentracija po adsorbcijos (g/l);  $V$  – tirpalo tūris (l);  $m$  – absoliučiai sauso bandinio masė (g).

### 2.2.8.1. Kavos rūgšties pusiausvyrosios adsorbcijos amfoteriniu hidroksietilkrakmolu tyrimai

Į 100 ml matavimo kolbas atitinkamai įpilama 10, 20, 30, 70, 85 ir 100 ml paruošto 0,5 g/l koncentracijos kavos rūgšties tirpalo ir praskiedžiama iki brūkšnio. Gauti tirpalai termostatuojami 15 min. 30 °C, 40 °C ar 60 °C temperatūroje.

Tiksliai atsverta 0,05 g KOEK/AOEK dalelių suberiama į 250 ml konusines kolbas ir užpilama 100 ml atitinkamos koncentracijos termostatuoto kavos rūgšties tirpalo. Kolbos užkemšamos ir įstatomos į termostatuojamą vandens vonią su kratykle *WB-14 (Mammert, Vokietija)*, kurioje temperatūra palaikoma  $\pm 1$  °C tikslumu. Kratyklė judėjo 135 judesių per minutę dažniu. Paruoštos suspensijos kratytos 90 minučių 30, 40 ir 60 °C temperatūroje. Suspensijos buvo filtruojamos per popierinį filtrą. Filtratas analizuotas *Jenway 6715 UV/Vis* spektrometru (Didžioji Britanija) išmatuojant 291 nm bangos ilgio UV spindulių sugertį. Nustačius filtrate likusias kavos rūgšties kiekį, apskaičiuojamas pusiausvyros sąlygomis KOEK/AOEK dalelėmis adsorbuotos KVR kiekis ( $q_e$ , g/g):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}; \quad (2.12)$$

čia:  $C_0$  – pradinė kavos rūgšties koncentracija (g/l);  $C_e$  – pusiausvyrosi kavos rūgšties koncentracija (g/l);  $V$  – tirpalo tūris (l);  $m$  – absoliučiai sauso bandinio masė (g).

### **2.2.8.2. Kavos rūgštis, turinčios ekvimolinį NaOH kiekį, pusiausvriosios adsorbcijos amfoteriniu hidroksietilkrakmolu tyrimai**

Į 0,5 g/l koncentracijos kavos rūgštis tirpalą pridedamas ekvimolinis NaOH tirpalo kiekis. Į 100 ml matavimo kolbas atitinkamai įpilama 10, 20, 30, 70, 85 ir 100 ml paruošto 0,5 g/l koncentracijos kavos rūgštis tirpalo, su ekvimoliniu NaOH tirpalo kiekiu, ir praskiedžiama iki brūkšnio. Gauti tirpalai termostatuojami 15 min. 30 °C temperatūroje.

Tiksliai atsvertas 0,05 g KOEK/AOEK krakmolo kiekis suberiamas į 250 ml konusines kolbas ir užpilamas 100 ml atitinkamos koncentracijos termostatuotu kavos rūgštis, turinčios ekvimolinį NaOH kiekį, tirpalu. Kolbos užkemšamos ir įstatomos į termostatuojamą vandens vonią su kratykle *WB-14 (Mammert, Vokietija)*, kurioje temperatūra palaikoma  $\pm 1$  °C tikslumu. Kratyklė judėjo 135 judesių per minutę dažniu. Tirpalai su KOEK/AOEK kratyti 90 min. 30 °C temperatūroje. Suspensijos buvo filtruojamos per popierinį filtrą. Filtratas analizuotas *Jenway 6715 UV/Vis* spektrometru (Didžioji Britanija) išmatuojant 291 nm bangos ilgio UV spindulių sugertį. Nustačius filtrate likusios kavos rūgštis kiekį, apskaičiuojamas KOEK/AOEK dalelėmis adsorbuotos KVR kiekis ( $q_e$ , g/g).

### **2.2.8.3. Kavos rūgštis ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo komplekso dalelių gavimas**

Į stiklinę suberiama 1 g KOEK/AOEK dalelių ir užpilama 250 ml 1 g/l koncentracijos kavos rūgštis tirpalu. Suspensija maišoma ant magnetinės maišyklės 60 minučių, o tada nufiltruojama. Gautos dalelės praplaunamos distiliuotu vandeniu ir vėl nufiltruojamos. Nustačius filtrate likusios kavos rūgštis kiekį, apskaičiuojamas KOEK/AOEK dalelėmis adsorbuotos KVR kiekis.

### **2.2.8.4. Kavos rūgštis atpalaidavimo iš amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgštis komplekso dalelių tyrimai**

Tiksliai pasveriami po 0,2 g paruoštų KOEK/AOEK dalelių ir patalpinama į keturias stiklines. Komplekso dalelės atitinkamai užpilamos 50 ml distiliuoto vandens, fosfatinio buferio, 0,1 M HCl bei acetatinio buferio tirpalais. Gautos suspensijos maišomos ant magnetinės maišyklės 30 min., o po to iš karto nufiltruojamos per stiklo filtrą. Nustačius filtrate esančios kavos rūgštis kiekį, apskaičiuojamas iš KOEK/AOEK dalelių atpalaiduotos KVR kiekis.

### **2.2.9. Antioksidacinių savybių tyrimai**

Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgštis kompleksų (KOEK/AOEK-KVR) dalelių antioksidacinis efektyvumas įvertintas ABTS metodu, naudojant 2,2-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfono rūgštis) diamonio druskos radikalo katijoną ( $ABTS^{+}$ ).  $ABTS^{+}$  gautas reaguojant 7 mM ABTS tirpalui su 2,45 mM kalio persulfato tirpalu, paliekant tirpalą tamsoje kambario temperatūroje 12–16 valandų. Gautas  $ABTS^{+}$  yra stabilus apie 2 dienas laikant jį tamsoje, kambario temperatūroje.  $ABTS^{+}$  tirpalas buvo skiedžiamas distiliuotu vandeniu taip, kad 734 nm monochromatinio spindulio sugertis tiriamuoju tirpalu būtų  $1,0 \pm 0,02$ .

4 mg KOEK/AOEK-KVR dalelių pasveriami analitinėmis svarstyklėmis, patalpinama į stiklinaitę ir užpilama 100 ml  $ABTS^{+}$  tirpalo. Po 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 250 min. spektrofotometru *PG Instruments T60 UV/Vis* išmatuojama 734 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis tiriamu tirpalu. Antioksidacinis efektyvumas (AOEF, %) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$AOE = \frac{A_0 - A_\tau}{A_0} \cdot 100 \% ; \quad (2.13)$$

čia:  $A_0$  – šviesos sugertis ABTS<sup>+</sup> tirpalu prieš bandymą, sant. v. ;

$A_\tau$  – šviesos sugertis ABTS<sup>+</sup> tirpalu laiko momentu  $\tau$ , sant. v.

### 2.2.10. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Bandymų rezultatai buvo apskaičiuoti kaip bandymų aritmetiniai vidurkiai pagal formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} ; \quad (2.14)$$

čia:  $\bar{X}$  – aritmetinis vidurkis;

$N$  – bandymų skaičius;

$X_i$  – vieno bandymo rezultatas.

Aritmetinio vidurkio vidutinė kvadratinė paklaida apskaičiuota pagal formulę:

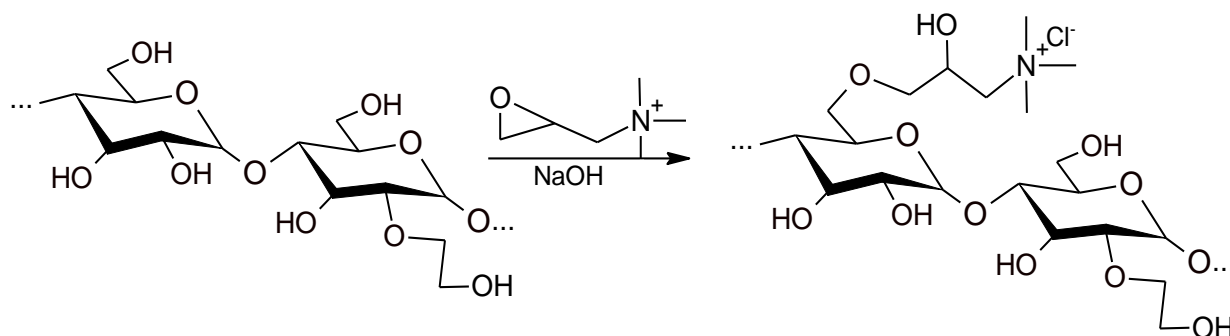
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1) \cdot n}} ; \quad (2.15)$$

čia:  $n$  – bandymų skaičius.

### 3. Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Katijoninio hidroksietilkrakmolo sintezė ir sandara

Vandenyje tirpus katijoninis hidroksietilkrakmolos (KOEK) buvo gautas, vykdant bulvių hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo (2,3-epoksi)propiltrimetilamonio chloridu (EPTMAC) reakciją, dalyvaujant katalizatoriui natrio hidroksidui (3.1 pav.).



3.1 pav. KOEK sintezės schema

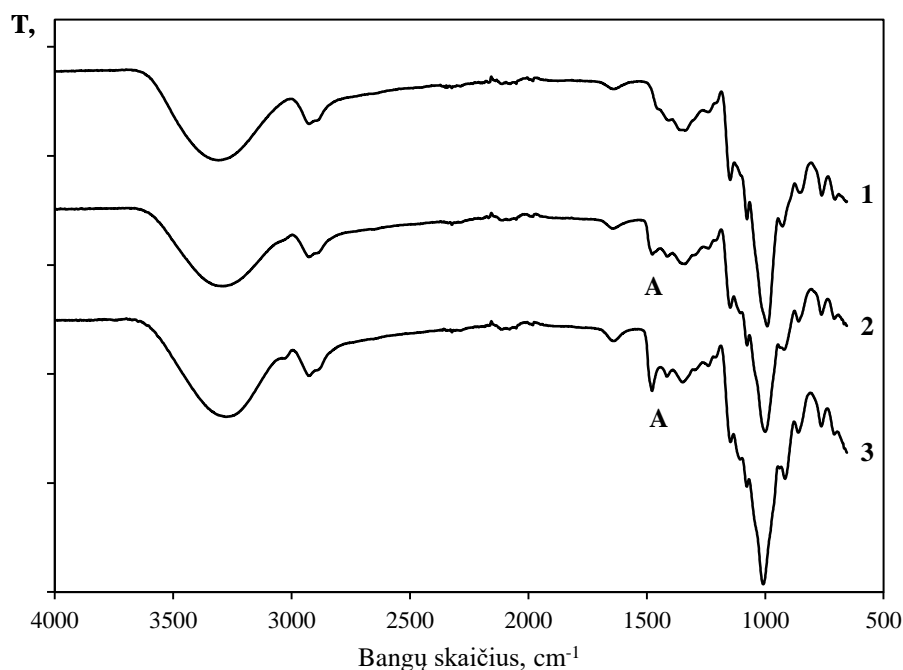
Naudojant skirtingus reagentų kiekius ir koreguojant reakcijos trukmę buvo gauti du skirtingo pakeitimo laipsnio (PL) katijoninio hidroksietilkrakmolo dariniai (3.1 lentelė): KOEK, kurio PL = 0,29 ir KOEK, kurio PL = 0,58. Norint gauti didesnio pakeitimo laipsnio KOEK (PL = 0,58) modifikavimo reakcija buvo vykdoma dvigubai ilgiau (48 val.), lyginant su mažesnio pakeitimo laipsnio KOEK (PL = 0,29) (24 val.). Gauti katijoniniai hidroksietilkrakmolai atitinkamai pavadinti  $\text{KOEK}_{0,29}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}$ .

3.1 lentelė. Reakcijos mišinių sudėtis ir gautų KOEK darinių charakteristikos

Katijoninis hidroksietilkrakmolos	Molinis reagentų santykis				Reakcijos išeiga, %	Nustatytas katijoninių grupių pakeitimo laipsnis
	HOEK	EPTMAC	NaOH	H <sub>2</sub> O		
$\text{KOEK}_{0,29}$	1	0,35	0,04	3	87,9	0,29
$\text{KOEK}_{0,58}$	1	1,02	0,04	8,2	96,7	0,58

Skirtingo PL katijoninio hidroksietilkrakmolo darinių cheminei sandarai patvirtinti buvo užrašyti jų FT-IR spektrai (3.2 pav. 2 ir 3 kreivės), kurie buvo palyginti su hidroksietilkrakmolo (HOEK) spektru (3.2 pav., 1 kreivė). „Pirštų atspaudų“ srityje visiems krakmolo dariniams yra būdingos absorbcijos smailės ties  $1156\text{ cm}^{-1}$ ,  $1083\text{ cm}^{-1}$ ,  $1020\text{ cm}^{-1}$  ir  $915\text{ cm}^{-1}$ . Šios smailės yra priskiriamos C-O ryšio valentiniams virpesiams. Didelio intensyvumo smailės ties  $1156\text{ cm}^{-1}$  ir  $1083\text{ cm}^{-1}$  yra priskiriamos C-OH grupei, o tuo tarpu smailė ties  $1020\text{ cm}^{-1}$  yra charakteringa anhidroglukozidinio likučio O-C ryšiui. Tuo tarpu absorbcijos smailės ties  $1429\text{ cm}^{-1}$ ,  $2944\text{ cm}^{-1}$  ir  $1339\text{ cm}^{-1}$  rodo C-H<sub>2</sub> ir C-H<sub>3</sub> grupes. Plati absorbcija juosta  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  srityje yra priskiriama OH grupei. Lyginant KOEK ir HOEK spektrus, galime matyti, kad KOEK spektruose (2, 3 kreivės) papildomai atsiranda absorbcijos smailė ties  $1490\text{ cm}^{-1}$  (A), o HOEK spektre jos nėra. Ši smailė atitinka KOEK ketvirtinio amonio metilo grupėms būdingus deformacinius virpesius. Kuo katijoninio hidroksietilkrakmolo pakeitimo laipsnis yra didesnis, tuo absorbcijos smailė A yra intensyvesnė:  $\text{KOEK}_{0,58}$  spektre (3 kreivė) ši smailė yra didesnio intensyvumo negu  $\text{KOEK}_{0,29}$  spektre (2 kreivė).

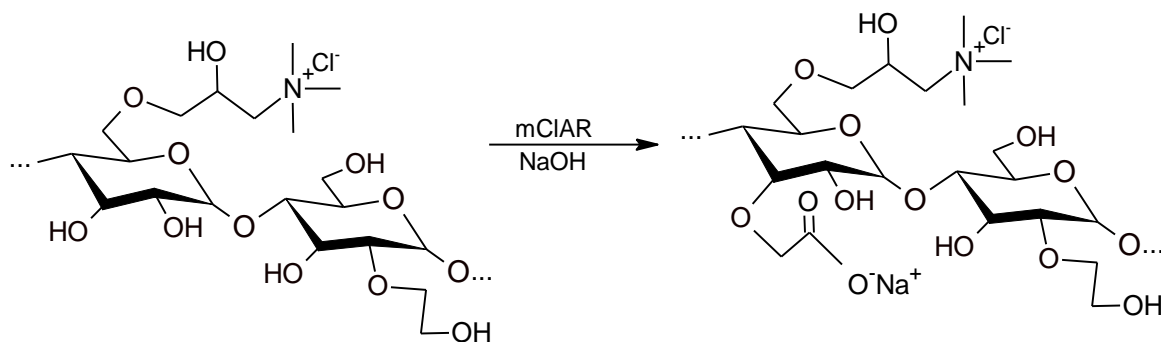




3.2 pav. HOEK (1), KOEK<sub>0,29</sub> (2) ir KOEK<sub>0,58</sub> (3) FT-IR spektrai

### 3.2 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių sintezė ir sandara

Skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinis hidroksietilkrakmolas (KOEK/AOEK) buvo gautas vykdant dvistadijinę sintezę. Gautas skirtingo pakeitimo laipsnio KOEK (pirma stadija, žr. 3.1 skyrių) buvo toliau eterinamas natrio monochloracto rūgštimi (mClAR) šarminėje terpėje (3.3 pav.).



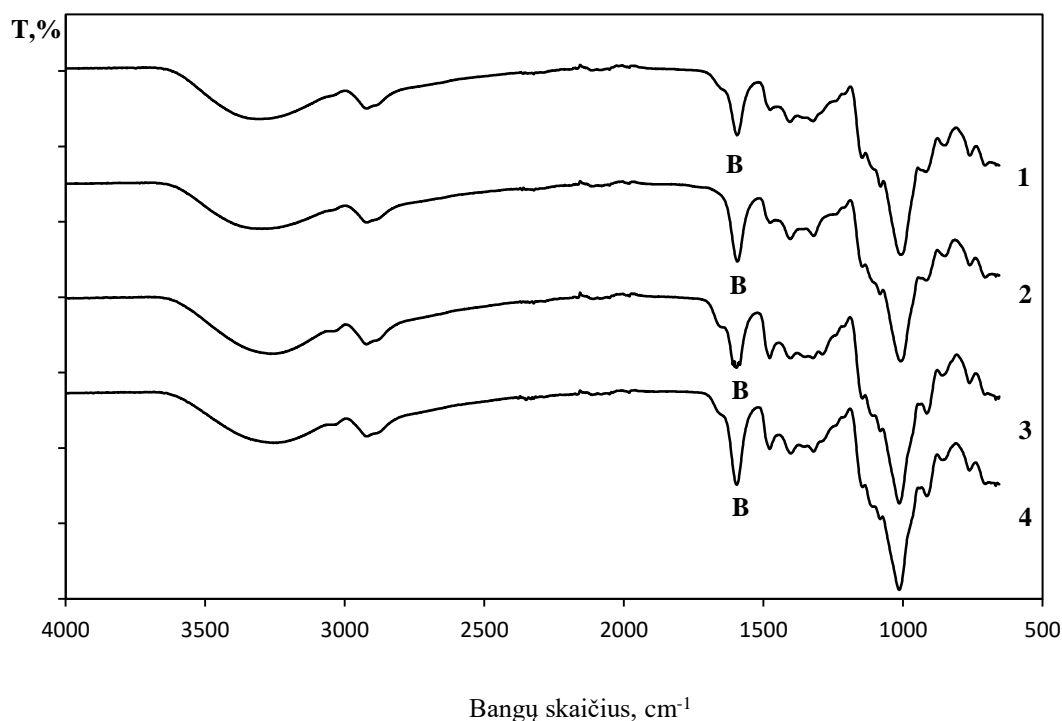
3.3 pav. KOEK/AOEK sintezės schema

Naudojant du katijoninio hidroksietilkrakmolo darinius KOEK (PL = 0,29) ir KOEK (PL = 0,58) ir skirtingus reagentų kiekius, antrosios stadijos metu buvo gauti keturi skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai (žr. 3.2 lentelę). Amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai, turintys didesnę prijungtų anijoninių grupių kiekį, buvo gauti reakcijos mišinyje padidinus monochloracto rūgšties ir natrio šarmo kiekį. Gauti amfoteriniai hidroksietilkrakmolai, atitinkamai pavadinti KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>, KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>.

### 3.2 lentelė. Reakcijos mišinių sudėtis ir gautų KOEK/AOEK darinių charakteristikos

Amfoterinis hidroksietilkrakmolos	Molinis reagentų santykis				Reakcijos išeiga, %	Nustatytas katijoninių grupių pakeitimo laipsnis	Nustatytas anijoninių grupių pakeitimo laipsnis
	KOEK	mClAR	NaOH	H <sub>2</sub> O			
KOEK <sub>0,29</sub> /AOEK <sub>0,27</sub>	1	1	2,4	90	90,0	0,29	0,27
KOEK <sub>0,29</sub> /AOEK <sub>0,55</sub>	1	1,5	3,6	90	91,7	0,29	0,55
KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,25</sub>	1	1	2,4	90	83,3	0,58	0,25
KOEK <sub>0,58</sub> /AOEK <sub>0,57</sub>	1	1,5	3,6	90	95,0	0,58	0,57

Skirtingo PL amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių cheminei sandarai patvirtinti buvo užrašyti jų FT-IR spektrai (3.4 pav) ir palyginti su KOEK darinių spektrais.

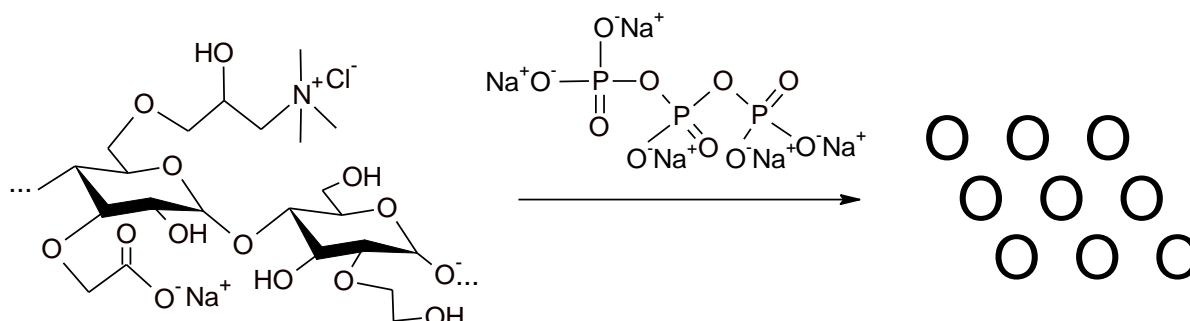


**3.4 pav.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> (1), KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> (2), KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> (3) ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> (4) FT-IR spektrai

Kaip matyti iš 3.4 pav., įvairios sudėtis amfoterinio hidroksietilkrakmolo spektruose be katijoniniam hidroksietilkrakmolui būdingų absorbcijos smailių atsiranda papildoma absorbcijos smailė ties 1606 cm<sup>-1</sup> (B), o KOEK spektruose (3.2 pav.) jos nėra. Ši smailė būdinga anijoninio hidroksietilkrakmolo spektrui ir parodo, kad prie katijoninių krakmolų buvo prijungtos karboksimetilgrupės. Šios smailės intensyvumas priklauso nuo modifikavimo reakcijos metu prijungtų karboksimetilgrupių kiekio: KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> (1 kreivė) ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> (3 kreivė) spektruose ši smailė yra mažesnio intensyvumo negu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> (2 kreivė) KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> (4 kreivė) spektruose.

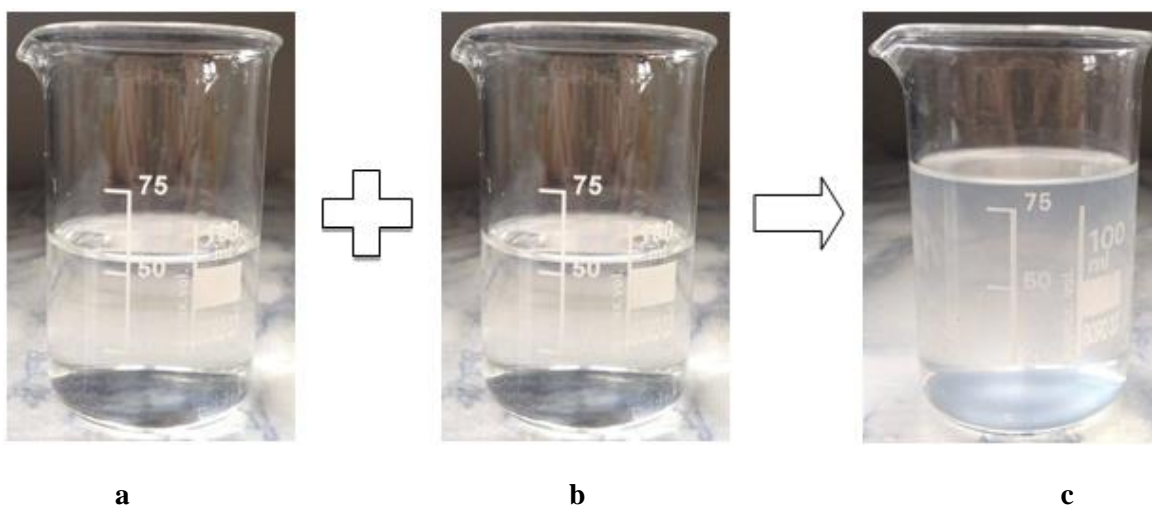
### 3.3 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir natrio tripolifosfato sąveikos vandenyje tyrimai

Skirtingo pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) buvo panaudoti sąveikai su polianijonu natrio tripolifosfatu (NaTPP) vandenyje tirti, kaip parodyta 3.5 paveiksle.



**3.5 pav.** Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir NaTPP netirpių polikomplekso dalelių susidarymas

Ištirta vandenyje tirpių amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) sąveika su polianijonu NaTPP bei nustatytos optimalios polielektrolitinių kompleksų susidarymo sąlygos. Įvairios sudėties polielektrolitiniai kompleksai buvo sudaryti į skirtingos koncentracijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo vandeninius tirpalus, maišomus magnetine maišykle, lėtai lašinant įvairios koncentracijos NaTPP vandeninį tirpalą (3.6 pav., a ir b). Vykstant netirpių polikompleksų susidarymui, buvo stebimas momentinis netirpių dalelių susidarymas tirpale (3.6 pav., c).



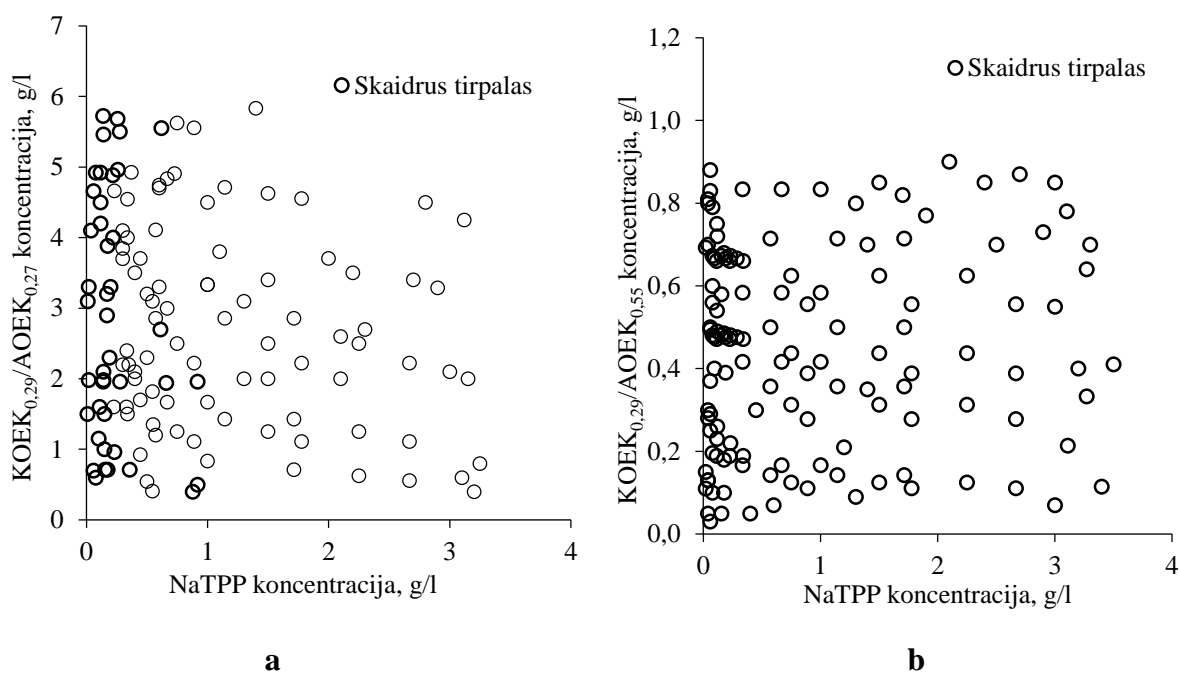
**3.6 pav.** KOEK/AOEK (a) ir NaTPP (b) vandeninių tirpalų ir polielektrolitinio kompleksų KOEK/AOEK-NaTPP (c) vandeninės dispersinės sistemos fotonuotraukos

Įvairios sudėties stecheometriniai ( $[\text{katijoninės grupės}]:[\text{anijoninės grupės}]=1$ ) bei nestecheometriniai ( $1 < [\text{katijoninės grupės}]:[\text{anijoninės grupės}] > 1$ ) kompleksai gali susidaryti amfoterinio hidroksietilkrakmolo grupėms sąveikaujant su NaTPP anijoninėmis fosfatogrupėmis. Keičiant NaTPP koncentraciją mišinyje, abiejų kompleksadarių suminę koncentraciją ir tirpalo pH tiriamuosiuose tirpaluose vizualiai buvo stebimos dvi komponentų sąveikos sritys (3.7 pav.): 1)

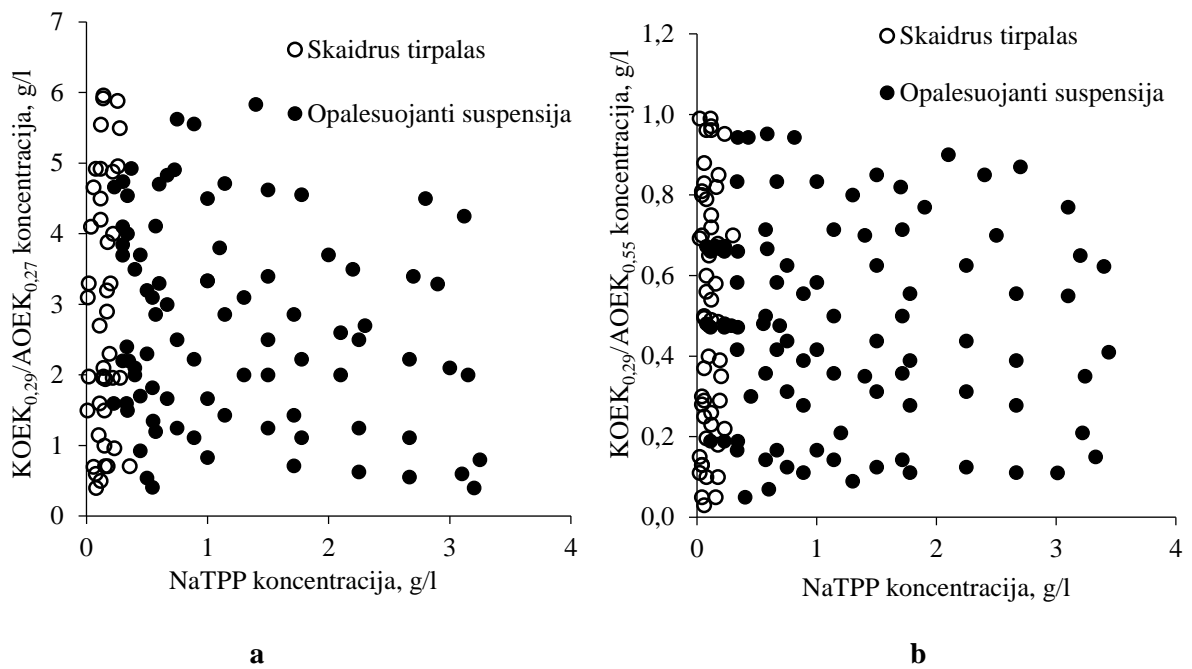
skaidrus tirpalas, kai polikompleksas nesusidaro arba jis yra tirpus vandenyje (3.7 pav., a); 2) stabili opalescuojanti polikomplekso dalelių dispersinė sistema (3.7 pav., b).



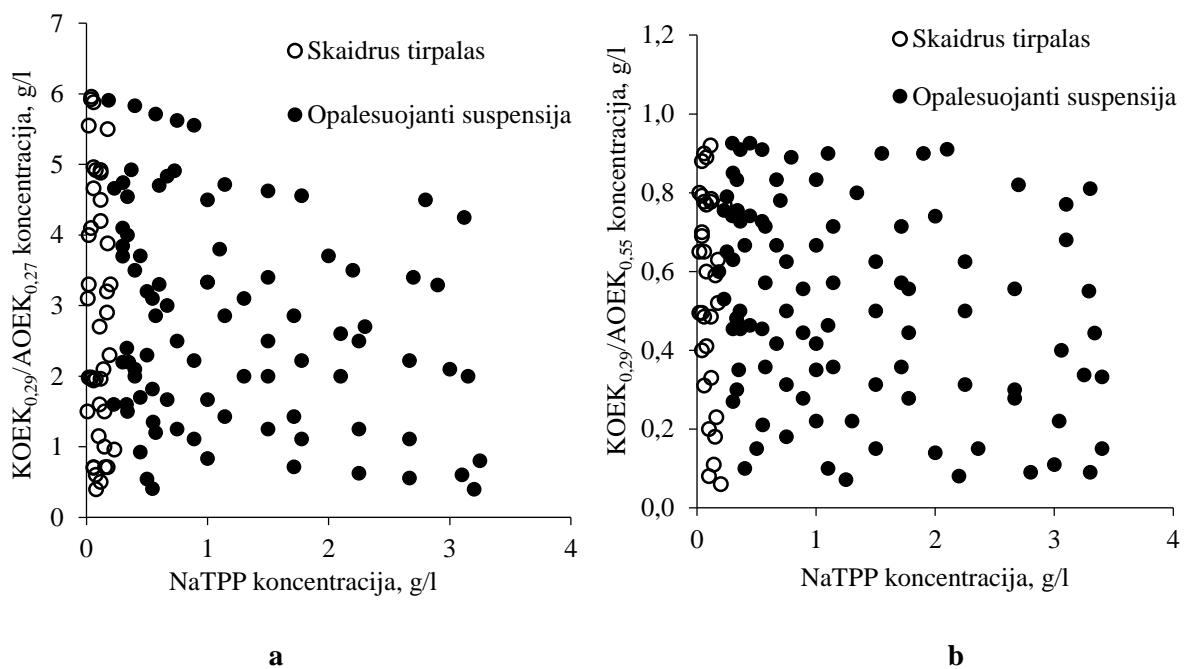
**3.7 pav.** KOEK/AOEK-NaTPP polikompleksų susidarymo vandenyje vizualinis įvertinimas. Bandinių fotonuotraukos: a – vandenyje tirpus KOEK/AOEK-NaTPP polikomplekso tirpalas; b – stabili opalescuojanti KOEK/AOEK-NaTPP polikomplekso dalelių vandeninė dispersinė sistema



**3.8 pav.** KOEK/AOEK-NaTPP polikompleksų susidarymo vizualinis įvertinimas, esant pH = 2–3: a – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, b – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>



**3.9 pav.** KOEK/AOEK-NaTPP polikompleksų susidarymo vizualinis įvertinimas, esant pH = 6–7: a – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, b – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>



**3.10 pav.** KOEK/AOEK-NaTPP polikompleksų susidarymo vizualinis įvertinimas, esant pH = 9–10: a – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, b – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>

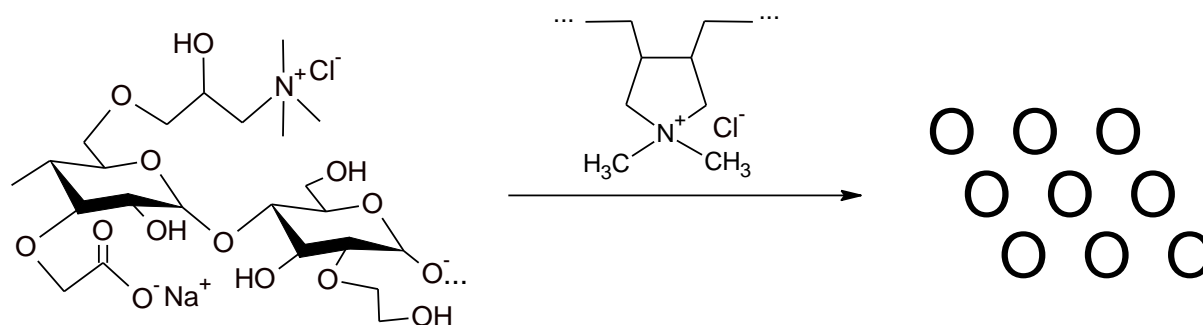
Sąveikaujant KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> katijoninėms grupėms su NaTPP anijoninėmis grupėmis ir esant rūgštinei tirpalo terpei (pH = 2–3), tirpalas išlieka skaidrus, taigi polikompleksas nesusidaro arba jis yra tirpus vandenyje (3.8 pav., a). Katijoninio polielektrolito molekulės rūgštinėje terpėje yra disocijuotos, laisvų raizginėlių pavidale, todėl sąlygos susidaryti kompaktiškos struktūros netirpiems polikompleksams yra nepalankios. Tuo tarpu neutralioje ir šarminėje terpėse, kai pH vertės atitinkamai yra 6–7 ir 9–10, stebimos dvi sritys: 1) tirpalas išlieka skaidrus (3.9 ir 3.10 pav., a); 2) stabili opalesuojanti polikomplekso dalelių dispersinė sistema (3.9 ir 3.10 pav., b). Nustatyta, kad

KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> koncentracijai esant nuo 0,1 iki 6 g/l, o NaTPP koncentracijai nuo 0,25–0,5 iki 3,5 g/l vandeniniame tirpale susidaro netirpios polielektrolitinių kompleksų dalelės.

Nagrinėjant kito amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> katijoninių grupių sąveiką su NaTPP anijoninėmis grupėmis stebimi analogiški rezultatai. Kuomet tirpalo terpės pH = 2–3, polikompleksas nesusidaro arba susidaro vandenyje tirpus polikompleksas (3.8 pav., b). Neutralioje tirpalo terpėje, kai pH = 6–7 stebimos dvi sritys: skaidrus tirpalas ir stabili opalescuojanti dalelių dispersinė sistema (3.9 pav., b). Šarminėje terpėje (pH = 9–10), kai polikompleksų sudarymui naudotos mažesnės NaTPP koncentracijos, buvo stebimas skaidrus tirpalas, o didinant šio kompleksadario koncentraciją buvo stebimas polikomplekso dalelių susidarymas (3.10 pav., b). Nustatyta, kad KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> koncentracijai esant nuo 0,1 iki 1 g/l, o NaTPP koncentracijai nuo 0,25–0,35 iki 3,5 g/l vandeniniame tirpale susidaro netirpios polielektrolitinių kompleksų dalelės.

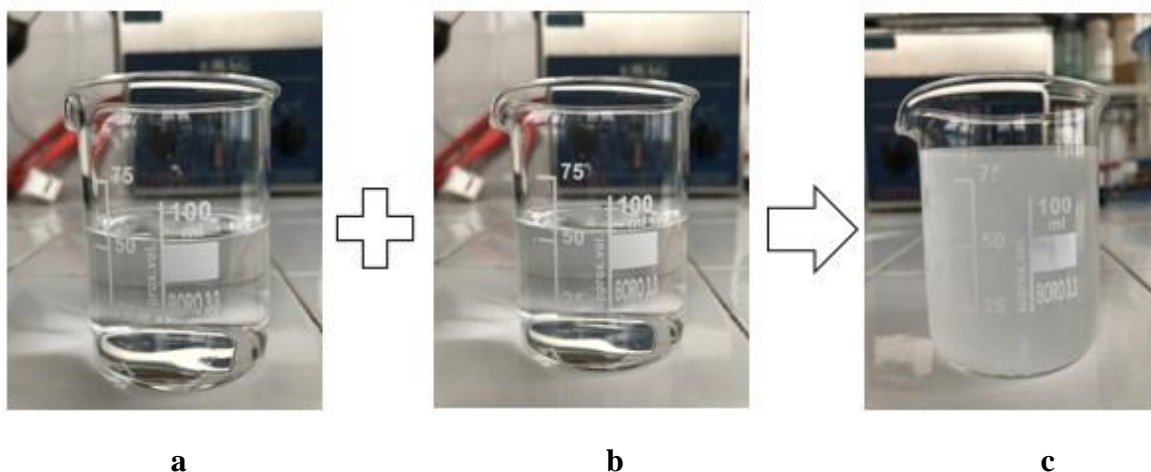
### 3.4 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir polidialidimetilamonio chlorido sąveikos vandenyje tyrimai

Skirtingo pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) buvo panaudoti sąveikai su polikatijonu polidialidimetilamonio chloridu (PDADMACl) vandenyje tirti, kaip parodyta 3.11 paveiksle.



**3.11 pav.** Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir PDADMACl netirpių polikompleksų dalelių susidarymas

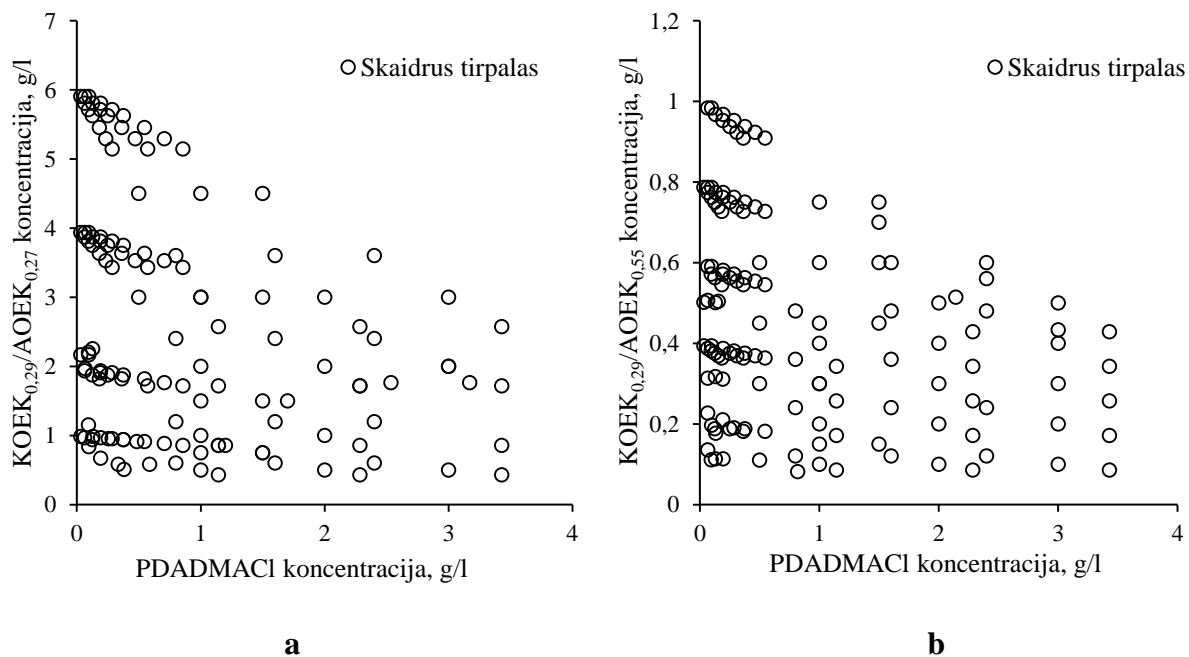
Ištirta vandenyje tirpių amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) sąveika su polikatijonu PDADMACl bei nustatytos optimalios polielektrolitinių kompleksų susidarymo sąlygos. Įvairios sudėties polielektrolitiniai kompleksai buvo sudaryti į skirtingos koncentracijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo vandeninius tirpalus, maišomus magnetine maišykle, lėtai lašinant įvairios koncentracijos PDADMACl vandeninį tirpalą (3.12 pav., a ir b). Vykstant netirpių polikompleksų susidarymui, buvo stebimas momentinis netirpių dalelių susidarymas tirpale (3.12 pav., c).



**3.12 pav.** KOEK/AOEK (a) ir PDADMACl (b) vandeninių tirpalų ir polielektrolitinio komplekso KOEK/AOEK-PDADMACl (c) vandeninės dispersinės sistemos fotonuotraukos

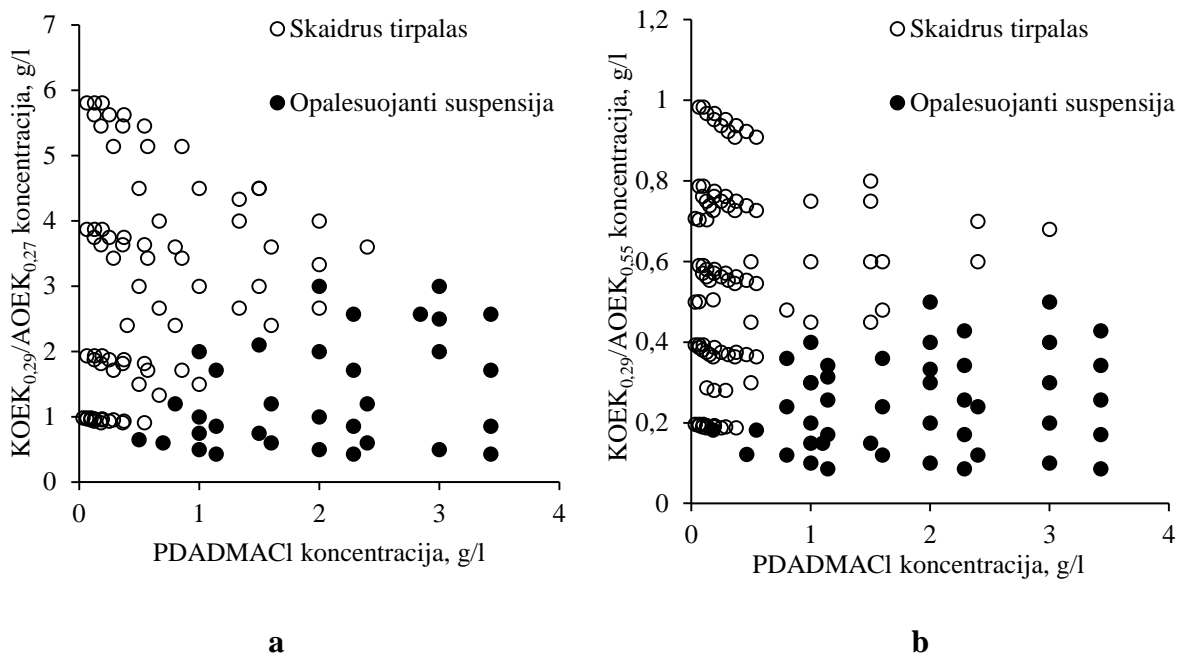
Atliktas vizualinis nanodalelių susidarymo tyrimas, esant skirtingoms terpės pH vertėms: rūgštinei (pH = 2–3), neutraliai (pH = 6–7) ir šarminai (pH = 9–10) (3.13, 3.14, 3.15 pav.). Kaip matyti iš pateiktų diagramų, esant rūgštinei tirpalo terpei (pH = 2–3) yra stebimas skaidrus tirpalas, todėl galime daryti išvadą, kad polikompleksai nesusidaro arba jie yra tirpūs vandenyje. Esant neutraliai bei šarminai tirpalo terpėms, maišant polielektrolitų KOEK/AOEK ir PDADMACl tirpalus, galima išskirti dvi pagrindines sritis: skaidrus tirpalas – polikompleksas nesusidaro arba jis yra tirpus vandenyje, krakmolo dalelių suspensija, kai amfoteriniai hidroksietilkrakmolo dariniai prijungia pakankamai PDADMACl, kad susidarytų vandenyje netirpūs polielektrolitiniai kompleksai.

Nustatyta, kad didėjant KOEK/AOEK koncentracijai, netirpių amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir polikatijono dalelių susidarymui reikalingi didesni PDADMACl kiekiai.

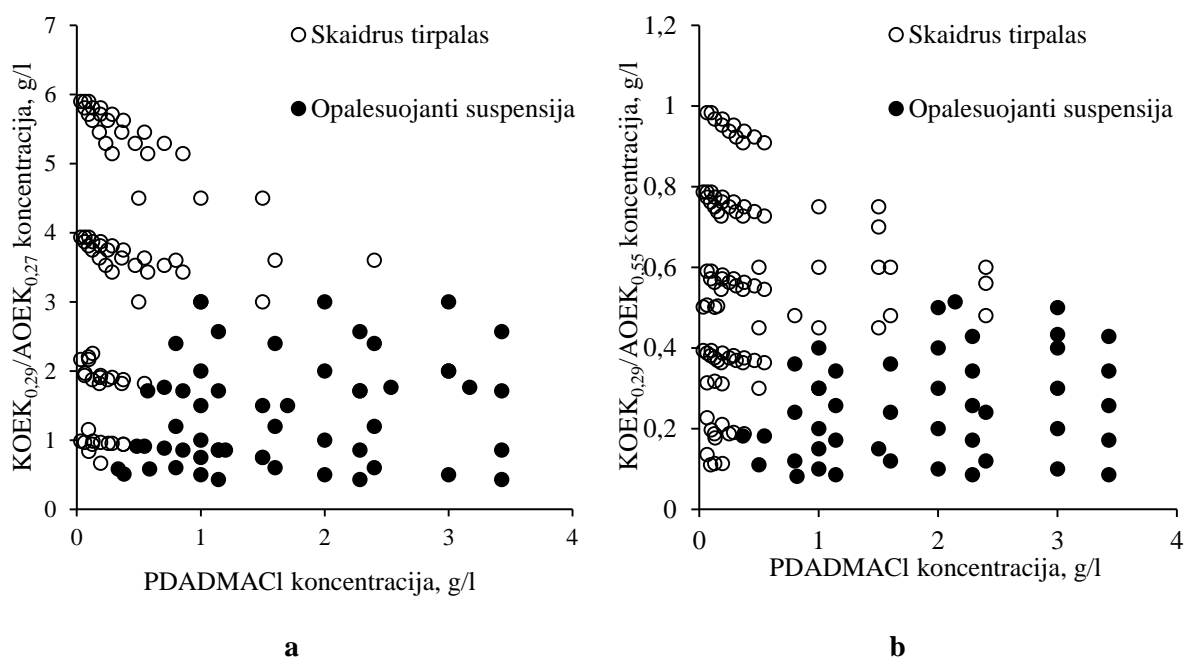


**3.13 pav.** KOEK/AOEK-PDADMACl polikompleksų susidarymo vizualinis įvertinimas, esant pH = 2–3: a – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, b – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>





**3.14 pav.** KOEK/AOEK-PDADMACI polikompleksų susidarymo vizualinis įvertinimas, esant pH = 6–7: a –  $KOEK_{0,29}/AOEK_{0,27}$ , b –  $KOEK_{0,29}/AOEK_{0,55}$



**3.15 pav.** KOEK/AOEK-PDADMACI polikompleksų susidarymo vizualinis įvertinimas, esant pH = 9–10: a –  $KOEK_{0,29}/AOEK_{0,27}$ , b –  $KOEK_{0,29}/AOEK_{0,55}$

Sąveikaujant  $KOEK_{0,29}/AOEK_{0,27}$  anijoninėms gupėms su PDADMACI katijoninėmis grupėmis ir esant rūgštinei tirpalo terpei (pH = 2–3), tirpalas išlieka skaidrus, taigi polikompleksas nesusidaro arba jis yra tirpus vandenyje (3.13 pav., a). Nustatyta, kad sąlygos susidaryti kompaktiškomis struktūroms netirpiems polikompleksams yra nepalankios. Tuo tarpu neutralioje ir šarminėje terpėse, kai pH vertės atitinkamai yra 6–7 ir 9–10, stebimos dvi sritys (3.14 ir 3.15 pav., a): 1) tirpalas išlieka skaidrus; 2) stabili opalesuojanti polikomplekso dalelių dispersinė sistema. Nustatyta, kad  $KOEK_{0,29}/AOEK_{0,27}$  koncentracijai esant nuo 0,65 iki 6 g/l, o PDADMACI koncentracijai nuo 0,33–0,5 iki 3,5 g/l, vandeniniame tirpale susidaro netirpios polielektrolitinių kompleksų dalelės.



Nagrinėjant kito amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> sąveiką su PDADMACl stebimi panašūs rezultatai. Kuomet tirpalo terpės pH = 2–3, polikompleksas nesusidaro arba susidaro vandenyje tirpus polikompleksas (3.13 pav., b). Neutralioje tirpalo terpėje, kai pH = 6–7 bei šarminėje tirpalo terpėje (pH = 9–10) stebimos dvi sritys: skaidrus tirpalas ir stabili opalescuojanti dalelių dispersinė sistema (3.14, 3.15 pav., b). Nustatyta, kad KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> koncentracijai esant nuo 0,12 iki 1 g/l, o PDADMACl koncentracijai nuo 0,46–0,5 iki 3,5 g/l vandeniniame tirpale susidaro netirpios polielektrolitinių kompleksų dalelės.

### 3.5 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir natrio tripolifosfato polielektrolitinių kompleksų dalelių charakteristikos

Netirpios skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) ir NaTPP polikompleksų dalelės vandenyje buvo gautos, esant skirtingoms pH reikšmėms: pH = 6–7 ir pH = 9–10 bei keičiant kompleksadarių koncentracijas (žr. 3.3–3.6 lenteles).

KOEK/AOEK koncentracija vandeniniame tirpale buvo 0,5 g/l, o tuo tarpu NaTPP koncentracija kito nuo 0,3 iki 3 g/l. Polikompleksams su NaTPP sudaryti naudojant amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinius, kuriuose katijoninių grupių kiekis buvo vienodas (PL = 0,29), o anijoninių grupių kiekis skyrėsi, gautų polikompleksų dalelių išeiga priklausė nuo anijoninių grupių pakeitimo laipsnio. Esant mažesniai amfoterinio hidroksietilkrakmolo anijoninių grupių pakeitimo laipsniui, vidutinė dalelių išeiga buvo nuo ~3 iki 35 % (žr. 3.3, 3.4 lenteles), tuo tarpu esant didesniai amfoterinio hidroksietilkrakmolo anijoninių grupių pakeitimo laipsniui, polikomplekso dalelių išeiga buvo žymiai mažesnė (~3–12 %) (žr. 3.5, 3.6 lenteles). Taigi, galima daryti išvadą, kad sąveikaujant amfoteriniam hidroksietilkrakmolui su NaTPP, palankesnės sąlygos susidaryti netirpioms polikompleksų dalelėms yra tuomet, kai anijoninių grupių kiekis amfoteriniame hidroksietilkrakmole yra mažesnis. Taip pat pastebėta, kad KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP kompleksų susidarymo atveju, didinant NaTPP koncentraciją tirpale tiek neutralioje, tiek šarminėje terpėse dalelių išeiga mažėja, nes atsiranda palankesnės sąlygos susidaryti tirpiems polielektrolitiniams kompleksams.

3.3 lentelė. KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 6–7

Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,27</sub>	NaTPP	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, g/l				
1	0,5	0,3	29,33	5,36±1,65	113,4±0,39	0,24±0,01
2	0,5	0,5	22,36	3,62±0,73	112,1±0,85	0,27±0,01
3	0,5	1	13,53	-0,88±0,26	115,8±0,26	0,25±0,01
4	0,5	2	6,42	-1,62±0,31	120,1±1,87	0,26±0,01
5	0,5	3	2,99	-7,40±2,57	167,8±36,06	0,25±0,07

**3.4 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 9–10

Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,27</sub>	NaTPP	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, g/l				
6	0,5	0,3	35,47	0,27±0,31	117,5±1,45	0,25±0,02
7	0,5	0,5	26,68	1,18±0,28	114,7±1,33	0,26±0,01
8	0,5	1	19,62	-2,08±0,51	113,9±0,95	0,28±0,01
9	0,5	2	6,06	-2,28±0,58	123,4±2,58	0,28±0,01
10	0,5	3	4,14	-3,61±0,39	118,8±2,63	0,29±0,01

**3.5 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 6–7

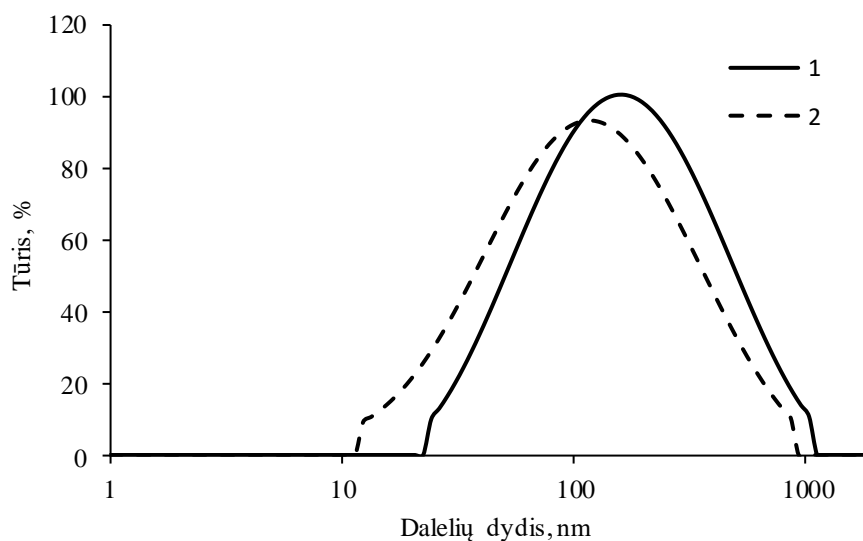
Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,55</sub>	NaTPP	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, g/l				
11	0,5	0,3	2,79	-23,31±1,57	105,3±0,74	0,30±0,01
12	0,5	0,5	4,60	-22,86±1,19	99,1±1,26	0,26±0,01
13	0,5	1	10,22	-14,13±0,30	95,9±1,36	0,32±0,01
14	0,5	2	12,44	-12,49±0,85	109,2±16,7	0,27±0,06
15	0,5	3	6,71	-10,67±0,73	130,2±0,73	0,29±0,02

**3.6 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 9–10

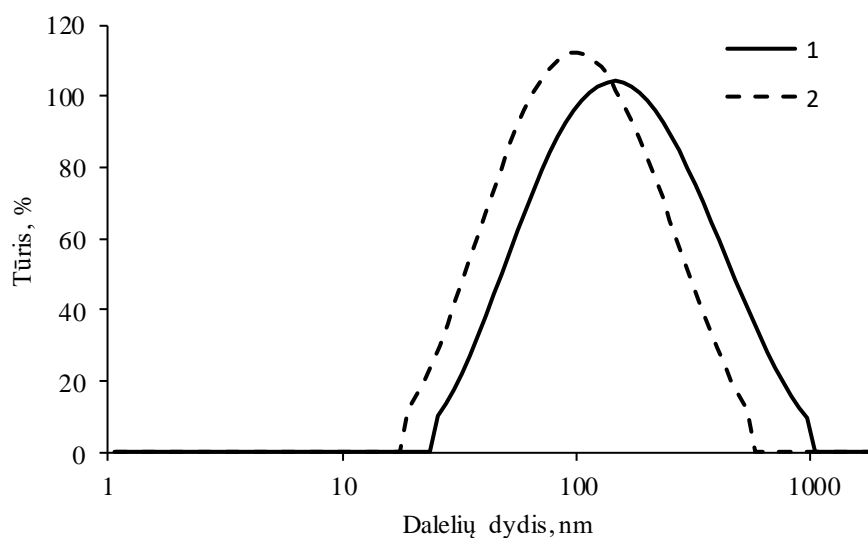
Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,55</sub>	NaTPP	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, g/l				
16	0,5	0,3	5,90	-17,89±0,49	95,4±2,65	0,29±0,01
17	0,5	0,5	9,23	-17,46±0,37	91,8±0,95	0,28±0,01
18	0,5	1	10,98	-11,24±0,22	91,3±0,09	0,29±0,01
19	0,5	2	9,18	-7,64±0,73	87,4±0,71	0,28±0,01
20	0,5	3	6,26	-6,70±0,16	83,6±2,36	0,38±0,01

Atlikus dalelių dydžio matavimus nustatyta, kad gautos amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir natrio tripolifosfato polielektrolitinių kompleksų dalelės yra submikroninio dydžio. Vidutinis KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP dalelių dydis buvo nuo 112 iki 167 nm, tuo tarpu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP dalelių dydis buvo nuo 84 iki 130 nm. Tiek neutralioje, tiek šarminėje terpėse gautos KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP dalelės buvo didesnės negu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP dalelės (žr. 3.16 ir 3.17 pav.). Manoma, kad susidarančių KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP dalelių struktūra yra daug

kompaktiškesnė negu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP dalelių dėl labiau kompaktiškos pačių KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> molekulių struktūros vandenyje.



**3.16 pav.** KOEK/AOEK-NaTPP netirpių polikompleksų dalelių pasiskirstymo pagal tūrį kreivės esant terpės pH = 6–7: 1 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP (bandinio nr. 5), 2 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP (bandinio nr.15)

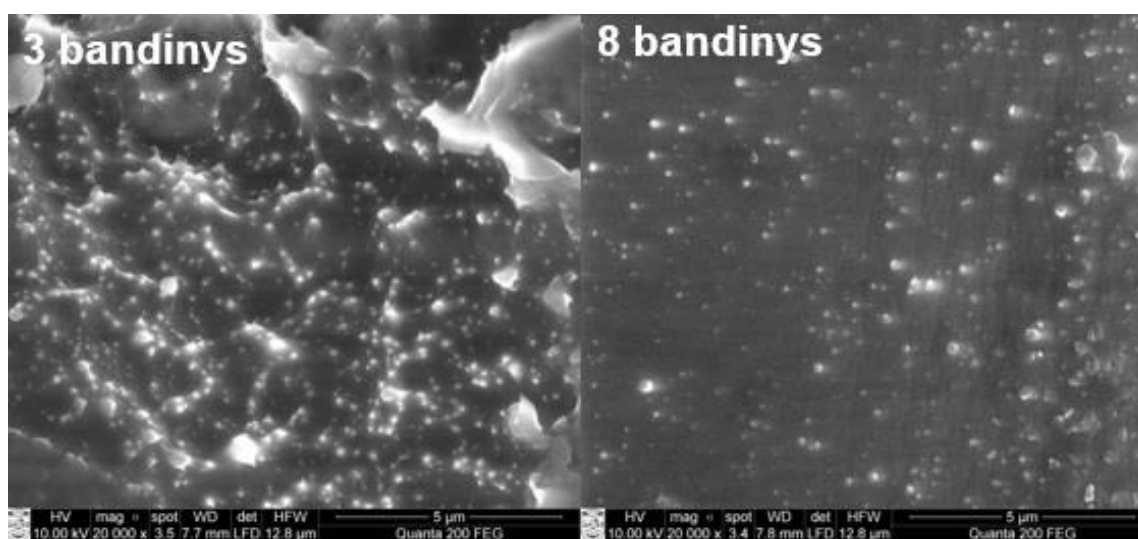


**3.17 pav.** KOEK/AOEK-NaTPP netirpių polikompleksų dalelių pasiskirstymo pagal tūrį kreivės esant terpės pH = 9–10: 1 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> ir NaTPP (bandinio nr. 10), 2 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> ir NaTPP (bandinio nr. 20)

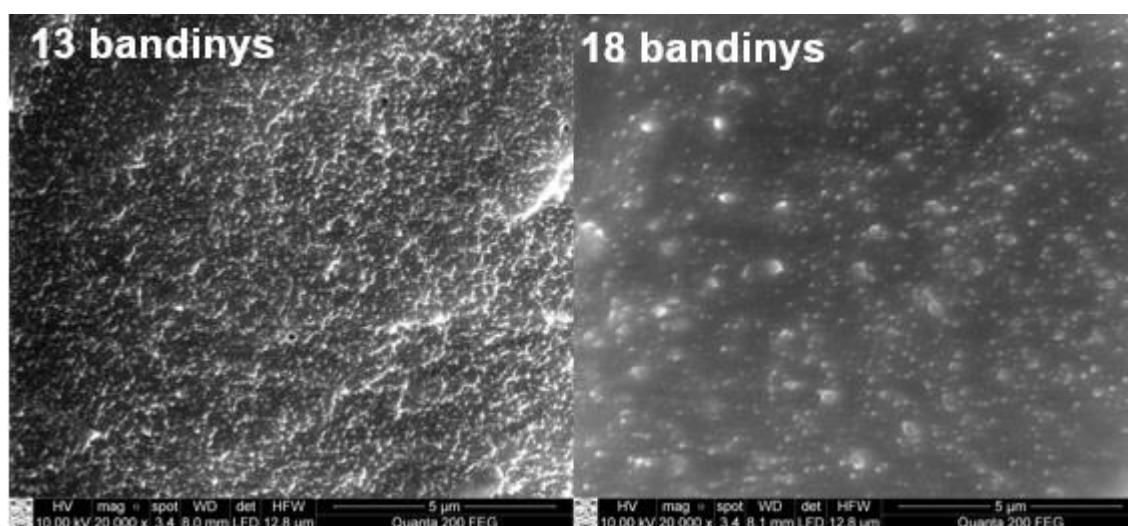
Dzeta potencialo matavimai parodė, kad susidarančių KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP polielektrolitinių kompleksų dalelių krūvis priklauso nuo polianijono koncentracijos vandenyje. Esant KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> koncentracijai vandenyje 0,5 g/l ir NaTPP koncentracijai nuo 0,3 g/l iki 0,5 g/l dzeta potencialo reikšmės yra teigiamos, tačiau didėjant šio polianijono koncentracijai, dzeta potencialo reikšmės keičiasi ir tampa neigiamos (žr. 3.3, 3.4 lenteles). Tuo tarpu kito amfoterinio krakmolo darinio (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) ir NaTPP polikompleksų dalelių dzeta potencialo reikšmės

yra neigiamos ir didėjant NaTPP koncentracijai taip pat keičiasi, tačiau tampa teigiamesnės (žr. 3.5, 3.6 lenteles).

KOEK/AOEK-NaTPP polielektrolitinių kompleksų dalelių dydis buvo patvirtintas ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) tyrimais. Kaip matyti iš 3.18 paveiksluose pateiktų bandinių dalelių SEM nuotraukų, neutralioje bei šarminėje terpėse gautos polikompleksų dalelės sudarytos iš amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$  ir polianijono NaTPP yra labai mažos – submikroninio dydžio. Taip pat paanalizavus SEM nuotraukas galima spręsti, kad priklausomai nuo terpės pH skiriasi ir dalelių forma. Neutralioje tirpalo terpėje sudarytos dalelės yra netaisyklingos formos (3.18 pav., 3 bandinys), tuo tarpu šarminėje tirpalo terpėje sudarytomis kompleksų dalelėms būdinga taisyklingesnė ovalo forma (3.18 pav., 8 bandinys).



3.18 pav.  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$ -NaTPP polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 3 ir Nr. 8) SEM nuotraukos (didinimas 20 000 kartų)

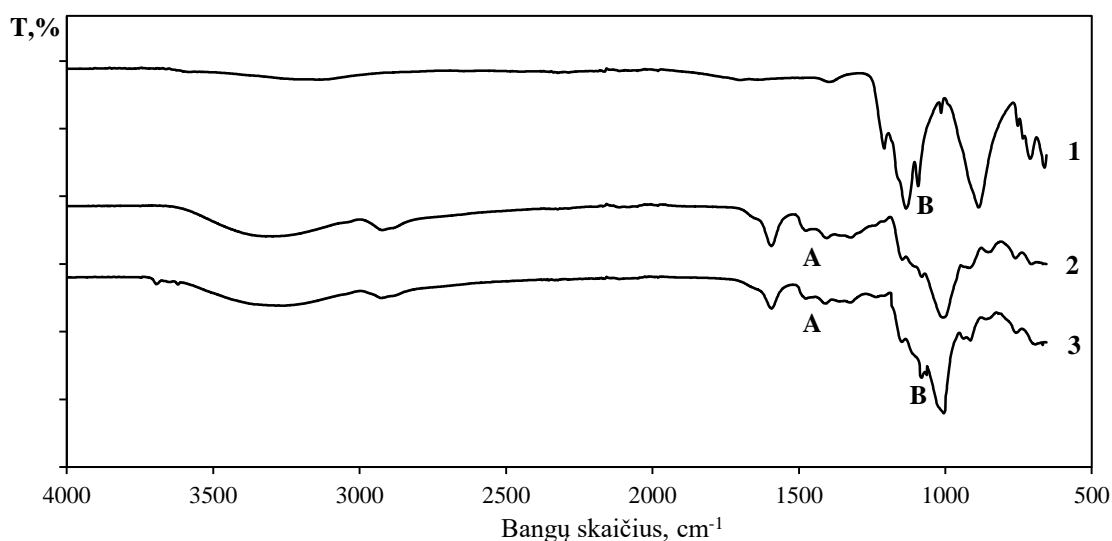


3.19 pav.  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,55}$ -NaTPP polikompleksų dalelių (bandinių Nr. 13 ir Nr. 18) SEM nuotraukos (didinimas 20 000 kartų)

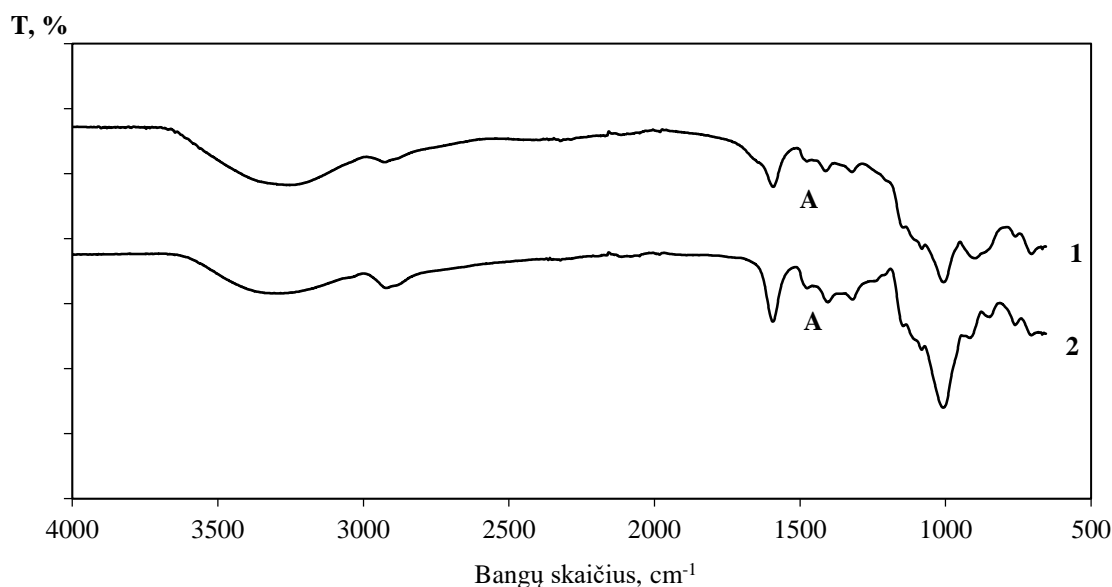
Tiriant  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,55}$  polielektrolitinių kompleksų daleles, stebimi panašūs rezultatai kaip ir pirmuoju atveju. Iš 3.19 paveiksle pateiktų SEM nuotraukų galima matyti, kad gautos dalelės yra taip pat submikroninio dydžio, tačiau dar šiek tiek mažesnės nei sudarytos naudojant  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$

darinį. Lyginant 13 ir 18 bandinių nuotraukas galime daryti išvadą, kad priklausomai nuo terpės pH šiek tiek skiriasi ir dalelių forma.

Gautų KOEK/AOEK ir NaTPP dalelių cheminei sandarai patvirtinti atlikti FT-IR spektroskopijos tyrimai. 3.20 ir 3.21 pav. pateikti amfoterinio hidrosietilkrakmolo darinių, NaTPP ir polikompleksų dalelių FT-IR spektrai. Iš 3.20 paveikslo matyti, kad  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$ -NaTPP dalelių spektras (3 kreivė) skiriasi nuo  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$  spektro. Amfoterinio krakmolo ir NaTPP polikomplekso spektre (3 kreivė) smailės, esančios ties  $1490\text{ cm}^{-1}$  (A), intensyvumas sumažėjo lyginant su KOEK/AOEK spektre (2 kreivė) esančia smaile A ir tai rodo sąveiką tarp teigiamo krūvio ketvirtinio amonio grupių bei neigiamo krūvio fosfatogrupių. Taip pat  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$ -NaTPP dalelių spektre atsirado NaTPP P=O grupės virpesiams būdinga absorbcijos smailė ties  $1119\text{ cm}^{-1}$  (B), kuri matyti ir NaTPP spektre (1 kreivė).



3.20 pav. NaTPP (1),  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$  (2) ir  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,27}$ -NaTPP (3) (bandinio nr. 1) FT-IR spektrai

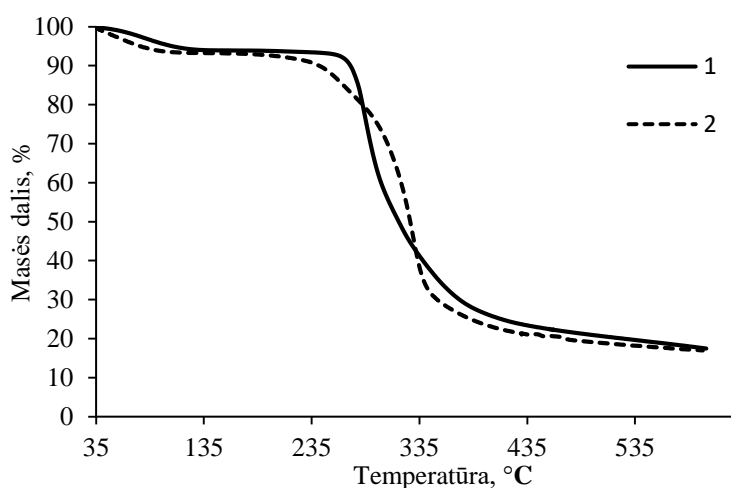


3.21 pav.  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,55}$ -NaTPP (bandinio nr. 15) (1) ir  $\text{KOEK}_{0,29}/\text{AOEK}_{0,55}$  (2) FT-IR spektrai

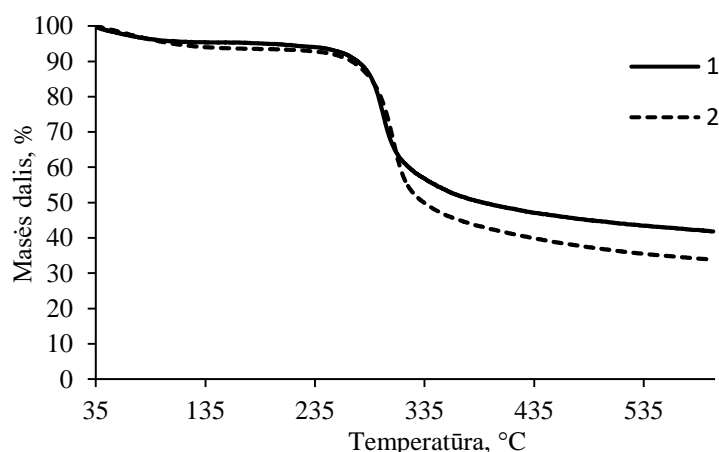
Panagrinėjus kito amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio, kuriame yra didesnis anijoninių grupių kiekis (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) ir komplekso dalelių spektrus stebimi panašūs rezultatai. Iš 3.21 pav. matyti, kad KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP dalelių spektras (1 kreivė), nors ir nežymiai, tačiau visgi skyrėsi nuo KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> spektro (2 kreivė). Galima pastebėti, kad KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP nanodalelių spektre absorbcijos smailės esančios ties 1490 cm<sup>-1</sup> (A) intensyvumas žymiai sumažėjo, lyginant su KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> spektru (2 kreivė). Šis intensyvumo sumažėjimas rodo sąveiką tarp teigiamo krūvio ketvirtinio amonio grupių bei neigiamo krūvio fosfatgrupių.

### 3.6 Modifikuoto hidroksietilkrakmolo darinių ir kompleksų dalelių termogravimetrinės analizės tyrimai

Termogravimetrinė analizė buvo atlikta katijoninio hidroksietilkrakmolo dariniams, amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniams ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir NaTPP polikompleksų dalelėms. 3.22 paveiksle pateiktos KOEK<sub>0,29</sub> ir KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> termogravimetrinės analizės kreivės.



3.22 pav. KOEK ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo termogravimetrinės analizės kreivės: 1 – KOEK<sub>0,29</sub>, 2 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>



3.23 pav. Polikompleksų dalelių termogravimetrinės analizės kreivės: 1 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP (bandinio nr. 8), 2 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP (bandinio nr. 18)

Iš 3.22 pav. pateiktų kreivių matyti, kad katijoninis hidroksietilkrakmolis (KOEK<sub>0,29</sub>) yra šiek tiek termiškai stabilesnis už amfoterinį hidroksietilkrakmolą. KOEK<sub>0,29</sub> pradeda destruguoti temperatūrai

pasiekus 250 °C, tuo tarpu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> destrukcijos pradžia stebima temperatūrai pasiekus 220 °C. Pasiekus 600 °C temperatūrą, būna destrugavę jau 90 procentų abiejų medžiagų.

Skirtingo anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir NaTPP dalelių terminis stabilumas taip pat buvo palygintas tarpusavyje. Iš kreivių matyti, kad tiek KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-NaTPP, tiek KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-NaTPP dalelių terminės destrukcijos kreivių pobūdis yra vienodas. Abiejų polikompleksų dalelės pradeda destruguoti, temperatūrai pasiekus 255 °C. Palyginus 3.22 ir 3.23 paveiksluose pateiktas termogramas, galima teigti, kad KOEK/AOEK-NaTPP dalelės yra šiek tiek termiškai stabilesnės negu amfoterinis hidroksietilkrakmolai (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>).

### 3.7 Amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir polidialidimetilamonio chlorido kompleksų dalelių charakteristikos

Netirpios skirtingo katijoninių ir anijoninių grupių pakeitimo laipsnio amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>, KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) ir PDADMACl polikompleksų dalelės vandenyje buvo gautos, esant skirtingoms pH reikšmėms: pH = 6–7 ir pH = 9–10 bei keičiant kompleksadarių koncentracijas (žr. 3.7–3.10 lenteles).

**3.7 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 6–7

Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,27</sub>	PDADMACl	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, g/l				
1	0,5	0,3	12,28	4,95±0,32	241,83±5,96	0,10±0,01
2	0,5	0,5	14,65	2,80±0,21	299,47±9,83	0,32±0,01
3	0,5	1	19,46	3,78±0,33	282,47±16,33	0,29±0,01
4	0,5	2	24,00	4,55±0,26	474,73±9,64	0,30±0,01
5	0,5	3	19,53	6,28±0,25	695,63±18,07	0,17±0,01

**3.8 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 9–10

Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,27</sub>	PDADMACl	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, g/l				
6	0,5	0,3	10,13	0,81±0,64	261,17±8,35	0,08±0,02
7	0,5	0,5	11,33	3,13±0,17	243,03±0,69	0,09±0,02
8	0,5	1	32,14	2,23±0,27	292,07±3,13	0,28±0,01
9	0,5	2	28,17	9,71±0,67	464,70±9,30	0,33±0,01
10	0,5	3	29,01	12,12±0,48	705,53±5,62	0,20±0,02

KOEK/AOEK koncentracija vandeniniame tirpale buvo 0,5 g/l, o tuo tarpu PDADMACl koncentracija kito nuo 0,3 iki 3 g/l. Polikompleksams su PDADMACl sudaryti naudoti amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai, kuriuose katijoninių grupių kiekis buvo vienodas (PL = 0,29), o

anijoninių grupių kiekis skyrėsi. Esant mažesniai amfoterinio hidroksietilkrakmolo anijoninių grupių pakeitimo laipsniui, vidutinė dalelių išeiga buvo nuo ~10 iki 32 % (žr. 3.7, 3.8 lenteles), tuo tarpu esant didesniai amfoterinio hidroksietilkrakmolo anijoninių grupių pakeitimo laipsniui, polikomplekso dalelių išeiga buvo šiek tiek didesnė (~10–34 %) (žr. 3.9, 3.10 lenteles). Taigi, galima daryti išvadą, kad sąveikaujant amfoteriniam hidroksietilkrakmolui su PDADMACl, palankesnės sąlygos susidaryti netirpioms polikompleksų dalelėms yra tuomet, kai anijoninių grupių kiekis amfoteriniame hidroksietilkrakmole yra didesnis.

**3.9 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 6–7

Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,55</sub>	PDADMACl	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale, g/l	konc. tirpale, g/l				
11	0,5	0,3	11,87	9,95±0,09	184,63±2,39	0,16±0,01
12	0,5	0,5	19,24	10,07±0,12	197,43±19,60	0,17±0,03
13	0,5	1	28,51	12,38±1,12	235,0±7,367	0,12±0,02
14	0,5	2	34,53	18,47±0,10	596,17±12,42	0,31±0,01
15	0,5	3	34,19	16,39±0,35	580,03±11,10	0,30±0,01

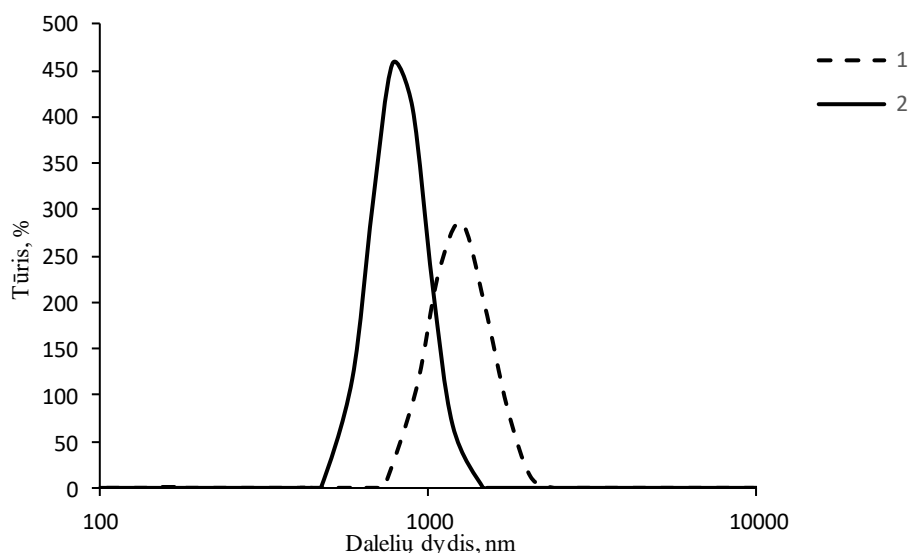
**3.10 lentelė.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl dalelių susidarymo sąlygos bei charakteristikos, esant tirpalo pH = 9–10

Bandinio nr.	KOEK <sub>0,29</sub> / AOEK <sub>0,55</sub>	PDADMACl	Dalelių išeiga, %	Dzeta potencialas, mV	Dalelių dydis, nm	PI
	konc. tirpale g/l	konc. tirpale g/l				
16	0,5	0,3	10,33	0,81±0,10	162,67±9,09	0,17±0,02
17	0,5	0,5	10,21	0,59±0,20	171,13±1,09	0,17±0,02
18	0,5	1	27,49	5,81±0,27	234,17±2,18	0,14±0,01
19	0,5	2	27,12	7,01±0,38	566,33±3,81	0,31±0,01
20	0,5	3	31,98	7,37±0,34	576,80±11,51	0,32±0,01

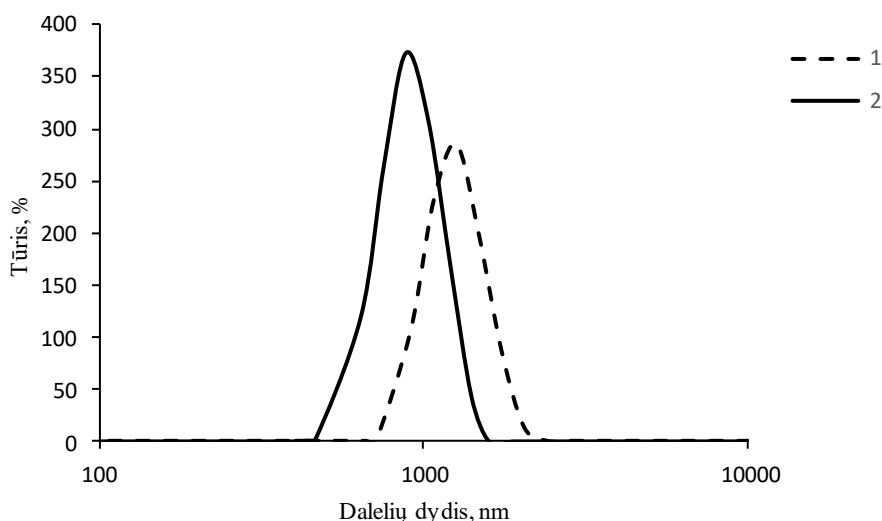
Atlikus dalelių dydžio matavimus nustatyta, kad vidutinis KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl dalelių dydis buvo nuo 241 iki 695 nm, tuo tarpu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl dalelių dydis buvo nuo 162 iki 580 nm. Neutralioje terpėje gautos KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl dalelės buvo didesnės negu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl dalelės. Gali būti, kad susidarančių KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl dalelių struktūra yra kompaktiškesnė negu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl dalelių dėl labiau kompaktiškos pačių KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> molekulių struktūros vandenyje.

Išmatavus dalelių dzeta potencialą pastebėta, kad susidarančių KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl polielektrolitinių kompleksų dalelių krūvis priklauso nuo polikatijono koncentracijos vandenyje. Esant KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> koncentracijai vandenyje 0,5 g/l ir PDADMACl koncentracijai nuo 0,3 g/l iki 3 g/l dzeta potencialo reikšmės yra teigiamos. Didėjant šio polikatijono koncentracijai, dzeta potencialo reikšmės keičiasi ir tampa dar teigiamesnės (žr. 3.7, 3.8 lenteles). Tuo tarpu su kitu amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniu (KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>) ir PDADMACl sudarytų polikompleksų dalelių dzeta potencialo reikšmės taip pat yra teigiamos (žr. 3.9, 3.10 lenteles).



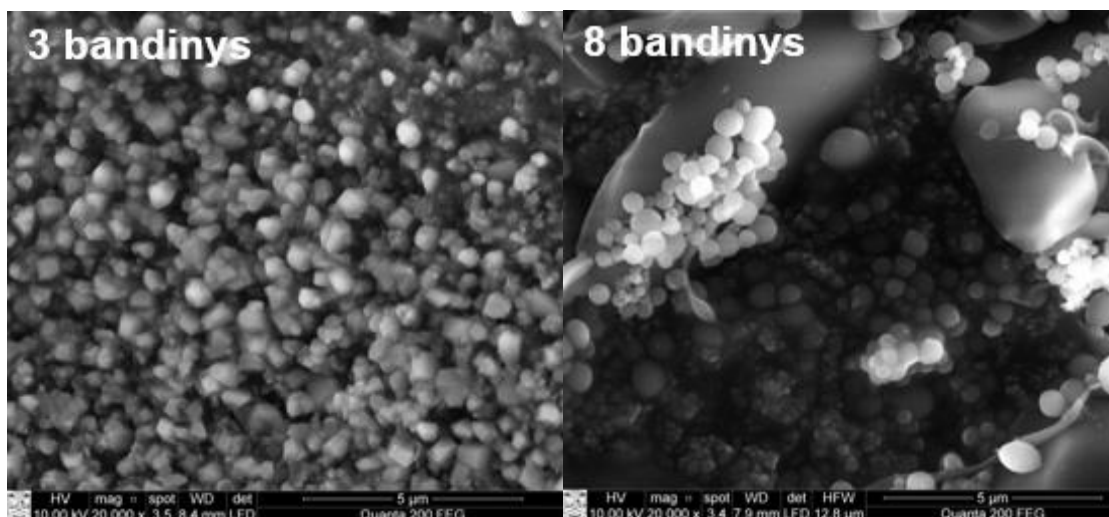


**3.24 pav.** KOEK/AOEK- PDADMACl netirpių polikompleksų dalelių pasiskirstymo pagal tūrį kreivės esant terpės pH = 6–7: 1 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl (bandinio nr. 5), 2 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl (bandinio nr.15)



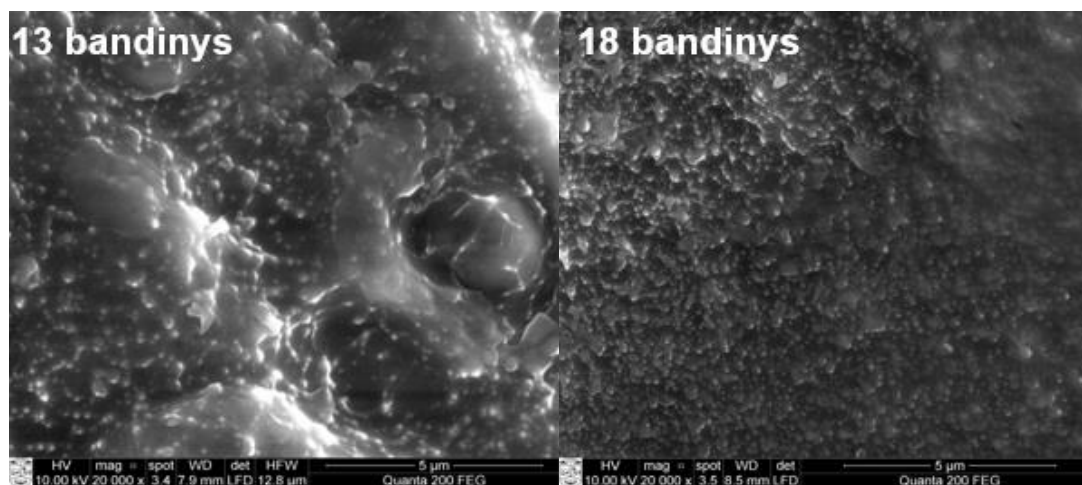
**3.25 pav.** KOEK/AOEK- PDADMACl netirpių polikompleksų dalelių pasiskirstymo pagal tūrį kreivės esant terpės pH = 9–10: 1 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl (bandinio nr. 10), 2 – KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl (bandinio nr.20)

KOEK/AOEK-PDADMACl polielektrolitinių kompleksų dalelių dydis buvo patvirtintas ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimais. Kaip matyti iš 3.26 paveiksle pateiktų bandinių dalelių SEM nuotraukų, neutralioje bei šarminėje terpėse gautų polikompleksų, sudarytų iš amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> ir polikatijono PDADMACl, dalelių dydis skiriasi priklausomai nuo kompleksadarių koncentracijos tirpale. Didinant polikatijono koncentraciją tirpale kompleksų dalelės didėja. Tiek neutralioje, tiek šarminėje terpėse, kai KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> koncentracija yra 0,5 g/l, o PDADMACl koncentracija 1 g/l, susidariusių dalelių dydis skyrėsi nežymiai ir svyravo atitinkamai nuo 282 nm iki 292 nm (3.26 pav. 3, 8 bandiniai).



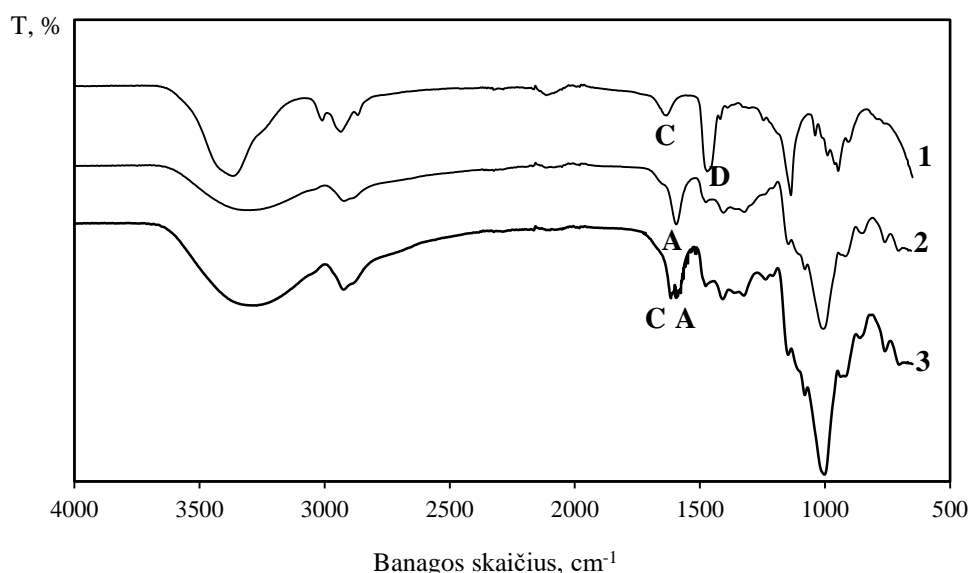
**3.26 pav.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl kompleksų dalelių (3 ir 8 bandinių) SEM nuotraukos (didinimas 20 000 kartų).

Nagrinėjant polielektrolitinių kompleksų daleles sudarytas su kitu amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniu KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub> ir tuo pačiu polikatijonu stebimi panašūs rezultatai kaip ir prieš tai aptartu atveju. Didinant polikatijono koncentraciją tirpale kompleksų dalelės didėja. Iš 3.27 paveiksle pateiktų SEM nuotraukų matyti, kad gautos dalelės yra šiek tiek mažesnės nei sudarytos naudojant KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> darinį ir PDADMACl. Taip pat lyginant 13 ir 18 bandinių nuotraukas galime daryti išvadą, kad šiuo atveju tirpalo terpė didelės įtakos dalelių dydžiui neturėjo, nes tiek neutralioje, tiek šarminėje terpėse dalelių dydis buvo panašus, atitinkamai 235 nm ir 234 nm.



**3.27 pav.** KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,55</sub>-PDADMACl kompleksų dalelių (13 ir 18 bandinių) SEM nuotraukos (didinimas 20 000 kartų).

Gautų KOEK/AOEK-PDADMACl dalelių cheminei sandarai patvirtinti atlikti FTIR spektroskopijos tyrimai. Užrašius KOEK/AOEK-PDADMACl dalelių, KOEK/AOEK hidroksietilkrakmolo bei PDADMACl spektrus (3.28 pav.) pastebėta, kad PDADMACl būdingosios absorbcijos smailės yra ties  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C) ir  $1465\text{ cm}^{-1}$  (D). Užrašius KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl dalelių, gautų kai terpės pH = 6–7 spektrą (3 kreivė), nustatyta, kad šiam spektrui yra būdinga ta pati absorbcijos smailė kaip ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo atveju –  $1578\text{ cm}^{-1}$  (A) ir pastebima maža absorbcijos smailė, kuri yra būdinga PDADMACl –  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C). Būtent šios būdingosios absorbcijos smailės leidžia manyti, kad prie amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio buvo prijungtas PDADMACl.



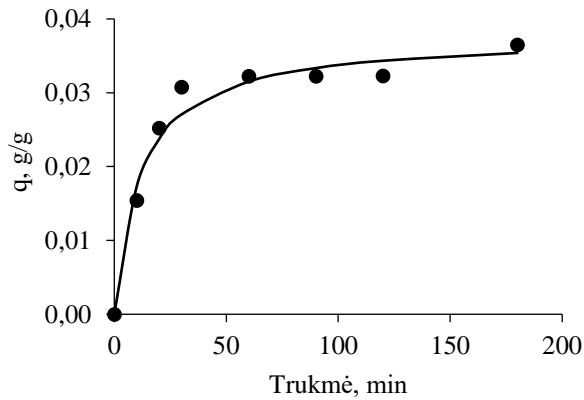
**3.28 pav.** PDADMACl (1), KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub> (2) ir KOEK<sub>0,29</sub>/AOEK<sub>0,27</sub>-PDADMACl (3) (bandinio nr. 1) FT-IR spektrai

### 3.8 Kavos rūgšties adsorbcija amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniams

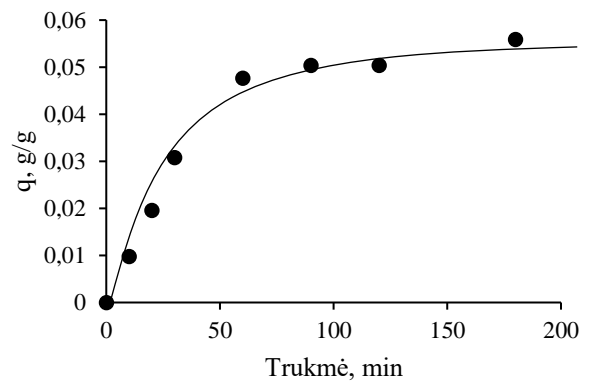
Amfoteriniai hidroksietilkrakmolo dariniai buvo gauti pagal 2.2.2 skyrelio metodinėje dalyje pateiktą aprašymą. Dėl šiuose susintetintuose dariniuose esančių katijoninių ir anijoninių grupių buvo daroma prielaida, kad jie gali sąveikauti tiek su teigiamą krūvį, tiek su neigiamą krūvį turinčiais kompleksadariais. Dėl šios priežasties netirpūs dariniai panaudoti sąveikai su bioaktyvių savybių fenolinėmis rūgštimis. Bandymams atlikti kaip fenolinė rūgštis pasirinkta kavos rūgštis. Galima manyti, kad į kavos rūgšties (KVR) vandeninį tirpalą įdėjus vandenyje netirpių amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių (KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ar KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>) dalelių, šios galėtų adsorbuoti kavos rūgštį, amfoterinio hidroksietilkrakmolo katijoninėms grupėms sąveikaujant su KVR anijoninėmis karboksigrupėmis. Taigi, būtent KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ar KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelės buvo panaudotos kaip KVR adsorbentai. Adsorbcijos proceso kinetikos, pusiausvyrosios adsorbcijos tyrimai aprašyti tolimesniuose skyreliuose.

#### 3.8.1 Kavos rūgšties adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniams kinetikos tyrimai

Pirmiausiai buvo nustatytas laikas, per kurį nusistovi pusiausvyra tarp KVR, adsorbuotos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniams (KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ar KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>) ir KVR, likusios tirpale. Kaip matyti iš 3.29 paveiksle pateiktų kinetinių kreivių, KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis pusiausvyra nusistovi per 60 min. nuo adsorbcijos pradžios (žr. 3.29 pav. a). Tuo tarpu naudojant kitą hidroksietilkrakmolo darinį (KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>) adsorbcijos pusiausvyra visiškai nusistovi per 80 min. nuo adsorbcijos pradžios (žr. 3.29 pav. b). Tam, kad pusiausvyra būtų pilnai pasiekta, abiem atvejais, vykdant pusiausvyrosios KVR adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniams bandymus, adsorbcijos procesai buvo vykdyti 90 minučių. Tęsiant adsorbciją ilgiau, gali būti prarandamos vertingosios KVR savybės, ypač aukštesnėje temperatūroje.



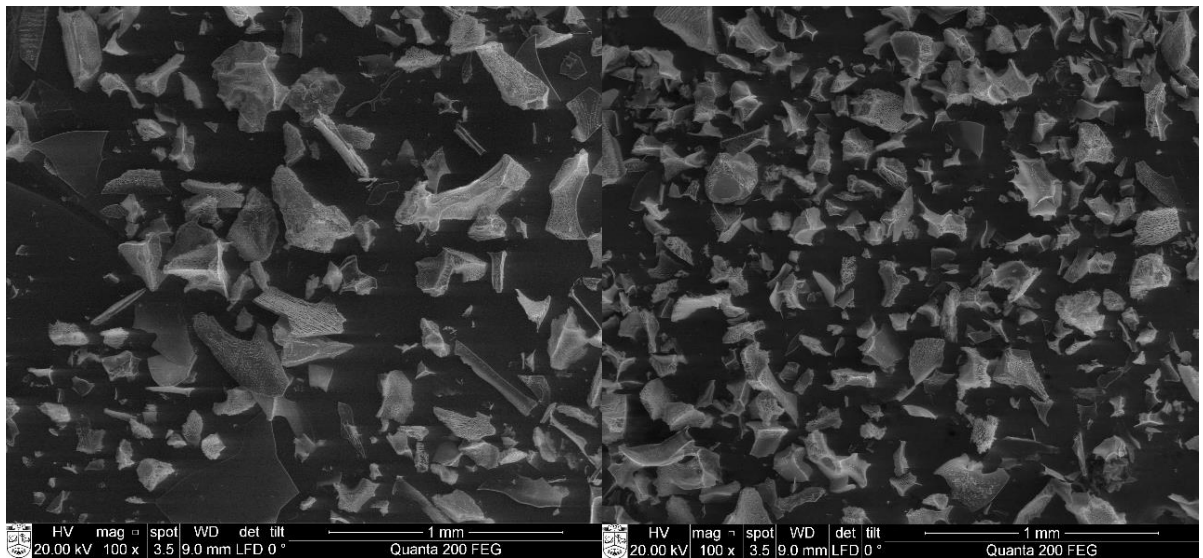
(a)



(b)

**3.29 pav.** Amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai adsorbuotos KVR kiekio priklausomybė nuo adsorbcijos trukmės 30 °C temperatūroje: a – KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub>; b – KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>

Atlikus adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai kinetikos tyrimus pastebėta, kad KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dariniai geba adsorbuoti kavos rūgštį, taigi abu gali būti panaudoti kaip adsorbentai. Kaip matyti iš 3.30 paveiksle pateiktų SEM nuotraukų, KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub>-KVR ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>-KVR amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties kompleksų milteliai vizualiai vienas nuo kito beveik nesiskiria (žr. pav. 3.30).



(a)

(b)

**3.30 pav.** KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub>-KVR (a) ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>-KVR (b) amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties kompleksų miltelių SEM nuotraukos (didinimas 100 kartų)

### 3.8.2 Pusiausvyrosios kavos rūgšties adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai tyrimai

Vykdam pusiausvyrosios adsorbcijos tyrimus, daugiau informacijos apie sąveiką tarp adsorbato ir adsorbento galima gauti, parinkus izotermėms aprašyti tinkamą matematinį modelį. Dažniausiai naudojami dviejų rodiklių matematiniai modeliai, tokie kaip Lengmiūro, Freundlichio ar Dubinino-Radushkevicho [46].

Remiantis **Lengmiūro** adsorbcijos modeliu [46], adsorbato molekulės vientisu sluoksniu padengia aktyviusius adsorbento centrus. Adsorbato molekulei užėmus aktyvųjį centrą, šis nebedalyvauja adsorbcijoje ir tarp gretimų aktyviusius centrus užėmusių adsorbato molekulių nėra sąveikos. Be to, adsorbento struktūra yra homogeniška ir visi aktyvieji centrai yra identiški ir energijos požiūriu vienodi. Teoriškai adsorbento sorbcinė geba yra visiškai išnaudota, kai jame nelieka laisvų aktyviųjų centrų. Lengmiuro adsorbcijos modelio lygtys yra tokios:

$$q_e = \frac{K_L \cdot Q_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}; \quad (3.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L \cdot K_L} + \frac{1}{Q_L} C_e \text{ (tiesės lygtis)}. \quad (3.2)$$

Čia:  $q_e$  – adsorbato kiekis adsorbente, g/g arba mmol/g, o  $C_e$  – adsorbtyvo kiekis tirpale, g/l arba mmol/l pusiausvyros sąlygomis;  $Q_L$  – maksimalus adsorbato kiekis adsorbento masės vienetė, kuriam esant adsorbento paviršius pilnai padengiamas adsorbato monosluoksniu (Lengmiūro sorbcinė geba), g/g arba mmol/g;  $K_L$  – Lengmiūro pusiausvyros konstanta, l/g arba l/mmol.

**Freundlichio** adsorbcijos modelis tvirtina, kad adsorbato kiekis adsorbente didėja tol, kol didėja adsorbato koncentracija tirpale (daugiasluoksnė adsorbcija). Šis modelis aprašo adsorbciją ant heterogeninių paviršių, turinčių vienodus energetinius centrus, ir galimą sąveiką tarp adsorbuotų adsorbato molekulių. Freundlichio modelio lygtys yra tokios:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}}; \quad (3.3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \text{ (tiesės lygtis)}. \quad (3.4)$$

Čia:  $K_F$  – Freundlichio konstanta, apibūdinanti santykinę adsorbento sorbcinę gebą, l/mmol;  $n_F$  – bedimensinė Freundlichio konstanta.

Daugiau informacijos apie adsorbcijos prigimtį ir mechanizmą suteikia **Dubinino-Radushkevicho** adsorbcijos modelis, kuris remiasi Polanyi adsorbcijos potencialo teorija ir Dubinino prielaida, kad adsorbatus užsipildo adsorbento mikroporų tūrį, o ne sluoksnis po sluoksnio padengia adsorbento porų sienelės. Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelio lygtys:

$$q_e = Q_{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2); \quad (3.5)$$

$$\ln q_e = \ln Q_{DR} - \beta \varepsilon^2 \text{ (tiesės lygtis)}. \quad (3.6)$$

Čia:  $Q_{DR}$  – maksimalus adsorbuotas adsorbato kiekis (Dubinino-Radushkevicho sorbcinė geba), mmol/g;  $\beta$  – konstanta susijusi su laisvąja adsorbcijos energija, mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  – Polanyi potencialas apskaičiuojamas taip:

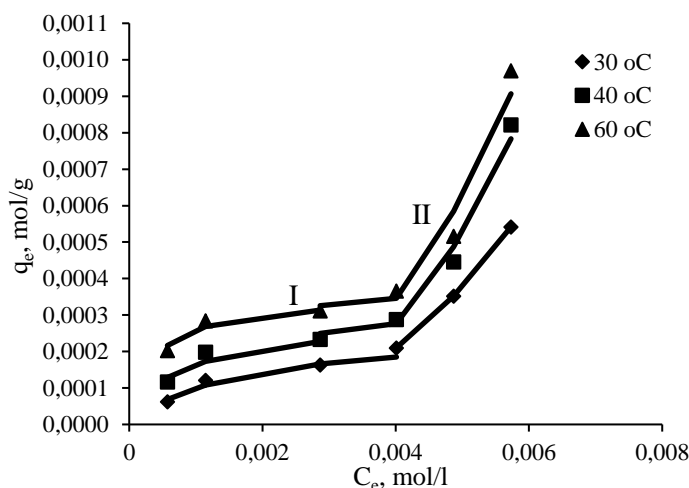
$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \left( \frac{1}{C_e} \right) \right); \quad (3.7)$$

Atidėjus priklausomybę tarp  $\ln q_e$  ir  $\varepsilon^2$  iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio galima apskaičiuoti  $Q_{DR}$  ir  $\beta$  vertes. Žinant konstantos  $\beta$  vertę, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos energija  $E_{DR}$  (kJ/mol) apskaičiuojama taip:

$$E_{DR} = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}. \quad (3.8)$$

### 3.8.2.1. Pusiausviroji kavos rūgšties adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis

Pusiausviroji KVR adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis buvo tiriama 30 °C, 40 °C ir 60 °C temperatūrose. Nustatyta, kad gautoms izotermėms būdingi du segmentai, t.y. adsorbcijos, esant mažesnėms KVR koncentracijoms (I) ir adsorbcijos, esant didesnėms KVR koncentracijoms (II) (3.31 pav.). Gautų izotermių pobūdis galėtų būti siejamas su skirtingų sąveikos jėgų pasireiškimu, susidarant KVR ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> kompleksams. Pirmajame etape dalis KVR molekulių adsorbuojamos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dėl elektrostatinės sąveikos tarp rūgšties karboksigrupių ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo ketvirtinių amonio grupių. Tuo tarpu antrajame etape adsorbcija vyksta dėl kitokių sąveikos jėgų, manoma, kad dėl hidrofobinės sąveikos tarp fenolinės rūgšties benzeno žiedų. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti Lengmiūro, Freundlichio bei Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modeliai. Nubraižytos adsorbcijos izotermės pateiktos 3.31 paveiksle.



**3.31 pav.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis izotermės skirtingose temperatūrose. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos, naudojant Lengmiūro (I segmentas) ir Freundlichio (II segmentas) adsorbcijos modelių rodiklius

Daugiau informacijos apie KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> vyksmą galinčių suteikti Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių rodiklių vertės kartu su tiesės pasiklivimo lygmens ( $R^2$ ) vertėmis yra pateiktos 3.11 lentelėje.

**3.11 lentelė.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> izotermių Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos modelių pagrindiniai rodikliai skirtingose temperatūrose

Temperatūra, °C	Lengmiūro modelis			Freundlichio modelis			Dubinino-Radushkevichiaus modelis	
	Q <sub>L</sub> , mmol/g	K <sub>L</sub> , l/mol	R <sup>2</sup>	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> , l/mol	R <sup>2</sup>	E <sub>DR</sub> , kJ/mol	R <sup>2</sup>
<b>I dalis</b>								
30	0,258	630	0,9561	1,73	0,0052	0,9514	8,40	0,9354
40	0,299	1318	0,9819	2,40	0,0029	0,8637	10,30	0,8864
60	0,353	2761	0,9959	3,87	0,0015	0,8475	13,10	0,8713
<b>II dalis</b>								
30		-		0,38	481,02	1,0000	3,60	0,9999
40		-		0,34	2716,77	0,9785	3,50	0,9755
60		-		0,37	1032,77	0,9524	3,70	0,9481

Kaip ir buvo minėta, iš 3.11 lentelėje pateiktų duomenų bei nubraižytų adsorbcijos izotermių matyti, kad joms aprašyti vieno ir to paties modelio pritaikyti nepavyksta. Nustatyta, kad pirmąsias (I) izotermių dalis su didesniu pasiklivimo lygmeniu aprašo Lengmiūro adsorbcijos modelis, o antrąsias (II) izotermių dalis tiksliau aprašo Freundlichio modelis. Dėl šios priežasties pirmosios adsorbcijų izotermių kreivių dalys nubraižytos naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelį, o antrosios – Freundlichio (3.31 pav.).

Nagrinėjant pirmąsias (I) adsorbcijos izotermių dalis, kaip matyti iš 3.11 lentelėje pateiktų skaičiavimų rezultatų, tiesės lygties pasiklivimo lygio  $R^2 > 0,96$  vertės rodo, kad KVR adsorbciją geriausiai aprašo Lengmiūro adsorbcijos modelis. Nustatyta, kad KVR adsorbuojant amfoteriniu hidroksietilkrakmolu (KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub>) ir didėjant temperatūrai Lengmiūro sorbcinės gebos  $Q_L$  ir pusiausvyros konstantos  $K_L$  vertės didėja. Didėjant temperatūrai taip pat didėja Freundlichio konstantos  $n_F$  ir Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės. Iš apskaičiuotos Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės galima spręsti apie adsorbcijos prigimtį [47]. Jeigu  $E_{DR}$  vertė yra tarp 8 ir 16 kJ/mol, adsorbcija vyksta dėl jonų mainų, kai  $E_{DR}$  vertė yra mažesnė negu 8 kJ/mol, adsorbciją nulemia fizikinės sąveikos jėgos. Taigi, šiuo atveju, įvertinus apskaičiuotas skaitines  $E_{DR}$  vertes, kurios yra intervale 8,40–13,10 kJ/mol galima teigti, kad pirmojoje dalyje adsorbcija vyksta dėl jonų mainų. Tuo tarpu nagrinėjant antrąsias (II) adsorbcijos izotermių dalis, kaip matyti iš 3.11 lentelėje pateiktų duomenų, tiesės lygties pasiklivimo lygio  $R^2 > 0,95$  vertės rodo, kad KVR adsorbciją gerai aprašo Freundlichio bei Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos modeliai. Vykdamas KVR adsorbciją KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis, esant skirtingoms temperatūroms buvo apskaičiuoti adsorbcijos parametrai, kurie padeda įvertinti adsorbcijos vyksmo pobūdį. Didėjant adsorbcijos temperatūrai, Freundlichio konstantos  $n_F$  ir Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  verčių didėjimo tendencijos nebuvo pastebėta. Yra žinoma [46], kad kai  $n_F$  vertė yra tarp 2 ir 10, sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios, kai  $n_F$  vertės yra tarp 1 ir 2, adsorbcija vyksta sunkiai, o jeigu  $n_F < 1$ , tada sąlygos adsorbcijai yra nepalankios. Kadangi, šiuo atveju  $n_F < 2$  galima daryti išvadą, kad antrojoje (II) izotermių dalyje, sąlygos KVR adsorbcijai KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub>

dalelėmis nėra palankios. Tuo tarpu Dubinino-Radushkevicho energijos vertės ( $E_{DR} < 8$  kJ/mol) parodė, kad šią adsorbciją nulemia ne jonų mainai, o fizikinės jėgos.

Naudojant 3.31 paveiksle pateiktą izotermių duomenis, buvo apskaičiuotos KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> termodinaminiai rodikliai: Gibso laisvosios energijos ( $\Delta G^\circ$ ), entalpijos ( $\Delta H^\circ$ ) ir entropijos ( $\Delta S^\circ$ ) pokyčių, vertės pagal formules:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C; \quad (3.9)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}. \quad (3.10)$$

Čia:  $K_C$  – termodinaminė pasiskirstymo konstanta, tarp adsorbato kiekio adsorbente ( $q_e$ , mol/g) ir adsorbtyvo kiekio tirpale ( $C_e$ , mol/l) pusiausvyros sąlygomis;  $T$  – temperatūra, K;  $R$  – universalioji dujų konstanta, J/mol·K.

Termodinaminės pasiskirstymo konstantos  $K_C$  vertė gali būti gauta atidėjus eksperimentinius duomenis koordinatėse  $\ln q_e/C_e$  nuo  $q_e$ . Gautas tiesės lygties atkirtimas yra  $\ln K_C$  [48]. Žinant  $\ln K_C$  vertes,  $\Delta H^\circ$  ir  $\Delta S^\circ$  vertės yra apskaičiuojamos iš tiesės polinkio ir atkirtimo, atidėjus priklausomybę  $\ln K_C$  nuo  $1/T$ . KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> termodinaminių rodiklių vertės kartu su  $R^2$  vertėmis yra pateiktos 3.12 lentelėje. Laisvosios Gibso energijos pokyčio vertė apibūdina sąveikos stiprumą, o ženklas – spontaniškumą. Jei  $\Delta G^\circ$  vertė neigiama, procesas vyksta spontaniškai. Kuo neigiamesnė  $\Delta G^\circ$  vertė, tuo spontaniškiau vyksta adsorbcija, tuo didesnė pasiskirstymo konstantos  $K_C$  vertė ir tuo daugiau adsorbato, nusistovėjus pusiausvyrai, yra sujungama adsorbentu. Kaip matyti iš 3.12 lentelėje pateiktą KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis  $\Delta G^\circ$  skaitinių verčių, nagrinėjant pirmąją adsorbcijos izotermės dalį, nustatyta, kad Gibso energijos vertės yra nedidelės, tačiau didėjant temperatūrai neigiamėja t.y. reakcija vyksta vis spontaniškiau. Tuo tarpu antroje adsorbcijos izotermės dalyje  $\Delta G^\circ$  vertės yra didesnės ir neigiamos, todėl galima daryti išvadą, kad adsorbcija vyksta spontaniškai. Pirmoje ir antroje izotermių dalyse apskaičiuotos teigiamos entalpijų  $\Delta H^\circ$  pokyčių vertės rodo, kad KVR adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dariniu yra endoterminis procesas, o apskaičiuotos teigiamos entropijų  $\Delta S^\circ$  pokyčių vertės rodo, kad sistemos tvarka dėl adsorbcijos sumažėja.

**3.12 lentelė.** Termodinaminiai KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> rodikliai

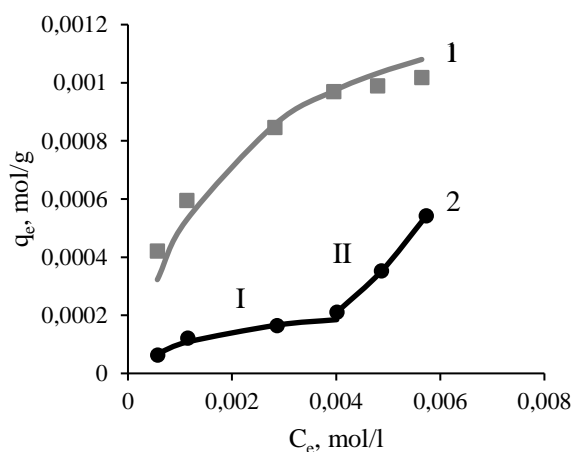
Temperatūra, °C	$\ln K_C$	$K_C$	$R^2$	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , kJ/mol	$R^2$
<b>I dalis</b>							
30	-1,75	0,17	0,7095	4,40			
40	-0,70	0,50	0,6955	1,83	74,39	231,31	0,9984
60	0,93	2,54	0,7625	-2,58			
<b>II dalis</b>							
30	-3,29	0,04	0,9816	-8,30			
40	-2,98	0,05	0,9963	-7,77	13,93	19,04	0,9283
60	-2,77	0,06	0,9999	-7,67			



### 3.8.2.2. Pusiausviroji kavos rūgšties adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį

KVR adsorbcijai įtakos gali turėti fenolinės rūgšties disociacijos konstantos  $pK_a$  vertė. Literatūros duomenimis, KVR disociacijos konstantos  $pK_a$  vertė yra lygi 4,47 [49], vadinasi KVR molekulės bus disocijavę tirpale, kurio pH ~4,47. Norint eliminuoti disociacijos konstantos  $pK_a$  įtaką, prieš adsorbciją į pradinį KVR tirpalą buvo pridėtas ekvimolinis NaOH kiekis. Tokiu būdu gauto KVR tirpalo pH vertė buvo lygi 6,89. Kadangi, amfoteriniame hidroksietilkrakmole esančių ketvirtinių amoniogrupių jonizacija nepriklauso nuo tirpalo pH vertės, galima tikėtis, kad disocijavę karboksigrupės turės įtakos KVR adsorbcijos mechanizmui.

Pusiausvyrosios KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis izotermės iš vandeninio tirpalo ir vandeninio tirpalo, turinčio ekvimolinį NaOH kiekį, 30 °C temperatūroje pavaizduotos 3.32 paveiksle. Kaip matyti iš pateiktų kreivių, KVR adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio dalelėmis iš vandeninio tirpalo izotermei būdingi du segmentai, t.y. adsorbcijos, esant mažesnėms KVR koncentracijoms (I), bei, adsorbcijos, esant didesnėms KVR koncentracijoms (II) (3.32 pav., 2 kreivė). Gautas izotermės pobūdis gali būti siejamas su skirtingų sąveikos jėgų pasireiškimu, susidarant kompleksui. Pirmajame etape dalis KVR molekulių adsorbuojamos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniu KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dėl elektrostatinės sąveikos tarp rūgšties karboksigrupių ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> darinyje esančių ketvirtinių amoniogrupių. Dėl šios priežasties amfoterinio hidroksietilkrakmolo dalelių paviršius tampa hidrofobiškesnis ir antrajame etape kitos KVR molekulės adsorbuojamos ne tik dėl elektrostatinės, bet ir dėl hidrofobinės sąveikos tarp fenolinės rūgšties benzeno žiedų.



**3.32 pav.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis izotermės 30 °C temperatūroje: 1 – adsorbuojant KVR iš vandeninio tirpalo, turinčio ekvimolinį NaOH kiekį; 2 – adsorbuojant KVR iš vandeninio tirpalo. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Lengmiūro (2 kr., I segmentas) ir Freundlichio (1 kr. Ir 2 kr., II segmentas) adsorbcijos modelių rodiklius

KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį, metu gauta įprasto pobūdžio adsorbcijos izotermė (3.32 pav., 1 kr.). Gautai adsorbcijos izotermei aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modeliai, kurių rodiklių vertės kartu su tiesės lygties pasiklivimo lygio  $R^2$  vertėmis pateiktos 3.13 lentelėje.

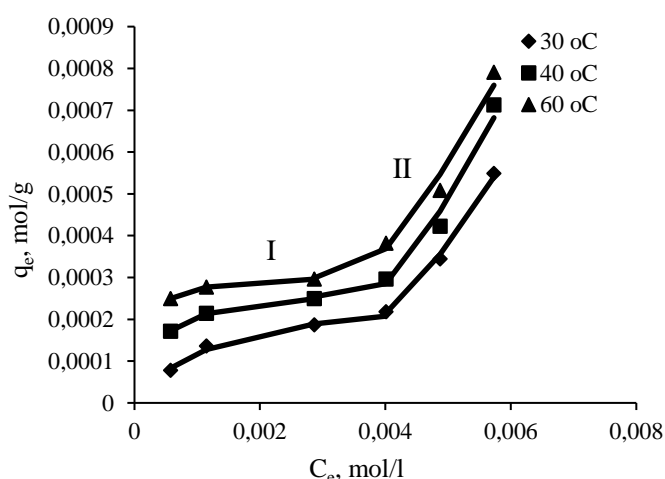
**3.13 lentelė.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį, izotermių Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių rodikliai

Temperatūra °C	Lengmiūro modelis		Freundlichio modelis			Dubinino-Radushkevicho modelis		
	Q <sub>L</sub> (mmol/g)	K <sub>L</sub> (l/mol)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> , l/mol	n <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	E <sub>DR</sub> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
30	1,46	502	0,9989	0,009	2,47	0,9916	10,0	0,9968

Pateikti duomenys rodo, kad sąlygos jonizuotos KVR adsorbcijai KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dariniu mikrogranulėmis yra palankios (n<sub>F</sub> = 2,47). Adsorbcija ir tuo pačiu komplekso susidarymas vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp jonizuotų KVR karboksigrupių ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> darinyje esančių ketvirtinių amoniogrupių (E<sub>DR</sub> = 10,0).

### 3.8.2.3. Pusiausviroji kavos rūgšties adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis

Pusiausviroji KVR adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> buvo tiriama tose pačiose temperatūrose kaip ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> atveju, t.y. 30 °C, 40 °C ir 60 °C temperatūrose. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti Lengmiūro, Freundlichio bei Dubinino-Radushkevicho modeliai. Gautos izotermės pateiktos 3.33 paveiksle.



**3.33 pav.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis izotermės skirtingose temperatūrose. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Lengmiūro (I segmentas) ir Freundlichio (II segmentas) modelių rodiklius

Daugiau informacijos apie KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis vyksmą galinčių suteikti Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių rodiklių vertės kartu su tiesės pasiklovimo lygmens (R<sup>2</sup>) vertėmis yra pateiktos 3.14 lentelėje. Iš lentelėje pateiktų duomenų bei nubraižytų adsorbcijos izotermių matyti, kad joms aprašyti vieno modelio pritaikyti nepavyko. Nustatyta, kad pirmąsias (I) izotermių dalis su didesniu pasiklovimo lygmeniu aprašo Lengmiūro adsorbcijos modelis, o antrąsias (II) izotermių dalis tiksliau aprašo Freundlichio modelis. Dėl šios priežasties pirmosios kreivių dalys nubraižytos naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelį, o antrosios – Freundlichio (3.33 pav.).

**3.14 lentelė.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> izotermių Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos modelių pagrindiniai rodikliai skirtingose adsorbcijos temperatūrose

Temperatūra, °C	Lengmiūro modelis			Frundlichio modelis			Dubinino-Radushkevichiaus modelis	
	Q <sub>L</sub> , mmol/g	K <sub>L</sub> , l/mol	R <sup>2</sup>	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> , l/mol	R <sup>2</sup>	E <sub>DR</sub> , kJ/mol	R <sup>2</sup>
<b>I dalis</b>								
30	0,281	744	0,9854	1,98	0,0036	0,9602	8,90	0,9584
40	0,280	2771	1,0000	4,37	0,0097	0,9641	14,00	0,9758
60	0,311	7135	1,0000	9,56	0,0055	0,9601	10,70	0,9725
<b>II dalis</b>								
30		-		0,39	334,65	0,9968	3,62	0,9957
40		-		0,41	206,50	0,9745	3,84	0,9714
60		-		0,49	26,25	0,9701	4,22	0,9667

Kaip matyti iš 3.14 lentelėje pateiktų duomenų, analizuojant pirmąją (I) izotermės dalį, kai tiesės lygties pasiklivimo lygio vertės  $R^2 > 0,99$ , KVR adsorbciją geriausiai aprašo Lengmiūro adsorbcijos modelis. Nustatyta, kad KVR adsorbuojant amfoteriniu hidroksietilkrakmolu (KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>), didėjant temperatūrai Lengmiūro sorbcinės gebos  $Q_L$  ir pusiausvyros konstantos  $K_L$  vertės didėja. Didėjant temperatūrai, taip pat didėja Freundlichio konstantos  $n_F$ , Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos energijos  $E_{DR}$ . Iš apskaičiuotos Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės galima spręsti apie adsorbcijos prigimtį. Įvertinę gautų skaičiavimų rezultatų skaitines  $E_{DR}$  vertes, kurios yra intervale 8,90–20,70 kJ/mol galima teigti, kad I dalyje adsorbcija vyksta dėl jonų mainų. Tuo tarpu nagrinėjant antrąsias (II) adsorbcijos izotermių dalis, kaip matyti iš 3.14 lentelėje pateiktų duomenų, tiesės lygties pasiklivimo lygio  $R^2 > 0,97$  vertės rodo, kad KVR adsorbciją gana gerai aprašo abu Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichio modeliai. Vykdam KVR adsorbciją KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>, esant skirtingoms temperatūroms, buvo taip pat apskaičiuoti adsorbcijos parametrai, kurie padeda spręsti apie adsorbcijos vyksmą. Didėjant adsorbcijos temperatūrai, Freundlichio konstantos  $n_F$  ir Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės taip pat didėja. Kadangi, šiuo atveju  $n_F < 2$  galima daryti prielaidą, kad antrojoje (II) izotermių dalyje sąlygos KVR adsorbcijai KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis nėra ypač palankios. Iš Dubinino-Radushkevichio energijų  $E_{DR}$  verčių dydžio (3,62–4,22 kJ/mol), kurios yra mažesnės už 8, galima spręsti, kad didelė tikimybė, jog šią adsorbciją nulemia fizikinės jėgos.

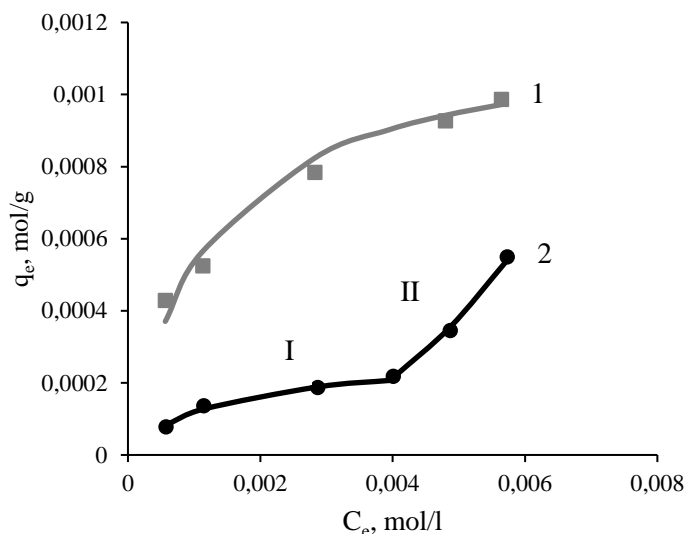
KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> termodinaminių rodiklių vertės kartu su  $R^2$  vertėmis yra pateiktos 3.15 lentelėje. Kaip matyti iš 3.15 lentelėje pateiktų KVR adsorbcijos amfoteriniu hidroksietilkrakmolu (KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>)  $\Delta G^0$  verčių, nagrinėjant pirmąją (I) adsorbcijos izotermės dalį, nustatyta, kad Gibso energijos vertės yra nedidelės savo skaitinėmis vertėmis, tačiau didėjant temperatūrai neigiamėja t.y. reakcija keliant temperatūrą vyksta vis spontaniškiau. Tuo tarpu antrojoje (II) adsorbcijos izotermės dalyje visos  $\Delta G^0$  vertės yra teigiamos, todėl galima daryti išvadą, kad adsorbcija nevyksta spontaniškai. Pirmoje (I) ir antroje (II) izotermių dalyse apskaičiuotos teigiamos entalpijų  $\Delta H^0$  pokyčių vertės rodo, kad KVR adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> yra endoterminis procesas, kurio metu šiluma yra sunaudojama. Tuo tarpu apskaičiuotos teigiamos entropijų  $\Delta S^0$  pokyčių vertės rodo, kad sistemos tvarka dėl adsorbcijos sumažėja.

**3.15 lentelė.** Termodinaminiai KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> rodikliai

Tempratūra, °C	ln K <sub>c</sub>	K <sub>c</sub>	R <sup>2</sup>	ΔG°, kJ/mol	ΔH°, kJ/mol	ΔS°, kJ/mol	R <sup>2</sup>
<b>I dalis</b>							
30	-1,40	0,25	0,8527	3,52			
40	1,55	4,71	0,9622	-4,03	74,39	231,31	0,8750
60	6,79	889,54	0,9600	-18,80			
<b>II dalis</b>							
30	-3,26	0,04	0,9911	8,22			
40	-2,98	0,05	1,0000	7,74	14,84	22,17	0,9632
60	-2,71	0,07	0,9956	7,52			

### 3.8.2.4. Pusiausvyroji kavos rūgšties adsorbcija KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį

Pusiausvyrosios KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis izotermės iš vandeninio tirpalo ir vandeninio tirpalo, turinčio ekvimolinį NaOH kiekį, 30 °C temperatūroje pavaizduotos 3.34 paveiksle.



**3.34 pav.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis izotermės 30 °C temperatūroje: 1 – adsorbuojant KVR iš vandeninio tirpalo, turinčio ekvimolinį NaOH kiekį; 2 – adsorbuojant KVR iš vandeninio tirpalo. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Lengmiūro (2 kr., I segmentas) ir Freundlichio (1 kr. Ir 2 kr., II segmentas) adsorbcijos modelių rodiklius

Kaip matyti iš pateiktų kreivių, KVR adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinio dalelėmis iš vandeninio tirpalo izotermei būdingi du segmentai, t.y. adsorbcijos, esant mažesnėms KVR koncentracijoms (I), bei adsorbcijos, esant didesnėms KVR koncentracijoms (II) (3.34 pav., 2 kreivė). Gautas izotermės pobūdis, kaip ir pirmuoju atveju nagrinėjant KVR adsorbciją KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> dalelėmis, siejamas su skirtingų sąveikos jėgų pasireiškimu, susidarant kompleksui. Pirmajame etape dalis KVR molekulių adsorbuojamos amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniu (KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>) dėl elektrostatinės sąveikos tarp rūgšties karboksigrupių ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> esančių ketvirtinių

amoniogrupių. Dėl šios priežasties amfoterinio hidroksietilkrakmolo dalelių paviršius tampa hidrofobiškesnis ir antrajame etape kitos KVR molekulės adsorbuojamos ne tik dėl elektrostatinės, bet ir dėl hidrofobinės sąveikos tarp fenolinės rūgšties benzeno žiedų.

KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį, metu gauta įprasto pobūdžio adsorbcijos izotermė (3.34 pav., 1 kr.). Gautai adsorbcijos izotermei aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modeliai, kurių rodiklių vertės kartu su tiesės lygties pasiklovimo lygio R<sup>2</sup> vertėmis pateiktos 3.16 lentelėje.

**3.16 lentelė.** KVR adsorbcijos KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis iš tirpalų, turinčių ekvimolinį NaOH kiekį, izotermių Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių rodikliai

Temperatūra °C	Lengmiūro modelis			Freundlichio modelis			Dubinino-Radushkevicho modelis	
	Q <sub>L</sub> mmol/g	K <sub>L</sub> l/mol	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> , l/mol	n <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	E <sub>DR</sub> kJ/mol	R <sup>2</sup>
30	1,18	805	0,9926	0,0076	2,69	0,9958	10,4	0,9922

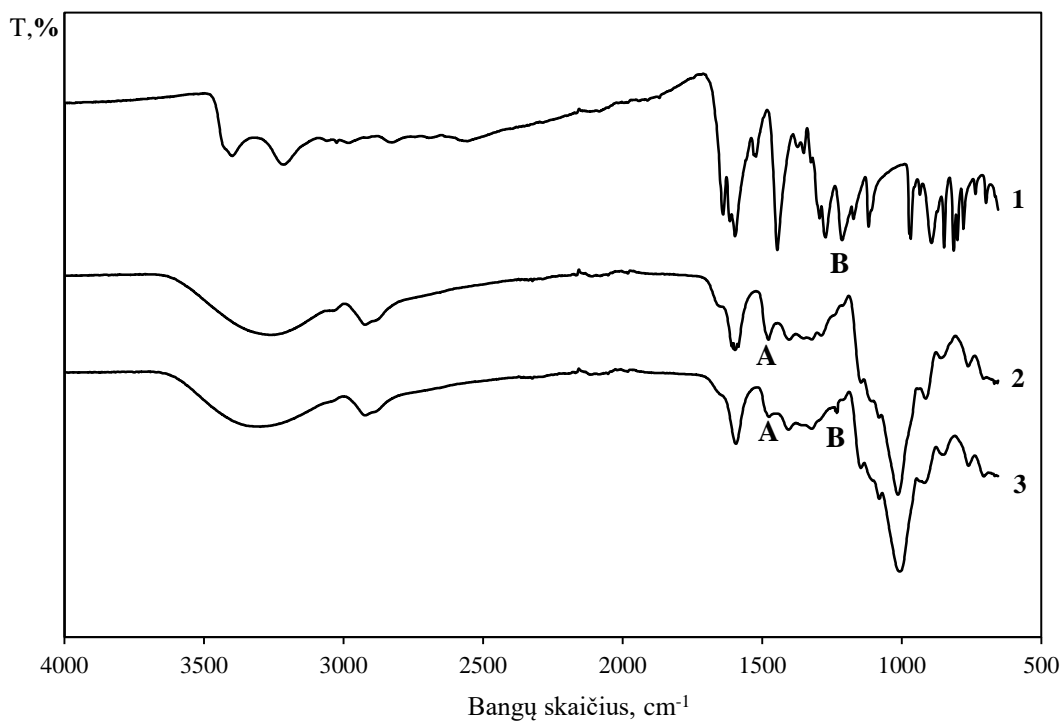
Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų, sąlygos jonizuotos KVR adsorbcijai KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> dalelėmis yra palankios, nes n<sub>F</sub> = 2,69. Kaip ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> atveju, manoma, kad adsorbcija ir tuo pačiu komplekso susidarymas vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp jonizuotų KVR karboksigrupių ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub> darinyje esančių ketvirtinių amoniogrupių (E<sub>DR</sub> = 10,4).

### 3.8.3. Kavos rūgšties ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių kompleksų FT-IR spektroskopijos tyrimai

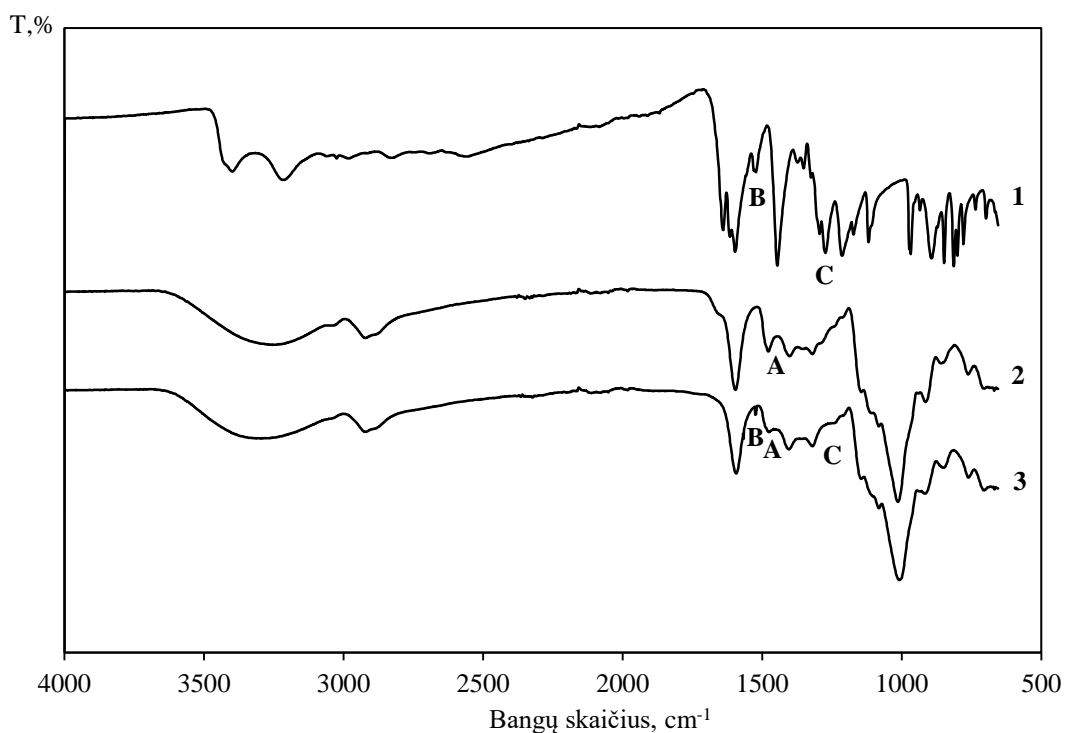
Buvo užrašyti ir išanalizuoti KVR, KOEK/AOEK ir KOEK/AOEK-KVR kompleksų FT-IR spektrai. Apie amfoteriniame hidroksietilkrakmole esančias katijonines grupes mus informuoja IR spektruose esanti adsorbcijos smailė ties 1479 cm<sup>-1</sup> (smailė A), kuri priskiriama prie ketvirtinių amoniogrupių prijungtų metilgrupių, virpesiams (3.35 pav. ir 3.36 pav., 2 kr.).

Tiek KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub>-KVR, tiek KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,57</sub>-KVR kompleksų FT-IR spektruose stebimas žymus smailės A intensyvumo sumažėjimas, atitinkamai lyginant su KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> spektrais (3.35 pav. ir 3.36 pav., 2, 3 kreivės). Būtent tai patvirtina KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> ketvirtinių amonio grupių sąveiką su kavos rūgšties karboksigrupėmis.

KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub>-KVR komplekso spektre matomos kavos rūgščiai būdingos smailės. Smailė ties 1375 cm<sup>-1</sup> yra charakteringa fenolinių rūgščių karboksigrupių virpesiams, kurią galime pastebėti ir KOEK<sub>0,58</sub>/AOEK<sub>0,25</sub> -KVR komplekso spektre. Komplekso spektre taip pat matoma ir smailė ties 1282 cm<sup>-1</sup> (smailė B). Ji yra būdinga kavos rūgščiai ir priskiriama –C=O virpesiams (3.35 pav., 1, 3 kreivės).



**3.35 pav.** FT-IR spektrai: 1 – KVR; 2 – KOEK<sub>0.58</sub>/AOEK<sub>0.25</sub>; 3 – KOEK<sub>0.58</sub>/AOEK<sub>0.25</sub>-KVR



**3.36 pav.** FT-IR spektrai: 1 – KVR; 2 – KOEK<sub>0.58</sub>/AOEK<sub>0.57</sub>; 3 – KOEK<sub>0.58</sub>/AOEK<sub>0.57</sub>-KVR

KOEK<sub>0.58</sub>/AOEK<sub>0.57</sub>-KVR komplekso spektre matomos kavos rūgščiai būdingos smailės. Smailė ties 1592 cm<sup>-1</sup> (smailė B) priskiriama fenolinių rūgščių aromatinio žiedo virpesiams, kurią galime pastebėti ir KOEK<sub>0.58</sub>/AOEK<sub>0.57</sub>-KVR komplekso spektre. Šiame spektre taip pat matoma ir nelabai

intensyvi smailė ties  $1282\text{ cm}^{-1}$  (C), kuri yra būdinga kavos rūgščiai ir yra priskiriama  $\text{C}=\text{O}$  virpesiams (3.36 pav., 1, 3 kreivės).

### 3.8.4. Kavos rūgšties atpalaidavimo, iš kavos rūgšties ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo kompleksų dalelių, tyrimai

Buvo palygintas KVR atpalaidavimas iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  kompleksų dalelių į skirtingas terpes, tokias kaip: distiliuotas vanduo, 0,1 M HCl vandeninis tirpalas, fosfatinis ir acetatinis buferiniai tirpalai (3.17 lentelė).  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  kompleksai gauti pagal 2.2.8.3 skyrelio metodinėje dalyje pateiktą aprašymą. Tyrimams naudotas vienodas kiekis  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  dalelių, kurių viename grame atitinkamai buvo 0,0168 g ir 0,0134 g adsorbuotos KVR. Tokiu būdu KVR koncentracija atpalaidavimo tirpale, esant 100 % fenolinės rūgšties atpalaidavimui iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  dalelių atitinkamai būtų 0,0672 g/l ir 0,0536 g/l.

**3.17 lentelė.** Iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  dalelių į skirtingas terpes per 30 min. atpalaiduotos KVR kiekis

Atpalaidavimo terpė	Atpalaiduotas KVR kiekis, (g/l) / (%)	
	$\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$	$\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$
Distiliuotas vanduo	0,0042 / 7,8	0,0029 / 4,3
0,1 M HCl vandeninis tirpalas (pH = 1)	0,0130 / 24,3	0,0132 / 19,6
Fosfatinis buferinis tirpalas (pH = 6,8)	0,0097 / 18,1	0,0093 / 13,8
Acetatinis buferinis tirpalas (pH = 4,1)	0,0083 / 15,5	0,0079 / 11,8

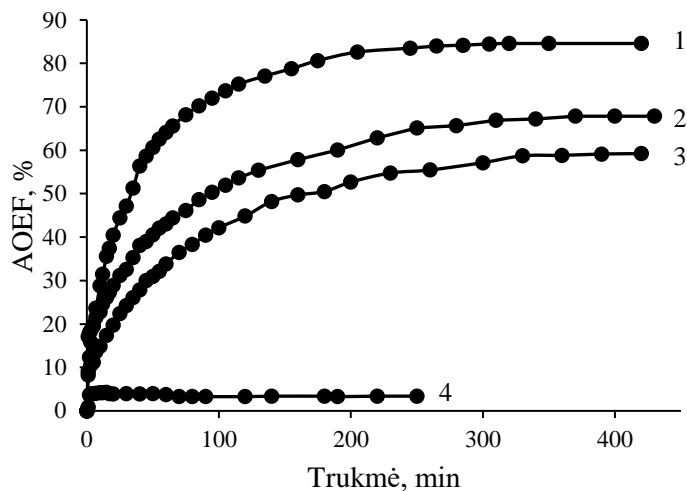
Kaip matyti iš 3.17 lentelėje pateiktų duomenų, iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  kompleksų dalelių į distiliuotą vandenį per 30 min. atitinkamai yra atpalaiduojama 4,3 ir 7,8 % adsorbuotos KVR. Į buferinį fosfatinį sudarytą iš dikalio vandenilio ir kalio divandenilio fosfatų bei acetatinį, sudarytą iš acto rūgšties ir natrio acetato, tirpalus KVR atpalaiduojama daugiau: 13,8 ir 18,1 % į fosfatinį ir 11,8 ir 15,5 į acetatinį. Daugiausiai KVR (19,6 ir 24,3 %) nuo galimo kiekio yra atpalaiduojama į 0,1 M HCl vandeninį tirpalą.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad tiek iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$ , tiek iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  kompleksų dalelių stebima panaši atpalaiduotos KVR kiekio priklausomybė nuo terpės pH, t.y. atpalaiduotos KVR kiekis mažėja šia tvarka: 0,1 M HCl > fosfatinis buferis (pH = 6,8) > acetatinis buferis (pH = 4,1) > distiliuotas vanduo. Tyrimai parodė, jog efektyviausiai KVR iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}\text{-KVR}$  ir  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}\text{-KVR}$  kompleksų mikrogranulių yra atpalaiduojama į 0,1 M HCl vandeninį tirpalą, kuris yra naudojamas kaip skrandžio modelinė terpė.

### 3.9 Kavos rūgšties ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo kompleksų antioksidacinių savybių įvertinimas

Kavos rūgštis pasižymi stipriomis antioksidacinėmis savybėmis, todėl buvo tikslinga ištirti kompleksų sudarytų iš  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,25}$  bei  $\text{KOEK}_{0,58}/\text{AOEK}_{0,57}$  ir KVR antioksidacinį poveikį. Apie gautų kompleksų antioksidacinį efektyvumą (AOEF) buvo sprendžiama iš ABTS<sup>•+</sup> radikalo katijoną

turinčio tirpalo spalvos pasikeitimo. Kiekybiškai šis pasikeitimas yra įvertinamas nustatant 734 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugerties  $ABTS^{+}$  tirpalu su tiriamąja medžiaga intensyvumo sumažėjimą. Kuo daugiau sumažėja šviesos sugerties intensyvumo vertė, lyginant su pradinio  $ABTS^{+}$  tirpalo šviesos sugerties intensyvumo verte, tuo didesnis yra tiriamosios medžiagos AOEF. Antioksidacinis efektyvumas buvo apskaičiuotas pagal formulę (2.13) ir išreikštas procentais.



**3.37 pav.**  $ABTS^{+}$  laisvųjų radikalų sujungimo priklausomybės nuo tyrimo trukmės kreivės: 1 – KVR; 2 –  $KOEK_{0,58}/AOEK_{0,25}$ -KVR; 3 –  $KOEK_{0,58}/AOEK_{0,57}$ -KVR; 4 – KOEK/AOEK

Kaip matyti iš 3.37 paveiksle pateiktų kreivių, įdėjus į  $ABTS^{+}$  tirpalą grynos KVR,  $ABTS^{+}$  laisvųjų radikalų sujungimas per 60 min. buvo apie 64 % (3.37 pav., 1 kreivė). Tuo tarpu, tirpale esant  $KOEK_{0,58}/AOEK_{0,25}$ -KVR komplekso dalelėms tokio pat dydžio antioksidacinis efektyvumas pasiekiamas tik per 250 min. (3.37 pav., 2 kr.). Atlikus  $KOEK_{0,58}/AOEK_{0,57}$ -KVR komplekso dalelių veikliųjų savybių tyrimus, nustatyta, kad šis kompleksas pasižymi silpnesniu AOEF, nei prieš tai aptartas  $KOEK_{0,58}/AOEK_{0,25}$ -KVR kompleksas, kadangi jame nustatytas kavos rūgšties kiekis buvo šiek tiek mažesnis. Svarbu atkreipti dėmesį, kad KOEK/AOEK dariniai antioksidaciniu efektyvumu nepasižymi (3.37 pav., 4 kr.). Atsižvelgiant į antioksidacinių savybių tyrimų rezultatus, galima daryti išvadą, kad suformuoti  $KOEK_{0,58}/AOEK_{0,25}$ -KVR bei  $KOEK_{0,58}/AOEK_{0,57}$ -KVR kompleksai pasižymi pailginto veikimo antioksidaciniu poveikiu.



#### 4. Rekomendacijos

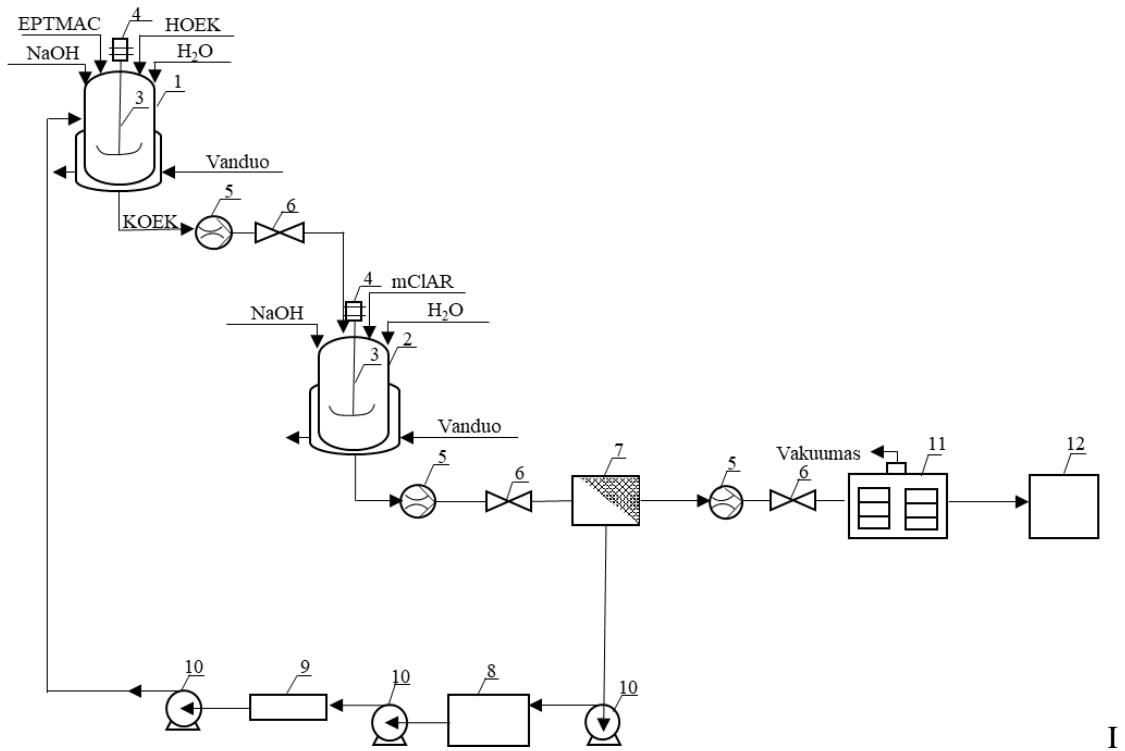
Apibendrinus gautus eksperimentinius rezultatus buvo parinktos amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties komplekso (KOEK/AOEK-KVR) dalelių gamybos sąlygos. Gamybos technologinė schema pateikta 4.1 paveiksle. Komplekso dalelių gamyba vykdoma dviem etapais. Pirmajame etape vykdoma amfoterinio hidroksietilkrakmolo gamyba (4.1 pav., I), o antrajame etape kavos rūgštis yra adsorbuojama amfoterinio hidroksietilkrakmolo dalelėmis (4.1 pav., II). KOEK/AOEK-KVR dalelių gamybai (135,2 kg produkto per parą, dirbant trimis pamainomis) reikalingi žaliavų kiekiai ir technologinio režimo parametrai nurodyti 4.1 lentelėje.

Amfoterinio hidroksietilkrakmolo gamyba vykdoma dviem stadijomis. Pirmojoje stadijoje susintetinamas katijoninis hidroksietilkrakmolas, antrojoje stadijoje jis modifikuojamas, naudojant anijoninį reagentą (žr. 4.1 pav., I). Pirmosios stadijos metu 600 litrų talpos nerūdijančio plieno periodinio maišymo reaktoriuje 1 yra vykdoma hidroksietilkrakmolo (HOEK) eterinimo reakcija (2,3-epoksipropil)trimetilamonio chloridu (EPTMAC) šarminėje terpėje. Norint užtikrinti pakankamus šilumos ir masės mainus, suspensija yra maišoma inkarine maišykle 3, kurią suka variklis 4. Periodinio maišymo reaktorių 1 sudaro katilas su dvigubomis sienelėmis: išorinėmis špižinėmis sienelėmis ir nerūdijančio plieno vidinėmis sienelėmis. Tarpe tarp vidinės ir išorinės sienelių teka karštas vanduo. Atidavus šilumą, vanduo išleidžiamas į kanalizaciją. Katijoninio hidroksietilkrakmolo (KOEK) sintezė vykdoma 24 val. 45 °C temperatūroje. Paruoštas KOEK kleisteris membraniniu siurbliu 5 transportuojamas į 1500 litrų talpos periodinio maišymo reaktorių 2, kuriame vykdoma KOEK eterinimo natrio monochloracto rūgštimi (mClAR) reakcija šarminėje terpėje 5 val. 50–55 °C temperatūroje. Gautas amfoterinio hidroksietilkrakmolo (KOEK/AOEK) kleisteris yra transportuojamas membraniniu siurbliu 5 į membraninį filtrą 7. Ultrafiltravimo metu iš susintetinto KOEK/AOEK yra pašalinami šalutiniai mažamolekuliai reakcijos produktai. Po filtravimo susidariusios nuotekos išcentrinu siurbliu 10 tiekiamos į vandens valymo įrenginį 8, kuriame yra išvalomos atvirkštinio osmoso būdu. Išvalytas vanduo transportuojamas išcentrinu siurbliu 10 ir yra surenkamas vandens surinkimo talpoje 9, o vėliau gali būti panaudotas technologiniame procese. Po ultrafiltravimo amfoterinio hidroksietilkrakmolo tirpalas yra transportuojamas membraniniu siurbliu 5 į liofilizatorių 11, kuriame jis yra užšaldomas iki –80 °C temperatūros ir esant vakuumui (3–4 MPa slėgyje) pašalinama drėgmė. Po šio proceso gauti KOEK/AOEK milteliai iškraunami į saugojimo talpą 12.

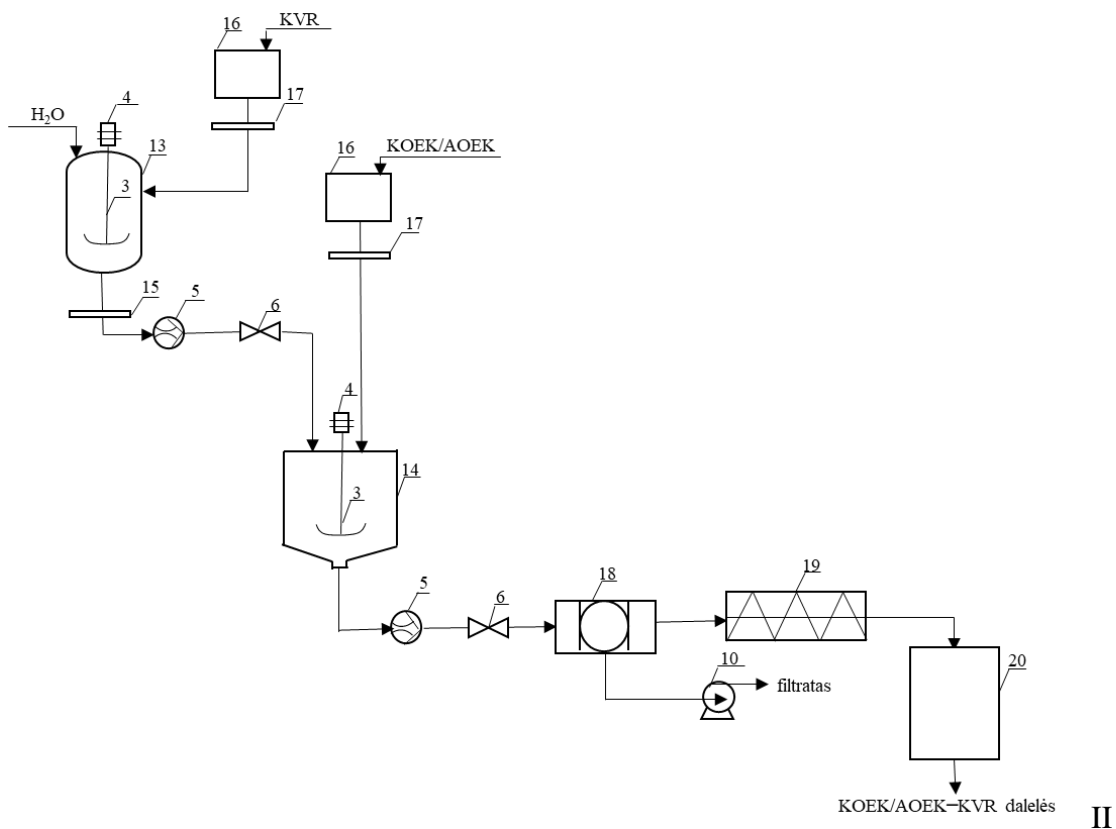
Antrame etape vykdoma KOEK/AOEK-KVR dalelių gamyba (žr. 4.1 pav., II). KOEK/AOEK milteliai laikomi bunkeryje 16 ir dozuojant svoriniu dozatoriumi 17 tiekiami į reaktorių 14. Tuo tarpu į 1500 litrų talpos tirpintuvą 13 iš bunkerio 16 per svorinį dozatorių 17 suberiami kavos rūgšties milteliai ir įpilamas reikiamas kiekis vandens. Kavos rūgšties (KVR) tirpalas maišomas maišykle 3, kurią suka variklis 4. Gautas KVR tirpalas per tūrinį dozatorių 15 membraniniu siurbliu 5 transportuojamas į reaktorių 14, kuriame KVR iš tirpalo yra adsorbuojama KOEK/AOEK dalelėmis 20–25 °C temperatūroje. Adsorbcijos proceso trukmė 90 min. Po adsorbcijos amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties komplekso (KOEK/AOEK-KVR) vandeninė suspensija membraniniu siurbliu 5 transportuojama į būgninį vakuuminį filtrą 18, kuriame KOEK/AOEK-KVR dalelės yra atskiriamos nuo tirpalo. Pašalinta skystoji fazė išcentrinu siurbliu 10 transportuojama į kanalizaciją. KOEK/AOEK-KVR dalelės sraigtniu transporteriu 19 tiekiamos į paurus pseudoverdančio sluoksnio džiovyklą 20, kurioje išdžiovinamos 80–90 °C temperatūroje. Išdžiovinotos KOEK/AOEK-KVR dalelės transportuojamos į produkcijos saugojimo sandėlį. Apskaičiuota, kad norint gauti 135,2 kg produkto per parą, turėtų būti dirbama trimis pamainomis.

**4.1 lentelė.** Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties dalelių gamybos žaliavų kiekiai ir proceso režimo parametrai

Eil. Nr.	Žaliavos	Kiekis, kg	Technologinio režimo parametrai		
			Maišymo greitis, aps/min.	Trukmė, h	Temperatūra, °C
1	Anijoninio hidroksietilkrakmolo gamyba				
1.1	HOEK	121,5	100	17	45
1.2	EPTMAC	185,6			
1.3	NaOH	0,99			
1.4	H <sub>2</sub> O	91,2			
2	Amfoterinio hidroksietilkrakmolo gamyba				
2.1	HOEK	147,2	100	5	40–55
2.2	mCIAR	53,1			
2.3	NaOH	53,9			
2.4	H <sub>2</sub> O	910,9			
Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties dalelių gamyba					
3	KVR	33,4	200	1	20
3.1	KOEK/AOEK	132,4			
3.2	H <sub>2</sub> O	1000			
3.3	KOEK/AOEK-KVR	135,2			



I



KOEK/AOEK-KVR dalelės

II

**4.1 pav.** Amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir kavos rūgšties komplekso dalelių gamybos technologinė schema:

- 1, 2 – periodinio maišymo reaktoriai; 3 – maišyklė; 4 – variklis; 5 – membraninis siurblys; 6 – sklendė; 7 – filtravimo įrenginys; 8 – vandens valymo įrenginys; 9 – vandens surinkimo talpa; 10 – išcentrinis siurblys; 11 – liofilizatorius; 12 – KOEK/AOEK miltelių saugojimo talpa; 13 – tirpintuvas; 14 – reaktorius; 15 – tūrinis dozatorius; 16 – bunkeris; 17 – svorinis dozatorius; 18 – būgninis vakuumfiltras; 19 – sraigtinis transporteris; 20 – paurus (pseudoverdančio) sluoksnio džiovykla.

## 5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbo aplinka – tai darbo vietą supanti erdvė, kurioje gali būti ir darbuotojo sveikatai kenksmingų, pavojingų rizikos veiksnių. Galima išskirti 6 pagrindines rizikos veiksnių grupes, kurios gali pakenkti darbuotojų saugai ir sveikatai:

1. **Fizikinė rizika.** Šiai rizikos grupei priskiriamas triukšmas, vibracija, temperatūrų pokyčiai ir pan.
2. **Fizinė rizika** – poveikis darbuotojo saugai ar sveikatai susijęs su judėjimu ar darbo poza. Dažniausiai fizinį poveikį sukelia pavojingi veiksniai, dėl kurių, darbuotojas gali būti traumuotas: judančios įrenginių dalys, kėlimo įrenginiai, transporto priemonės ar kitos darbo priemonės.
3. **Cheminė rizika** – cheminiai veiksniai, turintys neigiamą įtaką žmogaus organizmui. Dažniausiai cheminį veiksnių sudaro cheminiai elementai ar junginiai, kurie gali būti arba gryni arba randami mišinyje.
4. **Biologinė rizika** atsiranda dėl veiksnio, kurio pagrindą sudaro biologinės kilmės medžiagos bei mikroorganizmai.
5. **Psichosocialinė rizika.** Šiai rizikos grupei priskiriami veiksniai, kurie atsiranda dėl blogų darbo sąlygų, tam tikrų darbo reikalavimų ar netinkamo darbo organizavimo, įmonės darbuotojų tarpusavio santykių, kurie kelia stresą ir pan.
6. **Ergonominė rizika.** Pagrindiniai šią riziką lemiantys veiksniai yra fizinis darbo krūvis bei įtampa ir darbo vietos pritaikymas pagal darbuotojo galimybes.

Projektuojant ir įrengiant naujas darbo vietas būtina įvertinti konkrečius rizikos veiksnius, kurie gali turėti įtakos darbuotojų saugai ir sveikatai. Rizikos vertinimas yra svarbus, nes jo metu identifikuojami pavojai ir rizikos veiksniai bei nusprendžiama ar rizika yra priimtina, toleruotina ar nepriimtina (žr. 5.1 lentelę). Pagal atliktą vertinimą nusprendžiama kokių prevencinių priemonių reikia imtis, norint išvengti nepageidaujamų pasekmių darbe [50].

5.1 lentelė. Rizikos priimtumo apibūdinimas ir nustatymas






Rizikos priimtumas	Rizikos dydis	Rizikos apibūdinimas
Priimtina	Labai maža rizika	Rizika yra nereikšminga arba tampa nereikšminga, taikant prevencijos priemones
Toleruotina	Maža rizika Vidutinė rizika Didelė rizika	Rizika, su kuria galima taikstyti, jei įdiegiamos rizikos prevencijos priemonės rizikai sumažinti
Nepriimtina	Labai didelė rizika	Rizika, su kuria taikstyti negalima

Šiame moksliniame, tiriamajame darbe pagrindinė naudojama žaliava – amfoterinis krakmolai, kuris yra bioskaidus, netoksiškas polimeras nekenksmingas žmogui ir jo sveikatai. Tiek bioskaidus krakmolai, tiek visos kitos darbo metu naudotos medžiagos apžvelgiamos 5.2 lentelėje. Joje pateikiami visi darbo metu galimi rizikos veiksniai, pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai bei pirmosios pagalbos priemonės.








5. 2 lentelė. Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų kiekybinis vertinimas [51]

Rizikos veiksnys, keliantis pavojų profesinei saugai ir sveikatai	Išpėjamieji ženklai	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Prevencijos priemonių būtinumas
Hidroksietil-krakmolai	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis gausiai plauti vandeniu, patekus ant odos plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną praskalauti vandeniu. <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Atsižvelgiant į koncentracijas reikalinga akių ir veido apsauga, pirštinės, apsauginiai drabužiai.
(2,3-epoksipropil)-trimetilamonio chloridas	Kenksminga prarijus:  Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis:  Sukelia smarkų akių dirginimą: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai bent 15 min. plauti vandeniu, patekus ant odos plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą. <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Akių apsauga – prigludantys apsauginiai akiniai, kvėpavimo takams apsaugoti naudojamas respiratorius, pirštinės, apsauginiai drabužiai.
Fenoltaleinas	Kenksminga prarijus: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti vandeniu, patekus ant odos plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą. <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones.

5.2 lentelė. Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų kiekybinis vertinimas [51] (tęsinys)

Monochloracto rūgštis	Labai toksiška:   Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti (bent 15 min.) vandeniu, patekus ant odos nusivilkti užterštus drabužius plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.  <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Akių ir veido apsaugai naudoti akinius, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, kvėpavimo takams apsaugoti naudoti respiratorių
Natrio tripolifosfatas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis gausiai plauti vandeniu, patekus ant odos plauti muilu ir vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.  <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Atsižvelgiant į koncentracijas reikalinga akių ir veido apsauga, pirštines, apsauginiai drabužiai.
Natrio hidroksidas	Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti (bent 15 min.) vandeniu, patekus ant odos nusivilkti užterštus drabužius plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.  <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
Vandenilio chlorido rūgštis	Labai toksiška:   Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti (bent 15 min.) vandeniu, patekus ant odos nusivilkti užterštus drabužius plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.  <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Akių ir veido apsaugai naudoti akinius, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, kvėpavimo takams apsaugoti naudoti respiratorių.

5.2 lentelė. Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų kiekybinis vertinimas [51] (tęsinys)

Metanolis	Degus skystis ir garai:  Labai toksiška:  Kenksminga prarijus: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti vandeniu, patekus ant plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą. <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti sausus miltelius, sausą smėlį.	Akių ir veido apsaugai naudoti akinius, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, kvėpavimo takams apsaugoti naudoti respiratorių.
Izopropanolis	Degus skystis ir garai:  Sukelia smarkų akių dirginimą: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti (bent 15 min.) vandeniu, patekus ant odos plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą. <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti sausus miltelius, sausą smėlį.	Akių ir veido apsaugai naudoti akinius, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, kvėpavimo takams apsaugoti naudoti respiratorių.
Acetonas	Degus skystis ir garai:  Sukelia smarkų akių dirginimą: 	<b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti (bent 15 min.) vandeniu, patekus ant odos plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą. <b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti sausus miltelius, sausą smėlį.	Akių ir veido apsaugai naudoti akinius, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, kvėpavimo takams apsaugoti naudoti respiratorių.

**5.2 lentelė. Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų kiekybinis vertinimas [51] (tęsinys)**

Sieros rūgštis	Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis:		<p><b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis kruopščiai plauti (bent 15 min.) vandeniu, patekus ant odos nusivilkti užterštus drabužius plauti muilu ir vandeniu, patekus į burną skalauti vandeniu, bendrosios pagalbos atveju – kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p>	Akių ir veido apsaugai naudoti akinius, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, kvėpavimo takams apsaugoti naudoti respiratorių.
Vidutinės molekulinės masės polidialildimetilamonio chloridas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	<p><b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> įkvėpus nukentėjusįjį nešti į tyrą orą, patekus į akis gausiai plauti vandeniu, prarijus skalauti burną vandeniu.</p> <p><b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Kvėpavimo takų odos apsaugos priemonės, ventiliacija, pirštinės, apsauginiai drabužiai.	
Kavos rūgštis	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	<p><b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis gausiai plauti vandeniu, patekus ant odos plauti muilu, bendrosios pagalbos atveju - kreiptis į gydytoją bei parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p><b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Esant didelėms koncentracijoms naudoti kvėpavimo takų odos apsaugos priemonės, respiratorių, pirštines, apsauginiai drabužiai.	
2,2-azino-bis-3-etilbenziazolin-6-sulfono rūgštis	Kenksminga prarijus:		<p><b>Pirmosios pagalbos priemonės:</b> patekus į akis gausiai plauti vandeniu, patekus ant odos plauti vandeniu, įkvėpus nukentėjusįjį verti į gryną orą, simptomams išliekant kreiptis į gydytoją.</p> <p><b>Tinkamos gesinimo priemonės:</b> naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemones.</p>	Apsauginiai akiniai su beskeveldriais stiklais, pirštinės, apsauginiai drabužiai.



## Išvados

1. Bulvių hidroksietilkrakmolą modifikuojant atitinkamu kiekiu (2,3-epoksipropil)trimetilamonio chlorido, gautas katijoninis hidroksietilkrakmolas su katijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,29 ir 0,58. Katijoninį hidroksietilkrakmolą modifikuojant manochloracto rūgštimi, atitinkamai gauti keturi nauji amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai su anijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,27 ir 0,55 bei 0,25 ir 0,57.

2. Sąveikaujant vandenyje tirpiems amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniams su polianijonu natrio tripolifosfatu bei polikatijonu polidialidimetilamonio chloridu vandenyje vyksta netirpių polielektrolitinių kompleksų susidarymas:

2.1. polielektrolitinių kompleksų dalelės su abiem kompleksadariais susidaro neutralioje bei šarminėje terpėse;

2.2. sąveikaujant amfoteriniam hidroksietilkrakmolui su natrio tripolifosfatu, palankesnės sąlygos susidaryti polikompleksų dalelėms yra tuomet, kai anijoninių grupių pakeitimo laipsnis amfoteriniame hidroksietilkrakmole yra 0,27. Sąveikaujant amfoteriniam hidroksietilkrakmolui su polidialidimetilamonio chloridu, palankesnės sąlygos susidaryti polikompleksų dalelėms yra tuomet, kai anijoninių grupių kiekis amfoteriniame hidroksietilkrakmole yra 0,55;

2.3. gautos amfoterinio hidroksietilkrakmolo ir natrio tripolifosfato polielektrolitinių kompleksų dalelės yra submikroninio dydžio. Vidutinis amfoterinio hidroksietilkrakmolo su katijoninių grupių pakeitimo laipsniu laipsniu 0,29 ir anijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,27 ir natrio tripolifosfato polielektrolitinių kompleksų dalelių dydis buvo nuo 112 iki 167 nm, tuo tarpu vidutinis amfoterinio hidroksietilkrakmolo bei polidialidimetilamonio chlorido polikompleksų dalelių dydis buvo nuo 242 iki 706 nm. Amfoterinio hidroksietilkrakmolo su katijoninių grupių pakeitimo laipsniu laipsniu 0,29 ir anijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,55 ir natrio tripolifosfato polielektrolitinių kompleksų dalelių dydis buvo nuo 84 iki 130 nm, o su polikatijonu polidialidimetilamonio chloridu dalelių dydis svyravo nuo 163 iki 596 nm.

3. Vandenyje netirpūs amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniai, su katijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,58 ir anijoninių grupių pakeitimo laipsniu 0,25 ir 0,57, buvo panaudoti sąveikai su kavos rūgštimi vandenyje tirti:

3.1. kavos rūgšties ir ketvirtinių amonio grupių turinčių amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių kompleksai gauti adsorbuojant kavos rūgštį iš vandeninių tirpalų amfoterinio hidroksietilkrakmolo dalelėmis pusiausvyros sąlygomis;

3.2. Lengmiūro adsorbcijos modelis patvirtino elektrostatinę sąveiką tarp fenolinės rūgšties karboksigrupių ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo ketvirtinių amonio grupių.

4. Iš kavos rūgšties ir amfoterinio hidroksietilkrakmolo sudarytų kompleksų dalelių kavos rūgštis gali būti atpalaiduojama į skirtingas terpes: vandenį, 0,1 M druskos rūgšties, acetatinę ir fosfatinę buferinius tirpalus, todėl kompleksai pasižymi pailginto veikimo antioksidaciniu poveikiu.

5. Pateiktos amfoterinio hidroksietilkrakmolo darinių ir kavos rūgšties kompleksų dalelių gamybos technologijos rekomendacijos, pagal kurias galima pagaminti 135,2 kg produkto per parą.

## Literatūros sąrašas

1. PRAŠKEVIČIUS, Antanas, Donatas KONDRATAS, Natalija STASIŪNIENĖ, Hiliaras RODOVIČIUS, Leonardas LUKOŠEVIČIUS, Jūratė BURNECKIENĖ, Laima IVANOVIENĖ, Henrikas FIRANTAS ir Artūras KAŠAUSKAS. *Biologinių struktūrų chemija: universiteto vadovėlis*. Kaunas: Spaudos ir leidybos centro leidykla, 2001. ISBN 9955-479-13-2.
2. PRAŠKEVIČIUS, Antanas, Laima IVANOVIENĖ, Natalija STASIŪNIENĖ, Jūratė BURNECKIENĖ, Hiliaras RODOVIČIUS. *Biochemija: antrasis vadovėlis*. Kaunas: Vitae Litera leidykla, 2006. ISBN 9955-686-03-0.
3. ELIASSON, Ann-Charlotte. *Starch in food. Structure, function and applications*. New York: CRC Press, 2000. ISBN: 0-8493-2555-2.
4. COPELAND, L., J. BLAZEK, H. SALMAN, M. CHIMING TANG. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23 (6), 1527–1534. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.016>.
5. CORRE, B., J. BRAS, A. DUFRESNE. Starch nanoparticles: a review. *Biomacromolecules*, 2010, 11, 1139–1153. Prieiga per: doi:10.1021/bm901428y.
6. ELLIS, R. P., M. P. COCHRANE, M. F. B. DALE, C.M. DUFFUS, A. LYNN, I. M. MORRISON, R. D. M. PRENTICE, J. S. SWANSTON, S. A. TILLER. Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1998, 77, 289–311. ISSN 90-8504-555-X.
7. HONGSHENG, L., X. FENGWEI, Y. LONG, Ch. LING, L. LIN. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34 (12), 1348–1368. ISSN 0079-6700.
8. ELIASSON, Ann-Charlotte. *Starch in food: structure, function and application*. England, Woodheat Publishing Limited, 2004. ISBN: 978-1-85-573731-0.
9. BEMILLER, James and Roy WHISTLER. Chemistry and Technology. *Starch*. USA: Academic Press, 2009. ISBN 978-0-12-746275-2.
10. BALL, David W., John W. HILL, Rhonda J. SCOTT. *The Basics of General, Organic and Biological Chemistry*. Irvington: Flat World Knowledge, 2011. ISBN 978-1-4533-2788-3.
11. HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins and its significance. *Carbohydrate Research*, 1986, 147(2), 342-344. Prieiga per doi: 10.1016/S0008-6215(00)90643-8.
12. SINGH, J., L. KAUR and O. J. MCCARTHY. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21, 1–22. Prieiga per: <https://www.academia.edu/23331257>.
13. SWINKELS, J. J. M., Industrial starch chemistry. *Properties, modifications and applications of starches*. USA: AVEBE, 1996, Product information. Ref. No: 05.00.20.006 EF.
14. AGGARWAL, P. and D. DOLLIMORE. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 1998, 324 (1), 1–8. Prieiga per doi: 10.1016/S0040-6031(98)00517-6.

15. AYOUB, A. Enzymatic degradation of hydroxypropyltrimethylammonium wheat starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2003, 32 (3–5), 209–216. Prieiga per doi: 10.1016/S0141-8130(03)00057-6.
16. HELLWIG, G. D. BISCHOFF, A. RUBO. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. *Starch/Stärke*, 1992, 44 (2), 69–74. Prieiga per <https://doi.org/10.1002/star.19920440210>.
17. THARANATHAN, R. N. Starch – value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, 45 (5), 371–38. Prieiga per doi:10.1080/1048390590967702.
18. LIU, X. Q., L. J. JI, C. W. XU. Preparation and properties of cationic starch with high degree of substitution. *Materials Science Forum*, 2011, 663, 1264–1267. ISSN 1662-9752.
19. HEINZE, T. Starch derivatives of high degree of functionalization. Preparation of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches. *Starch/Stärke*, 2004, 56, 288–296. Prieiga per doi:10.1002/star.200300243.
20. KWEON, M. R. F. W. SOSULSKI, P. R. BHIRUD. Cationization of waxy and normal corn and barely starches by an aqueous alcohol process. *Starch/ Stärke*, 1997, 49, 59–66. Prieiga per doi:10.1002/star.19970490205.
21. KHALIL, M. I. AND A. A. ALY. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants. *Starch/ Stärke*, 2001, 53, 84–89. Prieiga per doi:10.1002/1521-379X(200102)53:2<84::AID-STAR84>3.0.CO;2-N.
22. VIHERVAARA, T., H.H. BRUUN, R. BACKMAN, M. PAAKKANEN. The effect of different methods of cationisation on the starch granule and its gelatinisation product. *Starch/Stärke*, 1990, 42 (2), 64–68. Prieiga per doi:10.1002/star.19900420210.
23. KWEON, M. R. An aqueous alcoholic-alkaline process for cationization of corn and pea starches. *Starch/Stärke*, 1996, 48, 214–220. Prieiga per doi:10.1002/star.19960480604.
24. GIMMLER, N. Influence of extrusion-cooking conditions on the efficiency of the cationization and carboxymethylation of potato starch granules. *Starch/Stärke*, 1995, 47 (7), 268–276. ISSN 0038-9056.
25. HEBEISH, A., A. ABDEL-RAHMAN, Z. EL-HILW., M. HASHEM. Cationized starch derived from pre-oxidized starch for textile sizing and printing. *Starch/Stärke*, 2005, 57 (12), 616–623. Prieiga per <https://doi.org/10.1002/star.200400388>.
26. WEI, Y., F. CHENG, S.F. ZHENG, W. MA, J.Z. YANG. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74, 673-679. Prieiga per doi: 10.1016/j.carbpol.2008.04.026.
27. NATTAPULWAT, N., N. PURKKAO, O. SUWITHAYAPAN. Preparation and application of carboxymethyl yam (*Dioscorea esculenta*) starch. *AAPS PharmSciTech*, 2009, 10 (1), 193–198. Prieiga per doi: 10.1208/s12249-009-9194-5.

28. SIMANAVIČIŪTĖ, D. Krakmolo cheminis ir fizikinis modifikavimas. Apžvalga. *Cheminė technologija*, 2015, 66 (1), 45–54.
29. SPYCHAJ, T., K. WILPISZEWSKA and M. ZDANOWICZ. Medium and high substituted carboxymethyl starch: synthesis, characterization and application. *Starch/Stärke*, 2013, 65, 22–33. Prieiga per doi: 10.1002/star.201200159.
30. HOFREITER, B. T. Miscellaneous modifications in: *Modified Starches: Properties and Uses*, Ed. O. B. Wurzburg. Florida: CRC Press, 1986. ISBN 0-8493-5964-3.
31. MOSTAFA, K. M. and M. S. MORSY. Tailoring a new sizing agent via structural modification of pregelled starch molecules part 1: carboxymethylation and grafting. *Starch/Stärke*, 2004, 56 (6), 254–261. Prieiga per <https://doi.org/10.1002/star.200300203>.
32. SHI-MEI, X., Z. SHU-FEN. Study on adsorption behavior between Cr(VI) and crosslinked amphoteric starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89 (1), 263–267. Prieiga per <https://doi.org/10.1002/app.12182>.
33. WU-CHUNG, Ch. and W. JUN-YI. Dynamic adsorption behaviors between Cu<sup>2+</sup> ion and water-insoluble amphoteric starch in aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81 (12), 2849–2855. Prieiga per <https://doi.org/10.1002/app.1734>.
34. ZHANG, M., Sh.-F. ZHANG, J. BEN-Zhi and Y. JIN-ZONG. Preparation and application of amphoteric starches. The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules, 31–35, China.
35. ŽEMAITAITIENĖ, Rima Julė ir Algirdas ŽEMAITAITIS. *Polimerų kompleksai: mokomoji knyga*. Kaunas, TEV [i.e. Technologija], 2012. ISBN 978-609-433-143-5.
36. TSUCHIDA, Eishun and Koji ABE. *Interactions between macromolecules in solution and intermolecular complexes. Advances in Polymer Sciences*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982. ISBN 978-3-662-15754-1.
37. KOETZ, Joachim and Sabine KOSMELLA. *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-46381-8.
38. BLOEMBERGEN, S., I. MCLENNAN, D. I. LEE, J. V. LEEUWEN. Paper binder performance with biobased nanoparticles. A starch-based biolatex can replace petroleum-based latex binders in papermaking. *Paper 360 deg of angle. Around the Industry, around the World*, 2008, 3 (8), 46–48. ISBSN: 0734-1415.
39. ROBARDSA, K., P. D PRENZLER, G. TUCKER, P. SWATSITANG, W. GLOVER. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 1999, 66, 401–436. Prieiga per [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00093-X).
40. SAXENA M., J. SAXENA, A. PRADHAN. Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 2012, 28, 130–134. ISSN 0976 –044X.
41. FANG, Z., B. BHANDARI. Encapsulation of polyphenols – a review. *Trends in Food Science and Technology*, 2010, 21(10), 510-523. Prieiga per doi:10.1080/1048690490886683.

42. ALLEMAN, E., R. GURNY, E. DOEKLER. Drug-loaded nanoparticles – preparation methods and drug targeting issues. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 1993, 39(5), 173–191. ISSN: 0939-6411.
43. COUVREUR, P., C. DUBERNET and F. PUISIEUX. Controlled drug delivery with nanoparticles: current possibilities and future trends. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 1995, 41(1), 2–13. ISSN: 0939-6411.
44. ESFANJANI, A.F. and S. M. JAFARI. Biopolymer nano-particles and natural nano-carriers for nano-capsulation of phenolic compounds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 146, 532–543. Prieiga per doi:10.1016/j.colsurfb.2016.06.053.
45. OBIRO, W. C., S.S. RAY, M.N. EMMAMBUX. V-amylose structural charactersitics, methods of preparition, significance and potential applications. *Food Reviews International*, 2012, 28 (4), 412–438. Prieiga per doi:10.1080/87559129.2012.660718.
46. HAMD AOUI, O. and E. NAFFRECHOUX. Modelling of adsorption of phenol and chlorphenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 147, 381–394. Prieiga per: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
47. HELFFERICH, Friedrich. *Ion exchange*. New York: McGraw Hill Book Company, 1962. ISBN: 0486687848.
48. LAZARDIS, N. K., CH. CHARALAMBOUS. Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads. *Water Research*. 2005, 39, 4385–4396. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2005.09.013.
49. CHEN, J. H., C. T. HO. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45 (7), 2374-2378. Prieiga per doi:10.1021/jf970055t.
50. Profesinės rizikos vertinimo bendrieji nuostatai Nr. A1-457/V-961. Vilnius. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija ir Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. [žiūrėta 2019-04-20]. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.5B121E9A63FD>.
51. Sigma – Aldrich. [žiūrėta 2019-04-20]. Prieiga per: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>.

## Publikacijų sąrašas

1. M. Babelytė, R. Rutkaitė. Amfoterinio krakmolo darinių sintezė ir savybės // Chemija ir cheminė technologija : studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, Kauno technologijos universitetas, 2017 m. balandžio 27 d., Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7332. 2017, p. 80 – 83.
2. Rutkaitė, Ramunė; Babelytė, Miglė; Bendoraitienė, Joana. Synthesis and properties of amphoteric hydroxyethyl starches // Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 47.
3. Rutkaitė, Ramunė; Babelytė, Miglė. Synthesis and properties of amphoteric hydroxyethyl starches // Open readings 2018: programme and abstracts of the international conference, March 20–23, 2018, Vilnius, p. 289.
4. Babelyte, Migle; Rutkaite, Ramune. Amphoteric hydroxyethyl starch polyelectrolyte complexes. Proceedings of the international conference: Baltic polymer symposium, September 12–14, 2018. Semarah Hotel Lielupe SPA & Conferences, Jurmala, Latvia.
5. Rutkaitė, Ramunė; Bendoraitienė, Joana; Babelytė, Miglė. Synthesis and properties of amphoteric hydroxyethyl starch derivatives // Open readings 2019: programme and abstracts of the international conference, March 23–22, 2019, Vilnius. Vilnius: Vilnius University. ISBN 978-609-07-0137-9. 2019, p. 138.
6. Rutkaitė, Ramunė; Simanavičiūtė, Deimantė; Babelytė, Miglė. Bioaktyvių gamtinių medžiagų imobilizavimas amfoterinio hidroksietilkrakmolo dariniuose. // Chemija ir cheminė technologija 2019: respublikinės studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, Vilniaus universitetas, 2019 m. gegužės 17 d., Vilnius. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla. ISBN 978-609-07-0176-8, 2019, p. 17–21.

## **Padėkos**

Darbo vadovei **doc. dr. Ramunei Rutkaitei** už perduotas žinias, nuoširdžią pagalbą rašant ir kantrybę redaguojant šį magistro darbą.

Polimerų chemijos ir technologijos katedros vedėjai **doc. dr. Joanai Bendoraitienei** už visapusišką pagalbą dirbant šioje mokslinėje grupėje.

Šio darbo konsultantei **dr. Deimantei Simanavičiūtei** už patarimus ir pagalbą planuojant eksperimentus.

**dokt. D. Liudvinavičiūtei** ir **dokt. K. Almonaitytei** už praktiškus patarimus dirbant laboratorijoje ir pagalbą.