

ŽELJKO STOJANOVIĆ  
KATARINA JEREMIĆ  
SLOBODAN JOVANOVIĆ

Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko–metalurški fakultet,  
Beograd

NAUČNI RAD

532.132.004.12:547.458.68 +  
+ 547.292:541.8

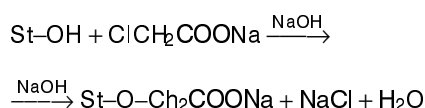
## REOLOŠKA SVOJSTVA KONCENTROVANIH RASTVORA KARBOKSIMETIL SKROBA

*Karboksimetil skrob (KMS) je pripremljen reakcijom esterifikacije skroba u alkoholu kao reakcionom medijumu. Kao esterifikujući agens korišćena je monohlorosirćetna kiselina. Pripremljena su tri karboksimetil skroba različitih stepena supstitucije (DS). Ispitivan je uticaj temperature na viskoznost koncentrovanih rastvora karboksimetil skroba, kao i dinamičko–mehanička svojstva koncentrovanih rastvora. Na osnovu ispitivanja uticaja temperature na viskoznost rastvora određene su energije aktivacije tečenja. Energija aktivacije tečenja opada sa porastom stepena supstitucije. Na osnovu dinamičko mehaničkih merenja utvrđeno je da se rastvori skroba i karboksimetil skrobova sa višim stepenom supstitucije ponašaju kao gelovi. Na osnovu vrednosti modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja izračunate su molarne mase između dve tačke fizičkog umreženja, kao i gustina umreženja i rastojanje između dve tačke umreženja.*

U poslednje vreme veliki značaj se pridaje skrobu i derivatima skroba. Sve je više primera gde se skrob i derivati skroba koriste kao zamena za neke sintetičke polimere.

Skrob je prirodni polisaharid koji se nalazi u prirodi u obliku granula (2–100  $\mu\text{m}$ ) u svim zelenim biljkama. Veličina i oblik granule zavisi od vrste biljke koja sintetizuje skrob. Svaka biljka daje skrob sa karakterističnim svojstvima.

Glavna upotreba skroba je u industriji hrane ali se u poslednje vreme sve veći deo koristi i u proizvodnji adheziva, deterdženata, keramike, u industriji papira [1], industriji tekstila [2], naftnoj industriji [2] itd. Jedan od bitnijih derivata skroba je karboksimetil skrob (KMS) koji se koristi kako u industriji papira, tako i u prehrambenoj i naftnoj industriji. KMS je proizvod koji se dobija reakcijom skroba sa natrijum monohloracetatom u prisustvu natrijum hidroksida (NaOH):



Sinteza se izvodi u vodi [3–6] kao rastvaraču ili smeši organskog vodorastvornog rastvarača i vode [7–10]. Dobijeni KMS se odlikuje poboljšanom rastvorljivošću u vodi (u odnosu na skrob) i visokom vrednošću viskoznosti vodenih rastvora.

### EKSPERIMENTALNI DEO

#### Materijal

Kukuruzni skrob (Jabuka, Srbija) i tri uzorka KMS su korišćena za ispitivanje reoloških svojstava rastvora u vodi. Uzorci KMS su se razlikovali po stepenu supstituci-

je (DS), koji se definiše kao broj molova karboksimetil grupa vezanih za skrob po molu anhidroglukozidne jedinice. Uzorci su dobijeni dvostepenom reakcijom esterifikacije [7]. Reakcioni uslovi pri sintezi kao i određeni DS su dati u tabeli 1.

#### Priprema rastvora

Odmerena količina kukuruznog skroba je dispergovana u bidestilovanoj vodi a nakon toga je disperzija grejana na 115 – 120°C 20 minuta uz mešanje pri brzini od 300 obrtaja/minuti. Rastvori KMS su pripremani rastvaranjem KMS u bidestilovanoj vodi na sobnoj temperaturi uz mešanje.

#### Reološka merenja

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

Prilikom ispitivanja reoloških merenja pod dejstvom oscilatornog delovanja sila moment torzije je bio konstantan i iznosio je 0,6 Pa, dok je deformacija menjana kako bi se postigao zadovoljavajući moment torzije. Frekvencija oscilovanja je varirana od 0,01 do 10 Hz.

### REZULTATI I DISKUSIJA

#### Rezultati reoloških merenja

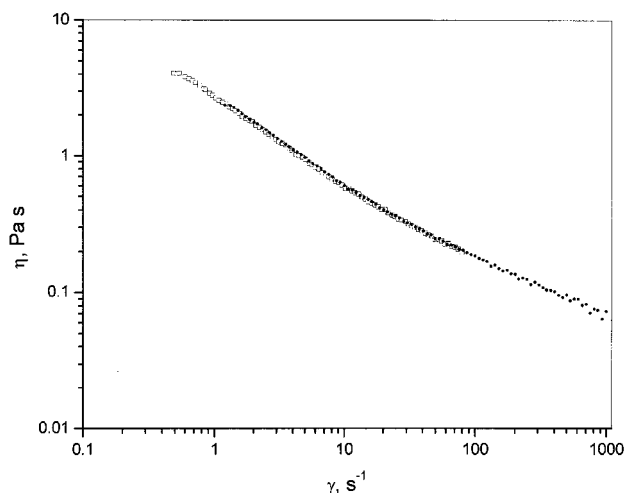
Kako bi se utvrdila verodostojnost merenja potrebno je bilo utvrditi da li se isti rezultati dobijaju ponavljanjem merenja. U cilju utvrđivanja reproduktivnosti merenja pripremana su na identičan način dva rastvora jednog uzorka i izvođena su merenja na reometru.

Adresa autora: Ž. Stojanović, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd  
Rad prihvaćen: Oktobar 14, 2003

Tabela 1. Oznake uzoraka karboksimetil skroba, reakcioni uslovi i količine reaktanata korišćenih za sintezu uzoraka i vrednosti stepena supstitucije dobijenih uzoraka

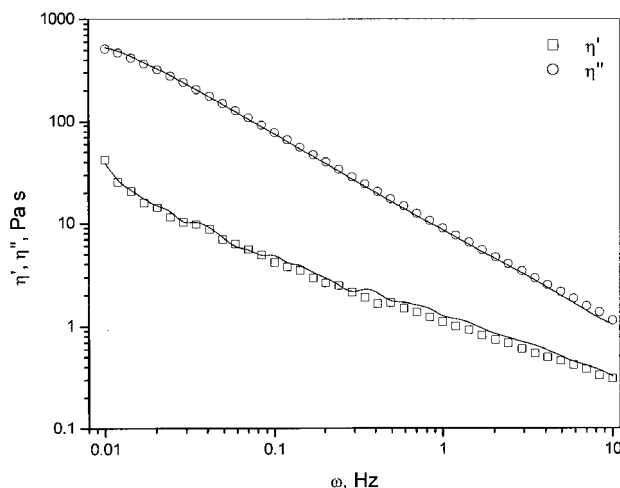
Table 1. Designations of the CMS samples, reaction conditions, amounts of used reactants and the DS values of the synthesized samples

| Oznaka | m (skroba)<br>g | V (etanola)<br>cm <sup>3</sup> | m<br>(hlorsirćetne<br>kiseline), g | V(NaOH)<br>ml | τ<br>min | t,<br>°C | DS   |
|--------|-----------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------|----------|----------|------|
| KMS1   | 80              | 300                            | 32.6                               | 193           | 120      | 58       | 0.30 |
| KMS2   | 80              | 300                            | 70                                 | 193           | 120      | 58       | 0.47 |
| KMS3   | 80              | 300                            | 186.3                              | 193           | 120      | 58       | 0.94 |



Slika 1. Uticaj brzine smicanja na viskoznost 5% rastvora KMS1 na temperaturi od 25°C

Figure 1. Influence of the shear rate on the viscosity of a 5% solution of CMS at 25°C



Slika 2. Zavisnost viskoznosti η', η'', Pa s, 5% rastvora kukuruznog skroba od frekvencije oscilovanja, ω, Hz

Figure 2. The dependence of η' and η'' of a 5% solution of corn starch on ω, Hz

Utvrđeno je da je reprodukcija rezultata zadovoljavajuća. Na sledećoj slici su prikazani rezultati dva merenja 5% rastvora KMS1 dobijeni korišćenjem iste geometrije, tj. konus-ploča.

Sa slike 1 se vidi da je reproduktivnost rezultata vrlo dobra. Potvrda reproduktivnosti rezultata je dobijena sa još nekoliko rastvora. Takođe, ispitivana je i reproduktivnost rezultata merenja pri oscilatornom delovanju sila. Na slici 2 su prikazani rezultati reoloških merenja pri oscilatornom dejstvu sila na 5% rastvor skroba pri temperaturi od 25°C.

Reproduktivnost podataka dobijenih merenjem reoloških svojstava 5% rastvora skroba je zadovoljavajuća. Treba napomenuti da su rezultati dobijeni za rastvore skroba koji je pripreman na već opisan način a merenja su izvođena nakon 1,5 sati što je uzeto kao nulto vreme. Ovo je napomenuto, s obzirom na činjenicu da svojstva rastvora skroba jako zavise od vremena stajanja. Naime, sa povećanjem vremena stajanja dolazilo je do porasta viskoznosti što se objašnjava retrogradacijom i želiranjem. Do ove pojave dolazi kod svih skrobova koji sadrže amilozu izuzev kod skroba iz krompira (lična zapažanja autora kao i rad W. Vorwerg i S. Radosta [11]). Kod rastvora karboksimetil skroba nije primećena zavisnost viskoznosti od vremena stajanja.

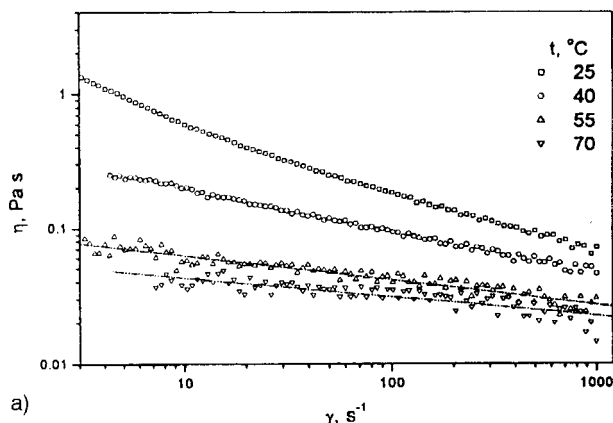
### Uticaj temperature

Viskoznost rastvora polimera zavisi od brojnih parametara kao što su molarna masa, raspodela molarne mase, hemijska građa i struktura makromolekula, vrsta rastvarača, brzina smicanja, pritisak, temperatura, a u nekim slučajevima i od vremena stajanja rastvora kao i vremena izlaganja rastvora smicanju. Kod njutnovskih tečnosti zavisnost viskoznosti, η, od temperature može se opisati Arenijusovom jednačinom:

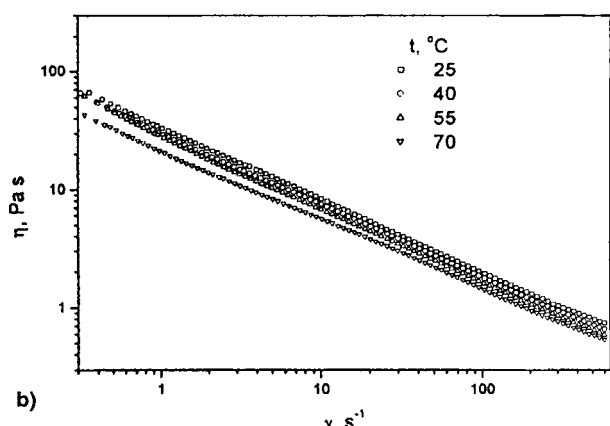
$$\eta = A_0 \cdot e^{\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

gde je A<sub>0</sub> – konstanta, ΔE<sub>a</sub> – energija aktivacije tečenja, R – gasna konstanta a T temperatura u K. Po ovoj jednačini viskoznost tečnosti se smanjuje sa temperaturom. Međutim, kod rastvora polimera to ne mora biti slučaj. Kako će se menjati viskoznost rastvora sa temperaturom zavisi od promene viskoznosti rastvarača sa temperaturom, zatim od toga kako se menja rastvorljivost polimera sa temperaturom, kao i od toga da li dolazi do nekih strukturnih promena u polimeru sa promenom temperature.

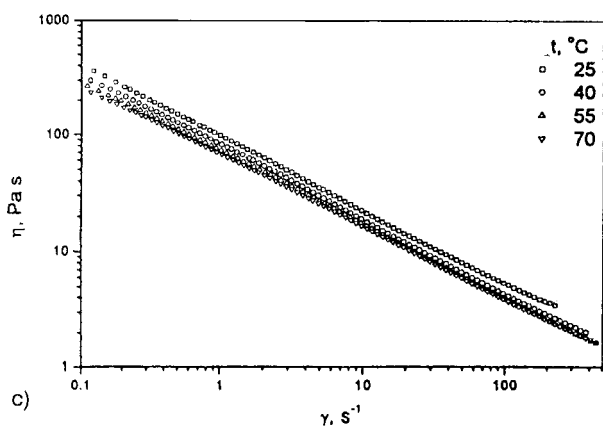
Da bi se ispitao uticaj temperature na viskoznost rastvora KMS, određene su krive tečenja 5% rastvora KMS. Kao rastvarač je korišćena bidestilovana voda, a



a)



b)



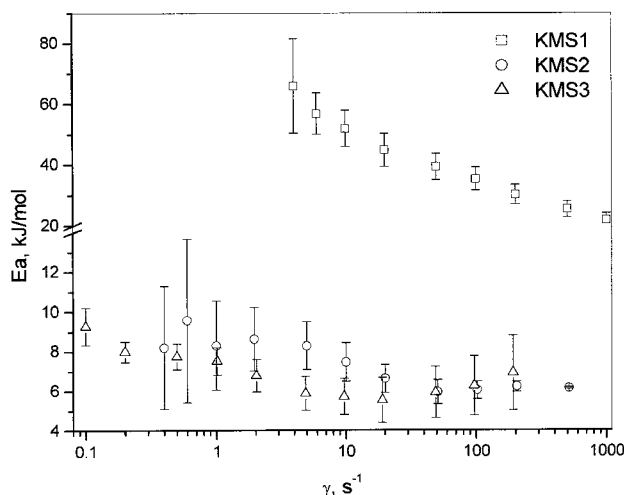
c)

Slika 3. Krive tečenja 5 % rastvora a) KMS1, b) KMS2 i c) KMS3 u vodi pri različitim temperaturama

Figure 3. Flow curves of 5 % solutions of: a) CMS1, b) CMS2 and c) CMS3 in water at different temperatures

merjenja su izvođena na 25, 40, 55 i 70°C. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 3.

Sa slike 3 se vidi da viskoznost koncentrovanih rastvora KMS opada sa porastom temperature i brzine smicanja. Uticaj temperature na viskoznost rastvora je najveći kod KMS1 koji ima najmanji stepen supstitucije i najmanju viskoznost. Verovatno da kod druga dva uzorka sa porastom temperature dolazi i do izraženijeg po-



Slika 4. Energija aktivacije tečenja 5 mas.% rastvora KMS različiti stepena supstitucije u zavisnosti od brzine smicanja

Figure 4. The activation energy of viscous flow of 5 % solutions of CMS samples as a function of the shear rate

rasta hidrodinamičke zapremine što dovodi do porasta viskoznosti. Na osnovu dobijenih podataka prikazanih na slici 3 određene su energije aktivacije tečenja pri različitim brzinama smicanja i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.

Sa slike 4 se vidi da kod sva tri uzorka sa porastom brzine smicanja uglavnom dolazi do smanjenja energije aktivacije tečenja. Pri povećanju brzine smicanja dolazi do deformacije makromolekulskog klupka u rastvoru što dovodi do toga da makromolekulsko klupko zauzima novu konformaciju koja je uslovljena delovanjem s jedne strane mehaničkim a sa druge strane termičkim silama. Smanjenje energije aktivacije tečenja je mnogo veće kod uzorka KMS1 nego što je to slučaj kod druga dva uzorka. Pretpostavljajući da je pokretljivost segmenata makromolekula nezavisna ili slabo zavisna od stepena supstitucije može se zaključiti da sa povećanjem stepena supstitucije dolazi do povećanja otpornosti makromolekula na smicanje, što može biti posledica povećanja krutosti makromolekulskog lanca sa povećanjem stepena supstitucije.

S obzirom da postoji linearna zavisnost viskoznosti od brzine smicanja u log-log dijagramu, Oswald-de Waele model [12] se može primeniti za interpretaciju reološkog ponašanja ovih rastvora. Po ovom modelu veza između viskoznosti i brzine smicanja je data sledećom jednačinom:

$$\eta = A \cdot \dot{\gamma}^d$$

gde su A i d parametri. U tabeli 2 su prikazani ovi parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih rezultata Oswald-de Waele-ovom jednačinom.

Iz tabele se vidi da parametar d jako zavisi od temperature kod uzorka KMS1 dok je praktično konstanta za ostala dva uzorka, dok A kod sva tri uzorka opada sa porastom temperature. Vrednost d je u svim slučajevima

Tabela 2. Vrednosti  $K$ ,  $d$  iz Oswald–de Waele–ove jednačine dobijene za 5 % rastvora KMS.  $R$  je koeficijent regresije  
 Table 2. Values of  $K$  and  $d$  from the Oswald–de Waele equation obtained for 5 % solutions of CMS samples at different temperatures.  $R$  is the regression coefficient.

| $t, ^\circ\text{C}$ | KMS1   |                        |        | KMS2   |                        |        | KMS3   |                        |        |
|---------------------|--------|------------------------|--------|--------|------------------------|--------|--------|------------------------|--------|
|                     | $-d$   | $A, \text{Pa s}^{1+d}$ | $R$    | $-d$   | $A, \text{Pa s}^{1+d}$ | $R$    | $-d$   | $A, \text{Pa s}^{1+d}$ | $R$    |
| 25                  | 0.5019 | 1.9517                 | 0.9958 | 0.6100 | 33.976                 | 0.9998 | 0.6367 | 97.525                 | 0.9999 |
| 40                  | 0.3150 | 0.4047                 | 0.9977 | 0.6078 | 30.257                 | 0.9999 | 0.6334 | 81.666                 | 0.9999 |
| 55                  | 0.1797 | 0.0948                 | 0.9590 | 0.6149 | 28.127                 | 0.9998 | 0.6269 | 72.195                 | 0.9999 |
| 70                  | 0.1376 | 0.0589                 | 0.8604 | 0.5822 | 21.370                 | 0.9999 | 0.6147 | 67.194                 | 0.9999 |

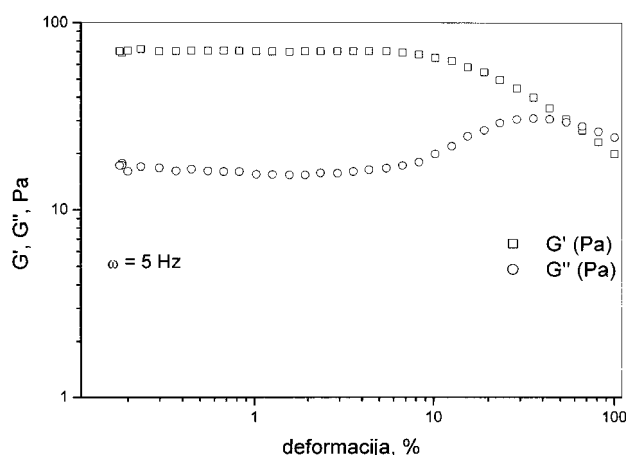
između 0 i  $-1$  što ukazuje na pseudoplastični karakter ovih rastvora. Minimalna vrednost parametra  $d$  (najveća pseudoplastičnost) je dobijena kod KMS3, dok je maksimalna vrednost dobijena kod uzorka KMS1. Sa povećanjem temperature kod uzorka KMS1 uočeno je veliko povećanje parametra  $d$  koji dostiže vrednost od  $-0.1376$  pri temperaturi od  $70^\circ\text{C}$ . Povećanjem temperature ovaj rastvor se približava ponašanju njutnovskih fluida.

**Dinamičko–mehanička merenja koncentrovanih rastvora**

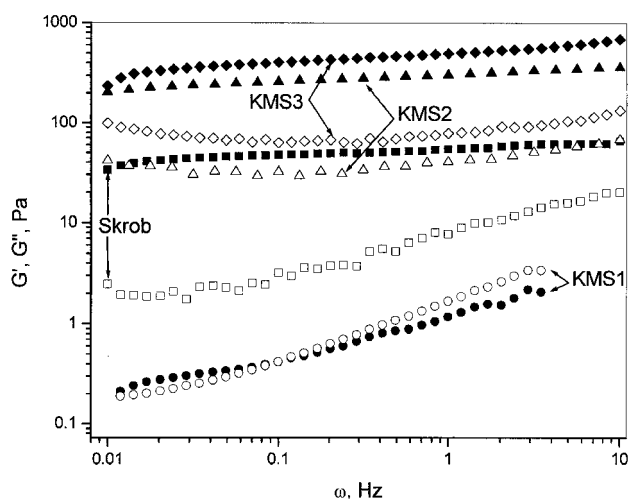
U cilju ispitivanja viskoelastičnih svojstava rastvora skroba i karboksimetil skroba izvedena su dinamičko–mehanička merenja 5 % rastvora skroba i karboksimetil skrobova. Instrumentom je kontrolisan moment torzije (0.6 Pa) a nametana odgovarajuća deformacija. Deformacija je iznosila od 1 do 1,7 % za rastvor skroba, od 3 do 200 % za KMS1, od 0,18 do 0,29 % za KMS2 i od 0,11 do 0,25 % za KMS3. Frekvencija je menjana od 0.01 do 10 Hz. S obzirom na jako malu deformaciju kod svih uzoraka (sem kod KMS1) može se pretpostaviti da svojstva rastvora ne zavise od primenjene deformacije. Kako bi ispitati da li svojstva rastvora zavise od primenjene deformacije urađena su oscilatorna merenja 5 % rastvora skroba pri konstantnoj frekvenciji,  $\omega = 5 \text{ Hz}$  i uz održavanje momenta od 0,6 Pa. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.

Sa slike 5 se vidi da se moduli praktično ne menjaju u širokom opsegu deformacija (od 0,01 % do 10 %). U ovoj oblasti deformacija svojstva rastvora očigledno ne zavise od primenjene deformacije. Primena deformacija većih od 10% dovodi do opadanja modula sačuvane energije i porasta modula izgubljene energije. S obzirom da su i kod KMS2 i KMS3 deformacije jako male može se reći da ni kod ovih rastvora nema promene svojstava usled promene deformacije. Kod uzorka KMS1 vrednosti deformacije su izuzetno velike pa se ovaj rezultat mora uzeti sa rezervom. Na žalost, primena malih deformacija kod ovog uzorka je dovela do vrlo slabog izlaznog signala na instrumentu i do nepouzdanih rezultata, stoga je i korišćen kontrolisani moment torzije a frekvencija menjana.

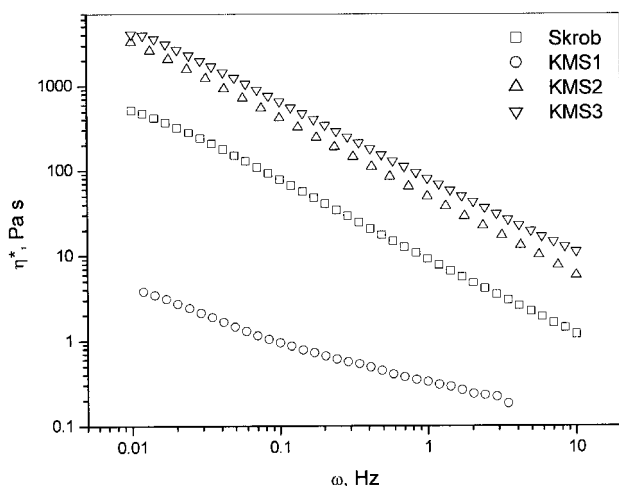
Na slici 6 su prikazani rezultati dobijeni oscilatornim merenjem svojstava 5 % rastvora skroba i karboksimetil skrobova pri temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ . Kod svih



Slika 5. Uticaj deformacije na module 5% rastvora skroba pri konstantnoj frekvenciji i konstantnom momentu torzije (0.6 Pa)  
 Figure 5. The influence of deformation on the moduli of 5 % solutions of starch at constant frequency and constant torsion (0.6 Pa)



Slika 6. Uticaj frekvencije oscilovanja na module sačuvane i izgubljene energije 5 % rastvora skroba i karboksimetil skrobova pri temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ . (puni simboli – modul sačuvane energije, prazni simboli – modul izgubljene energije)  
 Figure 6. The influence of frequency on the storage and loss moduli of 5 % solutions of starch and carboxymethyl starches at  $25^\circ\text{C}$ . (full symbols – storage modulus, empty symbols – loss modulus)



Slika 7. Zavisnost dinamičke viskoznosti od frekvencije 5 % rastvora skroba i karboksimetil skrobova pri temperaturi od 25°C  
 Figure 7. The dependence of the dynamical viscosity of 5 % solutions of starch and carboxymethyl starches on the frequency at 25°C.

uzoraka sa porastom frekvencije dolazi do porasta modula sačuvane energije,  $G'$ . Ovaj modul pokazuje slabo povećanje sa porastom frekvencije kod svih uzoraka izuzev kod KMS1.

Kod uzoraka KMS2 i KMS3 modul izgubljene energije,  $G''$ , je takoreći paralelan modulu sačuvane energije. Ovo ukazuje na gel strukturu rastvora. Kod 5 % rastvora skroba modul izgubljene energije (viskozna komponenta) izraženije raste sa porastom frekvencije nego modul sačuvane energije. Kod uzorka KMS1 uočava se presečna tačka pri frekvenciji od 0,1 Hz. Ispod ove frekvencije dominiraju elastična svojstva a pri višim frekvencija viskozna svojstva rastvora. Ovo je nelogično, s obzirom da sa povećanjem frekvencije materijal ima manje vremena za relaksaciju pa na kratkotrajna dejstva sile mora da odgovori kraćim relaksacionim vremenima što dovodi do porasta elastičnosti. Ovo nelogično ponašanje je verovatno posledica velikih deformacija i ukazuje na to da svojstva materijala zavise od primenjenih deformacija.

Sa povećanjem stepena supstitucije raste kako modul sačuvane tako i modul izgubljene energije. Kod rastvora skroba i KMS2 i KMS3, modul sačuvane energije je za skoro red veličine veći od vrednosti modula izgubljene energije.

Na slici 7 prikazana je zavisnost dinamičke viskoznosti od frekvencije 5 % rastvora skroba i karboksimetil skrobova pri temperaturi od 25°C. Vrednosti kompleksnih viskoznosti KMS2 i KMS3 su za oko red veličine veći od odgovarajuće vrednosti za rastvor skroba. Viskoznost za ova tri rastvora opada duž opsega frekvencije od 0.01 do 10 skoro idealno pseudoplastično sa nagibom bliskim -1 (oko 0.9).

Kao što je već pomenuto, rastvori skroba, KMS2 i KMS3 se nalaze u gumolikom platou. Ovde veliki makromolekulski lanci ne mogu da klize jedan preko drugog pošto je relaksaciono vreme segmenata veće od fre-

kvencije oscilovanja pa su makromolekuli praktično stvaraju umreženu strukturu. U linearno viskoelastičnom opsegu parametri fizičkog umreženja se mogu odrediti upotrebom modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja,  $G'_p$ , gustine,  $\rho$ , gasne konstante,  $R$ , temperature,  $T$  i Avogadro-vog broja  $N_A$ . Molarna masa između dve tačke preplitanja je:

$$M_e = \frac{\rho RT}{G'_p}$$

Gustina preplitanja je:

$$\nu_e = \frac{G'_p N_A}{RT}$$

Rastojanje između dve tačke preplitanja je:

$$\xi = \frac{1}{\sqrt[3]{\nu_e}}$$

Za izračunavanje ovih vrednosti korišćene su vrednosti modula sačuvane energije pri frekvenciji na kojoj  $tg \delta$  dostiže minimum. Vrednosti frekvencije zavise od uzorka i prikazane su u tabeli 3 zajedno sa parametrima fizičkog umreženja rastvora skroba, KMS2 i KMS3.

Molarna masa između prepletaja varira od 258600 g/mol kod KMS3 do 2780000 g/mol kod skroba. Sa povećanjem stepena supstitucije raste broj fizičkih umreženja a opada rastojanje između tačaka umreženja. Zanimljivo je da se rastvor KMS1 ponaša kao tečnost za razliku od KMS2 i KMS3 koji imaju svojstva gela. Ovo je verovatno posledica velikih deformacija koje su primenjene kod uzorka KMS1. Verovatno usled velikih deformacija dolazi do trajnog kidanja slabih sila koje u ispitivanom opsegu frekvencija ne stižu da se u relativno kratkom vremenskom intervalu uspostave. Posmatrajući trend da sa smanjenjem DS opada gustina umreženja i raste molarna masa između tačaka umreženja moglo bi se zaključiti da je gustina umreženja daleko manja kod KMS1 pa je i ukupna jačina mreže daleko manja nego kod KMS2 i KMS3. Zanimljivo je da je molarna masa između tačaka umreženja kod rastvora skroba izuzetno velika (oko 3 miliona) pa ipak dolazi do umreženja ali se mora uzeti u obzir i da je molarna masa samog skroba daleko veća i ima red veličine nekoliko desetina pa i stotina miliona. Sigurno je da su molarne mase karboksimetil skrobova daleko manje s obzirom da je u toku sinteze uzoraka u jako baznoj sredini (pH oko 14) verovatno došlo do degradacije makromolekulskih lanaca skroba.

### ZAKLJUČAK

Rezultatima prikazanim u ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja temperature na viskoznost karboksimetil skrobova različitih stepena supstitucije, kao i rezultati ispitivanja dinamičko-mehaničkih svojstava koncentrovanih rastvora skroba i karboksimetil skrobova. Uticaj temperature na reološka svojstva karbo-

Tabela 3. Parametri fizičkog umreženja 5 % rastvora skroba, KMS2 i KMS3  
 Table 3. The parameters of physical crosslinking of 5 % solutions of starch, CMS2 and CMS3

| Uzorak | $\omega$ , Hz | $G'p$ , Pa | $M_e$ , g/mol | $v_e 10^{-22}$ , $m^{-3}$ | $\xi$ , nm |
|--------|---------------|------------|---------------|---------------------------|------------|
| Skrob  | 0,02425       | 42,4       | 2781760       | 1,030                     | 45,96      |
| KMS2   | 0,2371        | 277,9      | 424420        | 6,755                     | 24,55      |
| KMS3   | 0,4124        | 456,1      | 258600        | 11,09                     | 20,82      |

ksimetil skroba zavisi od stepena supstitucije i generalno opada sa povećanjem stepena supstitucije. Očigledno da termička energija nije dovoljna za raskidanje fizičkog umreženja koje postoji kod uzoraka karboksimetil skrobova sa većim stepenom supstitucije. Stoga su i vrednosti parametra  $d$  kod rastvora KMS2 i KMS3 praktično nezavisne od temperature. Sa druge strane kod rastvora KMS1 parametar  $d$  naglo raste sa povećanjem temperature što ukazuje na činjenicu da i malo povećanje temperature dovodi do značajnog gubitka interakcija između makromolekula karboksimetil skroba u rastvoru. Ovo dovodi do toga da se sa povećanjem temperature ovaj rastvor ponaša vrlo slično Njutnovskim fluidima, za razliku od rastvora KMS2 i KMS3 koji u celom temperaturnom intervalu imaju pseudoplastično ponašanje. Sile koje vladaju između makromolekula karboksimetil skrobova KMS2 i KMS3 su izuzetno jake tako da pri malim deformacijama ne dolazi do raskidanja ovih veza između makromolekula bez obzira na veličinu korišćene frekvencije.

#### LITERATURA

- [1] G. Reinisch, U. Radics and B. Roatsch, *Angew. Makromol. Chem.*, **233** (1995) 113–120
- [2] M. Esan, T. Brümmer and F. Meuser, *Starch/Stärke*, **48** (1996) 131–136
- [3] A. Hebeish and M.I. Khalil, *Starch/Stärke*, **40** (1988) 147–150
- [4] M. Khalil, A. Heshem and A. Hebeish, *Starch/Stärke*, **42** (1990) 60–63
- [5] A. Hebeish, M. Khalil and A. Heshem, *Starch/Stärke*, **42** (1990) 185–191
- [6] A.A. Ragheb, H.S. El-Saziad and A. Hebeish, *Starch/Stärke*, **49** (1997) 238–245
- [7] Ž. Stojanović, K. Jeremić and S. Jovanović, *Starch/Stärke*, **52** (2000) 413–419
- [8] D. Bhattacharya, R.S. Singhal and P.R. Kulkarni, *Carbohydr. Polym.*, **27** (1995) 247–253
- [9] C.J. Tijsen, H.J. Scherpenkate, E.J. Stamhuis and A.A. C.M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.*, **54** (1999) 2765–2772
- [10] K. Kwon, J.H. Auh, J.W. Kim, K.H. Park, C.H. Park and C.J. Ko, *Starch/Stärke*, **49** (1997) 499–505
- [11] W. Vorwerg and S. Radosta, *Macromol. Symp.*, **99** (1995), 71–82
- [12] J. Delegido, M. Dolz, M.J. Hernandez and J. Pellicer, *J. Disper. Sci. Technol.*, **16** (1995) 283–294

#### SUMMARY

##### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF CARBOXYMETHYL STARCH

(Scientific paper)

Željko Stojanović, Katarina Jeremić, Slobodan Jovanović  
 University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

Carboxymethyl starch was synthesized by the esterification of starch with monochloroacetic acid in ethanol as a reaction medium. Three samples of carboxymethyl starch having different degrees of substitution were prepared. The influence of temperature on the viscosity of concentrated carboxymethyl starch solutions, as well as the dynamic-mechanical properties of the concentrated solutions were investigated. The activation energy of viscous flow was determined and it was found that it decreased with increasing degree of substitution. The results of the dynamic-mechanical measurements showed that solutions of starch and carboxymethyl starches with higher degrees of substitution behave as gels. Values of the storage modulus in the rubbery plateau were used to calculate the molar masses between two points of physical crosslinking, the density of crosslinking and the distance between two points of crosslinking.

Key words: Carboxymethyl starch  
 • Activation energy of viscous flow  
 • Parameters of physical crosslinking  
 • Ključne reči: Karboksimetil skrob  
 • Energija aktivacije tečenja  
 • Parametri fizičkog umreženja