

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 1

1963

О ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ПЕКТИНА

И. Г. Шубцова, Т. С. Дмитриева,
В. Б. Счастнев, С. А. Гликман

Пектин, представляющий собой смесь полигалактуроновых кислот, карбоксильные группы которых частично метоксилированы, частично нейтрализованы ионами K, Na, Mg, Ca, Al и других металлов, является типичным полиэлектролитом и для нахождения истинных значений его характеристической вязкости $[\eta]_\infty$ требуется полное подавление ионизации его молекул. Как известно, это достигается при введении в раствор полимера низкомолекулярного электролита. При добавках небольших количеств последнего электровязкий эффект только ослабляется. При этом на кривых $\eta_{уд}/c = f(c)$ появляется максимум. В начальной части кривой $\eta_{уд}/c$ прямолинейно возрастает, так как число ионов полиэлектролита много меньше числа ионов добавляемого низкомолекулярного электролита. Экстраполяция этой части кривой к нулевой концентрации полимера дает значение $[\eta]$, соответствующее объему не полностью экранированной молекулы. При дальнейшем возрастании концентрации электролита максимум постепенно сглаживается, кривые $(\eta_{уд}/c) - c$ становятся прямолинейными на всем протяжении.

Однако устранение электровязкого эффекта и выпрямление кривых $(\eta_{уд}/c) - c$ часто имеют место уже при таких концентрациях низкомолекулярного электролита, которые недостаточны для полного подавления ионизации полимера, но настолько велики по сравнению с концентрацией его ионов, что изменение концентрации полимера в экспериментально изучаемой области практически не отражается на общей ионной силе раствора c_i .

Чем больше низкомолекулярного электролита введено в раствор, т. е. чем выше c_i , тем меньше вязкость раствора и тем ниже экстраполируемые к нулевой концентрации значения $[\eta]$. При некотором c_i достигается минимальное значение характеристической вязкости $[\eta]_{min}$, остающееся неизменным в некоторых пределах концентраций электролита, но не всегда являющееся истинным значением характеристической вязкости $[\eta]_\infty$. Прямое определение последнего иногда не осуществимо, так как при еще более высоких c_i возможна явная или скрытая коагуляция. В таком случае согласно теории [1] значение $[\eta]_\infty$ может быть найдено графически путем экстраполяции к бесконечно высокой концентрации электролита прямой $[\eta]^{1/3} = f(c_i^{-1/2})$ или, как показали Палс и Германс [2], прямой $[\eta] = f(c_i^{-1/2})$.

Истинное значение характеристической вязкости в этом случае соответствует объему неионизированной беспорядочно изогнутой молекулы пектина, среднестатистическая конформация которой определяется ее сегментальной подвижностью.

Описанный метод нахождения значения $[\eta]_\infty$ был применен Палсом и Германсом, в частности, для пектината натрия. Но, как выше было упомянуто, пектины не являются средними солями натрия, а представляют

собой смесь полигалактуроновых кислот, не полностью нейтрализованных и содержащих разные количества разных катионов. Интересно и практически важно выяснить изменяется ли значение $[\eta]_\infty$ в зависимости от степени и характера замещения водородов карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты различными катионами, а также в зависимости от природы низкомолекулярного электролита, вводимого в раствор для подавления ионизации полимера, и в каких условиях определяемые значения $[\eta]_\infty$ действительно соответствуют объему неионизированной молекулы? Выяснению этих вопросов посвящена излагаемая работа.

Объектами исследования были препараты, полученные из одного и того же образца свекловичного пектина: частично освобожденный от ионов металлов («кислый») пектин, пектинаты натрия с 50%-ной и 100%-ной нейтрализацией карбоксильных групп и пектинаты кальция и алюминия, полученные путем частичной нейтрализации этих групп, не приводящей к потере растворимости.

Обеззоливание пектина производили путем обработки его в течение получаса 8-кратным по весу количеством 35%-ного водного раствора спирта, содержащего 1% HCl, и последующего многократного промывания спиртоводными смесями возрастающей концентрации и, наконец, чистым спиртом до полного удаления ионов хлора. Конечный продукт («кислый») пектин — содержал 0,21% золы, в которой качественным спектральным анализом обнаружены Na, K, Ca, Al, Si. Однопроцентные растворы этого пектина имели pH = 2,53. Пектинаты натрия получали обработкой 1%-ного водного раствора кислого пектина 0,5%-ным раствором NaOH. Количество последнего, необходимое для полной и 50%-ной нейтрализации кислых групп, контролировали по данным потенциометрического титрования. Для получения растворимого пектината кальция к 1%-ному раствору кислого пектина добавляли насыщенный раствор Ca(OH)₂ в предельном количестве, не вызывавшем помутнения. Полученный препарат содержал 0,58 мг-экв Ca на 1 г пектината. Пектинат алюминия, получавшийся при введении в 1%-ный раствор кислого пектина AlCl₃, высаживали из раствора 70%-ным спиртом, и отфильтрованный осадок промывали 95%-ным спиртом до полного удаления ионов хлора. Содержание Al в полученном препарате составляло 0,40 мг-экв на 1 г пектината.

Подлежащие изучению растворы после 24 часов стояния нагревали до 30°, центрифугировали и отфильтровывали от механических примесей на стеклянном фильтре № 4. Концентрацию их контролировали по сухому остатку. Для определения концентрационной зависимости вязкости применяли вискозиметр типа Убслоде с висящим уровнем, в котором время истечения 5 мл воды при 24,8° ± 0,1° составляло 58,1 сек. Разбавление растворов водой или соответствующими растворами низкомолекулярных электролитов производили в том же вискозиметре. Точность находимых значений вязкости зависела главным образом от неизбежной погрешности в отсчете времени истечения (в пределах ± 0,1 сек.). Расчет показал, что для большинства исследованных разбавленных растворов величина относительной ошибки определения не превышала 1%. Была изучена концентрационная зависимость чисел вязкости $\eta_{уд.}/c = f(c)$ растворов всех вышеупомянутых препаратов пектина как в водных растворах, так и в присутствии разных электролитов (при разных значениях c_i).

Для растворов пектината Al в присутствии AlCl₃ снять кривые концентрационной зависимости не удалось вследствие коагуляции растворов. Семейства кривых $\eta_{уд.}/c = f(c)$, полученных для остальных систем, приведены на рис. 1, a—e. Экстраполяция прямолинейной части этих кривых к нулевой концентрации пектина дает значения $[\eta]$. Следует отметить, что действие AlCl₃ (рис. 1,e) могло быть изучено только в узкой области его концентраций, так как уже при c_i , равной 0,0015, растворы коагулировали. Прямые, выражающие изменение значений $[\eta]$ в зависимости от концентрации электролита c_i , приведены на рис. 2, a и б. Экстраполяция этих прямых к бесконечно большой концентрации электролита дает истинные значения характеристической вязкости $[\eta]_\infty$. В таблице найденные таким способом значения $[\eta]_\infty$ сопоставлены с минимальными $[\eta]_{min}$, полученными экспериментально при предельно высокой (не вызывавшей коагуляции раствора) концентрации электролита.

Из рис. 1 видно, что электровязкий эффект, в соответствии со степенью ионизации производных пектина, наиболее ярко выражен и труднее поддается в растворах солей пектиновой кислоты при полном замещении карбоксильных групп натрием, менее — в случае кислой соли, еще менее — в растворах кислого пектина или пектинатов с многовалентными катионами.

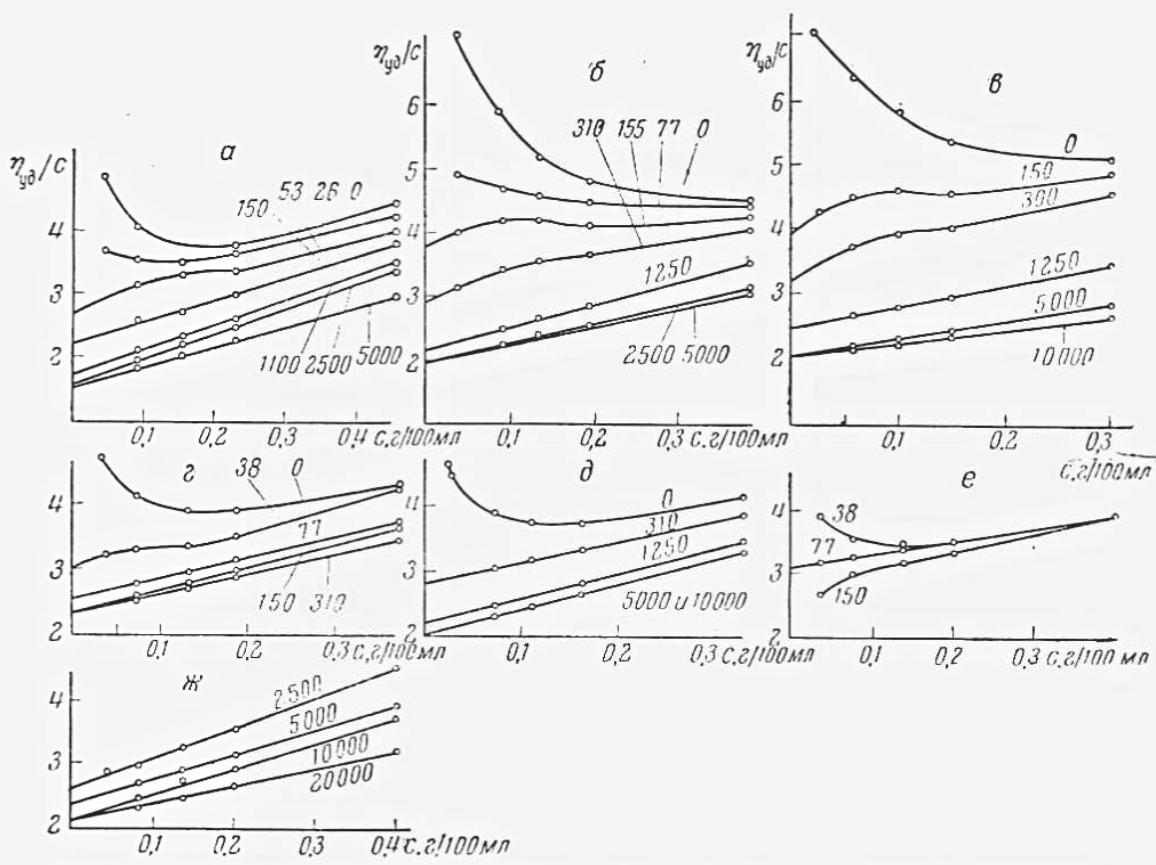


Рис. 1. Концентрационная зависимость числа вязкости различных препаратов пектина в водных растворах и в присутствии электролитов:

а — раствор кислого пектина, содержащего HCl; б — раствор частично замещенного натрием (50%) пектина, содержащего NaCl; в — раствор пектината натрия, содержащего NaCl; г — раствор пектината кальция, содержащего CaCl₂; д — раствор пектината кальция с NaCl; е — раствор кислого пектината, содержащего AlCl₃; ж — раствор пектината алюминия, содержащего NaCl.

Цифры на кривых обозначают концентрации в 10⁻⁶ г-экв/л

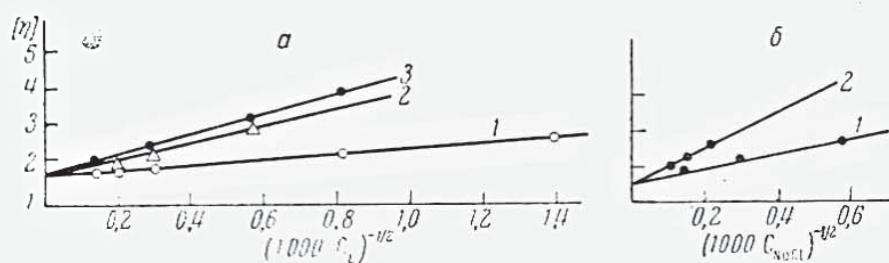


Рис. 2. Зависимость предельных чисел вязкости растворов: а — от концентрации HCl и NaCl; б — от концентрации NaCl.

а: 1 — кислый пектин, 2 — пектинат натрия кислой соли, 3 — пектинат натрия средней соли; б: 1 — пектинат кальция, 2 — пектинат алюминия

Данные, приведенные в таблице и на рис. 2, показывают, что истинные значения характеристической вязкости $[\eta]_{\infty}$ всех исследованных препаратов равны 1,5, т. е. не зависят ни от степени замещения водорода карбоксильных групп, ни от характера замещающих катионов, если добавляемым низкомолекулярным электролитом является HCl или NaCl. Но при добавлении HCl это предельное значение $[\eta]_{\infty}$ достигается ранее: $[\eta]_{\infty} = [\eta]_{\min}$ и, таким образом, для нахождения $[\eta]_{\infty}$ не требуется построения кривой $[\eta] = f(c_i^{-1/2})$ и экстраполяции ее к бесконечно высоким значениям c_i , что необходимо в случае NaCl. Эта особенность влияния HCl, очевидно, связана с тем, что при введении сильной кислоты в раствор любого препарата пектина (как пектинатов, так и «кислого», т. е. содержащего относительно мало ионов металлов) ионное равновесие в растворе сдвигается в сторону образования слабоионизированной пектиновой кислоты [3], т. е. имеет место ионная реакция: $\text{RCOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RCOOH}$.

Минимальные из экспериментально найденных $[\eta]_{\min}$ и истинные $[\eta]_{\infty}$ значения характеристической вязкости препаратов пектина в присутствии разных электролитов

Препарат	Добавленный электролит				
	HCl		NaCl		CaCl ₂
	$[\eta]_{\min}$	$[\eta]_{\infty}$	$[\eta]_{\min}$	$[\eta]_{\infty}$	$[\eta]_{\min}$
Пектин кислый	1,5	1,5	2,0	1,5	—
Na-Пектинат кислый	1,5	1,5	2,0	1,5	—
Na-Пектинат средний	1,5	1,5	2,0	1,5	—
Ca-Пектинат кислый	—	—	2,0	1,5	2,3
Al-Пектинат кислый	—	—	2,0	1,5	—
					3,1

Ясно, что для подавления слабой ионизации пектиновой кислоты требуется лишь небольшой избыток HCl, тогда как для подавления ионизации соли, даже кислой соли, содержащей мало ионов Me (как в препаратах «кислого» пектина), требуется добавление относительно больших количеств NaCl. Истинное (т. е. соответствующее объему незаряженной молекулы) значение $[\eta]_{\infty}$ вовсе не достигается ни при какой концентрации CaCl₂ или AlCl₃. По-видимому, это может быть приписано сочетанию уменьшения общего отрицательного заряда полианиона с возникновением местных положительных зарядов ($-\text{COOCa}^+$ и $(\text{COOAl})^{+2}$).

Выводы

Истинные значения характеристической вязкости $[\eta]_{\infty}$ пектина, определяемые путем экстраполяции прямых $[\eta] = f(c_i^{-1/2})$ к бесконечно большой концентрации низкомолекулярного электролита, не зависят ни от степени замещения водорода в карбоксильных группах полигалактуроновой кислоты, ни от характера замещающих катионов, если добавляемым для подавления ионизации карбоксильных групп низкомолекулярным электролитом являются HCl или NaCl. Применение HCl практически удобно, так как полное подавление ионизации образующейся в этом случае слабой кислоты осуществляется уже при небольших добавках HCl, что устраняет необходимость изучения зависимости $[\eta] = f(c_i^{-1/2})$. Истинные значения $[\eta]_{\infty}$ не могут быть найдены путем введения в растворы пектина низкомолекулярных электролитов с многовалентным катионом.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
1 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fuoss, P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 602, 1948.
2. D. Pals, T. Negmans, J. Polymer Sci., 3, 897, 1948; 5, 733, 1950; Recueil trav. chim., 71, 433, 1962.
3. С. А. Гликман, Ж. прикл. химии, 5, 628, 1932; Kolloid-Z., 60, 52, 1932; Уч. зап. Саратовского госуниверситета, 21, 78, 1949.

INTRINSIC VISCOSITY OF PECTIN

I. G. Shubtsova, T. S. Dmitrieva, V. B. Shchastnev, S. A. Glikman

Summary

The true values for the intrinsic viscosity $[\eta]_{\infty}$ of pectin determined by extrapolation of the straight lines $[\eta] = f(c_i^{-1/2})$ to infinite concentration of the low-molecular electrolyte are independent of the degree of substitution of hydrogen in the carboxyl groups of polygalacturonic acid or of the nature of the substituent cations, provided the low molecular electrolyte added to depress the ionization is HCl or NaCl. The use of HCl is convenient since complete inhibition of ionization of the weak acid formed in this way takes place already with low amounts of the addition agent, thus obviating the necessity of determining the $[\eta] = f(c_i^{-1/2})$ relation. The true values for $[\eta]_{\infty}$ cannot be determined by the addition to the pectin solution of low molecular electrolytes with polyvalent cations.