

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТУДНЕЙ  
КРАХМАЛА**  
**Г. М. Маслова**

Спектрофотометрическому изучению различных растворов и латексов высокомолекулярных соединений посвящен целый ряд работ [1—3]. Однако студни этим методом почти не исследовались [4].

Нами была сделана попытка спектрофотометрического изучения студней с целью получения информации относительно характера частиц, образующих пространственную структуру студней, и, в частности, об их размерах.

Применение для определения размеров частиц флюктуационной теории Эйнштейна, а также теорий Дебая, Рамана, Рэлея, как известно [5], ограничено величинами рассеивающих частиц и относительного показателя преломления системы и возможно лишь в истинных растворах. Так называемые растворы крахмала, используемые в данной работе для получения студней, представляют собой дисперсию осколков зерен (структур амило-пектина, как менее растворимой фракции) в истинном растворе амилозы и амилопектина. Поэтому нами была использована более общая теория Ми. Предполагали, что при студнеобразовании микрогетерогенность усиливается за счет выделения частиц новой фазы, представляющих собой агрегаты пачечных структур амилозы, связанных со структурами амилопектина, и образующие пространственную сетку студня. Допускали, что расчетная величина  $\bar{r}$  будет их усредненной характеристикой, эквивалентной радиусу  $r$  идеальных рассеивающих сфер Ми, оправдывая допущение тем, что эффект рассеяния недостаточно чувствителен к тонким видоизменениям формы частиц [6]. Тем не менее ввиду неопределенности морфологии частиц производилась их дополнительная оценка путем расчета размеров  $L$  и  $d$  (длины и толщины) стержневидных частиц по методу Слонима [7], основанному на теории Шифрина [8]. Это представлялось целесообразным и в связи с высоким содержанием в крахмале (75%) амилозы, склонной в процессе ретроградации к образованию пачек, играющих важную роль в формировании фазовых частиц, обусловливающих мутность студней.

Для определения размеров частиц использовали построение зависимости логарифма оптической плотности  $D$  от логарифма длины волны  $\lambda$  [6]. Указанная зависимость изображается прямой, наклон которой  $d \lg D / d \lg \lambda = -n$  является сложной функцией размеров и относительного показателя преломления системы  $m$ . Исходя из значения  $n$ , определяли радиус  $\bar{r}$  частиц из теоретического графика  $n = f(a)$ , приведенного в [5];  $a = 2\pi r / \lambda'$ , где  $\lambda' = \lambda_0 / n_0$  ( $\lambda'$  — длина волны света в системе  $\lambda_0 = 5460,7 \text{ \AA}$ ;  $n_0 = 1,3339$ ). Длину  $L$  и толщину  $d$  стержневидных частиц определяли по формулам и nomogrammам [7] по  $\lambda'$ ,  $n$ ,  $m$ . Так как параметром  $n$  является  $m$ , то, как известно [5, 6], при  $n \leq 2$  рассчитываемые значения  $d$ ,  $\bar{r}$ ,  $L$  получаются тем меньше, чем больше  $m$ . Максимальное возможное значение  $m$  равно отношению показателя преломления полимера к показателю преломления растворителя  $m = n_1 / n_0$ . Оно позволяет оценить минимальные из возможных значений  $\bar{r}$ ,  $L$ ,  $d$ . В нашем случае  $n_1 = 1,5438$  (крахмал),  $n_0 = 1,3339$  (вода)  $m = 1,158$ .

Изследовали студни картофельного крахмала, отличающиеся концентрацией (2—15%), температурой растворения 85; 87; 91° и временем старения (2—30 час.) \*.

Методика приготовления студней были описана ранее [9]. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-10 в спектре длин волн от 400 до 750 мкм.

Б в результате эксперимента получали кривые зависимости оптической плотности  $D$  от длины волны падающего света  $\lambda$ , на основании которых проводили построение  $\lg D - \lg \lambda$ .

\* Для приготовления студней использовали промышленный картофельный крахмал с относительной влажностью 18,5%, зольностью — 0,2728, молекулярным весом — 421 500, коэффициентом полимеризации — 2600.

Примеры экспериментальных кривых и графического нахождения  $n$  приведены на рис. 1. На рис. 2 и 3 показаны кривые зависимости мутности  $\tau = 2,3D/l$  (где  $l$  — длина кюветы, равная 1 см) и размеров частиц  $\bar{r}$ ,  $L$ ,  $d$  от концентрации  $c$ , времени старения  $\tau'$  и температуры растворения крахмала  $t$ .

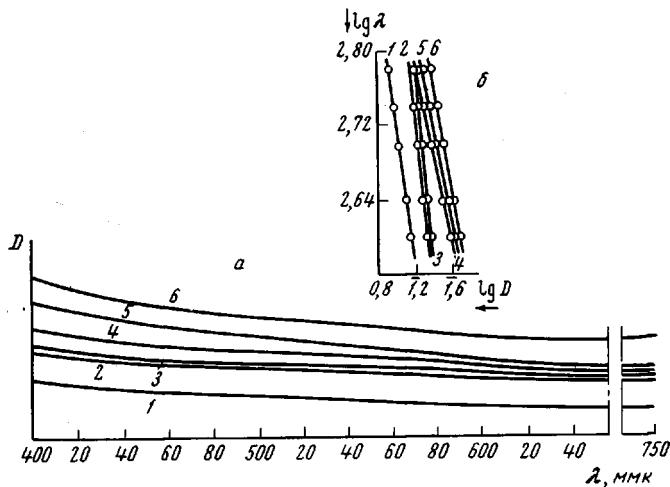


Рис. 1. Пример экспериментальных кривых  $D - \lambda$  (а) и графического нахождения  $n$  (б). Время старения студней: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 22; 6 — 30 час.

Из рис. 1 видно, что полученные кривые  $D - \lambda$  носят монотонно убывающий (асимптотический) характер.  $D$  незначительно изменяется с длиной волны. В области длин волн  $\lambda > 500 \text{ ммк}$  она почти не зависит от длины волны.

Согласно общей теории светорассеяния [8], зависимость интенсивности рассеяния от длины волны должна определяться уравнением  $D = k\lambda^{-n}$ , где  $n = 4$  для малых частиц и уменьшается с увеличением их размеров.

Построение  $\lg D - \lg \lambda$  в нашем случае дает значения  $n < 4$ , что свидетельствует о наличии крупных частиц, больших чем размер молекул. Следовательно, структурными единицами крахмальных студней являются не отдельные молекулы, а большие частицы — агрегаты молекул.

Из рис. 2 и 3 видно, что мутность студней и размеры как сферических, так и стержневидных частиц изменяются под влиянием некоторых факторов. Так с увеличением времени старения мутность студней увеличивается. Увеличение мутности идет более интенсивно в начальный период времени, а в дальнейшем она мало изменяется. Размеры частиц  $\bar{r}$  и  $L$  с течением времени сначала увеличиваются, затем резко уменьшаются и далее продолжают уменьшаться незначительно,  $d$  увеличивается аналогично увеличению  $\tau$ . С увеличением концентрации мутность студней увеличивается; размеры частиц также увеличиваются. С повышением температуры растворения мутность уменьшается и размеры частиц также уменьшаются. Изменение размеров стержневидных частиц происходит аналогичным образом. Так как закономерность изменения размеров сохраняется для частиц разной морфологии, можно считать, что увеличение мутности связано с тенденцией к увеличению размеров частиц, в частности, их толщины.

Сложный характер изменения размеров частиц при продолжительном старении обусловлен процессами взаимной ориентации и организации молекул, ведущими к их наиболее выгодной компактной упаковке.

Укрупнение частиц при понижении температуры растворения возможно благодаря тому, что при этом уменьшается степень растворимости и, следовательно, степень разрушения крахмальных зерен. Структурные ча-

стицы в этом случае должны включать в себя более крупные элементы, что способствует увеличению их размеров в целом.

Увеличение частиц при повышении концентрации, очевидно, также связано не только с увеличением содержания молекул крахмала в растворе,

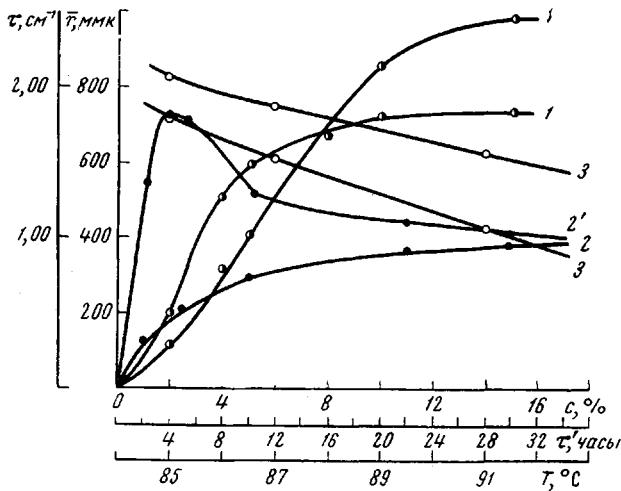


Рис. 2. Кривые зависимости мутности  $\tau$  и размеров частиц  $\bar{r}$  от концентрации  $c$ , времени старения  $\tau'$  и температуры растворения  $T^\circ$ :

$1 - \tau(c)$ ;  $2 - \tau(\tau')$ ;  $3 - \tau(T)$ ;  $1' - \bar{r}(c)$ ;  $2' - \bar{r}(\tau')$ ;  $3' - \bar{r}(T)$

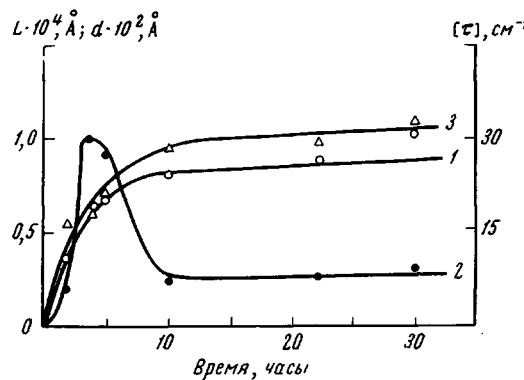


Рис. 3. Кривые зависимости характеристической мутности  $[\tau]$  (1), размеров стержневидных частиц  $L$  (2) и  $d$  (3) от времени старения

но и с повышением содержания в нем более крупных элементов крахмальных зерен в результате ухудшения растворимости крахмала, вызванной повышенением его концентрации.

### Выводы

1. В крахмальных студнях структурными частицами являются не отдельные макромолекулы, а их агрегаты.
2. Характер структурных частиц не постоянен и может изменяться в зависимости от некоторых физико-химических факторов.

Московский технологический институт  
пищевой промышленности

Поступила в редакцию  
25 IV 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 26, 475, 1964.
2. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
3. В. И. Кленин, Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 61.
4. B. Sedláček, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 32, 1374, 1967.
5. W. Heller, W. Pangonist, J. Chem. Phys., 26, 498, 1957.
6. W. Heller, H. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
7. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 9, 244, 1960.
8. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, ГИТТЛ, 1951.
9. Г. М. Маслова, Известия ВУЗов, Пищевая технология, 1966, № 6, 26.

УДК 678.744

## К ВОПРОСУ ОБ ОЛИГОМЕРГОМОЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*А. А. Берлин, Л. П. Коровин, И. Г. Сумин*

Одним из методов синтеза олигоэфирацрилатов (ОЭА) является метод конденсационной теломеризации, в основе которого лежит регулирование роста полизифирной цепи одновременным введением в реакционную смесь наряду с полифункциональными соединениями одноосновной кислоты акрилового ряда, служащей телогеном [1, 2].

Несмотря на близкое соответствие физико-химических характеристик получаемых продуктов с вычисляемыми для соединения, отвечающего составу участвующих в реакции компонентов, имеются факты, показывающие, что получаемые методом конденсационной теломеризации продукты не монодисперсы [3, 4]. Поэтому представляет интерес разработка метода разделения этих продуктов и оценки их молекулярного распределения.

### Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны гликоловые олигоэфирацрилаты:  $\alpha,\omega$ -метакрил-(бис-диэтиленгликоль)фталат (МДФ-1) и  $\alpha,\omega$ -метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), полученные одностадийным способом при мольных соотношениях исходных компонентов фталевый ангидрид: гликоль: метакриловая кислота = 1 : 2 : 2,2; в качестве катализатора применяли серную кислоту (МГФ-9) и бензолсульфокислоту (МДФ-1), растворитель — толуол.

Таблица 1

### Физико-химические характеристики ОЭА

ОЭА	Молекулярный вес		Молекулярная рефракция		Бромное число		Эфирное число	
	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено
МДФ-1	478	407	118,7	119,2	64	63	486	470
МГФ-9	566	520	140,5	140,5	56,5	60	395,7	393

Физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Для изучения полидисперсности указанных ОЭА нами предложен метод жидкостной адсорбционной элюентной хроматографии.

Разделение ОЭА проводили на полуавтоматической установке, представляющей собой стеклянную колонку диаметром 1,2—1,4 см и высотой 70 см, заполненную адсорбентом и соединенную с системой приготовления и подачи элюента и коллекто-