

УДК 541.64:536.7:532.77

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИСАХАРИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Антонов Ю. А., Плетенко М. Г., Толстогузов В. Б.

Получены фазовые диаграммы систем вода — пектин — метилцеллюлоза, вода — пектин — камедь рожкового дерева, вода — пектин — гуммиарабик, вода — пектин — декстрансульфат, вода — метилцеллюлоза — арабиногалактан при pH 5,0 и концентрации хлористого натрия 0,5 моль/л. Для фазовых диаграмм систем, содержащих два линейных полисахарида характерны наименьшая термодинамическая совместимость макромолекулярных компонентов и невысокая степень асимметрии. Установление фазового равновесия в смесях растворов линейного и разветвленного полисахаридов сопровождается концентрированием фазы, содержащей разветвленный полисахарид.

Известно, что для различных по структуре полимеров характерно расчленение их смесей в общем растворителе [1—3]. Однако влияние структуры смешиваемых полимеров на их совместимость изучено слабо [3—6].

В настоящей работе исследованы фазовые равновесия в системах вода — полисахарид-I — полисахарид-II (вода — ПСХ-I — ПСХ-II), содержащих полисахариды с различной молекулярной структурой (линейные, разветвленные, анионные, неионные).

Использовали пектин фирмы «Флюка», номер партии 148860102, $S_{293}^0=1,9$ ед. Сведенберга, $[\eta]_{293}=2,95$ дл/г в 0,25 моль/л NaCl, $M_{\eta S}=6,9 \cdot 10^4$, степень метилирования 62,7%, содержание полигалактуроновой кислоты 53,3%; декстрансульфат фирмы «Лоба», номер партии 12671; гуммиарабик фирмы «Мерк», номер партии 7438976, $S_{293}^0=11,3$ ед. Сведенберга, $[\eta]_{293}=0,142$ дл/г в 0,15 моль/л NaCl, $M_{\eta S}=219 \cdot 10^3$; арабиногалактан фирмы «Сигма Кемикл Компани», номер партии 19C-0101, $S_{293}^0=5,25$ ед. Сведенберга, $[\eta]_{293}=3,2 \cdot 10^{-2}$ дл/г в 0,25 моль/л NaCl, $M_{\eta S}=29 \cdot 10^3$; метилцеллюлозу марки МЦ-35 производства ВНИИСС (Владимир), содержание метильных групп 29,5%, что соответствует степени замещения 1,78, $[\eta]_{293}=4,82$ дл/г, $M_{\eta}=70 \cdot 10^3$.

Для построения фазовых диаграмм систем вода — ПСХ-I — ПСХ-II был применен метод отношения объемов фаз [7]. Метод основан на измерении объемов сосуществующих фаз ряда двухфазных систем, графического нахождения критической точки и состава сосуществующих фаз. С этой целью раздельно готовили растворы ПСХ-I и ПСХ-II с требуемыми значениями pH и с определенными весовыми концентрациями соответственно W_2^0 и W_3^0 . Эти растворы смешивали в различных весовых соотношениях. Смешивание проводили в откалиброванных центрифужных пробирках с точностью до 1 мг. Составы смесей выражали величинами условных весовых долей $\alpha=W_2/W_2^0$ и $1-\alpha=W_3/W_3^0$, где W_2 и W_3 — весовые концентрации (%) соответственно ПСХ-I и ПСХ-II в смеси.

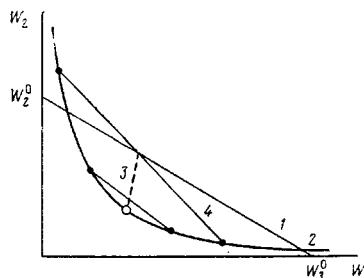
Геометрическим местом фигуративных точек, отвечающих смесям различного состава, является секущая $W_2^0-W_3^0$ на плоскости фазовой диаграммы (рис. 1).

При расслоении системы измеряли объемы сосуществующих фаз и определяли значение r

$$r=V'/(V'+V''),$$

где V' и V'' — объемы фаз, обогащенных ПСХ-I и ПСХ-II соответственно. Экстраполирующей зависимостью $r=f(\alpha)$ к $r=0$ и $r=1,0$ определяли положение точек пересечения бинодали с секущей $W_2^0-W_3^0$. Значение α для $r=0,5$ соответствует положению точки пересечения секущей $W_2^0-W_3^0$ с прямолинейным диаметром. Повторяя эксперимент для других значений W_2^0 и W_3^0 , получали совокупность точек бинодали и прямолинейного диаметра. Критическую точку системы определяли как точку пересечения бинодали и прямолинейного диаметра. Поскольку прямолинейный диаметр представляет собой геометрическое место точек линий связи, равноудаленных от обеих ветвей бинодали, то, зная положение бинодали и прямолинейного диаметра, состав сосуществующих фаз определяли путем геометрического построения.

Рис. 1. Схематическая иллюстрация метода отношения объемов фаз: 1 — секущая, отвечающая исходным составам смесей W_2^0 и W_3^0 ; 2 — бинодаль; 3 — прямолинейный диаметр; 4 — линия связи



На основе предварительных экспериментов были выбраны условия, при которых проводили построение фазовых диаграмм, а именно центрифугирование смеси в течение 2 ч при 4000г. Для разделения фаз применяли центрифугу К-70 (ГДР). Объем существующих фаз определяли по положению фазовой границы в предварительно откалиброванных центрифужных пробирках в условиях термостатирования при 293 К. Положение фазовой границы определяли с помощью катетометра с точностью 0,1 мм. Точность измерения объемов фаз составляла 1%. Совместимость двух ПСХ характеризовали положением дороги расслоения \bar{W}_t , а также величинами предельно низкой сорасторимости ПСХ-I в концентрированном растворе ПСХ-II — \bar{W}_1 и предельно низкой сорасторимости ПСХ-II в концентрированном растворе ПСХ-I — \bar{W}_2 . Порог расслоения определяли как точку бинодали, касательная к которой является геометрическим местом точек, соответствующих одинаковой суммарной концентрации ПСХ. Вследствие высокой вязкости фаз, обогащенных линейным ПСХ, определение значений \bar{W}_1 и \bar{W}_2 было затруднено. Поэтому значение предельно низкой сорасторимости ПСХ-I в концентрированном растворе ПСХ-II линейной структуры определяли по отношению к 2,4%-ному раствору ПСХ линейной структуры $W_2^{2,4}$. Для построения сечения тела расслоения, характеризующего влияние физико-химического фактора X на термодинамическую совместимость ПСХ в общем растворителе, методом отношения объемов фаз определяли ряд фазовых диаграмм в координатах концентрация ПСХ-I — W_2 — концентрация ПСХ-II — W_3 при нескольких характеристических значениях параметра X [8].

На рис. 2 представлены изотермические фазовые диаграммы ряда изученных систем. Характер диаграмм свидетельствует об ограниченной термодинамической совместимости изученных ПСХ. Значения \bar{W}_1 , $\bar{W}_2^{2,4}$ и \bar{W}_t , а также координаты критической точки (W_{1c} и W_{2c}) и критерий симметрии $K_s = \bar{W}_{1c}/\bar{W}_{2c}$ всех полученных фазовых диаграмм приведены в табл. 1. Наименьшая совместимость макромолекулярных компонентов типична для систем, содержащих два ПСХ линейной структуры: вода — пектин — метилцеллюлоза и вода — пектин — камедь рожкового дерева. Интересно отметить, что первая система содержит анионный и неионный ПСХ, а вторая представлена неионными ПСХ.

Для систем вода — ПСХ-I — ПСХ-II, содержащих линейный и разветвленный ПСХ, характерна более высокая совместимость макромолекуляр-

Таблица 1
Параметры фазовых диаграмм системы вода — ПСХ-I — ПСХ-II
(pH 5,0; [NaCl]=0,5 моль/л; 293 К)

Система	Координаты критической точки, вес. %		Критерий симметрии $K_s = \bar{W}_{1c}/\bar{W}_{2c}$	Предельно низкая сорасторимость, вес. %		Порог расслоения, вес. %
	W_{1c}	W_{2c}		\bar{W}_1	$W_2^{2,4}$	
Вода — пектин — метилцеллюлоза	0,58	0,62	0,93	0,04	0,06	1,20
Вода — пектин — камедь рожкового дерева	0,42	0,45	0,93	0,03	0,04	0,86
Вода — пектин — гуммиарабик	0,26	4,10	0,06	0,02	0,70	3,10
Вода — пектин — декстрапансульфат	0,74	3,10	0,49	0,04	1,40	3,50
Вода — пектин — арабигалактан	—	—	—	0,04	13,00	—
Вода — метилцеллюлоза — арабигалактан	—	—	—	0,06	4,70	—

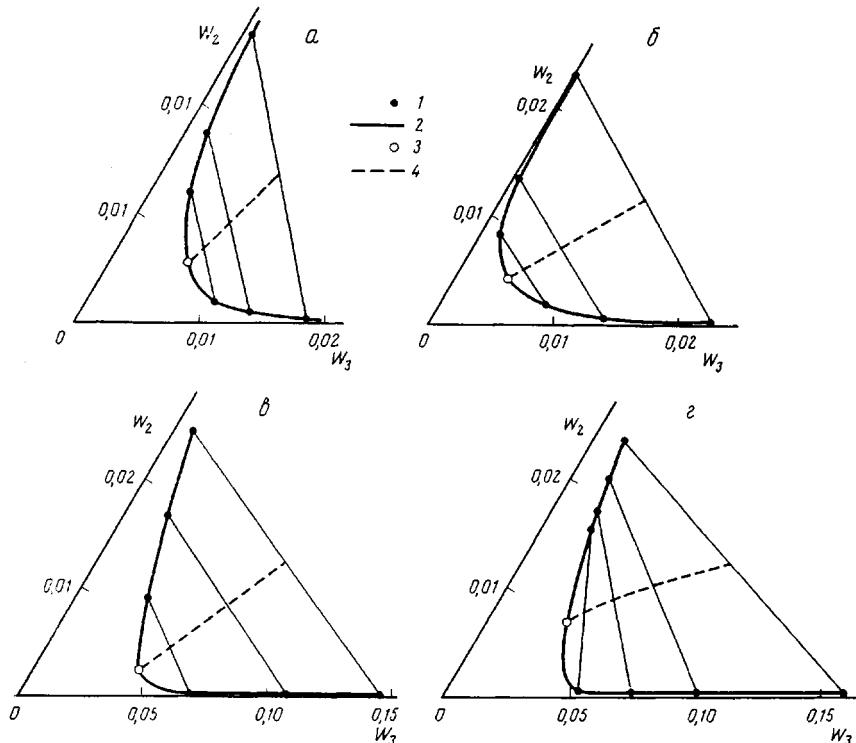


Рис. 2. Изотермическая фазовая диаграмма систем вода – пектин – метилцеллюлоза (а), вода – пектин – камедь рожкового дерева (б), вода – пектин – гуммиарабик (в), вода – пектин – декстрансульфат (г). W_2 – весовая доля пектина, W_3 – весовая доля метилцеллюлозы, камеди рожкового дерева, гуммиарабика или декстрансульфата. 1 – бинодаль, 2 – линия связи, 3 – критическая точка, 4 – прямолинейный диаметр. pH 5,0; [NaCl] = 0,5 моль/л

ных компонентов. Более низкая совместимость двух линейных ПСХ в водных средах обусловлена, вероятно, тем, что в случае линейных макромолекул межмолекулярное взаимодействие начинает проявляться при более низких концентрациях. Характерно, что концентрационная область двухфазного состояния систем вода – ПСХ-I – ПСХ-II, содержащих линейный и разветвленный ПСХ, больше в том случае, если разветвленный ПСХ не содержит ионогенных групп, т. е. является неионным ПСХ. Так, для систем вода – пектин – арабиногалактан и вода – метилцеллюлоза – арабиногалактан величина $\bar{W}_1^{2,4}$ составляет соответственно 13,0 и 4,7%, а для систем вода – пектин – гуммиарабик и вода – пектин – декстрансульфат она равна 0,7 и 1,1% соответственно. Совместимость пектина с другими ПСХ возрастает в следующем ряду ПСХ: камедь рожкового дерева, метилцеллюлоза, гуммиарабик, декстрансульфат, арабиногалактан.

Из сопоставления значений \bar{W}_1 и $\bar{W}_1^{2,4}$ изученных систем следует, во-первых, что предельно низкая сорасторимость ПСХ линейной структуры в концентрированном растворе ПСХ, имеющего разветвленную структуру, меньше, чем предельно низкая сорасторимость ПСХ с разветвленной структурой в 2,4%-ном растворе ПСХ линейной структуры; во-вторых, предельно низкая сорасторимость разветвленных ПСХ в 2,4%-ном растворе линейных ПСХ зависит от физико-химических характеристик разветвленного ПСХ и увеличивается в ряду гуммиарабик, декстрансульфат, арабиногалактан; в-третьих, значение \bar{W}_1 не зависит от физико-химических характеристик ПСХ-II, а определяется физико-химическими характеристиками ПСХ-I. Последнее вытекает из сопоставления значений \bar{W}_1 , полученных для систем вода – ПСХ-I – ПСХ-II, в которых в качестве ПСХ-I использован пектин, а ПСХ-II являлись метилцеллюлоза, гуммиарабик, декстрансульфат и арабиногалактан (табл. 1).

Интересно проследить характер изменения \bar{W}_1 в зависимости от природы макромолекулярного компонента II на других двухфазных полимер-

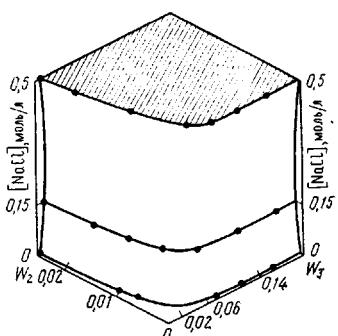


Рис. 3

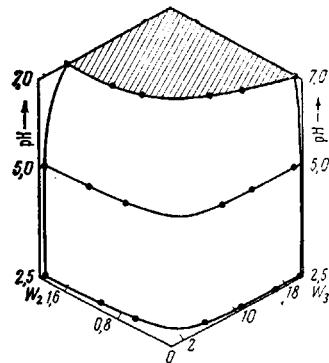


Рис. 4

Рис. 3. Сечение тела расслоения системы вода – пектин – гуммиарабик в координатах весовая доля пектина W_2 – весовая доля гуммиарабика W_3 – концентрация хлористого натрия при 293 К; рН 5,0

Рис. 4. Сечение тела расслоения системы вода – пектин – гуммиарабик в координатах весовая доля пектина W_2 – весовая доля гуммиарабика W_3 – рН при 293 К. $[NaCl]=0,5$ моль/л

ных системах. С этой целью сопоставили значения предельно низкой сорастворимости декстрана (Д-500) в концентрированных растворах ПЭГ ($M_w=6000$), плюроника F-98 (блок-сополимер ПЭГ и полипропиленгликоля) и тергитола НП-44 (нонилфенилполиэтиленгликоловый эфир) (табл. 2). Это сопоставление оказалось возможным вследствие идентичности условий (рН, температура) получения фазовых диаграмм. Как видно из табл. 2, предельно низкая сорастворимость декстрана в концентрированных растворах ПЭГ, плюроника и тергитола практически одинакова и равна 0,05–0,1 %. Таким образом, значения \bar{W}_1 , найденные из фазовых диаграмм систем вода – ПСХ-I – ПСХ-II и из фазовых диаграмм, полученных Альбертсоном [2], подтверждают, что предельно низкая сорастворимость ПСХ-I в концентрированном растворе ПСХ-II слабо зависит от физико-химических характеристик ПСХ-II.

Влияние нейтральной соли ($NaCl$) и рН на совместимость ПСХ в водных средах изучено на примере системы вода – пектин – гуммиарабик. На рис. 3 представлено сечение тела расслоения этой системы координатах весовая доля пектина W_2 – весовая доля гуммиарабика W_3 – концентрация хлористого натрия. С увеличением концентрации $NaCl$ от 0 до 0,5 моль/л тело расслоения существенно не изменяется. Незначительно возрастает только величина предельно низкой сорастворимости гуммиарабика в растворе пектина.

На рис. 4 представлено сечение тела расслоения системы вода – пектин – гуммиарабик в координатах весовая доля пектина W_2 – весовая доля гуммиарабика W_3 – рН. В интервале значений рН 2,5–5,0 тело расслоения не испытывает изменений. С повышением рН от 5 до 7 тело расслоения сужается (совместимость ПСХ увеличивается). Увеличение совместимости ПСХ происходит в основном за счет возрастания значения

Таблица 2

Значения \bar{W}_1 для фазовых диаграмм систем вода – полимер-I – полимер-II *

Двухфазная система	T, K	$\bar{W}_1, \text{вес. \%}$
Вода – декстрон (Д-500) – ПЭГ ($M_w=6000$)	293	0,05
Вода – декстрон (Д-500) – плюроник F-98	296	0,10
Вода – декстрон (Д-500) – тергитол НП-44	296	0,10

* Рассчитано из фазовых диаграмм, представленных в работе [2].

предельно низкой сорасторимости гуммиарабика в концентрированном растворе пектина. Таким образом, увеличение pH и концентрации соли в системе, содержащей линейный и разветвленный ПСХ, сопровождается незначительным возрастанием совместимости компонентов, в основном за счет повышения величины предельно низкой сорасторимости разветвленного ПСХ в концентрированном растворе линейного ПСХ.

Фазовые диаграммы систем, содержащих два ПСХ линейной структуры значительно отличаются по положению критической точки от фазовых диаграмм систем, содержащих линейный и разветвленный ПСХ. Поэтому системы вода — линейный ПСХ-I — разветвленный ПСХ-II рассмотреныдельно. Для систем вода — пектин — метилцеллюлоза, вода — пектин — камедь рожкового дерева характерна низкая степень асимметрии фазовых диаграмм $K_s=0,93$. Это означает, что в критической точке систем, содержащих два линейных ПСХ, их концентрации практически одинаковые.

Фазовые диаграммы систем вода — пектин — гуммиарабик, вода — пектин — декстрансульфат и вода — метилцеллюлоза — арабиногалактан, содержащих линейный и разветвленный ПСХ асимметричны. Критическая точка систем отвечает более высокой концентрации разветвленного, чем линейного ПСХ. Соответственно установление фазового равновесия во всех системах сопровождается концентрированием разветвленного полисахарида и разбавлением линейного ПСХ.

Возможность концентрирования биополимеров в процессе (названном безмембранным осмосом) расслоения систем вода — белок — ПСХ была ранее показана на примере белков обезжиренного молока. Полученные данные позволяют применять этот метод для концентрирования растворов разветвленных ПСХ. Как следует из рис. 2, табл. 2, наиболее пригодны для этой цели системы вода — линейный ПСХ-I — разветвленный ПСХ-II, так как совместимость макромолекулярных компонентов в этих системах небольшая, а степень асимметрии фазовых диаграмм выше, чем в других изученных системах. По-видимому, наиболее подходящими объектами концентрирования в процессе расслоения являются разветвленные полимеры с более компактными молекулами. Концентрирующий полимер, напротив, должен иметь линейную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kern R. J., Slocombe R. J. // J. Polymer Sci. 1955. V. 15. № 79. P. 183.
2. Альбертсон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул/Под ред. Баршавского Я. М., 1974. Гл. II.
3. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 54.
4. Fuch O. // Angew. Makromolek. Chemie. 1969. B. 6. № 1. S. 79.
5. Mladenov I., Nikolinsky P., Cul V., Petrov N. // Compt. rend. belge. 1961. V. 14. № 5. P. 615.
6. Sieglaff C. L. // J. Polymer Sci. 1959. V. 41. № 138. P. 319.
7. Polyakov V. I., Grinberg V. Ya., Tolstoguzov V. B. // Polymer Bull. 1980. V. 2. № 8. P. 757.
8. Antonov Yu. A., Losinskaya N. V., Grinberg V. Ya., Dianova V. T., Tolstoguzov V. B. // Colloid and Polymer Sci. 1979. V. 257. № 11. P. 1159.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
15.IV.1986

THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF POLYSACCHARIDES IN AQUEOUS MEDIA

Antonov Yu. A., Pletenko M. G., Tolstoguzov V. B.

Summary

The phase diagrams for water — pectine — methylcellulose, water — pectine — horn wood gum, water — pectine — arabic gum, water — pectine — dextrane sulfate, water — methylcellulose — arabinogalactane systems have been obtained for pH=5.0 and 0.5 mol/l sodium chloride concentration. The phase diagrams of systems containing two linear polysaccharides are characterized by the least thermodynamic compatibility of macromolecular components and by the low degree of asymmetry. The approachment to the phase equilibrium in mixtures of linear and branched polysaccharides solutions is shown to be accompanied with increase of concentration of the phase containing the branched polysaccharide.