

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 7, с. 1206 - 1208

УДК 541.64:535.5:539.2

УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ФРАКЦИЙ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА

© 1995 г. Г. Г. Мельникова*, Г. Б. Кузнецова, О. В. Каллистов**, А. В. Сидорович**

*Институт органической химии Академии наук Кыргызстана
720071 Бишкек, пр. Чуй, д. 265

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 18.07.94 г.

Методом упругого рассеяния поляризованного света показано, что в водно-солевых растворах фракций яблочного пектинна имеется три типа рассеивающих элементов: макромолекулы, флуктуационные ассоциаты и агрегаты. Обнаружено, что при постоянном значении параметра $c[\eta]$, где c – концентрация, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, средний квадрат флуктуации концентрации $\langle(\Delta c)^2\rangle$ для растворов пектинна, содержащих агрегированные частицы, больше, чем для растворов, в которых агрегаты отсутствуют.

Проблемы гелеобразования пектиновых веществ связаны с особенностями структуры их растворов как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях. Существуют различные точки зрения относительно взаимосвязи структуры растворов, молекулярных характеристик и процессов гелеобразования [1 - 4]. Исследование молекулярных характеристик пектиновых веществ показало, что они в значительной степени зависят от вида растительного сырья [5], способа получения препаратов, качества растворителя [6]. Молекулярные характеристики в свою очередь отражают возможность образования межмолекулярных контактов в растворе и, следовательно, сетки геля. Для водно-солевых растворов пектиновых веществ характерно наличие ассоциативных образований [3, 4, 7], которые представляют собой высокомолекулярные производные частично метоксилированной галактуроновой кислоты, определяющие надмолекулярный порядок.

Известно [6], что макромолекулы пектинна, содержащие в цепи поперечно-связанные структуры, могут быть моделированы частицами с неравномерной плотностью распределения сегментов – более плотным ядром и менее плотной оболочкой. Использование минеральных кислот и фрак-

ционирование осаждением приводит к хаотическому изменению длины цепи макромолекул пектинна, к стремлению образовывать в растворе новые структуры, чаще всего сферические, напоминающие мицеллы, что подтверждается поверхностноактивными свойствами пектиновых растворов [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали промышленный яблочный пектин [8], очищенный как описано в работе [5]. ММ исходного продукта, которую определяли рассеянием света по методу Зимма, оказалась равной 1.1×10^6 . Фракционирование проводили путем осаждения пектинна ацетоном из 0.6%-ного раствора пектинна в растворителе, состоящем из 1%-ного раствора NaCl и ДМСО, взятых в соотношении 4 : 1 по объему. Полученные фракции отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 3000 об/мин. Фракции промывали спиртом, эфиром и сушили до постоянной массы при 50°C . Для исходного образца и фракций определяли характеристические вязкости в водно-солевых растворах и получали ИК-спектры поглощения на спектрофотометре UR-20 в области частот 400 - 4000 cm^{-1} . Результаты измерений приведены в таблице. Перед измерением интенсивности светорассеяния и вязкости

исходный образец и фракции растворяли в 0.1 М NaCl (рН раствора изменялось от 3.1 до 3.8). Исходные растворы очищали от пыли фильтрованием через стеклянный фильтр № 4. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением исходного раствора обеспыленным растворителем. Перед разбавлением исходный раствор дialisовали против растворителя в течение 1 суток.

Интенсивность рассеянного света измеряли на приборе ФПС-3М с фотоэлектрической регистрацией в интервале углов $40^\circ - 140^\circ$. В качестве источника света использовали лампу ДРШ-250. Длина световой волны составляла 578 нм. В указанном интервале углов измеряли отношения Рэлея R_{H_v} и R_{V_v} соответственно для горизонтально и вертикально поляризованного света при вертикальной поляризации падающего. Экспериментальные зависимости $1/\sqrt{R_{H_v}}$ и $1/(R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v})^{1/2}$ от $\sin^2\theta/2$ для растворов исследуемых фракций оказались линейными, что позволило при расчетах структурных параметров использовать экспоненциальные функции корреляции $\gamma(r) = e^{-a_{V_v}/r}$ и $f(r) = e^{-a_{H_v}/r}$, где a_{V_v} – радиус корреляции флюктуации поляризуемости и a_{H_v} – радиус корреляции флюктуации ориентации.

По известным соотношениям [9] были рассчитаны указанные выше параметры, а также средние квадраты флюктуаций поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$. Найденные из изотропных компонент рассеяния

$(R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v})$ радиусы корреляции флюктуаций

поляризуемости a_{V_v} для растворов всех исследованных фракций приведены на рис. 1 в зависимости от параметра $c[\eta]$. Видно, что имеются существенные различия в характере изменения для разных образцов как в области разбавленных ($c[\eta] < 1$), так и в области умеренно концентрированных ($c[\eta] \geq 1$) растворов. Обращает на себя внимание то, что для растворов образцов 1, 5, 6, 7, 8 полученные экстраполяцией значения $a_{V_v}|_{c \rightarrow 0}$ лежат существенно ниже, чем для растворов образцов 3, 4 и нефракционированного пектина.

При исследовании модельных систем [9] было показано, что значения $a_{V_v}|_{c \rightarrow 0}$ в растворах, не содержащих агрегаты, связаны с молекулярными размерами (радиусом инерции изолированной цепи R_{g_i}) соотношением $a_{V_v}|_{c \rightarrow 0} = 0.4R_{g_i}$. Небольшие по сравнению с длиной волны света размеры макромолекул пектина не могут быть надежно измерены методом светорассеяния. Оценка их с использованием известного соотношения Флори и измеренных характеристических вязкостей показывает, что

Характеристические вязкости $[\eta]$ и относительные оптические плотности D фракций яблочного пектина

| Фракция, № | $[\eta]$ | D |
|---------------------------------|----------|------|
| 1 | 3.25 | 1.15 |
| 2 (нефракционированный образец) | 2.50 | 0.83 |
| 3 | 2.50 | 0.85 |
| 4 | 1.50 | 0.81 |
| 5 | 1.75 | 1.24 |
| 6 | 1.25 | 0.96 |
| 7 | 1.00 | 1.06 |
| 8 | 0.52 | 0.62 |

радиусы инерции изолированных макромолекул фракций 1.5 - 8 лежат вблизи 500 Å и указывают на молекулярный характер растворов этих фракций в области предельных разбавлений. С повышением концентрации в этих растворах образуются флюктуационные ассоциаты. О существовании последних свидетельствует тенденция к экстремальному (с максимумом) изменению параметра a_{V_v} с ростом концентрации. Эта особенность, как было отмечено в работе [10], является следствием двух эффектов – уменьшением размеров макроцепей и усиления ассоциативных процессов с увеличением концентрации. Для растворов фракций 3, 4 и нефракционированного образца значения a_{V_v} при $c \rightarrow 0$ составляют ~400 Å, т.е. значительно выше таких для индивидуальных молекул, причем a_{V_v} не изменяется с ростом концентрации. Эти данные указывают на то, что в растворах фракций 3 и 4 и

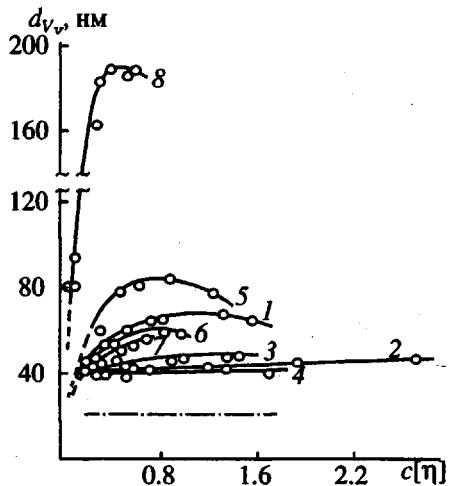


Рис. 1. Зависимость радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости a_{V_v} от параметра $c[\eta]$ (c – концентрация, $[\eta]$ – характеристическая вязкость) для фракций пектина в водно-солевом растворе. $[\eta] = 3.25$ (1), 2.5 (2, 3), 1.5 (4), 1.75 (5), 1.25 (6), 1.0 (7) и 0.52 (8). Цифры на кривых – номера фракций. Штрихпунктирная линия соответствует $a_{V_v} = R_{g_i} / \sqrt{6}$, где R_{g_i} – среднее значение радиусов инерции изолированных макромолекул фракций пектина.

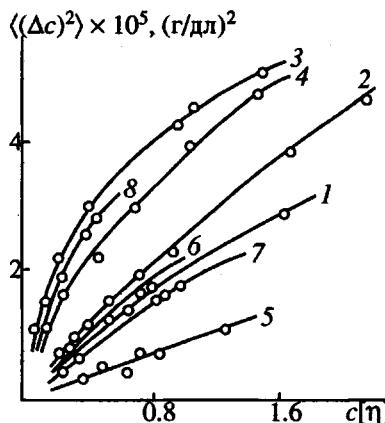


Рис. 2. Средний квадрат флюктуаций концентрации в водно-солевых растворах фракций пектин как функция параметра $c[\eta]$. $[\eta] = 3.25$ (1), 2.5 (2, 3), 1.5 (4), 1.75 (5), 1.25 (6), 1.0 (7) и 0.52 (8).

нефракционированного образца содержатся агрегаты ("долгоживущие" ассоциаты) макромолекул.

Особенности надмолекулярной структуры растворов фракций пектина должны определяться спецификой внутри- и межмолекулярных взаимодействий функциональных групп. С целью качественного анализа характера этих взаимодействий нами были проведены измерения инфракрасных спектров поглощения полученных фракций. Идентификация карбоксильных групп проведена на основе полосы поглощения 1745 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям карбонила $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе макромолекулы пектина. Относительную оптическую плотность $D = D_{1745}/D_0$ рассчитывали с использованием внутреннего стандарта – оптической плотности D_0 полосы 1145 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям цикла.

Значения D для фракций 1, 5, 6 и 7, равные соответственно 1.15, 1.24, 0.96 и 1.06, значительно выше таковых для фракций 3, 4 и нефракционированного образца (соответственно 0.85, 0.81 и 0.83). Это обстоятельство позволяет предполагать, что во фракциях 3, 4 и в нефракционированном образце имеется меньшее количество свободных гидроксильных групп вследствие реализации внутримолекулярных связей, приводящих к образованию в растворе агрегатов, не распадающихся при разбавлении.

Для оценки термодинамического качества исследованных растворов из экспериментальных значений $\langle\eta^2\rangle$ были рассчитаны средние квадраты флюктуаций концентрации $\langle(\Delta c)^2\rangle$ по известному [11] соотношению

$$\langle(\Delta c)^2\rangle = \langle\eta^2\rangle \frac{4\pi}{(dn/dc)^2 n},$$

где dn/dc – инкремент показателя преломления n .

Полученные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что при постоянном значении параметра $c[\eta]$ флюктуации концентрации в растворах фракций 3, 4 и нефракционированного образца существенно больше, чем в растворах фракций 1.5 - 8. Мы предполагаем, что это является следствием более плохого термодинамического качества используемого растворителя по отношению к агрегатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pancev I.N., Kirtchev N.A., Kratchanov Chr.C., Proichev T. // Carbohyd. Polym. 1988. V. 8. P. 257.
2. Anger H., Berth G. // Carbohyd. Polym. 1986. V. 6. P. 193.
3. Davis M.A., Gidley M.J., Morriss E.R., Powell D.A., Rees D.A. // Intern. Biol. Macromol. 1980. V. 2. № 5. P. 330.
4. Plashina I.G., Semenova M.G., Braudo E.E., Tolstogusov V.B. // Carbohyd. Polym. 1985. V. 5. P. 159.
5. Hourdet D., Muller G. // Carbohyd. Polym. 1987. V. 7. P. 303.
6. Chapman N.G., Morris V.I., Selvendran R.R., O'Neill M.A. // Carbohyd. Res. 1987. V. 165. P. 53.
7. Sawayama S., Kawabata A., Nakahara H., Kamata T.V. // Food Hydrocolloids. 1988. V. 2(1). P. 31.
8. Шелухина Н.П., Абаева Р.Ш., Аймухамедова Г.Б. // Пектин и параметры его получения. Фрунзе: Илим, 1987. С. 108.
9. Каллистов О.В., Кривобоков В.В., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Кутузов Ю.И., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
10. Каллистов О.В., Кузнецова Г.Б., Светлов Ю.Е., Карчмарчик О.С., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 748.
11. Калинина Н.А., Каллистов О.В., Кузнецова Н.П., Батракова Т.В., Ромашкова К.А., Гусинская В.А., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 695.

Supermolecular Structure of Aqueous Salt Solutions of Apple Pectin Fractions: Elastic Light Scattering Measurements

G. G. Mel'nikova*, G. B. Kuznetsova, O. V. Kallistov**, and A. V. Sidorovich**

* Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of Kyrgyzstan
pr. Chu 265, Bishkek, 720171 Kyrgyzstan

** Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Three scattering centers – macromolecules, fluctuation associates, and aggregates – were identified in aqueous salt solutions of fractions of apple pectin in the study using elastic scattering of polarized light. The mean-square concentration fluctuation $\langle(\Delta c)^2\rangle$ is greater for solutions of pectin containing aggregates than for solutions without aggregates provided that $c[\eta]$ is constant (c is concentration, $[\eta]$ is intrinsic viscosity).