

УДК 541.64:536.4

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В ПЕКТИНЕ И ДИАГРАММА ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ ПЕКТИН–ВОДА

© 2007 г. В. Ф. Урьяш\*, А. Е. Груздева\*\*, Н. Ю. Кокурина\*,  
Н. В. Гришатова\*\*, Л. А. Фаминская\*

\*Научно-исследовательский институт химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603095 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Закрытое акционерное общество “Биоцентр”  
603950 Нижний Новгород, Сормовское ш., 1а

Поступила в редакцию 30.10.2006 г.

Принята в печать 27.03.2007 г.

Измерена теплоемкость в области 80–320 К и проведен дифференциальный термический анализ в области 80–450 К смесей пектинов различной степени этерификации с водой. Изучено влияние воды на физические переходы пектинов. Определена растворимость воды в пектиновых смесях различной степени этерификации при температуре плавления жидкого компонента. По полученным данным построена и проанализирована диаграмма физических состояний системы пектин–вода в широком интервале температур и во всей области концентраций компонентов.

### ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическая совместимость полимеров с пластификаторами, другими словами, растворимость пластификаторов в полимерах представляет как теоретический, так и практический интерес. Как известно, с одной стороны, при повышении концентрации жидкого компонента в системе (до достижения предела его растворимости в полимере) понижается температура стеклования высокомолекулярного компонента; с другой стороны, при введении в полимер пластификатора в количестве большем, чем он может раствориться, происходит выделение избытка пластификатора в отдельную фазу, которая кристаллизуется при охлаждении или выпотевает при нагревании. В результате ухудшаются физико-механические характеристики и товарный вид полимерной системы. Поэтому в работе калориметрическим методом [1–4] по энталпии плавления фазы “свободной” воды определена растворимость ее в образцах пектинов различной степени этерификации  $\alpha$ , выделенного из яблок, для чего измерена теплоемкость  $C_p^{\circ}$  в области 80–320 К их смесей с водой, содержащих избыток воды, превышающий предел ее растворимости в полисаха-

риде. Кроме того, методом ДТА определена температура релаксационных переходов в смесях пектинов с водой, содержащих различное количество жидкого компонента. По полученным данным о температуре переходов и растворимости воды в пектине построена диаграмма физических состояний системы пектин–вода в широком температурном интервале и во всей области концентраций компонентов. Диаграмма позволяет определить температурные и концентрационные границы образования гомогенных смесей, т.е. истинных растворов воды в пектине и пектина в воде, а также двухфазных студней, в которых один из растворов микрокапельно распределен в матрице другого.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Образцы

Основной структурной единицей макромолекулы пектинов является полигалактуроновая кислота, которая частично этерифицирована метиловым спиртом [5]. Пиранозные циклы в ее молекуле связаны 1,4- $\beta$ -глюкозидной связью. Брутто-формула пектинов имеет вид  $[C_5H_7O_4(COOH)_{1-m}(COOC(CH_3)_3]_n$ , а ММ повторяющегося звена рассчитывается по формуле

E-mail: ltch@ichem.unn.ru (Урьяш Владимир Файвишевич).

(176.13 + 14.02 $m$ ). Исследовали яблочные пектины марки Classic, выпускаемые Производственным объединением “Herbstreith&Fox” (ФРГ). Был взят пектин AS-401 ( $\alpha = 63\text{--}65\%$ ) со средней скоростью студнеобразования, определенной на приборе ридгелиметре по международному методу США-Car, а также пектин AU-202 ( $\alpha = 68\text{--}76\%$ ) чистый, нестандартизованный. ММ повторяющееся звена AS-401 (средняя величина  $\alpha_{cp} = 64\%$ ) равна 185.10 и AU-202 ( $\alpha_{cp} = 72\%$ ) – 186.22. Проведенный ДТА показал, что в воздушно-сухих пектинах содержится остаточная вода: 8.1 мас. % в AS-401, 6.4 мас. % в AU-202. Вода удаляется из образцов при ~395 К. Поэтому перед экспериментами образцы сушили в вакууме 0.6 Па при 400 К в течение 1 ч. После этого масса образцов оставалась постоянной.

Бинарные смеси пектинов AS-401 и AU-202 с 79.1 мас. % воды, содержащие избыток, превышающий предел ее растворимости в полисахариде, готовили прямым смешением компонентов. Для лучшего распределения жидкого компонента в полимере смесь выдерживали в герметичном толстостенном сосуде при давлении 3 МПа и 333 К в течение 10 ч. Смеси, концентрация воды в которых была меньше предела растворимости, готовили как выдерживанием пектина в парах воды, так и испарением воды в вакууме из образцов с большим количеством  $H_2O$ . Температуры физических переходов у образцов, приготовленных обоими способами, совпадали. ММ смеси пектина с водой  $M_{cm}$  рассчитывали по формуле

$$M_{cm} = M_1X_1 + M_2X_2, \quad (1)$$

где  $M_1$  – ММ повторяющегося звена пектина,  $M_2$  – ММ воды,  $X_1$  и  $X_2$  – мольные доли пектина и воды в смеси соответственно.

#### *Аппаратура и методика измерений*

Теплоемкость бинарных смесей пектина AS-401 и AU-202 с водой изучали в области 80–320 К в вакуумном адиабатическом калориметре Харьковского физико-технического института низких температур АН Украины [6, 7]. Энергетический эквивалент калориметра определяли по теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики на отсутствие систематической ошибки измерили и сопоставили с данными [8] теплоем-

кость бензойной кислоты марки К-1 (Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург). Различие полученных результатов и данных [8] составило 0.3% при  $T = 80\text{--}320$  К. Подъем температуры в опытах 1.5–2.0 К. Поэтому поправку на кривизну функции  $C_p^\circ = f(T)$  при расчете теплоемкости не вводили. Отклонения экспериментальных данных от усредняющих кривых не превышали 0.3%. Масса образцов смесей пектина с водой, загружаемых в калориметрическую ампулу, равна 3.3503 г для AS-401 и 3.4258 г для AU-202.

Температуру стеклования  $T_c$  в образцах определяли по зависимости  $C_p^\circ/T = f(T)$  с погрешностью  $\pm 1$  К. За температуру плавления  $T_{pl}$  закристаллизовавшейся части жидкого компонента в образцах смесей полимер–жидкость, содержащих избыток, превышающий предел растворимости, принимали среднее значение температуры в интервале минимального подъема ее в процессе непрерывного нагревания образца в области плавления фазы жидкого компонента (по кривым нагревания). Воспроизводимость результатов составляла 0.1 К.

Сущность калориметрического метода определения растворимости  $\omega$  кристаллизующихся жидкостей в полимерах [1–4] при температуре плавления жидкости или несколько ниже ее заключается в том, что рассчитывается концентрация, до которой отсутствует кристаллизация жидкого компонента в полимерной системе. Если количество жидкости превышает ее растворимость, фаза жидкого компонента находится в равновесии с полимерным раствором. Из энталпии плавления массы соответствующих кристаллов рассчитывается масса фазы жидкого компонента, а по этой величине и общему составу смеси вычисляется растворимость жидкого компонента в полимере по формуле

$$\omega (\text{мас. \%}) = \frac{mC_2 - 100q/\Delta h}{m - q/\Delta h}, \quad (2)$$

где  $q$  (Дж) – количество энергии в форме теплоты, необходимое для плавления кристаллов фазы “свободного” пластификатора;  $\Delta h$  (Дж/г) – удельная энталпия плавления пластификатора;  $m$  (г) – масса образца;  $C_2$  (мас. %) – массовая доля пласти-

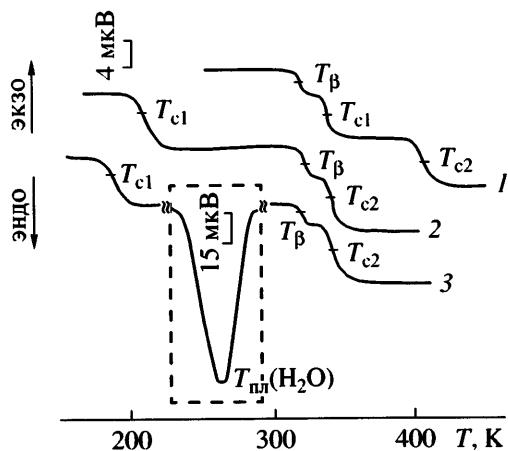


Рис. 1. Термограммы образцов смесей пектина AS-401 с водой, содержащих 0 (1), 21.5 (2) и 58.0 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  (3).

фикатора в образце. Погрешность определения растворимости этим методом составляет 0.5–1% (выражена доверительным интервалом с вероятностью 95%).

ДТА в области 80–450 К выполняли на приборе собственной конструкции [9]. Навески образца и эталона ~0.5 г. В качестве эталона использовали кварц. Образцы смесей пектин–вода и эталон загружали в стеклянные герметизируемые тигли. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. Скорость нагревания в опытах составляла 5 К/мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Для измерения температуры образца и разности температур между образцом и эталоном использовали хромель–копелевые термопары. Измери-

тельную термопару калибровали по образцовому платиновому термометру сопротивления. Погрешность измерения температуры ±0.5 К. Для проверки работы описанной установки определяли  $T_{\text{пл}}$  эталонного  $\text{n}$ -гептана и  $T_c$  очищенного глицерина. Полученные результаты совпали с соответствующими литературными данными для  $\text{n}$ -гептана с погрешностью 0.2 К [10], для глицерина – 1 К [11]. По рекомендации International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) [12, 13] за температуру релаксационных переходов ( $T_c$  и  $T_\beta$ ) полимеров и их смесей с пластификаторами принимали среднюю температуру интервала, в котором происходит переход, так как именно эта температура обладает наилучшей воспроизводимостью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами [5] была измерена теплоемкость образцов исходных пектинов AS-401 и AU-202 в области 6(80)–330 К и проведен их ДТА. В изученных пектинах были зарегистрированы два температурных интервала расстекловывания со средними температурами  $T_{c1} = 332.5$  К и  $T_{c2} = 404.5$  К для AS-401, а также  $T_{c1} = 354$  К и  $T_{c2} = 399$  К для AU-202. Кроме того, на термограммах и кривых  $C_p^\circ = f(T)$  проявился  $\beta$ -переход ( $T_\beta(\text{AS-401}) = 320$  К и  $T_\beta(\text{AU-202}) = 332$  К), связанный с возбуждением колебаний пиранозных колец вокруг глюкозидных связей [1–4, 14, 15]. Наличие указанных релаксационных переходов обусловлено, по-видимому, сложной молекулярной и надмолекулярной структурой пектина [1–4]. Как видно из рис. 1 и табл. 1, вода оказывает пластифицирующее действие на пектин AS-401, понижая его температуру стеклования.

У образцов с массовой долей воды 8–30% (рис. 1, кривая 2), как и в случае обезвоженного пектина (рис. 1, кривая 1), на термограммах видны две области расстекловывания и  $\beta$ -переход с соответствующими им температурами физических переходов  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_\beta$ . Как и следовало ожидать, при возрастании концентрации воды в системе температуры стеклования понижались, а соответствующий им скачок базовой линии на термограммах увеличивался. Такое влияние на температуры стеклования полимера оказывает растворенное (распределенное молекулярно) в нем низкомоле-

Таблица 1. Температура физических переходов в системе пектин (AS-401)–вода

Содержание воды в образце, мас. %	$T_{c2}$ , К	$T_{c1}$ , К	$T_\beta$ , К	$T_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{O})$ , К
0	404.5	332.5	320	–
8.1	344	251	324	–
12.8	341	240	322	–
21.8	336	212	323	–
28.3	335	196	324	–
35.0	334	196	322	253
45.0	332	188	322	265
58.0	333	187	324	267
70.0	333	189	324	267
80.0	333	187	322	268
100	–	–	–	273

кулярное вещество. Температура  $\beta$ -перехода при этом остается практически постоянной.

Для смесей, содержащих  $\geq 35$  мас. % воды (рис. 1, кривая 3), наблюдался еще и эндотермический пик плавления не растворенной в пектине "свободной" воды. При таких концентрациях жидкого компонента система становится двухфазной, и фаза "свободной" воды перестает практически влиять на температуру стеклования насыщенного раствора воды в микрообластях пектина разной степени упорядоченности.

Измерение теплоемкости образцов AU-202 и AS-401 с 79.1 мас. %  $H_2O$  (рис. 2) показало, что при первоначальном быстром ( $\sim 20$  К/мин) охлаждении образцов от комнатной температуры насыщенный раствор воды в пектине застекловывается, а фаза "свободной" воды закристаллизовывается (рис. 2, участок кривой AB). При дальнейшем нагревании на кривой  $C_p^{\circ} = f(T)$  данного образца в интервале 180–220 К расстекловывается насыщенный раствор воды в пектине (участок BC) ( $T_c = 198$  К для AU-202 и  $T_c = 195$  К для AS-401). После этого в системе присутствует высокоэластический насыщенный раствор и кристаллический избыток воды (участок CD). Затем проявляется эндотермический эффект при 272.8 К (AU-202) и 271.8 К (AS-401), который можно отнести к плавлению фазы избытка воды, превышающего предел растворимости (участок DE). После плавления фазы воды образуется

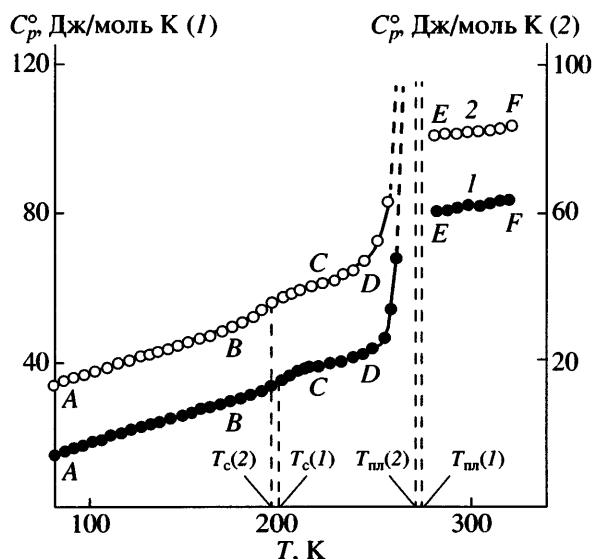


Рис. 2. Теплоемкость образцов бинарных смесей пектина AU-202 (1) и AS-401 (2) с 79.1 мас. %  $H_2O$ . Пояснения в тексте.

смесь высокоэластического насыщенного раствора и фазы практически чистой жидкой воды (участок EF), так как растворимость полимеров в пластификаторах, как правило, очень мала [1–3, 16]. Усредненные значения теплоемкости образцов бинарных смесей пектина AS-401 и AU-202 с 79.1 мас. % воды представлены в табл. 2.

Далее определили количество теплоты  $q$  (Дж), необходимое для плавления кристаллов фазы "свободной" воды. По формуле (2) рассчитали

Таблица 2. Усредненные значения теплоемкости образцов смесей пектина AS-401 (числитель) и AU-202 (знаменатель) с 79.1 мас. % воды ( $M_{cm} = 22.20$ )

$T$ , К	$C_p^{\circ}$ , Дж/моль К	$T$ , К	$C_p^{\circ}$ , Дж/моль К
Стеклообразный насыщенный раствор воды в пектине + фаза кристаллического избытка воды		Высокоэластический насыщенный раствор воды в пектине + фаза кристаллического избытка воды	
80/80	14.20/14.10	210/210	37.80/35.60
100/100	17.40/17.40	220/220	39.40/37.60
120/120	20.50/20.50	230/230	41.50/39.50
140/140	23.40/23.40	240/240	43.30/41.60
160/160	26.40/26.40	250/250	45.00/44.00
180/180	29.80/29.60	260/260	46.80/46.30
		271.8/272.8	49.00/49.10
Высокоэластический насыщенный раствор воды в пектине + фаза жидкого избытка воды			
271.8/272.8	80.25/79.90	300/300	81.80/81.20
280/280	80.60/80.25	310/310	82.30/81.80
290/290	81.20/80.70	320/320	83.00/82.50

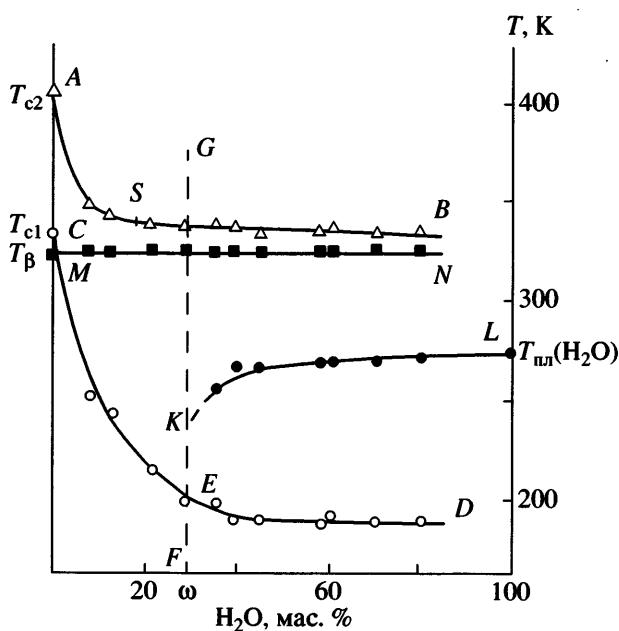
**Таблица 3.** Данные опытов по определению растворимости воды  $\omega$  в пектинах для бинарных образцов с 79.1 мас. %  $H_2O$

Опыт, №	Масса образца, г	Энталпия плавления кристаллов "свободной" воды, Дж	Масса фазы избытка воды, г	$\omega$ , мас. %
Пектин AU-202				
1	3.4258	789.08	2.3640	32.6
2	3.4258	790.79	2.3691	32.3
3	3.4258	790.96	2.3696	32.3
			Средняя величина	$32.4 \pm 0.1$
Пектин AS-401				
1	3.3503	784.09	2.3490	30.2
2	3.3503	777.38	2.3289	31.6
			Средняя величина	$30.9 \pm 0.7$

растворимость воды  $\omega$  (мас. %) в пектине AS-401 при 271.8 К, а в пектине AU-202 при 272.8 К. Полученные результаты представлены в табл. 3. Видно, что увеличение степени этерификации пектина вызывает небольшое возрастание предела растворимости воды в полисахариде.

По полученным значениям температур переходов и растворимости воды в пектине построили диаграмму физических состояний системы пектин (AS-401)-вода (рис. 3). На диаграмме кривые *ASB* и *CED* – концентрационные зависимости тем-

ператур стеклования растворов воды в упорядоченных и аморфных микрообластях пектина соответственно; отрезки *SB* и *ED* – температуры стеклования насыщенных растворов воды в областях пектина различной степени упорядоченности. Из диаграммы видно, что насыщение водой более упорядоченных (высокоассоциированных) областей пектина по сравнению с менее упорядоченными областями (точка *S* расположена левее точки *E*) наступает при более низком общем содержании воды в биополимере. Аналогичным образом ведут себя системы крахмал–вода [3] и agar–вода [17]. *MN* – линия температур  $\beta$ -перехода пектина. Определенному нами значению концентрации насыщенного раствора воды в пектине (31 мас. %) соответствует вертикаль *FEKG*. Слева от этой прямой существуют гомогенные растворы воды в пектине, а справа – гетерогенные смеси фазы "свободной" воды с насыщенным раствором ее в пектине. Линия *KL* – концентрационная зависимость температуры плавления кристаллической фазы "свободной" воды. Следует отметить, что в системе пектин–вода значительно (на ~30 К) понижается  $T_{\text{пл}}$  фазы воды (точка *K* на диаграмме) при увеличении содержания полисахарида в смесях. Такая зависимость  $T_{\text{пл}}$  в области двухфазности системы (правее вертикали *FEKG*) не отвечает правилу фаз Гиббса [18], в соответствии с которым в этой области находятся в равновесии три фазы (насыщенный раствор воды в пектине, сильно разбавленный раствор пектина в воде и кристаллы воды). Поэтому равновесие будет нонвариантным, и  $T_{\text{пл}}$  воды должна оставаться постоянной. Именно такую картину наблюдали в си-



**Рис. 3.** Диаграмма физических состояний системы пектин AS-401–вода. Пояснения в тексте.

стемах крахмал–вода [3] и агар–вода [17]. Такое понижение  $T_{\text{пл}}$  фазы воды связано, очевидно, с содержанием в изученном пектине небольшого количества (доли процента) неорганических солей, которые образуют с избытком воды эвтектическую смесь.

В системе пектин–вода отсутствует стеклование неравновесной смеси стеклообразного насыщенного раствора воды в полисахариде и стеклообразной фазы “свободной” воды. Такое состояние системы получалось, например, при быстром охлаждении (~20 К/мин) образцов бинарных смесей крахмала [3] и хитина с водой [4], содержащих небольшой избыток воды. В системе пектин–вода фаза избытка жидкого компонента кристаллизовалась при охлаждении смесей вне зависимости от их термической предыстории. Аналогичным образом вела себя система агар–вода [17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования физико-химических свойств яблочных пектинов различной степени этерификации и их смесей с водой показали, что у этих полисахаридов наблюдается  $\beta$ -переход, связанный с возбуждением колебаний пиранозных колец относительно глюказидных связей, и два температурных интервала расстекловывания. Из полученных данных следует, что увеличение степени этерификации пектина вызывает небольшое возрастание предела растворимости воды в полисахариде. Насыщение водой более упорядоченных (высокоассоциированных) областей пектина по сравнению с менее упорядоченными областями наступает при более низком общем содержании воды в биополимере. Наблюдаемое понижение температуры плавления фазы “свободной” воды связано с содержанием в изученном пектине небольшого количества (доли процента) неорганических солей, которые образуют с избытком воды эвтектическую смесь.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya., Khlystova T.B., Moseyeva Ye.M., Maslova V.A. // Acta Polymérica. 1983. B. 34. № 8. S. 482.*
- Uryash V.F., Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Khlystova T.B. // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 409.*
- Урьяш В.Ф., Карякин Н.В., Груздева А.Е. // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 61.*
- Урьяш В.Ф. // Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение/Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 119.*
- Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю., Гришатова Н.В., Ларина В.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1383.*
- Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П., Зорин А.Д. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.*
- Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К., Нуруллаев Н.Г., Рожновская Л.Н. // Измер. техника. 1974. № 7. С. 29.*
- Склянкин А.А., Стрелков П.Г. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1960. № 2. С. 100.*
- Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1978. Вып. 7. С. 88.*
- Douglas T.B., Furukawa G.T., McCoskey R.E., Ball A.L. // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1954. V. 53. P. 139.*
- Ahlberg J.E., Blanchard E.R., Lundberg W.O. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 539.*
- Garn P.D., Menis O. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1976. V. 17. P. 151.*
- Garn P.D., Menis O. // J. Macromol. Chem. B. 1977. V. 13. P. 611.*
- Мочалов А.Н., Рабинович И.Б., Урьяш В.Ф., Хлюстова Т.Б., Михайлов Б.М. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1981. С. 16.*
- Мочалов А.Н., Хлюстова Т.Б., Малинин Л.Н. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1982. С. 59.*
- Чалых А.Е., Герасимова В.К., Михайлова Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.*
- Урьяш В.Ф., Маслова В.А., Чижикова В.А. // Биосовместимость. 1994. Т. 2. № 2. С. 77.*
- Аносов В.Я., Озерова М.И., Фишаков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.*

## Calorimetric Determination of Solubility of Water in Pectin and Physical State Diagram of a Pectin–Water System

V. F. Ur'yash<sup>a</sup>, A. E. Gruzdeva<sup>b</sup>, N. Yu. Kokurina<sup>a</sup>,  
N. V. Grishatova<sup>b</sup>, and L. A. Faminskaya<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Research Institute, Lobachevskii State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603095 Russia

<sup>b</sup> ZAO Biotsentr,  
Sormovskoye sh. 1a, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

e-mail: ltch@ichem.unn.ru

**Abstract**—For the mixtures of pectin of different esterification degrees and water, heat capacities in the range of 80–320 K have been measured, and DTA measurements have been carried out in the range of 80–450 K. The effect of water on the physical transitions of pectin has been studied, and the solubility of water in pectins of different esterification degrees at the temperature of melting of a liquid component has been determined. On the basis on the experimental data, the physical state diagram of the pectin–water system has been constructed and analyzed for the whole range of component concentrations within a wide temperature interval.