

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПЕКТИНА

Т. П. Перченко, М. Ю. Плетнев

Пектин представляет собой высокомолекулярный природный полисахарид, основным структурным элементом которого является частично метоксилированная D-галактуроновая кислота. Его водные растворы не-ньютоновские и склонны к застуднению [1], что находит применение в пищевой, фармацевтической промышленности, а также в технике. Сравнительно мало обращали внимание на модифицирование вязкостных свойств пектиновых растворов добавками низкомолекулярных веществ. Отчасти это связано с их капризным поведением, зависящим от условий приготовления и хранения, от малейших примесей, от pH раствора. В частности [1], введение солей одновалентных катионов вызывает понижение вязкости, особенно выраженное для низкометоксилированных образцов пектина. Соли двух- и трехвалентных катионов дают обратный эффект, хотя в малых концентрациях хлористый алюминий повышает прочность пектиновых студней [2]. Глицерин, низшие сахара улучшают скорость растворения пектина, но слабо сказываются на его вязкости [1]. Данные о влиянии органических соразтворителей и гидротропов в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — проследить влияние простейших (1 : 1) электролитов и гидротропов разной структуры на эффективную (кажущуюся) вязкость концентрированного водного раствора высокометоксилированного пектина.

Яблочный пектин, ОСТ 18-68-72, со степенью метоксилирования 80 % [3] пересаждали из раствора в дистиллированной воде ацетоном. Сгустки пектина отделяли, промывали водно-ацетоновым раствором и сушили двое суток на воздухе при 40—45°. Содержание остаточной влаги по Фишеру — 1,2 мас. %. Рабочие 7 %-ные растворы пектина готовили разбавлением исходного 10 %-ного водного раствора, доведенного лимонной кислотой до pH 4, что отвечает интервалу его максимальной стабильности [1]. При этом «чисто» водный раствор разбавляли дистиллированной водой, а остальные — водой и навеской либо соли (до 0,5 М), либо органической гидротропной добавки (до концентрации 5 мас. %). Исходный раствор готовили с вечера, рабочие растворы — утром следующего дня, и в тот же день измеряли вязкость. Соли и растворители были не ниже квалификации «ч. д. а.», мочевины («ч.») дополнительно очищали перекристаллизацией из воды. Натрийлаурилсульфат — анионоактивное ПАВ с критической концентрацией мицеллообразования ~ 8 моль/м³ при 20° — синтезирован и очищен по известным методикам.

Все измерения проводили с термостатированием при $20,0 \pm 0,3^\circ$ на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (ГДР).

Билогарифмическая зависимость эффективной вязкости μ растворов пектина от градиента скорости γ показана на рис. 1. Добавки 0,5 М хлористого натрия и, особенно, хлористого тетраэтиламмония снижают μ раствора, что качественно согласуется с данными [1], однако при больших γ разница исчезает. Это снижение вызвано подавлением электростатического отталкивания ионогенных групп полисахарида и компактизацией клубка. С увеличением относительной скорости смежных слоев жидкости линейные макромолекулы пектина все более разворачиваются, вытягиваясь в направлении течения, количество контактов сокращается, μ падает и определяется в основном более слабыми взаимодействиями через посредство растворителя. Вязкость раствора с добавкой натрийлаурилсульфата при $\gamma > 100$ с⁻¹ оказывается даже выше вязкости водного раствора, что, вероятно, объясняется дополнительным электровязкостным эффектом, приносимым одноименно заряженными мицеллярными агрегатами этого ПАВ. Ассоциация его с

пектином, также несущим отрицательный заряд, невозможна (в аналогичных системах с натрийкарбоксиметилцеллюлозой [5] и с частично гидролизованным полиакриламидом [6] взаимодействия не обнаружено).

Наиболее интересно действие мочевины, оказывающей разрушающее влияние на структуру воды. При $\gamma=8-10 \text{ с}^{-1}$ отмечается резкое падение μ чуть ли не на порядок, свидетельствующее о массовом разрушении контактов и их обратимом восстановлении при $\gamma < 8 \text{ с}^{-1}$. Это

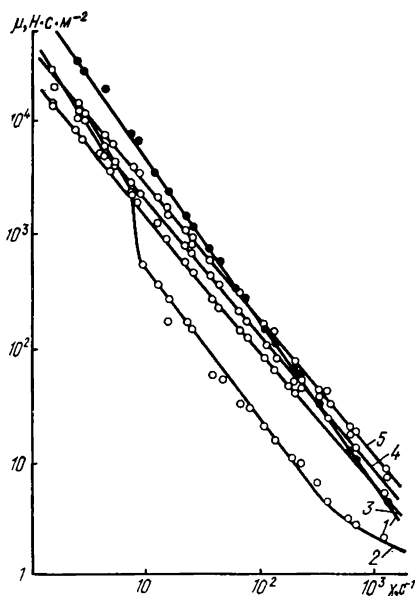


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости для 7 %-ных водных растворов пектина при 20°: 1 — без добавок; 2 — 5 мас. % мочевины; 3 — 0,5 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$; 4 — 0,5 M NaCl; 5 — 0,01 M $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$.

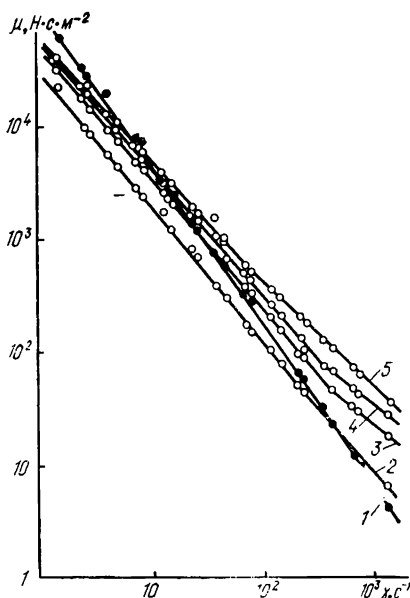


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости для 7 %-ных водных растворов пектина при 20° без добавок (1) и с добавками (5 мас. %): 2 — бутилцеллозольв; 3 — N-метилпирролидон; 4 — этиленгликоль; 5 — этанол.

должно означать, что в водном растворе с макромолекулами пектина, частично упорядоченным течением, внутреннее трение преимущественно обусловлено множественными водородными связями между его полярными группами через мостики из молекул воды. Мочевина разрушает их, поэтому с устранением электростатического вклада (из-за вытягивания цепей в направлении течения) μ падает особенно резко.

Этанол, этиленгликоль, N-метилпирролидон, бутанол (не показан) и бутилцеллозольв являются понизителями μ при малых γ (рис. 2), но по иным причинам. Во-первых, они уменьшают эффективную диэлектрическую проницаемость водного раствора, тем самым снижая возможность реализации электростатических взаимодействий между сегментами, несущими ионогенные группы. Во-вторых, большинство органических жидкостей, являясь для полисахаридов «плохими» растворителями [6, 7], способствует компактизации клубков их молекул, что также снижает внутреннее трение. При больших γ макромолекулы пектина полностью развернуты, и более высокая μ растворов определяется собственно добавками органических жидкостей. Повышение вязкости воды добавками спиртов описано, например, еще Пуазейлем [8] и объясняется, как известно, их упрочняющим влиянием на структуру воды.

На всех графиках $\lg \mu = f(\lg \gamma)$ рис. 1 и 2 μ почти линейно падает с γ , что характерно для многих других растворов (например, КМЦ [1, с. 643]) и расплавов полимеров, проявляющих псевдопластичность.

1. Whistler R. L., BeMiller J. N., Eds. Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives. — New York; London: Acad. Press, 1973.—807 p.
2. Орлов С. И., Гликман С. А. О факторах, влияющих на студнеобразующую способность пектина. — В кн.: Научный ежегодник Саратовского госуниверситета. Саратов, 1955, с. 556—558.
3. Парфененко В. В., Бузина Г. В., Фомина О. А. Виды пектина и их применение. — Хлебопек. конд. промышленность, 1980, № 8, с. 32—34.
4. Schwiiger M. J., Lange H. Über die Wechselwirkung zwischen Natriumcarboxymethylcellulose und Tensiden. — Tenside, 1968, 5, N 9/10, S. 257—259.
5. Sabbadin J., Francois J. Interaction between polyacryl amide and sodium dodecyl sulfate. — Coll. Polym. Sci., 1980, 258, N 11, p. 1250—1253.
6. Smidsrod O., Haug A. Precipitation of acidic polysaccharides by salts in ethand-water mixtures. — J. Polym. Sci., Pt. C, 1967, N 16, p. 1587—1598.
7. Плетнев М. Ю., Трапезников А. А. Коагуляция эфиров целлюлозы под влиянием неводных осадителей в присутствии электролитов. — Коллоид. журн., 1978, 40, № 2, с. 368—372.
8. Дорошевский А. Г. Исследование в области водно-спиртовых растворов. — М.: Тип. Императ. Моск. ун-та, 1911.—206 с.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт поверхностно-активных веществ, Шебекино

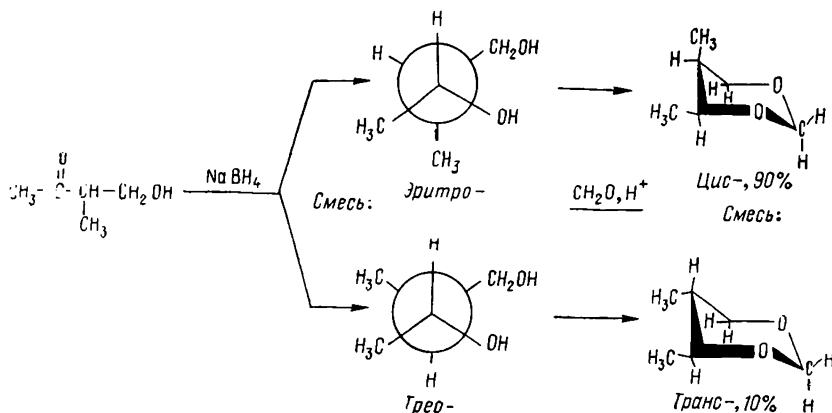
Поступила
27.07.82

УДК 547.451.62:512.942.6:541.63

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 4-ОКСИ-3-МЕТИЛБУТАНОНА-2 БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ

В. В. Кузнецов, А. И. Грень

Нами найдено, что восстановление 4-окси-3-метилбутанона-2 боргидридом натрия в среде изопропилового спирта протекает с высокой степенью стереоселективности и приводит к смеси эритро- и treoизомеров 2-метилбутандиола-1,3 в соотношении 90 : 10 соответственно. Стереоизомерный состав полученного диола установлен анализом синтезированной на его основе изомерной пары 4,5-диметил-1,3-диоксана, образование которого, как известно, проходит стереоспецифично и полностью отвечает соотношению изомеров исходного диола [1].



По данным ГЖХ соотношение *цис-транс*-изомеров в синтезированном 1,3-диоксане составляет 90 : 10; анализ спектра ПМР свидетельствует о том, что преобладающим является *цис*-изомер. Полученная величина стереоселективности хорошо объясняется циклической моделью правила Крама, согласно которой карбонильная группа в реакционно-способной конформации заслонена комплексобразующей группировкой в данном случае — CH_2OH [2].

ГЖХ-анализ проводили на приборе ЛХМ-72, детектор — катарометр, длина колонки — 4 м, при температуре 75° на фазах 5% SE-30 на хроматоне N-AW и 3% OV-17 на хроматоне N-Super, газ-носитель —