

С. А. ГЛИКМАН и С. И. ОРЛОВ

О МОЛЕКУЛЯРНОМ ВЕСЕ ПЕКТИНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 II 1950)

Среднечисленные и средневесовые молекулярные веса, являющиеся весьма важными характеристиками высокополимеров, для многих из них без особых затруднений могут быть найдены из сопоставления вискозиметрических и осмотических данных. Нельзя сказать того же о пектиновых веществах. Попытки выработать рациональную методику таких определений до сих пор не дали удовлетворительных результатов, что может быть объяснено сложностью состава пектиновых материалов и трудностью разделения пектина на фракции.

Нам, однако, удалось путем тщательного экстрагирования спирто-водными смесями с возрастающим содержанием воды в аналогичных условиях разделить на ряд достаточно однородных фракций два образца пектина, полученные из разного сырья разными методами. Предварительно оба образца были освобождены от негалактуроновых примесей переосаждением из водных растворов ацетоном.

Нами была изучена концентрационная зависимость вязкости и осмотического давления растворов этих фракций в воде с добавкой 1% NaF. Как показал Мальш⁽¹⁾, добавление NaCl к растворам пектина устраняет электровязкий эффект. Мы заменили хлористый натрий фтористым для предохранения растворов от развития микрофлоры в период длительных осмотических определений. На основании полученных данных были определены значения $[\eta]$, $(P/c)_{c \rightarrow 0}$ и M_n , построена кривая, выражающая зависимость $\lg [\eta]$ от M_n , а отсюда найдено значение констант уравнения

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-5} M_w^{1,22}.$$

Они сильно отличаются от констант уравнения Оуэнса и сотруди-ков⁽²⁾:

$$[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-6} M^{1,31},$$

найденных ими из сопоставления вискозиметрических данных с результатами определений молекулярных весов пектинов, произведенных Севеборном по методу диффузии и седиментации. Вычисленные по нашей формуле значения M_w для исследованных нами исходных образцов пектина оказались близкими к величинам их среднечисленных молекулярных весов ($M_w/M_n = 1,16$ и $1,14$) и гораздо ниже значений M_w , полученных из уравнения Оуэнса, которые превосходят M_n более чем в 2 раза.

Такое несоответствие значений M_w и M_n , отмеченное Оуэнсом и сотрудиками, они приписывают предполагаемой высокой степени гетерогенности объектов их исследования, очищенных, но не фракционированных.

Образец	Фракции	Концентрация спирта при экстрагировании	Выход в %	$[\eta]$	$(P/c)_{c \rightarrow 0}$ в см/г/100 мл	M_n	M_w	M_w по формуле Оуэнса	K'
А	Исх.	—	—	2,29	12,2	20660	23200	43700	0,54
	I	50	3,3	—	—	—	—	—	—
	II	43	3,3	0,30	—	—	4400	9500	0,07
	III	35	6,6	0,90	—	—	12300	21900	0,40
	IV	17	13,3	1,80	12,0	20660	18900	37200	0,43
	V	10	60,2	3,45	—	—	32100	58900	0,45
	VI	0	13,3	3,48	7,3	34000	32400	59100	0,56
К	Исх.	—	—	3,23	9,4	26400	30500	56300	1,57
	I	50	5,7	0,58	—	—	7500	15600	—
	II	43	16,2	1,53	14,8	16800	16500	31600	—
	III	35	10,1	1,90	13,1	19000	19800	38000	0,65
	IV	17	33,9	3,44	7,8	31800	31400	58800	1,05
	V	10	14,0	3,60	7,1	35000	33260	60900	2,00
	VI	0	20,1	3,12*	8,4*	29500*	29600	55000	2,25

* После высушивания осадка этой фракции около 50% перешло в нерастворимое состояние. В таблице приведены данные о растворимой части.

Однако результаты фракционирования исследованных нами объектов (см. табл. 1) вряд ли можно рассматривать как свидетельствующие о значительной гетерогенности этих образцов и, во всяком случае,

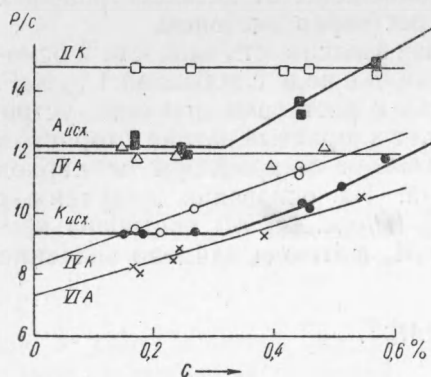


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенного осмотического давления для фракций двух образцов пектина и исходных, нефракционированных образцов

никак нельзя предполагать неоднородность наших фракций, особенно высокомолекулярных, полученных после ряда повторных экстракций спирто-водными смесями с возрастающим содержанием воды. А между тем, вычисленный по формуле Оуэнса — Севеборна молекулярный вес этих фракций, так же как для исходных образцов, оказывается вдвое больше, чем определенный осмотически. Это расхождение может свидетельствовать лишь о неприменимости уравнения Оуэнса.

Концентрационная зависимость приведенного осмотического давления, по данным Оуэнса и сотрудников, в пределах концентрации от 0,1 до 0,5% выражается прямыми, параллельными оси абсцисс. Такую зависимость мы получили только для относительно низкомолекулярных фракций (рис. 1), для высокомолекулярных же она выражалась прямыми, наклонными к оси абсцисс, а для исходных образцов в области концентраций 0,3 — 0,4% нами отмечены перегибы кривых.

На рис. 1 приведены для примера некоторые из полученных нами данных. Неизменность P/c Оуэнс объясняет негибкостью галактуроновых цепей. Такое объяснение неприменимо для полученных нами трех типов кривых. Более вероятно высказанное ранее С. Гликманом (3) предположение, что наклон кривых (P/c) — c связан, главным образом, с возникновением структур, а перегиб от горизонтальной части к наклонной — скачкообразным переходом от молекулярного состояния

к дискретной структуре раствора, содержащего ассоциированные группы молекул (4). В наших опытах мы не охватили области достаточно низких концентраций для высокомолекулярных фракций и достаточно высоких концентраций для фракций низкомолекулярных, приведенные же перегибы кривых для исходных образцов объясняются их гетерогенностью.

Аналогичная концентрационная зависимость наблюдается и для вязкости многих высокополимеров. В отношении низкомолекулярных фракций каучука она впервые была отмечена Б. Догадкиным (5) и также объяснена им переходом от преимущественно молекулярного состояния растворов к агрегированному. С. Глиманом была установлена и объяснена (6) зависимость точек перехода от молекулярного веса высокополимера. В отношении пектина эта зависимость проявляется наиболее ярко. Особенно убедительны данные для смеси двух пектинов: высокомолекулярного и низкомолекулярного (не фракционированных).

Из рис. 2 мы видим, что смеси характеризуются перегибом кривых ($\eta_{уд}/c$) — c в областях концентрации, промежуточных между точками перегибов, найденными для исходных образцов.

Наши исследования показали далее, что средний молекулярный вес пектинов, даже при одинаковой степени их однородности, не является единственным фактором, определяющим коллоидные свойства этого высокополимера.

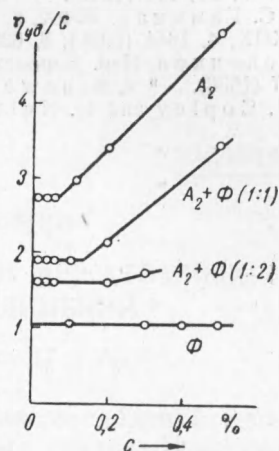


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной удельной вязкости для двух образцов пектина и их смесей (в соотношениях 1:1 и 1:2)

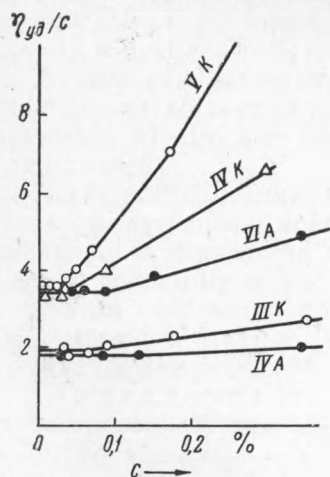


Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенной удельной вязкости нескольких фракций пектинов, с разными значениями константы K'

Из рис. 3 видно, что кривые ($\eta_{уд}/c$) — c при одинаковом молекулярном весе могут иметь разный наклон. Об этом же свидетельствуют значения констант

$$K' = \frac{(\eta_{уд}/c) - [\eta]}{c[\eta]^2},$$

приведенные в табл. 1. Эти особенности разных образцов пектинов и фракций могут зависеть от некоторых различий в химической природе пектиновых молекул и от большей или меньшей степени замещения водородов их карбоксильных групп различными катионами. Влияние последних на студнеобразующую способность пектина было в свое время показано одним из авторов (7) и в дальнейшем подтверждено работами Т. Гапоненкова (8), Стьюера (9), Шпейзера (10).

Сопоставление значений K' и других физико-химических характеристик пектина со свойствами пектиновых студней представляет значительный интерес. Однако этот сложный вопрос требует специального изучения.

Институт химии
Саратовского государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
9 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Malsch, *Biochem. Zs.*, **309**, 283 (1941). ² H. Owens, H. Lotzkar, T. Schultz and W. Maclay, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1628 (1946). ³ С. Гликман, *ЖФХ*, **12**, 82 (1938). ⁴ С. Гликман, *ДАН*, **65**, 701 (1949); *Уч. зап. Саратовск. ун-та*, **21**, 154 (1949). ⁵ Б. Догадкини и Г. Панченков, *ЖОХ*, **1**, 995 (1931). ⁶ С. Гликман, *ЖФХ*, **5**, 885 (1934); *Колл. журн.*, **10**, 180 (1948). ⁷ С. Гликман, *ЖПХ*, **4**, 1641 (1931); **5**, 628 (1932); *Koll. Zs.*, **57**, 330 (1931); **60**, 52 (1932). ⁸ Т. Гапоненков, *Изв. Воронежск. НИИ коллоидн. хим.*, № 1, 33 (1934); *Колл. журн.*, **2**, 47 (1936). ⁹ R. Stuewer, *Journ. phys. Chem.*, **42**, 305 (1938). ¹⁰ R. Speiser, M. Copley and G. Nuttling, *Journ. Phys. Coll. Chem.*, **51**, 117 (1947).