

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДОБАВОК НА  
КОНЦЕНТРАЦІЮ І РОЗМІР НАДМОЛЕКУЛЯРНИХ ЧАСТОК В РОЗЧИНАХ  
КАПА-КАРРАГІНАНУ**

**Гурський П.В.<sup>1</sup>, Маренкова Т. І.<sup>2</sup>, Перцевий, Ф.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>к.т.н., доцент (ХНТУСГ, Харків), <sup>2</sup>здобувач, ст. викладач (СНАУ, Суми),

<sup>3</sup>д-р техн. наук, проф. (ХДУХТ, Харків)

**Гурський П.В., Маренкова Т. І, Перцевий, Ф.В.** Досліджено надмолекулярну структуру розчинів капа-каррагінану. Вплив хлористого кальцію та триполіфосфату натрію на концентрацію та розміри надмолекулярних часток в розчинах капа-каррагінану.

*Ключові слова:* капа-каррагінан, функціональні добавки, хлористий кальцій, триполіфосфат натрію, наноструктурні надмолекулярні системи гелю.

**Gurskiy P.V., Marenkova T.I., Pertsevyi F.V.** The nadmolecular structure of solutions is investigational kapa-karraginan Influence of chlorous calcium and tripolifosfat of natriy sodium on a concentration and sizes of nadmolecular parts in solutions of kapa-karraginan.

*Keywords:* kapa-karraginan, functional additions, chlorous calcium, tripolifosfat of natriy, nanostructure nadmolecular systems of gel.

Постановка проблеми і її зв'язок із найважливішими науковими та практичними завданнями. Велика увага дослідників до природного полісахариду – капа-каррагінану пояснюється оригінальністю властивостей цього високомолекулярного гелеутворювача, його розчинністю у водному середовищі, здатністю до формування високов'язких та міцних гелів за участі таких функціональних добавок, як триполіфосфат натрію та хлористий кальцій [1-3].

Взаємодія складної полімерної матриці капа-каррагінану у водних системах з гелеутворюючими агентами, зокрема з іонами полівалентних металів, призводить до формування надмолекулярних структур гелевих комплексів полісахариду та істотній зміні структури його помірно-концентрованих водних розчинів. У цьому аспекті дослідження реологічних властивостей таких систем досить інформативне, оскільки саме реологічні властивості найбільш чутливі до змін молекулярної структури полімерної матриці даного полісахариду.

Проблеми взаємодії капа-каррагінану з низькомолекулярними речовинами, зокрема з іонами натрію або іншими полівалентними катіонами, представляють великий науковий і практичний інтерес [1-5]. Шляхом взаємодії капа-каррагінану з триполіфосфатом натрію та хлористим кальцієм можна одержати наноструктурну надмолекулярну систему гелю з новими функціонально-технологічними властивостями.

У водних розчинах гелеутворювача капа-каррагінану спіралі та біспіралі макромолекул утворюють агрегати або надмолекулярні частки (НМЧ). Дослідження надмолекулярної структури цих розчинів, залежності розміру та концентрації НМЧ від умов приготування і складу розчину важливі, тому що НМЧ, як і окремі макромолекули, є фрагментами гелю [6] і визначають його фізико-хімічні властивості. Енергія одиничних вузлових зв'язків між НМЧ у драглі приблизно на порядок вище енергії зв'язку між макромолекулами, тому міцність драглю визначається не лише природою та концентрацією драглеутворювача, але й концентрацією НМЧ та їх розмірами.

Сучасна теорія пов'язує структуроутворення зі взаємодією не тільки між вільними макромолекулами але й з наявністю в розчинах високомолекулярних з'єднань (ВМЗ) надмолекулярної структури, тобто часток або блоків, що були утворені з макромолекул. Надмолекулярні частки можуть взаємодіяти одна з одною або з окремими молекулами. Всі ці види взаємодій і приймають участь в утворенні структури.

Авторами [7,8,9] досліджено надмолекулярну структуру розчинів агару, агароїду, желатину та вплив на неї домішок солей харчових кислот. Незалежно від природи драглеутворювача, збільшення його масової концентрації призводить до зростання концентрації НМЧ. Кількість НМЧ в одиниці об'єму помітно зростає з часом за даної концентрації і температури, а також визначається способом приготування розчину, тривалістю його витримування та швидкістю охолодження.

Метою статті є:

- дослідження структуроутворюючих властивостей капа-карагінану;
- вивчення впливу взаємодії хлористого кальцію та триполіфосфату натрію з капа-карагінаном на розмір та концентрацію НМЧ у водних розчинах драглеутворювача.

Викладення основного матеріалу досліджень. Для пояснення результатів структуруючого ефекту в результаті взаємодії триполіфосфату натрію та хлористого кальцію з капа-карагінаном вивчали їх вплив на розмір та концентрацію НМЧ у водних розчинах капа-карагінану.

Розміри та концентрацію НМЧ можна визначити за методом спектрів каламутності, вимірюючи оптичну щільність ( $d$ ) розчинів та розраховуючи каламутність ( $\tau$ ) за підібраної

довжини хвилі ( $\lambda$ ) світла, що падає [7,8]. За даними вимірювання  $\tau$  і  $\lambda$  графічно знаходять хвилеву експоненту ( $n$ ).

$$n = d \cdot \ln \tau / d \cdot \ln \lambda \quad (1)$$

Потім, знаючи  $n$  і  $m$  (відносний показник заломлення часток) за таблицями характеристичних функцій [2] знаходять відносний розмір часток ( $a$ ) та коефіцієнт розсіювання ( $K$ ). Розмір НМЧ ( $r$ ) та їх концентрацію ( $N$ -кількість часток в одиниці об'єму, ч/см<sup>3</sup>) розраховують відповідно за рівняннями [7,9]:

$$a = 2\pi \cdot r \mu_o / \lambda \quad (2)$$

$$N = 1,26 \cdot 10^{17} \cdot \tau / ((\lambda')^2 \cdot K \cdot a^2) \quad (3)$$

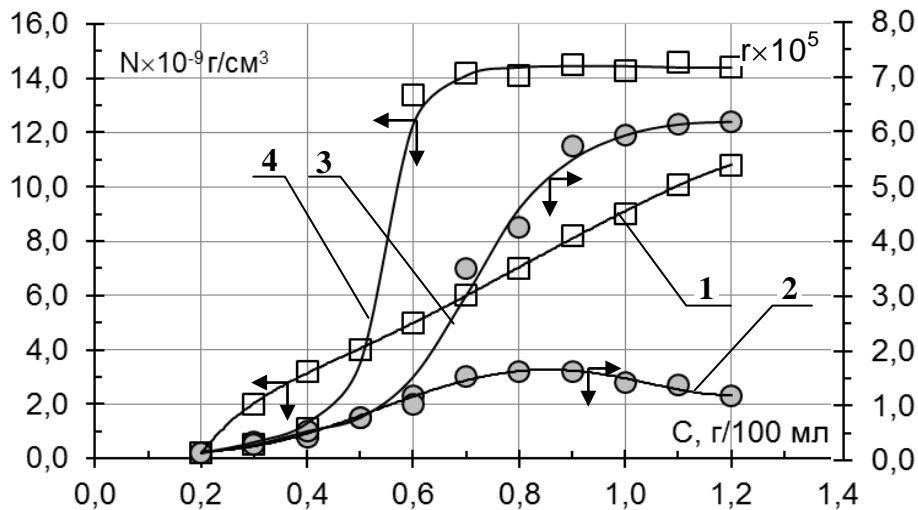
де  $\mu_o$  – коефіцієнт заломлення дисперсійного середовища;

$\lambda' = \lambda_{\text{сер}} / \mu_o$  – ( $\lambda_{\text{сер}}$  – середнє значення довжини хвилі на ділянці прямолінійної залежності  $\ln d$  від  $1/n\lambda$ )

Нами були проведені дослідження надмолекулярної структури розчину капа-карагінану у присутності хлористого кальцію та триполіфосфату натрію, впливу іонів кальцію та натрію на формування надмолекулярних структур гелю з новими функціонально-технологічними властивостями.

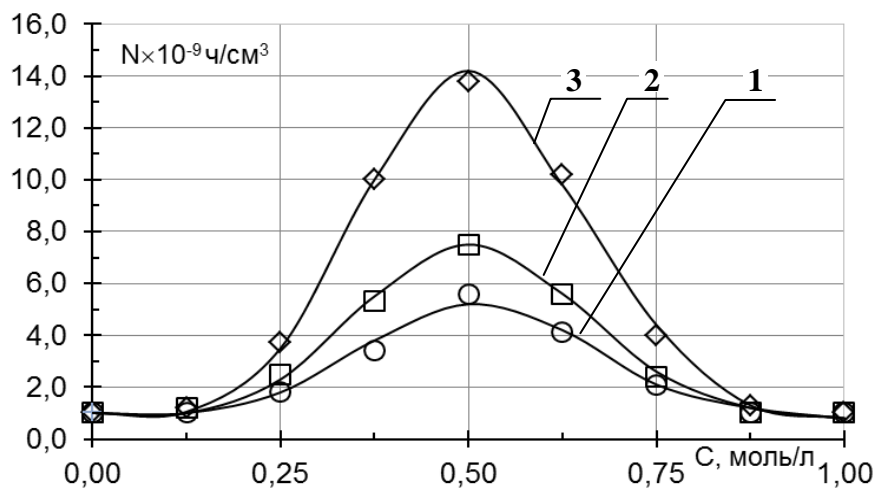
Попередньо проведеними дослідженнями функціонально-технологічних властивостей драглів капа-карагінану встановлено, що раціональною концент-рацією триполіфосфату натрію є 0,3%, а хлористого кальцію є 0,03% [9, 10].

Доведено залежність концентрації та розміру НМЧ від вмісту функціональних добавок (рис. 1). З графіків видно, що у розчині капа-карагінану у присутності хлористого кальцію та триполіфосфату натрію концентрація НМЧ досягає максимальної межі в діапазоні 0,8...1,2 г/100 мл концентрації драглеутворювача, але при цьому розмір часток продовжує збільшуватися в межах  $(2,5...6,2) \times 10^{-5}$  м, тоді коли в розчині капа-карагінану без функціональних добавок концентрація НМЧ продовжує зростати при відносній стабілізації розмірів часток. Отже, можна припустити, що взаємодія іонів натрію та кальцію функціональних добавок з капа-карагінаном сприяють істотній зміні розмірів часток в розчині драглеутворювача. В той же час для розчину капа-карагінану без функціональних добавок розмір часток мало залежить від концентрації драглеутворювача. Для капа-карагінану, як високомолекулярного поліаніону, ймовірно, енергетично вигідніший процес зародження нових часток, ніж процес їхнього зростання. Можливо електростатичне відштовхування між макромолекулами та НМЧ може бути тим чинником, який уповільнює зростання кількості НМЧ.



**Рис.1** Залежність концентрації та розмірів НМЧ у розчинах драглеутворювачів від вмісту інгредієнтів: 1,2-капа-карагінан; 3,4-капа-карагінан+хлористий кальцій + триполіфосфат натрію

Встановлено (рис.2), що величина вмісту капа-карагінану у розчині драглеутворювача несуттєво впливає на концентрацію НМЧ і залежить не тільки від його концентрації, але й від природи та концентрації функціональних добавок (в наших дослідженнях хлористий кальцій та триполіфосфат натрію), і не має точно вираженої закономірності. Проте, за певних концентрацій капа-карагінану в окремих розчинах та особливо в розчинах з функціональними добавками концентрація НМЧ може досягти максимальної величини для даних умов, при цьому міцність гелю має тенденцію до зростання.



**Рис.2** Залежність концентрації НМЧ в розчинах гелеутворювача від вмісту: 1- капа-карагінан; 2- капа-карагінан+хлористий кальцій; 3- капа-карагінан+хлористий кальцій +триполіфосфат натрію

Доведено (рис. 2), що для всіх розчинів драглеутворювача взаємодія капа-карагінану з катіонами кальцію і натрію перевищує концентрацію НМЧ на  $8,5 \times 10^9$  ч/см<sup>3</sup> ніж для розчину капа-карагінану без функціональних добавок. Крім того, за концентрації 0,50 моль/л спостерігається досягнення максимуму концентрації НМЧ (ч/см<sup>3</sup>) в розчинах капа-карагінану; капа-карагінану з хлористим кальцієм; капа-карагінану з хлористим кальцієм та триполіфосфатом натрію, відповідно  $5,3 \times 10^9$ ;  $7,8 \times 10^9$ ;  $14,1 \times 10^9$ .

Очевидно, у цьому випадку формування контактних зв'язків між макромолекулами розчинів капа-карагінану, тобто так званої зшивки сітчастої структури гелю в присутності хлористого кальцію та триполіфосфату натрію, обумовлене природою сил, що визначають утворення цих контактів та їх кількістю.

Висновки:

1. Встановлено, що шляхом взаємодії капа-карагінану як високомолекулярного поліаніону з катіонами хлористого кальцію та триполіфосфату натрію, можна одержати наноструктурні надмолекулярні системи гелю з новими функціонально-технологічними властивостями.

2. Доведено, що спільний вплив іонів кальцію та натрію на надмолекулярну структуру розчину капа-карагінану сприяють істотному зростанні розмірів та концентрації надмолекулярних часток в розчині драглеутворювача.

#### Список літератури

1. Усманов Т.И. ЯМР-спектроскопия производных полисахаридов в связи с их молекулярной структурой / Т. И. Усманов // Высокомол. соед. 1991. Т. А33. №4. С.691.
2. Бови Ф. ЯМР высокого разрешения макромолекул / Ф. Бови // - М.: Химия. 1977. 456 с.
3. Бирштейн Т. М. Синтез, структура и свойства полимеров / Т. М. Бирштейн // Л. Наука. 1989. 276 с.
4. Блайт Э. Р. Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур // Пер. с англ. М.: Физматлит, 2008. – 376 с
5. Тагер А. А. Высокомолекулярные соединения / А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбоналиев // А. 1968. №10. С. 2044-2057.
6. Теплофизические и реологические характеристики полимеров / под ред. Ю. С. Липатова. Киев, 1977. 244 с.
7. Кудашов Р. В., Исследование природы и свойств растворов и гелей полимеров / Р. В. Кудашов, С. А. Гликман // Саратовский гос. ун-т. –Саратов. 1968. – С.51.
8. Малофеев И.М., Электронно-микроскопическое исследование студней полимеров

/ И. М. Малофеев, В. Н. Аверьянова // Процессы студнеобразования в растворах гелей полимеров / Саратовский гос. ун-т. – Саратов. 1971. – С.15-21.

9. Технологія харчових продуктів на основі драглеутворювачів з якісно зміненими функціональними властивостями: Монографія / Ф. В. Перцевой [та ін.]; за заг. ред.

Ф. В. Перцевого; Харк. держ. ун-т харч. торг.–Х.: ХДУХТ, 2012.–290 с.

10. Технологические инструкции по производству мармеладно-пастильных изделий, драже и халвы. ЦНИИТЭИ пищевой пром-ти. М.: 1972, 118 с.