



ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

4 • 2021

УДК 665.941.1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ

© И.И. Осовская^{1*}, А.М. Бородина¹, А.В. Курзин¹, В.И. Роцин²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Вознесенский пр., 46, Санкт-Петербург, 190068 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

Ксантановая камедь широко применяется как стабилизирующий, эмульгирующий, загущающий агент в фармакологии, медицине, пищевой, нефтедобывающей, лакокрасочной, текстильной, парфюмерной, горнодобывающей промышленности и сельском хозяйстве. Для пищевых целей используют калиевые, натриевые или кальциевые соли ксантана, образованные за счет карбоксильных групп глюкуроновой кислоты и пируватной группы. В настоящее время в России ксантановая камедь в промышленных масштабах не производится. Известны неоднократные попытки создания производств в различных регионах страны.

В работе синтезированы гидрофобизированные ацетилированные производные ксантановой камеди с различной степенью замещения. Проведено сравнение физико-химических и коллоидно-химических свойств исходной и модифицированной камеди методами вискозиметрии, тензиометрии, ИК-спектроскопии. Определена точка нулевого заряда ксантановой камеди. Показано изменение конформации макромолекул в зависимости от pH водного раствора и предварительного обезвоживания. Определены температуры расслоения исходной и модифицированной форм ксантановой камеди. Критическая концентрация мицеллообразования модифицированной камеди равна 0.2%. При этой концентрации поверхностная активность камеди составляет 6.1 и 7.9 мДж/м² при замещении двух и пяти гидроксогрупп соответственно. Показана возможность использования модифицированной ксантановой камеди в качестве связующего для получения топливных пеллет, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами и теплотворной способностью.

Ключевые слова: ксантановая камедь, модификация, поверхностное натяжение, вязкость, расслоение, изоэлектрическая точка, связующее.

Введение

Ксантановую камедь (ксантан) получают ферментацией глюкозы, сахарозы или лактозы с использованием бактерий *Xanthomonas campestris*. Она представляет собой полисахарид, главная цепь которого состоит из остатков β-D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1,4-гликозидной связью, трисахаридные боковые цепи присоединены к C-3 атому каждого второго глюкозного остатка. Боковая цепь включает остаток глюкуроновой кислоты, соединенный 1,4-связью с концевым остатком маннозы и 1,2-связью со другим остатком маннозы, связанным с основной цепью (рис. 1). Примерно половина концевых остатков содержит пируватную группу, а у неконцевых маннозных остатков гидроксил у C-6 атома замещен ацетильной группой [1–5]. Число пируватных групп определяет вязкость водных растворов ксантана [1].

Исследования методом рентгеновской дифракции ориентированных волокон камеди ксантана позво-

лили идентифицировать конформацию молекулы ксантана как правозакрученную пятивитковую спираль с шагом 4.7 нм, в которой длина дисахаридного структурного фрагмента основной цепи соответственно составляет 0.94 нм. В растворе боковые цепи окружают основную цепь молекулы, защищая лабильную β-(1,4)-связь от внешних неблагоприятных воздействий [2].

Осовская Ираида Ивановна – доцент, кандидат химических наук, e-mail: iraosov@mail.ru

Бородина Анастасия Максимовна – магистр, e-mail: Anastasi2998@gmail.com

Курзин Александр Вячеславович – доцент, кандидат химических наук, e-mail: zakora@mail.ru

Роцин Виктор Иванович – заведующий кафедрой технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии, доктор химических наук, профессор, e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

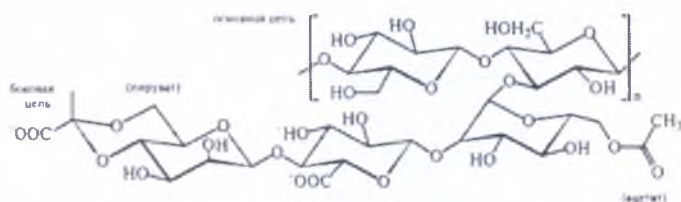


Рис. 1. Структурная формула ксантановой камеди

известным благодаря способности образовывать суспензии и гели. Одним из ее наиболее важных свойств является способность увеличивать вязкость жидкости. Она является самым популярным модификатором вязкости суспензий в медицине [10]. Ксантановая камедь используется в больших объемах при добыче нефти для регулирования вязкости буровых растворов. Камеди благодаря высокой гидрофильности предотвращают потерю воды из бурового раствора, а также хорошо суспензируют бентонитовую глину, используемую в таких растворах [4]. В работе [11] показана модификация ксантановой камеди раствором CO_2 для использования в синтезе биоразлагаемых пластиков. Успешная реакция была подтверждена FT-IR (повышение интенсивности $\text{C}=\text{O}$, карбонильная группа, при $1750\text{--}1755\text{ см}^{-1}$) и SEM (изменение морфологии продукта).

При изменении pH и температуры растворов изменяются конформации макромолекул и, соответственно, свойства полимера. При нагревании раствора ксантана нити в неупорядоченном клубке распадаются на двойные спирали, состоящие из единичных молекул. Неупорядоченные единичные спирали становятся прочными при быстром охлаждении раствора ксантана. При постепенном охлаждении единичные молекулы вновь связываются в двойные спирали [12]. Таким образом, появляется возможность управлять как процессами формирования надмолекулярных структур, так и процессами взаимодействия с низкомолекулярными соединениями.

Цель данного исследования – разработка способа модификации ксантановой камеди для расширения возможностей ее практического применения, изучение влияния pH и температуры на физико-химические и коллоидно-химические свойства водных растворов камеди.

Экспериментальная часть

Использованные реактивы: ксантановая камедь (Deosen Corporation, КНР), гидроксид натрия (Ленреактив, Россия), соляная кислота (Сигма Тек, Россия), уксусный ангидрид (СКТБ Технолог, Россия), диэтиловый эфир (Кузбассоргхим, Россия). Для растворов использовали свежеприготовленную деионизированную воду.

Для характеристики физико-химических и коллоидно-химических свойств использовали методы ИК-спектроскопии, вискозиметрии, равновесной сорбции паров воды, pH-метрии, тензиометрии, потенциометрии, ICP-AES.

ИК-спектры получены с помощью ИК-Фурье спектрометра FTIR 8400S (Shimadzu) на приставке нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой.

Определение кинематической вязкости ν проводили с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0.73 мм, константа вискозиметра $0.03\text{ мм}^2/\text{с}^2$). Удельную вязкость $\eta_{\text{уд}}$ рассчитывали как относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера при условии, что разницей в плотности разбавленного раствора и растворителя можно пренебречь.

Уровень pH регулировали 0.1 н раствором NaOH, а уровень кислотности – 0.1 н раствором HCl, объем добавленного раствора не превышал 0.1 мл (1% объема раствора камеди). Определение pH растворов выполняли с помощью лабораторного иономера И-160МИс точностью ± 0.01 ед. pH. Кислотное число камеди определено потенциометрическим титрованием на автоматическом титраторе Titrimo 794 Basic (Metrohm). Содержание металлов – методом ICP-AES на приборе «Optima 7000» (Perkin-Elmer). ^1H ЯМР спектры – на спектрометре Bruker.

Поверхностное натяжение измеряли методом тензиометрии на приборе Дю-Нуи при температуре $23\text{ }^\circ\text{C}$.

Определение вязкости и поверхностного натяжения проводили при температуре $23\text{ }^\circ\text{C}$, постоянство которой обеспечивали использованием термостата.

Ранее была показана зависимость свойств водных растворов камедей от температуры и уровня pH, что открывает широкие возможности ее практического использования, например, в медицине для получения новых биологически активных соединений, в косметологии, в пищевой промышленности [3–9]. Ксантановая камедь является фармацевтическим веществом, хорошо

Модификация ксантановой камеди уксусным ангидридом. К 200 г ксантановой камеди добавляли соответствующую массу ангидрида (100 г для замещения двух гидроксильных групп, 200 г для замещения пяти групп), смесь выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Затем реакционную массу нагревали в колбе с дефлегматором при температуре 80 °С (для предотвращения расслоения) в течение 3 ч, после охлаждения смесь промывали на фильтре диэтиловым эфиром от остатков ангидрида, порошок сушили до полного испарения эфиров вакууме при комнатной температуре.

Получение пеллет. К 500 г древесного сырья, состоящего из коры и опилок смеси лиственных и хвойных пород древесины, добавляли 10.0 г связующего (соотношение 1 : 0.02) и тщательно перемешивали с помощью пропеллерной мешалки со скоростью 500 об/мин в течение 15 мин для получения однородной массы. Полученную композицию загружали в гранулятор (температура 90–95 °С) для получения пеллет.

Обсуждение результатов

Свойства растворов ксантановой камеди во многом определяются строением и конформационным состоянием молекулярных цепей в водной среде. Короткие боковые цепи защищают основную от воздействия ферментов, а также оснований и кислот. За счет полярных боковых цепей возникают водородные связи между структурными звеньями макромолекул, в результате чего образуется спиралевидная структура, устойчивая к действию температуры. Межмолекулярные водородные связи между цепями ксантана слабее внутримолекулярных, агрегаты молекул образуются за счет более слабых вандерваальсовых взаимодействий и механического переплетения полимерных молекул.

При низких сдвиговых напряжениях сеть жестких молекул обеспечивает высокую вязкость раствора при низких концентрациях, что объясняет суспендирующие свойства камеди (способность стабилизировать коллоидные системы). При увеличении приложенного сдвигового напряжения агрегаты слабосвязанных молекул разрушаются, вязкость резко снижается, что и объясняет псевдопластичность таких растворов. После снятия сдвигового напряжения исходная вязкость восстанавливается. Такое поведение характерно как для растворов концентрации 1% и выше, находящихся в гелеобразном состоянии, так и для более низких концентраций (0.1–0.3%), что позволяет достаточно легко перемешивать, перекачивать и переливать такие растворы. Таким образом, изучение вязкости растворов ксантана при различных условиях позволит понять конформационное состояние макромолекул.

При концентрации выше 0.5% высокое значение вязкости остается практически неизменным в диапазоне pH от 2 до 12, слегка снижаясь в крайних точках. С другой стороны, чем ниже значения концентрации, тем заметнее влияние pH на вязкость.

Полимерные молекулы при контакте с водой изменяют свою конформацию, сохраняя молекулярную массу. В воде полимерные цепи распрямляются, тем самым увеличивая объем молекулы.

Поскольку конформация молекул полимеров в растворе определяет физико-химические и поверхностно-активные свойства, а сама, в свою очередь, зависит от числа и характера водородных связей, изменение химического состава и строения основных и боковых цепей ксантана приведет к появлению новых свойств. Для снижения гидрофильности боковых цепей было проведено замещение гидроксильных групп ацетильными в различных условиях, приводящих к замещению двух или пяти гидроксильных групп. На рисунке 2 представлена предполагаемая структура на основе представлений, изложенных в обзоре [13]. Повышенная реакционная способность первичных гидроксильных групп глюкозных звеньев может быть связана с тем, что они не участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей. Сравнение ^1H ЯМР спектров исходного и модифицированного образцов показало соответствующее увеличение сигнала в области 2.09 м.д. (ацетатные группы) по сравнению с сигналом в области 1.4 м.д. (пируватные группы), отнесение сигналов выполнено по [14].

Считается, что наличие ацетатных и пируватных групп в боковых цепях в молекуле нативного ксантана не оказывает определяющего влияния на поведение макромолекул в растворе [1], однако такая модификация повлияла на способность макромолекул изменять конформацию от жестких палочек до плотных клубков, что, видимо, связано с блокировкой гидроксильных групп в основной цепи.

Для исходной и модифицированной камедей были получены ИК-спектры (рис. 3).

У образцов исходной и модифицированной камедей есть ряд общих или близких полос, но в некоторых областях наблюдается разница в спектрах. В целом, ИК-спектр камеди близок к спектрам других полисахаридов, описанных в литературе.

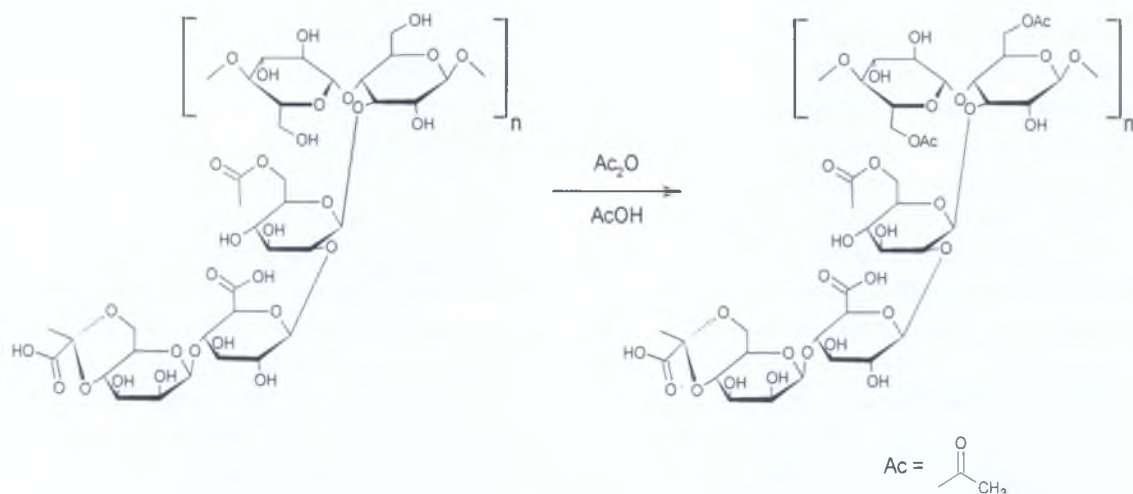


Рис. 2. Схема реакции ацетилирования Н-формы ксантановой камеди при получении двухзамещенных производных

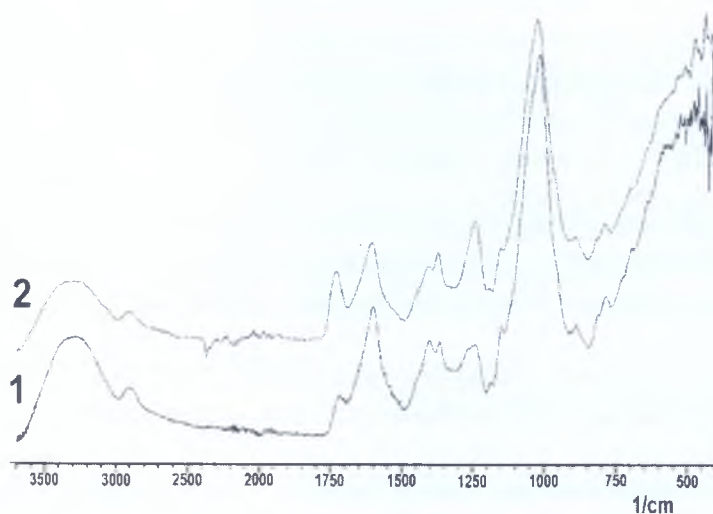


Рис. 3. ИК-спектр исходной (1) и модифицированной (2) ксантановой камеди

Рассмотрим вначале сигналы, связанные с углеводородным скелетом. Полосы в области $3000\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями С–Н связей (например, 2879 , 2893 , 2908 см^{-1}). Полосы, в том числе в виде плеча (несимметричного уширения пика), вызванные деформационными колебаниями метильных и метиленовых групп, расположены в областях $1470\text{--}1430$ (CH_3 , CH_2), $1404\text{--}1350$ (CH_3) и около 700 см^{-1} (CH_2). Отсутствует высокочастотная полоса с максимумом в области $2970\text{--}2980\text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в других полисахаридах.

Плецо в области $1430\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ соответствует ножничным колебаниям метиленовой группы. Эту полосу в химии полисахаридов связывают со степенью кристалличности: чем более аморфна структура, тем слабее эта полоса [15]. Судя по слабой интенсивности этой полосы, для камеди нехарактерно состояние кристалличности ввиду слабой регулярности ее структуры.

Полоса в области 890 см^{-1} характерна для β -конфигурации у первого углеродного атома пиранозного кольца, иногда ее называют полосой аморфности, так как ее интенсивность инверсна степени кристалличности полисахарида.

В области $850\text{--}400\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, интенсивность которой несколько снижается у модифицированного образца. На фоне этой полосы проявляются полосы, связанные с маятниковыми колебаниями групп CH и CH_2 глюкопиранозного кольца (около 790 см^{-1}), внеплоскостными деформационными колебаниями гидроксильных групп (с экстремумом около 570 см^{-1}).

Сравнение ИК-спектров образцов исходной и модифицированной камедей, показало, что в области 3670–3590 см⁻¹ сигнал практически отсутствует, что говорит об отсутствии гидроксильных групп в свободном состоянии (в структурном звене нативного ксантана, включающем часть основной цепи и боковую цепь можно насчитать 11 первичных и вторичных гидроксильных групп, в аналогичном звене модифицированного ксантана – 9). Образующиеся внутри- и межмолекулярные связи приводят к образованию различных стабильных надмолекулярных структур, что вызывает уширение полосы 3550–3100 см⁻¹.

Полосы поглощения 1720–1725, 1240 см⁻¹ определяются валентными колебаниями С=О-связи в уруновых кислотах. Наличие солей карбоновых кислот подтверждается полосой в области 1600 см⁻¹ (валентные асимметричные колебания ионизированной карбоксильной группы). Это полоса менее выражена для модифицированной камеди, так как при обработке часть солей могла перейти в Н-форму (ввиду отсутствия водной промывки полного удаления солей не произошло). Вторая полоса, вызванная симметричными валентными колебаниями карбоксилат-иона и валентными колебаниями связи С–О карбоксильной группы, наблюдается около 1405 см⁻¹. Валентные асимметричные колебания сложноэфирной связи С–О–С между ацетильными группами и углеводными остатками обуславливают полосу поглощения в области 1240 см⁻¹. Полоса в области 1370 см⁻¹ связана с деформационными колебаниями концевых СН₃ в ацетильных группах, поэтому в модифицированном образце полосы 1240 и 1370 см⁻¹ выражены интенсивнее. В той же области проявляются валентные колебания метила пируватной группы.

Несимметричность полосы 1700–1500 см⁻¹ может быть вызвана наличием адсорбированных молекул воды, деформационные колебания связи О–Н которой вызывают поглощение в области 1650–1630 см⁻¹.

Валентные колебания моста С–О–С гликозидной связи между пиранозными единицами приводят к появлению полос в области 1150 см⁻¹ (асимметричные колебания) и 1191 см⁻¹ (симметричные колебания).

Интенсивная асимметричная полоса с экстремумом 1020 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи С–О и включает в себя более слабые сигналы, например, в области 1050 см⁻¹, соответствующие валентному колебанию С–О-связи у третьего атома углерода в цикле, а также в области 990 см⁻¹, вызванные валентными колебаниями СН₃–С–О в ацетильных группах.

Основной задачей исследования было изучение поведения водных растворов исходной и модифицированной камеди. Зависимость температуры фазового расслоения от концентрации раствора: температура расслоения понижается с увеличением концентрации раствора. Получение новых водорастворимых полимеров с регулируемой температурой фазовых переходов и изучение их физико-химических свойств является актуальной задачей [16].

Длительное высушивание камеди при температуре 70 °С приводит к значительному снижению способности к набуханию и растворению: вероятно, это связано с образованием плотноупакованной структуры за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей. Модифицированная камедь, высушенная до воздушно-сухого состояния, растворяется в воде за более длительный промежуток времени, что можно объяснить увеличением количества гидрофобных ацетильных групп.

В таблице 1 представлены результаты сорбции паров воды немодифицированной и модифицированной камедей при относительной влажности $p/p_0 = 1$ и $p/p_0 = 0.84$, которые показали понижение гидрофильности у модифицированной камеди.

Товарную ксантановую камедь можно рассматривать как частично или полностью нейтрализованную поликислоту. Для определения степени нейтрализации нами определено кислотное число и содержание ионов натрия, калия и кальция в образце. Согласно полученным результатам, около 10% карбоксигрупп в образце не связаны с ионами металлов. Таким образом, можно считать, что в растворе присутствует два типа макромолекул ксантана: поликислота и нейтральный полимер (макроион, связанный с противоионами). Как известно [1], одновалентные катионы металлов не оказывают существенного влияния на поведение молекул полисахаридов в растворе, в то время как двухвалентные катионы способствуют образованию слабых межцепных связей, что повышает жесткость молекул. В зависимости от pH раствора будет меняться степень замещения карбоксильных групп и, соответственно, конформация молекул и вязкость раствора (рис. 4).

Таблица 1. Сорбция паров воды при различных значениях относительной влажности p/p_0

Камедь	Сорбция, г Н ₂ О/г а. с. камеди	
	$p/p_0 = 1$	$p/p_0 = 0.84$
Немодифицированная	0.45	0.15
Модифицированная (при замещении пяти ОН-групп)	0.34	0.11

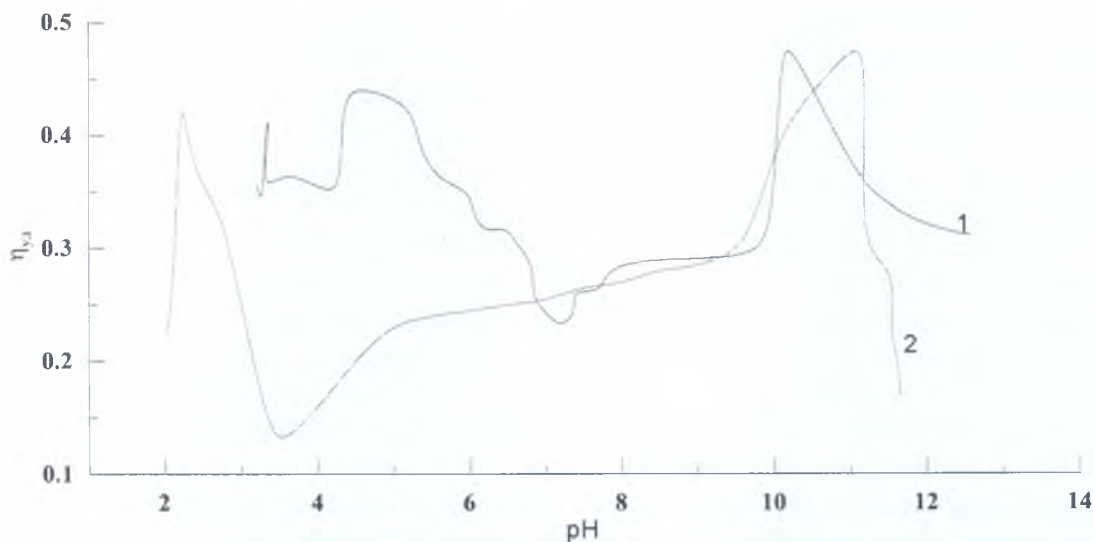


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов камедей различной модификации от pH среды: 1 – камедь до модификации, 2 – камедь после модификации

Основным фактором в этом случае является ионная сила раствора, оказывающая разнонаправленное влияние. С одной стороны, ее увеличение приводит к усилению ассоциации противоионов с полиионом, что вызывает свертывание макромолекул, и к характерному для широкой области значений ионной силы снижению вязкости. С другой стороны, может иметь место некоторое увеличение диссоциации поликислоты. При высоких и низких значениях pH (около 11 – для камеди до и после модификации, 5 – для немодифицированного и 2.5 – для модифицированного полимера) в результате преобладающего электростатического отталкивания между карбоксильными группами, находящихся в полностью ионизированном или полностью нейтральном состоянии, происходит переход от полимерного клубка к спиральям и повышение вязкости. Этим же отталкиванием можно объяснить большее значение вязкости в щелочной среде, так как сила взаимодействия диссоциированных карбоксильных групп превышает силу взаимодействия неионизированных карбоксильных групп. При значениях pH 11–13 количество противоионов в растворе значительно превышает не только число ионогенных групп макроиона, но электронодонорных неионогенных гидроксильных групп полисахарида, компенсирует избыточную электронную плотность, что в свою очередь, приводит к уменьшению взаимного отталкивания между отдельными частями полимера и к уменьшению его размеров, снижению вязкости раствора. Это явление характерно для образцов до и после модификации. Различие в поведении при низких значениях pH можно объяснить низким содержанием противоионов и, соответственно, более низкой ионной силой раствора в случае модифицированного образца. При дальнейшем понижении pH недиссоциированные карбоксильные группы образуют водородные связи с гидроксильными группами полисахаридной молекулы. Такое экранирование гидрофильных групп приводит к уменьшению сил отталкивания, свертыванию полимерного клубка и снижению вязкости раствора.

Наблюдаемое понижение вязкости в области значений pH, близких к нейтральным, сходно по своей природе с изоэлектрической точкой (ИЭТ) амфотерных полиэлектролитов (полиамфолитов), у которых степень набухания и растворимость зависят от pH раствора. Наименьшее набухание и растворимость соответствуют изоэлектрической точке, то есть значению pH, при котором средний суммарный заряд макромолекул полиэлектролита (ПЭ) равен нулю. В ИЭТ сила отталкивания между функциональными группами полимера минимальна, макромолекула свернута в наиболее плотный клубок и благодаря минимальному объему глобулы меньше всего препятствует течению жидкости. Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиэлектролита и является его важной константой, зависящей от состава полимера, силы основных и кислотных групп, соотношения заряженных и нейтральных полярных групп. Чем больше в макромолекуле кислотных групп, тем меньше pH в изоэлектрической точке. В исходной камеди часть карбоксильных групп находится в солевой форме, чем больше таких групп, тем ближе изоэлектрическая точка к pH 7. Как следует из данных, представленных на рисунке 4, ИЭТ исходной камеди равна 7.2. В этом случае изоэлектрическая и изоионная точки совпадают. В модифицированной камеди, благодаря замещению гидроксильных групп в основной

цепи, соотношение между карбоксильными и гидроксильными группами возрастает, поэтому точка, соответствующая минимуму вязкости, смещена в область низких значений pH. Величина pH в ИЭТ для модифицированной камеди составляет 3.6 (рис. 4).

Из графика видно, что вязкость минимальна в нейтральной среде, затем начинает расти при увеличении или уменьшении pH. При этом макромолекула распрямляется, и в результате подавления ионизации одноименно заряженных ионогенных групп вязкость раствора снова уменьшается. При экстремальных значениях pH из-за увеличения ионной силы раствора происходит экранирование электростатических взаимодействий ионов, макромолекулы снова сворачиваются в относительно плотные клубки, что приводит к уменьшению вязкости растворов.

Изучение поверхностных свойств исходной ксантановой камеди проводилось методом тензиометрии Дю-Нуи при температуре 23 °С, при которой поверхностное натяжение воды (σ) равно 72.6 мН/м. Концентрация от 0.025 до 0.4% и pH растворов ксантановой камеди от 4.0 до 12.0 не оказывают влияния на поверхностное натяжение.

Модификация камеди в исследуемой области концентрации при pH = 6.0 приводит к снижению поверхностного натяжения с 72.6 до 60.5 мН/м и 56.5 мН/м в случае замещения двух и пяти гидроксильных групп соответственно (табл. 2).

Для всех образцов модифицированной камеди поверхностное натяжение при концентрации от 0.2% остается постоянным, это связано с ассоциацией частиц с образованием мицелл, таким образом, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) камеди после модификации равна 0.2% (табл. 2).

Поверхностная активность G камеди рассчитана по формуле

G = (σ0 - σККМ) / CККМ.

При ККМ поверхностная активность камеди составляет 6.1 и 7.9 мДж-м/кг при модификации двух и пяти гидроксогрупп соответственно. Следовательно, блокирование большего количества ОН-групп гидрофобными ацетатными увеличивает поверхностную активность камеди, что связано с прививкой гидрофильному полимеру гидрофобных групп, усиливающих его тенденцию к мицеллообразованию и концентрированию на поверхности раздела фаз.

Наличие поверхностной активности модифицированной ксантановой камеди увеличивает ее адгезионную способность, что позволяет использовать ее в качестве связующего в разного рода композициях.

Использование немодифицированной ксантановой камеди в качестве связующего при получении топливных древесных гранул – альтернативного источника энергии не приводит к заметному улучшению качества древесных гранул. Теплотворная способность древесных гранул зависит от элементного и фракционного состава исходного древесного сырья, механической прочности, истираемости, а также технологических факторов их получения. Основным недостатком древесных гранул по сравнению с такими видами топлива как уголь, природный газ и нефтепродукты является более низкая теплотворная способность. Вследствие этого актуальной задачей является получение древесных гранул с улучшенными физико-механическими характеристиками и повышенной теплотворной способностью. Для повышения эффективности использования ксантановой камеди в качестве связующего для улучшения механической прочности гранул было необходимым улучшить адгезионную способность ксантановой камеди, то есть повысить ее поверхностную активность, что и было достигнуто модификацией камеди. Характеристика сырья для пеллет представлена в таблице 3. Содержание лигнина в образцах А, Б, В составляет 28,0%, смолы – 6,0%, золы – 1,0% и влаги – 10%.

В таблице 4 представлены показатели качества древесных гранул, композицию которых составляют отходы древесного сырья (опилки – 90%, кора – 10%, соотношение древесного сырья к связующему 1 : 0.02).

Таблица 2. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ксантановой камеди до и после модифицирования при pH = 6.0

Концентрация растворов, %	Поверхностное натяжение, мН/м	
	Модифицирование двух гидроксогрупп	Модифицирование пяти гидроксогрупп
0.4	60.5	56.5
0.2	60.5	56.5
0.1	64.5	60.5
0.05	70.6	68.6
0.025	72.6	72.6

Таблица 3. Характеристика сырья для пеллет

Образец	Состав сырья для пеллет, %		
	опилки	кора	связующее (модифицированная камедь)
А	91	9	1
Б	91,5	8,5	1,5
В	90	10	2

Таблица 4. Показатели качества гранул

Количество модифицированных гидроксигрупп в образце (на структурное звено)	Пылимость, %	Насыпная плотность, кг/м ³	Твердость, %	Теплотворная способность, МДж/кг	Влажность, %
0	7,0	500	91,0	16,2	12,0
2	2,0	600	95,0	19,0	10,0
5	1,5	800	97,5	20,8	6,0

Лучшие показатели пеллет, как видно из таблицы 4, (минимальная пылимость, максимальные значения насыпной плотности, твердости и теплотворной способности) получены при использовании образца В, содержащего древесное сырье с композицией 90% опилок, 8% коры и 2 % связующего (соотношение 1 : 0,02), представляющего продукт взаимодействия камеди с уксусным ангидридом в соотношении камедь/ангидрид 1 : 5. У полученных пеллет не наблюдается фрагментация в воде в течение 4–6 мин. Снижение пылимости понижает пожароопасность пеллет при транспортировке и хранении. Повышение теплотворной способности (калорийности топлива) возможно благодаря модификации ксантановой камеди без введения дополнительных вспомогательных веществ в композицию для получения твердого древесного топлива [17].

Безусловно, сегодня этот метод не является рекомендацией к производству пеллет с модифицированной ксантановой камедью, поскольку ксантан, как указано выше, в нашей стране практически весь импортный [18]. Однако многие специалисты считают приоритетным направлением производство ксантана, что будет способствовать резкому снижению его стоимости [19, 20].

Одной из задач нашей работы было стремление показать возможность использования этого, на наш взгляд, интересного направления применения ксантановой камеди в качестве связующего для получения новых композиционных материалов.

Выводы

1. Разработан способ модификации ксантановой камеди уксусным ангидридом.
2. Полученные ИК-спектры ксантановой камеди до и после модификации показали блокирование ОН-групп гидрофобными, повышающими поверхностную активность ксантановой камеди.
3. Определена изoeлектрическая точка камеди, при которой макромолекула свернута в наиболее плотный клубок и, благодаря малому объему этого клубка, вязкость раствора минимальна в этой точке.
4. Установлено понижение поверхностного натяжения модифицированной камеди. Поверхностная активность модифицированной камеди составила 7,9 мДж/м/кг.
5. Показана возможность использования модифицированной ксантановой камеди в качестве связующего для композиционных материалов.

Список литературы

1. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility. Ed. by S. Dumitriu. Marcel Dekker, 2005. 1224 p. DOI: 10.1021/ja0410486.
2. Донченко Л.В., Сокол Н.В., Красноселова Е.А. Пищевая химия. Гидроколлоиды. М., 2018. 180 с.
3. Nordin N.Z., Rashidi A.R., Dailin D.J., Abd Malek R., Wan Azelee N.I., Abd Manas N.H., Selvamani Sh., AbgZaidel D.N., Abd Alsaheb R.A., Sukmawati D., El Enshasy H. Xanthan Biopolymer in Pharmaceutical and Cosmeceutical Applications // Bioscience Research. 2020. Vol. 17. Pp. 205–220.
4. Lopes B.D.M., Lessa V.L., Silva B.M., La Cerda L.G. Xanthan gum: properties, production conditions, quality and economic perspective // Journal of Food and Nutrition Research. 2015. Vol. 54. Pp. 185–194.
5. Saha D., Bhattacharya S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review // Journal of Food Science and Technology. 2010. Vol. 47. Pp. 587–597. DOI: 10.1007/s13197-010-0162-6.

6. Васильева А.П., Бородина А.М., Новикова А.А., Осовская И.И. Модификация свойств поверхности ксантановой камеди в контексте ее практических приложений // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2019. Т. 2. С. 115.
7. Бородина А.М., Васильева А.П. Влияние pH среды на вязкость и поверхностную активность модифицированных форм гуаровой камеди-материала для оболочек капсул // Тез. докл. XXV Каргинские чтения: Всероссийская молодежная конференция «Физика, химия и новые технологии». 2019. С. 101.
8. Осовская И.И., Васильева А.П., Курзин А.В. ИК-спектры модифицированной гуаровой камеди // Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2020. С. 289-290.
9. Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А. Биологически активные соединения на основе модифицированной ксантановой камеди // Химия растительного сырья. 2017. №3. С. 227–231. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprtm.2017031729>
10. Верниковский В.В., Третьякова Е.В. Вспомогательные вещества в пероральных суспензиях // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. №2. С. 116–123.
11. Muljana H., Kleopas Sugih A., Prima Kristijarti A., Karlus R., Kurnia R., Evan C., Picchioni F. Acetylation of xanthan gum in densified carbon dioxide (CO₂) // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. Pp. 21551–21558. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.07.003
12. Лияськина Е.В., Ревин В.В., Грошев М.В., Лияськин Ю.К. Биотехнология бактериальных экзополисахаридов. Саранск, 2010. 120 с.
13. Jwala Patel, Biswajit Maji, N. S. Hari Narayana Moorthya, Sabyasachi Maiti. Xanthan gum derivatives: review of synthesis, properties and diverse applications // RSC Adv., 2020. Vol. 10. Pp. 27103–27136. DOI: 10.1039/d0ra04366d.
14. Rinaudo M., Milas M., Lambert F., Vincendon M. Proton and carbon-13 NMR investigation of xanthan gum // Macromolecules, 1983. Vol. 16(5). Pp. 816–819. DOI: 10.1021/ma00239a018.
15. O'Connor R.T., Du Pré E., Mitcham D. Application of infraredabsorption spectroscopy to investigations of cotton and modifiedcottons. Part I. Physical and cristalline modification and oxidation // Text. Res. J. 1958. Vol. 28, no. 5. Pp. 382–392. DOI: 10.1177/004051755802800503.
16. Teotia A.K., Sami H., Kumar A. Thermo-responsive polymers, in: Switch. Responsive Surfaces Mater. Biomed. Appl., Elsevier. 2015. Pp. 3–43. DOI: 10.1016/B978-0-85709-713-2.00001-8.
17. Патент 2707072 (РФ). Композиция для получения твердого древесного топлива / И.И. Осовская, Е.Ю. Демьянцева, А.М. Бородина, А.П. Васильева // БИ. 2019. №33.
18. Алексеев А. Нефть и косметика [Электронный ресурс] // Технологии будущего Ключевые технологические проекты «Газпром нефти». Электронный журнал. 2019. №166. URL: <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2019-november/3914082/>
19. Проект «5-100» открывает новые перспективы развития биологии // Управление стратегических коммуникаций ТюмГУ. Электронный журнал. 2019. [Электронный ресурс]. URL: <https://news.utmn.ru/opinions/299261/>
20. Данилова Ю. Проект по производству ксантана подкорректируют за счет трансфера технологий // Бизнес, экономика, власть. 2018. [Электронный ресурс]. URL: <https://infopro54.ru/news/proekt-po-proizvodstvu-ksantana-pod-korrektiruyut-za-schet-transfera-texnologij>.

Поступила в редакцию 28 апреля 2021 г.

После переработки 6 июля 2021 г.

Принята к публикации 5 августа 2021 г.

Для цитирования: Осовская И.И., Бородина А.М., Курзин А.В., Рошин В.И. Синтез и свойства модифицированной ксантановой камеди // Химия растительного сырья. 2021. №4. С. 95–104. DOI: 10.14258/jcprtm.2021049525.

Osovskaya I.I.¹, Borodina A.M.¹, Kurzin A.V.¹, Roshchin V.I.² SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MODIFIED XANTHAN GUM

¹ The Higher School of Technology and Power Engineering of St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Ivan Chernykh, 4, St. Petersburg, 198095 (Russia)

² Saint-Petersburg State Forestry University named after S.M. Kirova, Institute per., 5, St. Petersburg, 194021 (Russia)
e-mail: iraosov@mail.ru

Xanthan gum is widely used as a stabilizing, emulsifying, thickening agent in pharmacology, medicine, food, oil, paint, textile, perfume, mining and agriculture. For food purposes, potassium, sodium or calcium salts of xanthan formed by carboxyl groups of glucuronic acid and pyruvate group are used. Currently, xanthan gum is not produced on an industrial scale in Russia. There are repeated attempts to create industries in various regions of the country.

The paper synthesizes hydrophobized acetylated xanthan gum derivatives with different degrees of substitution. Physical-chemical and colloidal-chemical properties of initial and modified gum are compared by methods of viscosimetry, tensiometry, IR spectroscopy. The point of zero charge of xanthan gum is determined. Change of macromolecule conformation depending on pH of aqueous solution and preliminary dewatering is shown. Delamination temperatures of initial and modified forms of xanthan gum were determined. The critical micelle formation concentration of the modified gum is 0.2%. At this concentration, the surface activity of the gum is 6.1 and 7.9 mJ/m² when replacing two and five hydroxyl groups, respectively. The possibility of using modified xanthan gum as a binder for obtaining fuel pellets with improved operational properties and calorific value is shown.

Keywords: xanthan gum, modification, surface tension, viscosity, stratification, isoelectric point, binder.

References

1. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility. Ed. by S. Dumitriu. Marcel Dekker, 2005. 1224 p. DOI: 10.1021/ja0410486.
2. Donchenko L.V., Sokol N.V., Krasnoselova Ye.A. *Pishchevaya khimiya. Gidrokolloidy*. [Food chemistry. Hydrocolloids]. Moscow, 2018. 180 p. (in Russ.).
3. Nordin N.Z., Rashidi A.R., Dailin D.J., Abd Malek R., Wan Azelee N.I., Abd Manas N.H., Selvamani Sh., AbgZaidel D.N., Abd Alsaheb R.A., Sukmawati D., El Enshasy H. *Bioscience Research*, 2020, vol. 17, pp. 205–220.
4. Lopes B.D.M., Lessa V.L., Silva B.M., La Cerda L.G. *X Journal of Food and Nutrition Research*, 2015, vol. 54, pp. 185–194.
5. Saha D., Bhattacharya S. *Journal of Food Science and Technology*, 2010, vol. 47, pp. 587–597. DOI: 10.1007/s13197-010-0162-6.
6. Vasil'yeva A.P., Borodina A.M., Novikova A.A., Osovskaya I.I. *Tezisy dokladov XXI Mendeleyevskogo s"yezda po obshchey i prikladnoy khimii*. [Abstracts of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry] 2019, vol. 2, pp. 115. (in Russ.).
7. Borodina A.M., Vasil'yeva A.P. *Tez. dokl. XXV Karginskiye chteniya: vserossiyskaya molodezhnaya konferentsiya «Fizika, khimiya i novyye tekhnologii»*. [Abstracts. report XXV Kargin Readings: All-Russian Youth Conference "Physics, Chemistry and New Technologies"]. 2019, pp. 101. (in Russ.).
8. Osovskaya I.I., Vasil'yeva A.P., Kurzin A.V. *Materialy VIII Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem «Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya»*. [Materials of the VIII All-Russian conference with international participation "New achievements in the chemistry and chemical technology of plant raw materials"]. Barnaul, 2020, pp. 289–290. (in Russ.).
9. Akhmedov O.R., Shomurotov SH.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 3, pp. 227–231. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017031729>. (in Russ.).
10. Vernikovskiy V.V., Tret'yakova Ye.V. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv*, 2017, no. 2, pp. 116–123. (in Russ.).
11. Muljana H., Kleopas Sugih A., Prima Kristijarti A., Karlus R., Kurnia R., Evan C., Picchioni F. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, pp. 21551–21558. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.07.003
12. Liyas'kina Ye.V., Revin V.V., Groshev M.V., Liyas'kin YU.K. *Biotehnologiya bakterial'nykh ekzopolisakharidov*. [Biotechnology of bacterial exopolysaccharides]. Saransk, 2010, 120 p. (in Russ.).
13. Jwala Patel. Biswajit Maji, N. S. Hari Narayana Moorthy, Sabyasachi Maiti. *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, pp. 27103–27136. DOI: 10.1039/d0ra04366d.
14. Rinaudo M., Milas M., Lambert F., Vincendon M. *Macromolecules*, 1983, vol. 16(5), pp. 816–819. DOI: 10.1021/ma00239a018.
15. O'Connor R.T., Du Pré E., Mitcham D. *Text. Res. J.*, 1958, vol. 28, no. 5, pp. 382–392. DOI: 10.1177/004051755802800503.
16. Teotia A.K., Sami H., Kumar A. *Switch. Responsive Surfaces Mater. Biomed. Appl.*, Elsevier, 2015, pp. 3–43. DOI: 10.1016/B978-0-85709-713-2.00001-8.
17. Patent 2707072 (RU). 2019. (in Russ.).
18. Alekseyev A. *Tekhnologii budushchego Klyuchevyye tekhnologicheskiye proyekty «Gazprom nefi»*. *Elektronnyy zhurnal*. [Technologies of the future Key technological projects of Gazprom Neft. Electronic journal]. 2019, no. 166. URL: <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2019-november/3914082/> (in Russ.).
19. *Proyekt «5-100» otkryvayet novyye perspektivy razvitiya biologii [Elektronnyy resurs] Upravleniye strategicheskikh kommunikatsiy TyumGU. Elektronnyy zhurnal*. [Project "5-100" opens up new prospects for the development of biology [Electronic resource] // Department of strategic communications of Tyumen State University. Electronic journal]. 2019. URL: <https://news.utmn.ru/opinions/299261/> (in Russ.).
20. Danilova Yu. *Biznes, ekonomika, vlast'*, 2018. [Electronic resource]. URL: <https://infopro54.ru/news/proekt-po-proizvodstvu-ksantana-podkorrektiruyut-za-schet-transfera-tekhnologii>. (in Russ.).

Received April 28, 2021

Revised July 6, 2021

Accepted August 5, 2021

For citing: Osovskaya I.I., Borodina A.M., Kurzin A.V., Roshchin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 95–104. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021049525.