

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА, СОДЕРЖАЩИХ АНТОЦИАНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ

Е. В. Чурилина, Г. В. Шаталов*, В. М. Болотов, Я. И. Коренман, П. Т. Суханов

Воронежская государственная технологическая академия,

* Воронежский государственный университет

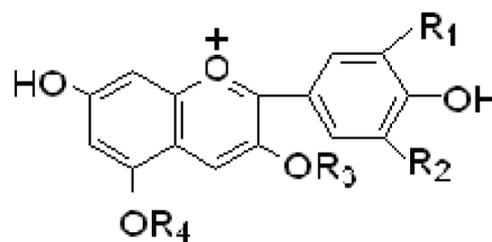
Исследовано влияние антоцианового красителя на температуру фазового разделения поли-N-винилкапролактама и сополимеров N-винилкапролактама с 1-винилимидазолом и N-винил-1,2,3-триазолом. Изменения температуры фазового разделения растворов полимеров интерпретированы с учетом представлений о полимер-гидратном комплексе, образующемся при взаимодействии макромолекул с молекулами воды и ее ассоциатами. Установлена взаимосвязь между термочувствительностью и взаимодействием в системе "полимер — краситель".

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры на основе N-винилкапролактама (ВК) практически нетоксичны, способны к комплексообразованию со многими органическими и биологическими объектами и термоосаждению из водных растворов при невысоких температурах [1]. Поли-N-винилкапролактамам (ПВК) и сополимеры на основе винилкапролактама применяются для разделения и очистки веществ, формирования гидрогелевых гранул, в качестве коагулянтов [1—3].

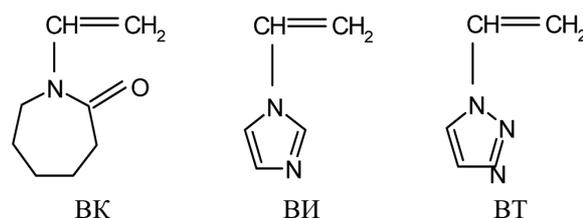
Натуральные красители, выделенные из растительного сырья, в отличие от синтетических, кроме красящих веществ содержат другие полезные биологически активные компоненты (витамины, микроэлементы, органические кислоты и др.). Это позволяет повысить пищевую ценность продукта питания при добавлении в них природных красителей [4]. Поэтому проблема установления новых источников растительного сырья и способов получения натуральных пищевых красителей остается актуальной.

Различные отрасли пищевой промышленности, в частности кондитерская, применяют красители, особенно красные, поскольку многие не окрашенные продукты утрачивают потребительские качества. Основу красящих веществ большинства натуральных красных красителей составляют антоцианы, широко распространенные в растительном мире [5]. Антоцианы, представляющие собой красящие вещества цветочных лепестков различных растений, плодов и ягод, относятся к фенольным соединениям:



где $R_1, R_2 = \text{H}, \text{OH}$ или OCH_3 ; $R_3, R_4 = \text{H}$, углеводный остаток.

В присутствии антоцианового красителя исследованы свойства водных растворов гомо- и сополимеров винилкапролактама (ВК) с 1-винилимидазолом (ВИ) и N-винил-1,2,3-триазолом (ВТ):



Свойства полимеров на основе ВК, обусловленные наличием комплексообразующих групп, позволяют применять их для выделения и концентрирования пищевых красителей из натурального сырья и водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомополимеры ВК получали полимеризацией при 70°C в изопропанол с концентрацией мономера $3,0$ моль/л в присутствии $3,0 \cdot 10^{-2}$ или $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л инициатора (динитрил азо-бисизомаляная кислота, ДАК), а также в смеси изопропанол : бензол (1 : 1) с концентрацией мономера $4,0$ моль/л и содержанием ДАК $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полимеры из

© Чурилина Е. В., Шаталов Г. В., Болотов В. М., Коренман Я. И., Суханов П. Т., 2007

раствора осаждали гексаном и сушили в вакууме при 55—60 °С. С учетом характеристической вязкости $[\eta]$ рассчитывали молекулярные массы (M_n) гомополимеров по формуле $[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,68}$ [1]. Соответственно для гомополимеров ВК молекулярные массы составляли $1 \cdot 10^4$, $6 \cdot 10^4$ и $16 \cdot 10^4$.

Сополимеризацию ВК с ВИ и ВТ проводили при 70 °С в растворе диметилформамида, концентрация ДАК = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание сомономеров в смеси изменялось в интервале 0,1—0,9 мол. доли. Перед сополимеризацией смеси многократно замораживали жидким азотом, затем дегазировали. Сополимеры осаждали из растворов гексаном (ВК — ВИ) или смесью гексан — ацетон при соотношении 1 : 1 (ВК — ВТ), после чего сушили при 55—60 °С.

Антоциановые пигменты выделяли из выжимок ягод черной смородины путем экстрагирования этанолом при 50—55 °С [6].

Температуру фазового разделения ($T_{фр.}$) устанавливали турбидиметрически (нефелометр НФМ).

Красные пигменты в антоциановом красителе определяли с применением стандартного раствора $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ по известной методике [5]. По изменению оптической плотности (КФК-2МП, $\lambda = 490$ нм, толщина светопоглощающего слоя 1 см) исходного раствора и раствора, полученного после термоосаждения полимера, устанавливали степень извлечения (R , %) красителя из водного раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температуры фазового разделения полимеров зависят от присутствия различных низко- и высокомолекулярных соединений, молекулярной массы полимеров. Нами изучено влияние концентрации органического красителя на термочувствительность растворов полимеров на основе ВК.

Установлено, что присутствие антоцианового красителя оказывает влияние на температуру фазового разделения водных растворов изученных полимеров (сополимеров), рис. 1. Независимо от молекулярной массы ПВК или сополимера ВК — ВТ температура фазового разделения снижается с увеличением концентрации красителя, что объясняется дестабилизацией красителем системы полимер — H_2O .

Сополимеры ВК — ВИ характеризуются большими значениями температуры фазового разделения, которая с увеличением содержания красителя в системе изменяется симбатно, что обусловлено стабилизацией полимер-гидратных комплексов. Изменение $T_{фр.}$ водных растворов сополимеров

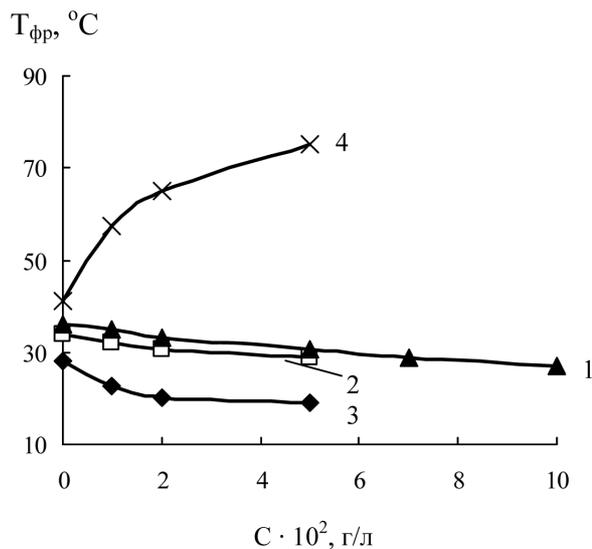


Рис. 1. Зависимость температуры фазового разделения водных растворов полимеров (0,1 % мас.) от концентрации антоцианового красителя: 1 — ПВК ($M_n = 16 \cdot 10^4$); 2 — ПВК ($M_n = 1 \cdot 10^4$); 3 — сополимер ВК — ВТ; 4 — сополимер ВК — ВИ

можно объяснить с учетом представлений о полимер-гидратных комплексах на основе ВК, которые образуются в результате взаимодействия макромолекул полимера с молекулами воды и ее ассоциатами. В системах с сополимерами в структуру полимер-гидратного комплекса входят также звенья винилазолов, содержащие основные атомы азота. Они способны образовывать водородные связи с протоном воды, в том числе находящемся в первом гидратном слое. Имидазольный цикл в отличие от 1,2,3-триазольного характеризуется большей неравномерностью распределения электронной плотности и имеет нуклеофильные центры [7]. Имидазол — более сильное основание ($pK_a = 6,95$) по сравнению с 1,2,3-триазолом ($pK_a = 1,17$). Можно полагать, что присутствие в макромолекулах определенного количества полярных имидазольных фрагментов с меньшим стерическим влиянием по сравнению со звеньями ВК способствует как увеличению числа молекул воды вблизи цепи за счет водородных связей, так и образованию комплексов с молекулами красителя. Поэтому для осаждения сополимеров ВК — ВИ в отличие от гомополимеров ПВК и сополимера ВК — ВТ требуется более высокая температура для разрушения гидратной оболочки макромолекул, определяющей конформационное состояние полимер-гидратного комплекса.

Изучение влияния антоцианового красителя на термоосаждение ПВК показало, что степень извле-

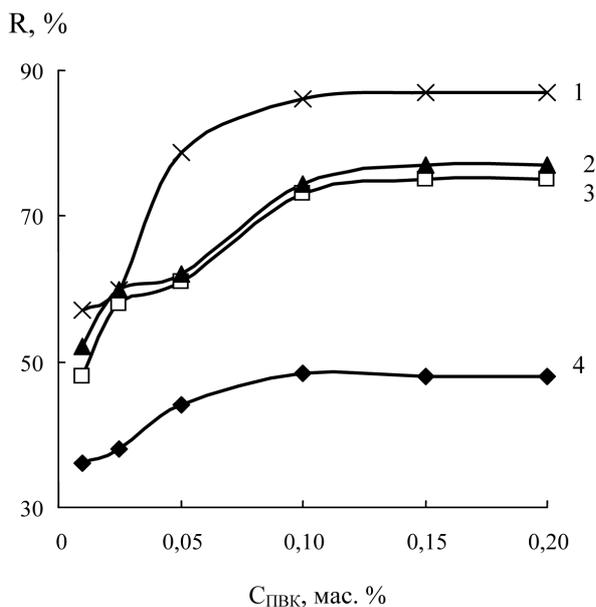


Рис. 2. Зависимость степени извлечения антоцианового красителя при термоосаждении водного раствора ПВК от содержания полимера: 1 — $M_{\eta} = 16 \cdot 10^4$ (рН = 3,5); 2 — $M_{\eta} = 6 \cdot 10^4$ (рН = 3,5); 3 — $M_{\eta} = 1 \cdot 10^4$ (рН = 3,5); 4 — $M_{\eta} = 1 \cdot 10^4$ (рН = 1)

чения красителя зависит от молекулярной массы полимера и рН среды (рис. 2). В экстракционных системах с ПВК с молекулярной массой от $1 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^4$ степень извлечения красителя не зависит от значений M_{η} . При $M_{\eta} > 6 \cdot 10^4$ степень извлечения красителя возрастает.

При подкислении растворов ПВК степень извлечения красителя существенно снижается, что позволяет предположить механизм взаимодействия

полимера и красителем. Комплексообразование происходит за счет формирования водородных связей между карбонильной группой капролактамовых звеньев и гидроксильными группами красителя, а также в результате вытеснения воды из структуры полимера и происходящего при этом его уплотнения. При подкислении протонирование группы $>C=O$ лактамных звеньев приводит к ослаблению взаимодействий между полимером и красителем и соответственно к снижению степени извлечения красителя из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болотов В.М. Пищевые красители / В. М. Болотов, А. П. Нечаев // Пищевые ингредиенты. Сырье и добавки. 2001. №1, С. 4—10.
2. Харламова О.А. Натуральные пищевые красители / О.А. Харламова, Б.В. Кафка. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 192 с.
3. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю.Э. Кириш. — М.: Наука, 1998. — 252 с.
4. Чурилина Е.В. Радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с N-винилазолами и свойства водных растворов полимеров: Дис. ... канд. хим. наук / Е.В. Чурилина. — М., 2004. — 132 с.
5. Цыплухина Ю.В. Экстракция α -аминокислот с ароматическими заместителями синтетическими водорастворимыми полимерами: Дис. ... канд. хим. наук / Ю.В. Цыплухина. — Воронеж, 2006. — 140 с.
6. Патент 2228344 РФ МПК⁷ С 09 В 61/00 / Один А. П., Хайрутдинова А.Д., Болотов В.М.; Воронежская гос. технол. академия, № 2002131129/13; Заявлено 19.11.2002; Опубл. 10.05.2004. — Бюл. № 13, ч. 3. — с. 398.
7. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений / В.И. Иванский. — М.: Высшая школа, 1978. — 559 с.