



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.274>
UDC: 543.635.25:544.777:544.122.4

MATVII TOVSTENKO-ZABELIN¹ (ORCID: 0009-0003-9351-5504), TATYANA ZELTONOZHSKAYA¹ (ORCID: 0000-0001-5272-4244), NATALIYA PERMYAKOVA¹ (ORCID: 0000-0002-7622-1059), LIUDMYLA VRETIK² (ORCID: 0000-0003-3456-7518), LYUDMYLA GRYSHCHUK³ (ORCID: 0009-0005-7325-5754), VALERII KLEPKO¹ (ORCID: 0000-0001-8089-8305), DMYTRO KLYMCHUK⁴ (ORCID: 0000-0002-7076-8213)

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Shosse, 02155 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Chemistry, Department of Macromolecular Chemistry, 60 Volodymyrska St., 01033 Kyiv, Ukraine

³Leibniz-Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Germany

⁴M.G. Kholodny Institute of Botany of the NAS of Ukraine, 2 Tereshchenkivska St., 01601, Kyiv, Ukraine

STRUCTURE OF XANTHAN HETEROPOLYSACCHARIDE IN BULK AND SOLUTIONS: A NEW MODEL OF COIL STRUCTURE

The main molecular characteristics, structure in bulk and in aqueous solutions, as well as stability to thermo-oxidative degradation of the natural heteropolysaccharide xanthan, a product of the vital activity of the bacterium *Xanthomonas campestris*, were studied using the methods of viscometry, potentiometric titration, FTIR spectroscopy, DTGA, DSC, TEM and DLS. It has been shown that xanthan macromolecules have a high molecular weight, $M_{vk}=1170$ kDa, and contain a large number of hydroxyl, carboxyl and charged carboxylate groups. An amorphous structure of a xanthan sample in the bulk state with a low glass transition temperature ($T_g=27.6$ °C) and a high content of non-freezing immobilized (9.6 wt.%) and adsorbed (1 wt.%) water was determined. The processes of loss of immobilized and adsorbed water during heating of the xanthan sample occurred with heat absorption, the temperatures of their maxima were $T_{max}=70.0-73.8$ °C and 122.8 °C, respectively. The presence of 3 main stages of thermal-oxidative destruction of xanthan, starting at $T_g=157$ °C and ending at $T_{end}=700$ °C, is shown. The destruction process at all stages developed with the release of heat, which indicated the high ability of xanthan macromolecules to oxidize. The temperatures of the maximums of individual stages of destruction were $T_{max}=223, 347$ and 600 °C. A compact coil structure of xanthan macromolecules was established in salt-free aqueous solutions at temperatures of 20–25 °C. The small size of the macrocoils: $d_{av}=33.8$ nm (TEM) or 35.5 nm (DLS), the high density of the “core” and the high ζ -potential on their surface ($\zeta_{av}=-73.9$ mV) are shown. On this basis, a new micelle-like model of xanthan macrocoils is proposed, in which the “core” is formed by segregating and hydrogen-bonded segments of the main chain, and the side branches of the polysaccharide with charged carboxyl and carboxylate groups come to the surface of the coil and form a developed double electrical layer.

Keywords: xanthan, molecular parameters, bulk structure, thermal stability, new model of macrocoils in water.

УДК: 543.635.25:544.777:544.122.4

Матвій Товстенко-Забелін¹, Тетяна Желтоножська¹, Наталія Пермякова¹, Людмила Вретік², Людмила Гришчук³, Валерій Клепко¹, Дмитро Климчук⁴

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет, Кафедра хімії високомолекулярних сполук, вул. Володимирська 60, 01033, Київ, Україна

Цитування: Tovstenko-Zabelin Matvii, Zeltonozhskaya Tatyana, Permyakova Nataliya, Vretik Liudmyla, Gryshchuk Lyudmyla, Klepko Valerii, Klymchuk Dmytro. Structure of xanthan heteropolysaccharide in bulk and solutions: a new model of coil structure. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 4: 274—287. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.274>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

³Leibniz-Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Germany⁴Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України, вул. Терещенківська, 2, 01601, Київ, Україна

СТРУКТУРА ГЕТЕРОПОЛІСАХАРИДУ КСАНТАНУ У БЛОЦІ І В РОЗЧИНАХ: НОВА МОДЕЛЬ БУДОВИ КЛУБКА

Методами віскозиметрії, потенціометричного титрування, FTIR, ДТГА, ДСК, ТЕМ і ДСР досліджено основні молекулярні характеристики, структуру в блоці й у водних розчинах, а також стабільність до термоокиснювальної деструкції природного гетерополісахариду ксантану – продукту бактерій *Xanthomonas campestris*. Показано, що макромолекули ксантану мали високу молекулярну масу (1170 кДа) і містили у своєму складі велику кількість гідроксильних, карбоксильних і карбоксилатних груп. Встановлено, що зразок ксантану мав аморфну структуру в блочному стані за низької температури склування ($T_g = 27,6^\circ\text{C}$) і високого вмісту незамерзаючої іммобілізованої (9,6 мас.%) та адсорбованої (1 мас.%) води. Процеси втрати іммобілізованої та адсорбованої води при нагріванні зразка ксантану відбувалися з поглинанням тепла; температура максимумів (T_{max}) становила $70,0$ – $73,8$ і $122,8^\circ\text{C}$ відповідно. Виявлено наявність трьох основних стадій термоокиснювальної деструкції ксантану, яка розпочиналася за $T_g = 157^\circ\text{C}$ і закінчувалася за $T_{\text{кін}} = 700^\circ\text{C}$. Процес деструкції на всіх стадіях розвивався з виділенням тепла, що свідчило про високу здатність макромолекул ксантану до окиснення. Температура максимумів окремих стадій деструкції дорівнювала 223 , 347 і 600°C . Встановлено компактну клубкоподібну структуру макромолекул ксантану в безсолевих водних розчинах за температури 20 – 25°C . Встановлено малий розмір макроклубків $d_{\text{av}} = 33,8$ нм (ТЕМ) або $35,5$ нм (ДСР), високу щільність “ядра” та високий ζ -потенціал на їхній поверхні ($\zeta_{\text{av}} = -73,9$ мВ). На цій основі запропоновано нову міцелоподібну модель макроклубків ксантану, в якій “ядро” утворювали сегреговані, зв’язані численними водневими зв’язками, сегменти головного ланцюга, а бічні відгалуження полісахариду із зарядженими карбоксильними й карбоксилатними групами виходили на поверхню клубка і створювали там розвинутий подвійний електричний шар.

Ключові слова: ксантан, молекулярні параметри, структура в блоці, термостабільність, нова модель макроклубків у воді.

Вступ

Історія дослідження молекулярної структури і, особливо, конформації у розчинах природного гетерополісахариду ксантану налічує вже кілька десятиліть. Перші роботи, присвячені вивченню цих питань, були опубліковані ще в 70-х роках минулого сторіччя [1–5]. Після встановлення хімічної будови полімерного ланцюга [1, 2] подальші дослідження були спрямовані на вивчення особливостей його конформації й організації макромолекул у розчині [3–7]. Деякі автори пропонували модель мономолекулярної спіралі [3, 4], інші ж обґрунтовували модель двожильної і навіть трижильної ниткоподібної надмолекулярної структури ксантану [5]. Оскільки традиційно макромолекулу ксантану розглядали як жорстку або напівжорстку [6, 7], то переважна кількість опублікованих робіт стосовно структури ксантану в розчинах присвячена саме вивченню організації його макромолекул у витягнутій

(спіральної) конформації. При цьому структурний устрій клубка ксантану дослідники вважали хаотичним і фактично виключили з поля зору.

З метою використання ксантану як матриці для синтезу наночастинок металів і наногелевого “ядра” для створення нових багатофункціональних полімерних гібридів ми провели детальне комплексне дослідження молекулярних параметрів, структури в блоці та в розчинах і окремих властивостей комерційного зразка ксантану бактеріального походження. Отримані нами нові дані дали змогу показати, що клубки ксантану, які формують його макромолекули в чистій воді без добавок солі, не хаотичні утворення, а мають особливу міцелоподібну структуру з розвинутим подвійним електричним шаром на поверхні клубків. Це зумовило багато нових питань стосовно дійсної гнучкості основного ланцюга ксантану, а також стосовно поведінки таких структур як матриць у біомедицині, відповіді на які будуть отримані в подальших дослідженнях.

Експериментальна частина

Матеріали

Для досліджень використовували комерційний зразок ксантану фірми “Sigma-Aldrich” (США) бактеріального походження (*Xanthomonas campestris*). Як розчинник використовували деіонізовану воду з рН ~ 6, отриману за допомогою іонообмінної колонки. Хлорид натрію аналітичної чистоти (Україна) використовували як фоновий низькомолекулярний електроліт.

Визначення молекулярних характеристик зразка ксантану

Молекулярну масу ксантану визначали методом віскозиметрії. Для цього готували серію розчинів ксантану в деіонізованій воді шляхом розведення вихідного розчину за концентрації $C_K = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Вимірювання проводили на віскозиметрі типу Оствальда ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 81,0 \text{ с}$). Як фоновий електроліт для мінімізації поліелектролітного ефекту до розчину додавали NaCl за концентрації 0,1 М. Перед вимірюванням в'язкості кожен розчин термостатували протягом 10 хв. Середньов'язкісну молекулярну масу ксантану ($M_{\text{вк}}$) обчислювали за формулою, наведеною в роботі [8]:

$$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-6} \cdot M_{\text{вк}}^{1,44}, \quad (1)$$

де: $[\eta]$ – характеристична в'язкість, виражена в $\text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Визначення кількості й форми (кислотна чи сольова) карбоксильних груп ксантану здійснювали методом потенціометричного титрування. Титрували водний розчин ксантану за $C_K = 1,0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ за наявності 0,1 М NaCl для зменшення впливу електростатичного поля. Титрування проводили за $T = 25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ в потоці аргону з використанням як титрантів 0,2 н NaOH і 0,2 н HCl до досягнення рН ~ 11 і рН ~ 2 відповідно. Кожну наступну порцію титранту додавали через 2 хв для встановлення у розчині іонної рівноваги. Вимірювання електрорушійної сили проводили за допомогою цифрового іономіра І-160М (Білорусь) зі скляним і хлор-срібним електродами. Точність вимірювання рН становила 0,02 одиниці. Також проводили титрування “холостого” розчину – 0,1 М розчину NaCl у деіонізованій воді. За даними титрування обчислювали величини поглинання гідроксил-іонів і протонів ($\sigma_{\text{ОН}^-}$ і σ_{H^+}) за формулами [9]:

$$\sigma_{\text{ОН}^-} = \frac{C}{g} (1 - 10^{pH - pH_0}) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{H}^+} = \frac{C}{g} (1 - 10^{pH_0 - pH}) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (3)$$

де: C – концентрація доданого лугу або кислоти з урахуванням розведення розчину, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$; g – наважка ксантану в 1 м^3 розчину; рН і рН₀ – негативні логарифми концентрації протонів у розчині гібриду та в “холостому” розчині відповідно.

Хімічну природу ланцюга ксантану підтверджували методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням (FTIR). Для запису спектра готували тонку плівку ксантану з водного розчину ($C_K = 1,0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) на іртрановому скельці (прозоре в діапазоні $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$). Плівку сушили на повітрі, а потім в ексікаторі над прожареним CaCl_2 упродовж 3 днів. Спектр записували на спектрометрі BRUKER TENSOR-37 (роздільна здатність 4 см^{-1}) за $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Дослідження структури й термостабільності ксантану в блочному стані

Процес термоокиснювальної деструкції ксантану досліджували методом динамічного термогравіметричного аналізу (ДТГА) на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі $T = 20\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, за швидкості нагрівання $10 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$. Маса зразка становила 50 мг.

Дослідження структурних переходів у зразку ксантану проводили методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на мікрокалориметрі DSC-910 з використанням термоаналізатора Thermal Analyzer 1090 DuPont фірми “Du Pont” (США) та пристрою для експериментів за низьких температур. Прилад калібрували за зразком індію ($m = 14,25 \text{ мг}$, $T_{\text{пл}} = 159,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 28,2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$). Ретельно висушений зразок ксантану масою ~10 мг вносили у відкриту алюмінієву капсулу, різко охолоджували рідким азотом, після чого нагрівали від температури -120 до $\sim +200 \text{ }^\circ\text{C}$ за швидкості $10 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$ (1 скан). Затим капсули знову різко охолоджували і нагрівали за такої ж швидкості до $T \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 скан). Разом зі зразком ксантану нагрівали кристал сапфіру для перерахунку кривої зміни теплового потоку в залежність питомої теплоємності (C_p) від температури за формулою:

$$C_p(T) = C_p^0 \cdot \frac{l}{l_0} \cdot \frac{m_0}{m}, \quad (4)$$

де: C_p^0 – теплоємність сапфіру за конкретної температури; l_0 та l – відстань термограм сапфіру та зразка ксантану за вказаної температури від базової лінії; m_0 і m – маса кристалу сапфіру 61,66 мг і досліджуваного зразка відповідно. Величину стрибка теплоємності (ΔC_p) та інших параметрів переходу склування обчислювали за згладженою кривою $C_p = f(T)$ на 2 скані, яку отримували за допомогою програми Origin 8.5. Температуру склування (T_c) визначали як температуру середини стрибка теплоємності, що відповідав конкретному переходу склування на кривій ДСК.

Характеристика властивостей і морфології ксантану в розчині

Зміни в'язкості водних розчинів ксантану залежно від концентрації і температури досліджували методом віскозиметрії з використанням віскозиметра типу Оствальда. Концентраційну залежність вимірювали за $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ так, як описано вище. Час витікання деіонізованої води $\tau_0 = 26,0$ с, точність вимірювання $\pm 0,1$ с. Характеристичну в'язкість ($[\eta]$) ксантану у воді знаходили шляхом екстраполяції лінійної ділянки концентраційної залежності приведеної в'язкості ($\eta_{\text{прив}}$) до $C = 0$. Константу Хаггінаса (k) обчислювали за формулою [10]:

$$\eta_{\text{прив}} = [\eta] + k \cdot [\eta]^2 \cdot C_K. \quad (5)$$

Для визначення залежності в'язкості водного розчину ксантану від температури використовували $C_K = 0,4\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Швидкість підйому температури становила $0,1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$.

Морфологію ксантану в розчині за $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Препарати готували шляхом нанесення крапель водного розчину ксантану ($\sim 1 \cdot 10^{-4}\text{ см}^3$) за $C_K = 0,5\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ на мідні сіточки, вкриті формваром і вуглецем, з подальшим висушуванням протягом $\sim 1\text{--}2$ хв на повітрі та у вакуум-ексикаторі впродовж 24 год. Мікрофотографії знімали за допомогою мікроскопа JEM-I230 (JEOL, Японія) за напруги $V = 80\text{ кВ}$. Криві розподілу за розмірами частинок та їхній середній розмір обчислювали за мікрознімками з використанням програми ImageJ.

Додаткові вимірювання розміру макромолекул ксантану, а також їх ζ -потенціалу проводили методом динамічного світлорозсіювання (ДСР) за $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ за допомогою приладу ZetaSizer Nano ZS (Malvern, Великобританія)

з гелій-неоновим лазером потужністю 4 мВт ($\lambda = 632,8\text{ нм}$). Для вимірювань використовували надчисту воду від Stakpure GmbH з показником заломлення $n = 1,33$. Стандартами були полістирольний латекс з показником заломлення $n = 1,59$ і білок лізоцим з показником заломлення $n = 1,3328$. Кут вимірювання становив 173 ° , тривалість встановлення рівноваги – 120 с, кількість вимірювань – три. Результати обробляли за допомогою програмного забезпечення Zetasizer версії 7.12. За результатами вимірювань розраховували три криві розподілу за розмірами на основі інтенсивності розсіювання, об'єму й кількості частинок ксантану, криву розподілу за ζ -потенціалом частинок, а також відповідні середні параметри.

Результати дослідження та їх обговорення

Узагальнена хімічна формула полісахариду ксантану подана на рис. 1.

Макромолекула ксантану містить основний ланцюг з ланок β -(1-4)-D-глюкози та трисахаридні бічні відгалуження при С3 атомі кожної другої ланки головного ланцюга. Такі бічні відгалуження включають ланки D-глюкуронової кислоти з COOH/COONa групами між ланками D-маннози. Одна ланка D-маннози з ацетильною групою приєднана до основного ланцюга, а друга ланка містить фрагмент піровиноградної кислоти, прикріплений до неї

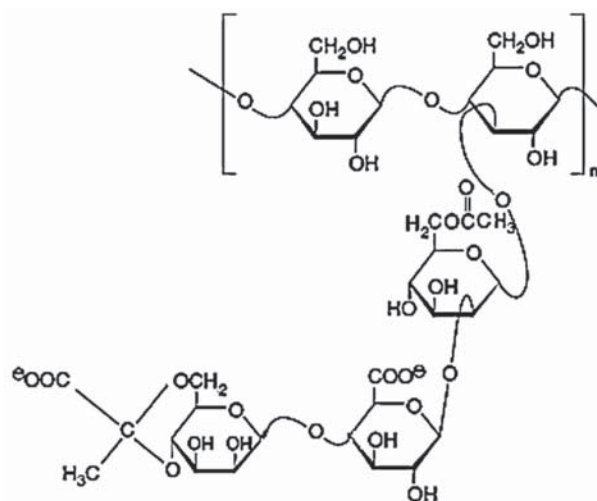


Рис. 1. Узагальнена хімічна структура макромолекул ксантану

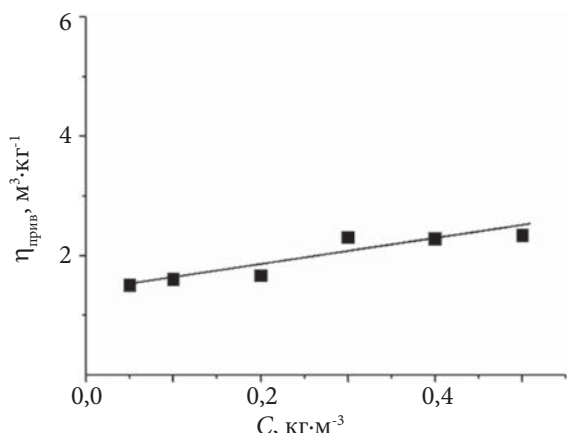


Рис. 2. Концентраційна залежність приведеної в'язкості водно/сольових розчинів ксантану. $T=25\pm0,1$ °C

через кето-групу [11]. Вміст фрагментів пірвіноградної кислоти в макромолекулах ксантану може коливатися в широких межах – від кількох часток до одиниці [8].

Молекулярні характеристики ксантану

Результати віскозиметричних досліджень для визначення молекулярної маси ксантану показані на рис. 2. Лінеаризація цих даних дала змогу знайти характеристичну в'язкість ($[\eta]$) ксантану в 0,1 М розчині NaCl за $C_K = 0$ і обчислити за формулою (1) його середньов'язкісну молекулярну масу: $M_{VK} = 1170$ кДа.

Криві поглинання протонів і гідроксил-іонів, отримані за даними потенціометричного титрування водних розчинів ксантану в 0,1 М NaCl і “холостого” розчину кислотою і лугом,

показані на рис. 3 (а, б). Вони мали традиційний S-подібний характер [9] і досягали граничних значень поглинання величин $\sigma_{H^+lim} = 10,24$ моль·кг⁻¹ та $\sigma_{OH^-lim} = 1,29$ моль·кг⁻¹ за pH = 2,5 і 11,4 відповідно. Перша з цих величин відповідала кількості карбоксильних груп ксантану в сольовій формі, а друга – кількості тих самих груп у кислотній формі. Таким чином було встановлено, що в дослідженому зразку гетерополісахариду переважна частина іоногенних груп перебувала в сольовій формі.

FTIR-спектр тонкої плівки ксантану показав на рис. 4. Він містив дуже інтенсивну широку смугу $\nu_{(O-H)}$ коливань гідроксильних груп у молекулах полісахариду та адсорбованої води за 3400 см⁻¹ [12, 13]. Для OH-груп цього гетерополісахариду були характерні також смуги площинних і позаплощинних $\delta_{(O-H)}$ коливань 1250 і 1275 см⁻¹ та ~700 см⁻¹ відповідно [12, 14]. Наявність у макромолекулах ксантану малої кількості ацетатних груп, а також карбоксильних груп, зв'язаних Н-зв'язками з гідроксильними групами, підтверджувала сильна смуга $\nu_{(C=O)}$ коливань 1728 см⁻¹, яка мала в спектрі малу інтенсивність. Наявність великої кількості карбоксилатних груп у бічних відгалуженнях ксантану проявлялася двома смугами $\nu_{(COO^-)as}$ і $\nu_{(COO^-)s}$ коливань –COO-груп за 1608 і 1407 см⁻¹ відповідно [12–14]. Дві найінтенсивніші смуги 1066 і ~1090 см⁻¹ належали до $\nu_{(C-OH)}$ і $\nu_{(C-O-C)s}$ коливань численних гідроксильних та етерних груп ксантану, натомість смуги 1157 і 1192 см⁻¹ відображали антисиметричні $\nu_{(C-O-C)as}$ коливання етерних груп [12–14]. Групи >CH–,

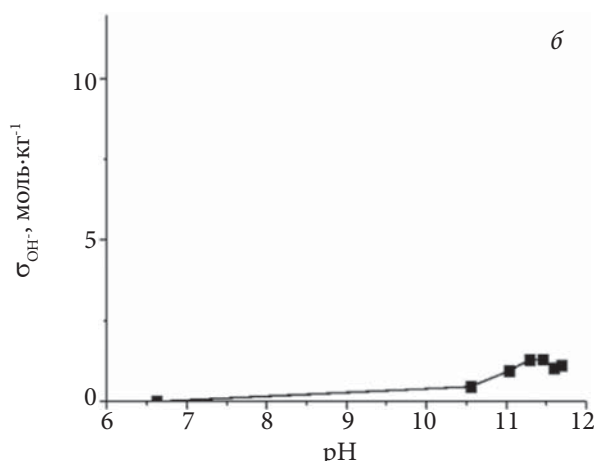
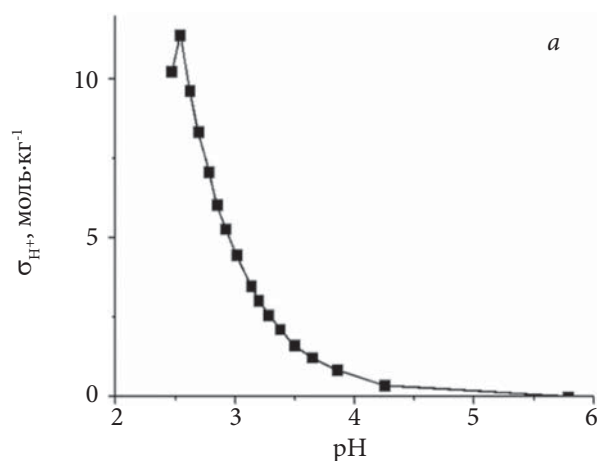
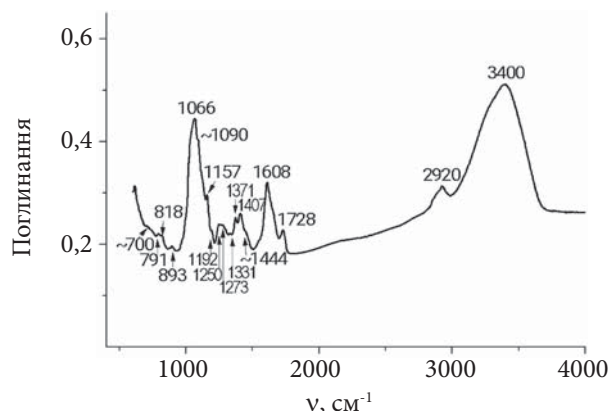


Рис. 3. Криві поглинання протонів (а) та гідроксил-іонів (б), розраховані за даними титрування розчину ксантану і “холостого” розчину 0,2 н. HCl і NaOH. $C_K = 1,0$ кг·м⁻³, $C_{NaCl} = 0,1$ моль

Рис. 4. FTIR-спектр тонкої плівки ксантану ($l \sim 3$ мкм)

$-\text{CH}_2-$ і $-\text{CH}_3$ у складі ксантану проявлялись у FTIR спектрі у вигляді єдиної асиметричної смуги $\nu_{(\text{C-H})}$ коливань за 2920 cm^{-1} , а також за смугами площинних і віялових $\delta_{(\text{C-H})}$ коливань ~ 1444 і $\sim 791 \text{ cm}^{-1}$ відповідно. Смугою 818 cm^{-1} було віднесено до $\nu_{(\text{Na-O})}$ коливань Na^+ -іонів, зв'язаних з карбоксильними групами ксантану [15]. Інші смуги коливань низької інтенсивності були, вочевидь, комбінаційними смугами коливань уже ідентифікованих груп.

Структура і термостабільність ксантану в блоці

Вміст води в зразку ксантану та його стабільність до термоокиснювальної деструкції характеризували методом ДТГА (рис. 5). На основі даних ДТГА отримували криві втрати маси (ТГ), швидкості втрати маси (ДТГ) та залежності теплового потоку від температури (ДТА), які подані на рис. 4. ДТА крива дає змогу визначити характер теплових ефектів на тій чи іншій стадії або підстадії термодеструкції.

Перша сходинка втрати маси на кривій ТГ (до початку деструкції) відображала процес випаровування води, що характерно для гідрофільних полімерів [16]. Температура максимуму (T_{max}) цього процесу дорівнювала 70°C ,

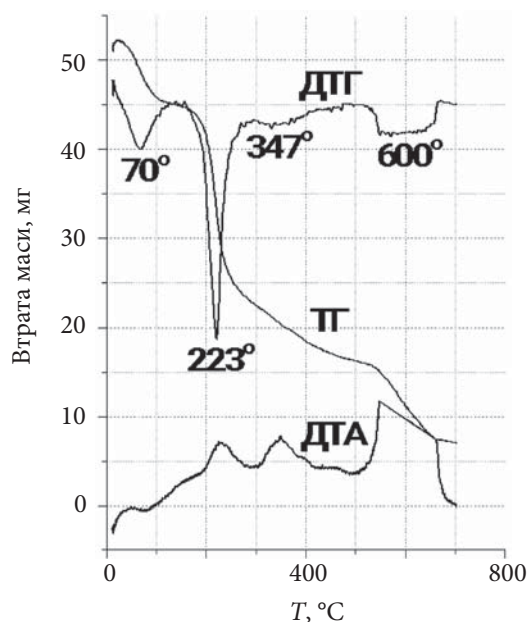


Рис. 5. Криві ТГ, ДТГ і ДТА, отримані за даними термоокиснювальної деструкції ксантану

він відбувався з поглинанням тепла, про що свідчив Ендо-ефект на кривій ДТА. За цією сходинкою визначили загальний вміст води ($w_{\text{H}_2\text{O}} = 10,6$ мас. %), а також кількість іммобілізованої (до $T = 120^\circ\text{C}$) води – $9,6$ мас. % і адсорбованої води – $1,0$ мас. %. Величина $w_{\text{H}_2\text{O}}$ і значний вміст іммобілізованої води свідчили про пухку упаковку сегментів ксантану.

Початок термоокиснювальної деструкції ксантану супроводжувався різким збільшенням втрати маси на кривій ТГ за $T > 160^\circ\text{C}$ (рис. 4). Аналіз кривих ТГ, ДТГ і ДТА дав змогу ідентифікувати три основні стадії деструкції, параметри яких наведено в табл. 1. Температура початку деструкції ксантану ($T_{\text{д}}$), яка відповідала першому мінімуму на кривій ДТГ, дорівнювала 157°C . Найінтенсивніший процес деструкції з досягненням максимальної швидкості втрати маси за $T_{\text{max}} = 223^\circ\text{C}$ розвивався

Таблиця 1. Основні параметри деструкції за даними ДТГА

Зразок	Стадії деструкції (підстадії)	$T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}^{1)}$ °C	$\Delta T^{2)}$ °C	$T_{\text{max}}^{3)}$ °C	$W^{4)}$ мас. %	Залишок, мас. %	Тепловий ефект
Ксантан	I	157–297	140	223	34,8	–	Екзо
	II (2)	297–511	214	347	22,4	–	Екзо, Екзо
	III	511–700	189	600	18,2	14,0	Екзо

¹⁾ Температура початку і кінця окремої стадії деструкції. ²⁾ Температурний інтервал окремої стадії деструкції.

³⁾ Температура максимуму швидкості втрати маси на стадії деструкції. ⁴⁾ Загальна втрата маси на окремій стадії.

на першій стадії (рис. 4, крива ТГ). Він відбувався у достатньо вузькому інтервалі температур і супроводжувався найбільшою втратою маси зразком ксантану (табл. 1).

Найменшу швидкість процесу деструкції мав на другій стадії. За цей період ксантан втрачав удвічі меншу масу, але за більший у 4,2 рази температурний інтервал. Крім того, на другій стадії деструкції спостерігали два підпроцеси, про що свідчила поява плечей на піках ДТГ і ДТА в межах цієї стадії (рис. 5). На третій стадії швидкість деструкції дещо зростала, що було видно на кривій ДТГ (рис. 5). Однак після закінчення цієї стадії залишався нерозкладений залишок 14,0 мас. % (табл. 1).

Позитивний тепловий ефект на всіх трьох стадіях деструкції, що показала крива ДТА на рис. 4, виявився характерною рисою термоокиснювальної деструкції ксантану. Найбільший за величиною тепловий ефект супроводжував третю стадію цього процесу. У багатьох карболанцюгових полімерів з активними бічними групами перша стадія термоокиснювальної деструкції супроводжується поглинанням тепла, оскільки в цей час відбуваються хімічні перетворення без участі кисню. За наявності кисню процес деструкції полімерів змінюється: збільшується кількість стадій [17] і змінюється характер теплових ефектів з Ендо на Екзо. Вплив кисню починається тоді, коли завдяки високій температурі уможлиблюється приєднання його до слабких С–Н-зв'язків полімеру з утворенням нестійких гідропероксидних груп, або ж коли на полімері внаслідок термічного розкладу слабких С–О-чи С–С-зв'язків виникають алкільні радикали. Приєднання кисню до слабких С–Н-зв'язків та алкільних радикалів супроводжується виділенням тепла (тепловий ефект останньої реакції становить $120 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [18]), тому цей процес одразу фіксується за появою Екзо-ефекту на кривих ДТА. Окиснення полімерів, зокрема й полісахаридів, розвивається за механізмом ланцюгових реакцій [18, 19], у яких важливе значення мають перокси й гідропероксидні сполуки [19].

Наявність Екзо-ефектів на всіх трьох стадіях деструкції ксантану свідчила про легке приєднання кисню до макромолекул полісахариду та його участь у всіх подальших процесах термічного розкладання. Справді, макромолекули

ксантану (рис. 1) містять багато С–Н-зв'язків з активним атомом водню, які розміщені поруч з атомами кисню етерних і гідроксильних груп. Тому за умов нагрівання вони найлегше будуть приєднувати молекули кисню з повітря або розчинені у воді [19]. Активну участь кисню в процесі деструкції дослідженого зразка ксантану, починаючи з першої стадії, підтверджувало встановлене нами низьке значення T_d порівняно з даними інших робіт ($T_d = 266$ [20], 232 [21] і 220 °C [22]), де вивчали процес термічної деструкції ксантану в інертній атмосфері (в потоці азоту).

Загальновизнаним механізмом термічної (без участі кисню) деструкції полісахаридів, зокрема ксантану, вважають процеси дегідратації та деполімеризації [23]. Автори цитованої роботи, досліджуючи методом FTIR спектроскопії низькомолекулярні продукти розкладання ксантану, встановили наявність у них карбоксильних кислот, утворених у результаті руйнування β -D-маннопіранозних груп на його бічних відгалуженнях. Серед виділених низькомолекулярних газоподібних продуктів визначено CO_2 і CO , що було пов'язано з термічним руйнуванням карбоксилатних груп і карбогідратного скелета ксантану. Зрозуміло, що за наявності кисню всі ці процеси ускладнюються зазначеними вище радикальними реакціями окиснення.

Структурні переходи в зразку ксантану під дією температури вивчали методом ДСК в інтервалі температур від -120 до $+250$ °C.

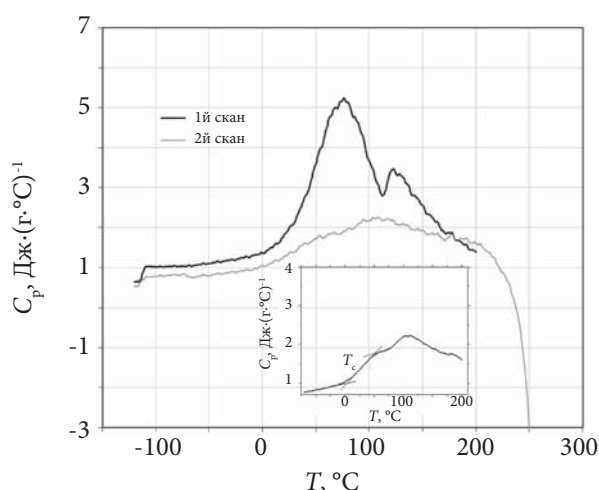


Рис. 6. Залежність питомої теплоємності від температури (1 та 2 скани) для ксантану. Згладжена крива на 2 скані показана як вставка

Таблиця 2. Термодинамічні параметри процесу випаровування води за даними ДСК

Зразок	Скан	Пік	T_{max} , °C ¹⁾	ΔT , °C ²⁾	ΔH , Дж·г ⁻¹ ³⁾
Ксантан	1	1	73,8	152	250,4
		2	122,8	93	102,0
	2	1	103,6	129	26,6

¹⁾ Температура максимуму переходу. ²⁾ Ширина температурного інтервалу переходу. ³⁾ Ентальпія переходу.

Отримані в результаті криві залежності C_p від температури (1 і 2 скани) подані на рис. 6.

Процеси випаровування іммобілізованої та адсорбованої води в дослідженому зразку ксантану проявлялися на 1 скані двома інтенсивними ендотермічними піками. Перший з них за $T_{max} = 73,8$ °C відповідав випаровуванню відносно слабо зв'язаної іммобілізованої води, яка утримувалася за рахунок Н-зв'язків з сильно зв'язаними (адсорбованими) молекулами води. Менш інтенсивний пік за $T_{max} = 122,8$ °C характеризував процес випаровування адсорбованої вологи. Оскільки після початкового різкого охолодження зразка ксантану до низьких температур процес випаровування води на 1 скані починався за $T > 0$ °C, цю воду можна було позначити як “незамерзаючу” [24]. Теплові ефекти (Q) випаровування обох видів “незамерзаючої” вологи в зразку ксантану та відповідні зміни ентальпії системи ($\Delta H = -Q$) обчислювали, використовуючи вихідні криві зміни теплового потоку від температури, як показано на рис. 7. Отримані таким чином параметри процесів випаровування води на 1 скані подані в табл. 2. Значний надлишок у ксантані іммобілізованої води порівняно з адсорбованою, встановлений методом ДСК, повністю узгоджувався з наведеними раніше да-

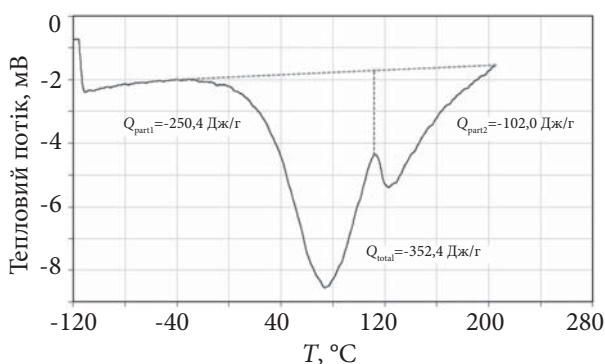


Рис. 7. Зміна теплового потоку від температури (1 скан) для ксантану

ними ДТГА.

Повторне нагрівання “підсушеного” зразка ксантану (рис. 6, 2 скан) виявило наявність додатково незначної кількості води, яка могла адсорбуватися з повітря поверхнею гідрофільного полісахариду в процесі охолодження. На це вказувала зміна T_{max} до 103,6 °C для єдиного малоінтенсивного піка випаровування води (табл. 2).

Один перехід склування у структурі ксантану за $T_c = 27,6$ °C чітко проявився на 2 скані після видалення переважної маси води (рис. 6). Він був повільним і відбувався за достатньо широкого інтервалу температур, $\Delta T_c = 48,4$ °C (табл. 3).

Опубліковані роботи, в яких досліджували структуру ксантану методом ДСК [25, 26], містять різні результати. Зокрема за даними роботи [25] значення T_c ксантану за вмісту води ~15 мас. % становило -23 °C, проте в роботі [26] воно дорівнювало ~ 57 °C. Така розбіжність зумовлена, очевидно, наявністю різних зразків ксантану, які в цих роботах були недостатньо повно охарактеризовані.

Структура і властивості ксантану у водному середовищі

Поліелектролітні властивості макромолекул дослідженого зразка ксантану яскраво проявились у водному розчині за відсутності низькомолекулярного електроліту. Про це свідчила концентраційна залежність приведеної в'язкості, подана на рис. 8а. Видно, що при розведенні вихідного розчину ксантану за $C_K = 1$ кг·м⁻³ його приведена в'язкість спочатку

Таблиця 3. Параметри переходу склування за даними ДСК

Зразок	Скан	T_c , °C ¹⁾	ΔT_c , °C ²⁾	ΔC_p , Дж·(г·°C) ⁻¹ ³⁾
Ксантан	2	27,6	48,4	0,77

¹⁾ Температура склування. ²⁾ Ширина температурного інтервалу переходу склування. ³⁾ Зміна теплоємності при переході склування.

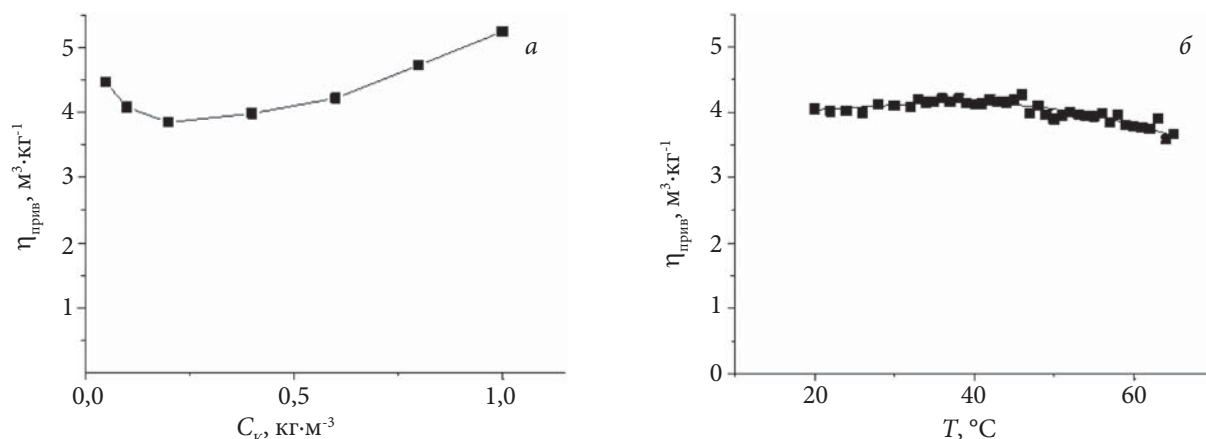


Рис. 8. Зміна приведеної в'язкості водних розчинів ксантану від концентрації (а) і температури (б). За $C_k = 0,4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$

починала відхилятися від лінійної залежності $\eta_{\text{прив}} = f(C)$, а потім починала зростати, як це характерно для інших поліелектролітів [27] та інших зразків ксантану [10]. Набухання полісахариду зі зниженням концентрації зумовлено поступовим віддаленням протиіонів (Na^+) від негативно заряджених макроклубків [27]. Значення $[\eta]$ і константи Хаггінса (k), розраховані як описано в Експериментальній частині, дорівнювали 2,68 і $0,36 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ відповідно.

Підвищення температури розчину (за $C_k = 0,4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) в інтервалі від 20 до майже $70 ^{\circ}\text{C}$ мало впливало на стан макромолекул ксантану (рис. 8 б). Спостерігали спочатку невелике зростання приведеної в'язкості макроклубків (до $T = 38 ^{\circ}\text{C}$), яке надалі змінювалося незначним спадом $\eta_{\text{прив}}$. Установлена в цьому експерименті стабільність структури ксантану в водному розчині в широкому інтервалі температур є його важливою рисою при використанні як матриць у різноманітних процесах доставки в біомедицині.

Особливий інтерес представляло дослідження структури й розмірів макромолекул ксантану методами ТЕМ і ДСР, оскільки отримані результати дали змогу відповісти на питання, у якому ж стані – спіральному чи клубкоподібному – перебували макромолекули дослідженого полісахариду в водних розчинах за кімнатної температури ($20\text{--}25 ^{\circ}\text{C}$). За даними літератури макромолекули ксантану могли бути у воді у стані клубка або утворювати різноманітні вторинні структури, такі як подвійна і потрійна спіраль [27, 28] і навіть багато-

ланцюгова спіраль [5]. Вважали, що в водних розчинах за кімнатної температури існувала подвійна спіраль, а за підвищеної температури ($\sim 50 ^{\circ}\text{C}$) – клубок [8, 10, 29]. Водночас автори деяких робіт чітко вказували на клубкоподібну конформацію ланцюгів ксантану в чистій воді без добавок солі [30]. Проте можливу структуру таких клубків не розглядали.

Встановити справжню конформацію макромолекул дослідженого зразка ксантану в водному розчині за відсутності солі вдалося за допомогою методу ТЕМ. Мікроснімки ТЕМ, отримані на основі розчину ксантану в деіонізованій воді, подані на рис. 9 (а–в).

З наведених мікрофотографій видно, що за описаних у цій статті умов дослідження макромолекули ксантану утворювали переважно ізольовані клубки близької до сферичної форми. Агрегати клубків траплялися як поодинокі включення. З використанням програми ImageJ за цими мікрофотографіями було обчислено гістограму розподілу за розмірами клубків (рис. 9 г) і визначено їхній середній розмір $d_{\text{av}} = 33,8 \pm 9,4 \text{ нм}$. Крім того, було помічено, що клубки мали неоднорідну структуру, з темнішим “ядром” і світлішою “оболонкою”, що свідчило про більшу електронну густину в “ядрі”. На підставі цих спостережень виникла ідея про міцелоподібну структуру ксантанового клубка, згідно з якою сегрегований незаряджений основний ланцюг утворював “ядро” клубка, а бічні відгалуження з двома іоногенними групами, витиснені на поверхню, формували зовнішній негативно заряджений шар.

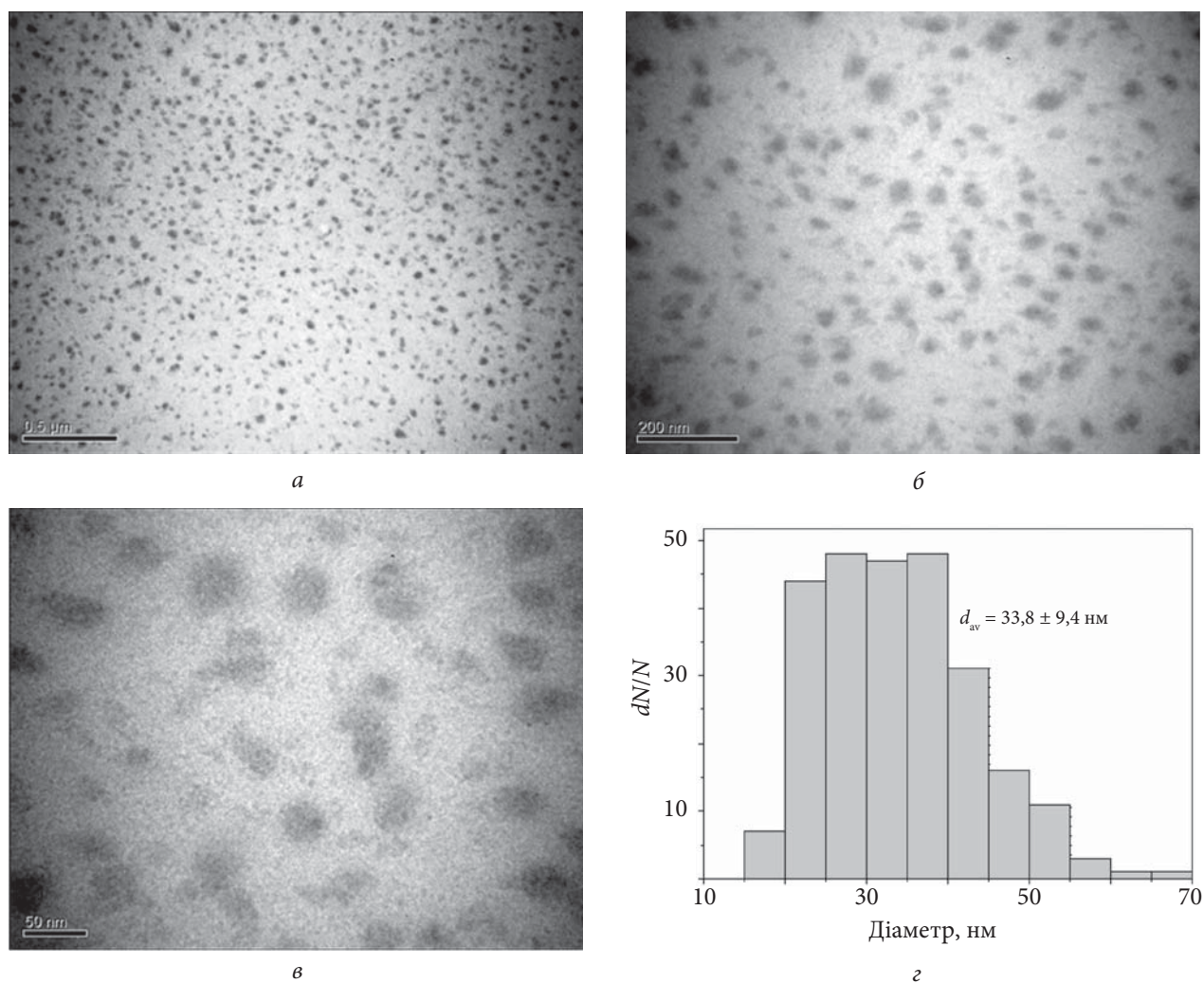


Рис. 9. ТЕМ-мікроснімки з різним збільшенням зображення макроклубків ксантану (а–в) та їх середній розмір і розподіл за розмірами, розраховані за програмою ImageJ (г). $C_K = 0,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$

Для підтвердження цієї гіпотези додатково дослідили водні розчини ксантану методом ДСР із використанням двох стандартів – полістирольного (ПС) й білкового. Як приклад, на рис. 10 (а–в) наведені криві розподілу за розмірами частинок ксантану, отримані за величиною розсіювання, об'ємом і кількістю частинок у разі використання білкового стандарту. Всі вони мали бімодальний характер, що свідчило про існування в розчинах ксантану частинок двох типів, меншого й істотно більшого розміру.

Дані ДСР, отримані з використанням полістирольного стандарту, були аналогічними, однак приводили до дещо інших середніх розмірів частинок (табл. 4). Аналізуючи результати ДСР, треба враховувати, що найоб'єктивнішу інформацію про ситуацію в розчині надають

дані розподілу за розмірами на основі об'єму розсіюючих частинок (рис. 10 б і центральна частина табл. 4) [31]. Розподіл за розмірами на основі інтенсивності розсіювання менш коректний, оскільки головний внесок в інтенсивність розсіювання роблять великі частинки. Тому внесок невеликої кількості малих частинок в інтенсивність розсіювання може не визначатися. У разі розподілу за розмірами на основі кількості частинок, навпаки, може маскуватися внесок від малої кількості великих частинок, тож використання цих даних може також призводити до помилок у визначенні середніх розмірів розсіюючих частинок.

Як видно з рис. 10 (б) і табл. 4, індивідуальні (неагреговані) клубки ксантану $d_{av(v)} = 35,5 \pm 4,5$ нм становили більшість (74,1 об. %)

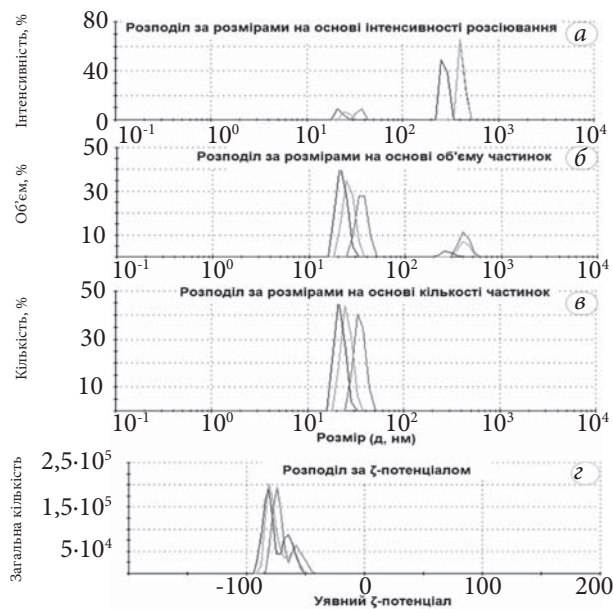


Рис. 10. Дані динамічного світлорозсіювання (три скани) водних розчинів ксантану у вигляді кривих розподілу за розмірами, побудованих на основі інтенсивності розсіювання (а), об'єму (б) та кількості частинок (в), і кривої розподілу за ζ -потенціалом частинок (г). $C_K = 1,67 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$

наявних частинок, тоді як агрегати клубків ксантану $d_{av(v)} = 415,5 \pm 51,5 \text{ нм}$ були другорядною складовою (25,9 об. %). Такий результат, передусім середній діаметр індивідуальних клубків ксантану, добре узгоджувався з даними ТЕМ (рис. 9).

Обчислені за даними трьох паралельних експериментів криві розподілу за ζ -потенціалом для дослідженого зразка ксантану також були бімодальними (рис. 10 г), що підтверджувало наявність у розчинах двох типів частинок. Згідно з усередненими даними в табл. 4, ізольовані клубки ксантану мали дуже значний

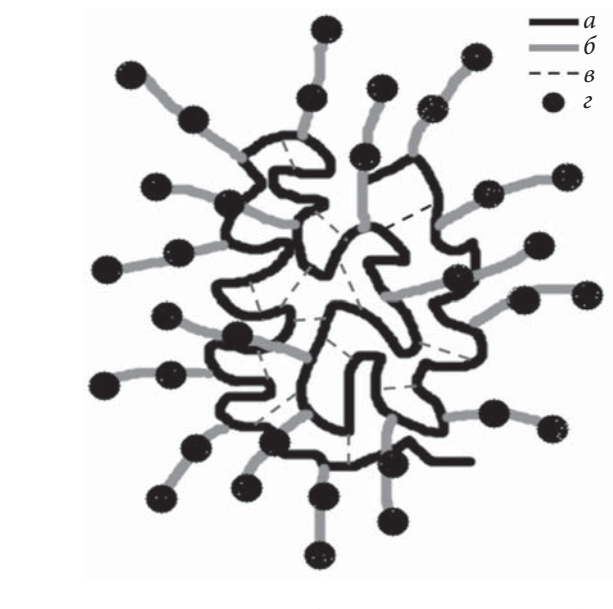


Рис. 11. Схематичне зображення міцелоподібної структури макроклубків ксантану. Головний ланцюг (а), бічні трисахаридні відгалуження (б), водневі зв'язки (в), іоногенні групи (г)

негативний ζ -потенціал: $\zeta_{av} = -73,9 \pm 26,9 \text{ мВ}$ (за білковим стандартом). Цей результат повністю узгоджувався з нашою концепцією міцелоподібної структури клубка, в якій “ядро” утворювали сегреговані і зв'язані численними водневими зв'язками сегменти головного ланцюга, а бічні відгалуження полісахариду із зарядженими карбоксильними й карбоксилатними групами виходили на поверхню клубка і створювали там розвинутий подвійний електричний шар. На відміну від цього, агреговані клубки ксантану мали істотно нижчі значення поверхневого ζ -потенціалу: $\zeta_{av} = -56,4 \pm 4,9 \text{ мВ}$ (табл. 4), що було, очевидно, пов'язано з розташуванням деяких бічних відгалужень у внутрішній частині агрегатів.

Таблиця 4. Середні розміри індивідуальних та агрегованих наночастинок у розчині

Зразок/Стандарт	Пік	$d_{av(i)}^{(1)}$ нм	$X_{p(i)}^{(2)}$ %	$d_{av(v)}^{(1)}$ нм	$X_{p(v)}^{(2)}$ %	$d_{av(n)}^{(1)}$ нм	$X_{p(n)}^{(2)}$ %	$\zeta_{av}^{(1)}$ мВ	$X_{p(Q)}^{(2)}$ %
Ксантан/ПС	1	$12,0 \pm 0,7$	8,2	$12,0 \pm 1,4$	98,6	$11,9 \pm 1,3$	100	$-74,6 \pm 4,8$	37,6
	2	$308,3 \pm 20,9$	91,8	$310,9 \pm 38,8$	1,4	-	-	$-58,2 \pm 5,0$	62,4
Ксантан/Білок	1	$35,8 \pm 2,5$	14,5	$35,5 \pm 4,5$	74,1	$34,9 \pm 4,4$	100	$-73,9 \pm 26,9$	71,6
	2	$411,3 \pm 26,9$	85,5	$415,5 \pm 51,5$	25,9	$410,6 \pm 49,4$	0,0	$-56,4 \pm 4,9$	28,4

¹⁾ Середній діаметр, розрахований із розподілу розмірів наночастинок за інтенсивністю розсіювання (i), об'ємом (v) і кількістю частинок (n); середній ζ -потенціал. ²⁾ Внесок кожного типу наночастинок у криві розподілу за розмірами і ζ -потенціалом.

Схематичне зображення запропонованої міцелоподібної структури окремого клубка ксантану подано на рис. 11.

Обговорюючи адекватність такої моделі, слід нагадати відомі уявлення щодо гнучкості ланцюгів ксантану різної молекулярної маси, опубліковані в роботах [30, 32]. Було показано, що попри велику контурну довжину макромолекул ксантану (2–10 мкм) їх можна успішно моделювати як червоподібний ланцюг персистентної довжини в межах 40–120 нм. Як показали результати цієї роботи, реальна гнучкість головного ланцюга ксантану може бути навіть вищою, оскільки його макромолекули з $M_{\text{вк}} = 1170$ кДа утворювали в водних розчинах компактні макроклубки: $d_{\text{av}} = 33,8$ нм за даними ТЕМ або 35,5 нм за даними ДСР. На цій підставі уявлення про сегрегацію незаряджених сегментів головного ланцюга ксантану й формування ними “ядра” міцелоподібної структури, стабілізованого численними водневими зв'язками між –ОН групами, цілком імовірне.

Висновки

Подано комплексне дослідження молекулярних параметрів, структури в блочному стані та в розчинах і термостабільності зразка природного гетерополісахариду ксантану бактеріального походження (*Xanthomonas campestris*). Встановлено високу молекулярну масу дослідженого зразка ксантану ($M_{\text{вк}} = 1170$ кДа) і наявність у його макромолекулах численних гідроксильних і карбоксильних груп, останні з яких перебували переважно в Na^+ -формі.

Зразок ксантану в блочному стані містив велику кількість незамерзаючої іммобілізованої та адсорбованої води (9,6 і 1,0 мас. % відповідно) і мав аморфну структуру, яка проявлялася

єдиним переходом склування за $T_c = 27,6$ °C. При нагріванні зразка ксантану вище температури 0 °C спостерігали поступове випаровування іммобілізованої та адсорбованої вологи, яке супроводжувалося поглинанням тепла і тривало до початку деструкції ($T_d = 157$ °C). Процес термоокиснювальної деструкції ксантану включав три основні стадії, які мали температури максимумів втрати маси 223, 347, 600 °C і супроводжувалися виділенням тепла. Наявність Екзо-ефектів на всіх трьох стадіях деструкції свідчила про легке приєднання кисню до макромолекул полісахариду та його участь у всіх подальших процесах термічного розкладу.

У чистих (безсольових) водних розчинах за температури 20–25 °C довгі ланцюги ксантану утворювали дуже компактні й переважно ізольовані макроклубки близької до сферичної форми $d_{\text{av}} = 33,8$ нм (ТЕМ) або 35,5 нм (ДСР). Такі клубки мали щільнішу внутрішню структуру порівняно із зовнішньою і високий поверхневий ζ -потенціал ($\zeta_{\text{av}} = -73,9$ mV). На підставі аналізу цих даних запропоновано нову концепцію і модель будови клубків ксантану як міцелоподібних структур з високим негативним ζ -потенціалом, “ядро” яких сформовано сегрегованими сегментами головного ланцюга і стабілізовано водневими зв'язками –ОН-груп, а “корона” утворена бічними відгалуженнями полісахариду з зарядженими карбоксильними й карбоксилатними групами. Встановлено, що при розведенні водних розчинів у діапазоні $C_k < 0,6$ кг·м⁻³ макроклубки ксантану демонстрували класичне поліелектролітне набухання, а при підвищенні температури розчину від 20 до ~70 °C – високу стійкість структури.

REFERENCES

1. Jansson, P. E., Kenne, L., Lindberg, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. Carbohydrate Research, 1975, 45(1), 275–282. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)85885-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)85885-1).
2. Melton, L. D., Mindt, L., Rees, D. A. Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: evidence from partial hydrolysis studies. Carbohydrate Research, 1976, 46(2), 245–257. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)84296-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)84296-2).
3. Morris, E. R., Rees, D. A., Young, G., Walkinshaw, M. D., Darke, A. Order-disorder transition for a bacterial polysaccharide in solution. A role for polysaccharide conformation in recognition between *Xanthomonas* pathogen and its plant host. Journal of Molecular Biology, 1977, 110(1), 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0022-2836\(77\)80095-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2836(77)80095-8).
4. Milas, M., Rinaudo, M. Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan. Carbohydrate Research,

- 1979, 76(1), 189–196. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(79\)80017-8](https://doi.org/10.1016/0008-6215(79)80017-8).
5. Holzwarth, G., Prestidge, E. B. Multistranded helix in xanthan polysaccharide. *Science*, 1977, 197(4305), 757–759. <https://doi.org/10.1126/science.887918>.
6. Holzwarth, G. M. Is xanthan a wormlike chain or a rigid rod? *Solution Properties of Polysaccharides*, 1981, 15–23. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0150.ch002>.
7. Whitcomb, P. J., Macosko, C. W. Rheology of xanthan gum. *Journal of Rheology*, 1978, 22(5), 493–505. <https://doi.org/10.1122/1.549485>.
8. Brunchi, C. E., Morariu, S., Bercea, M. Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: Salt addition effect. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 122, 512–519. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.07.023>.
9. Permyakova, N., Zheltonozhskaya, T., Ignatovskaya, M., Maksin, V., Iakubchak, O., & Klymchuk, D. Stimuli-responsive properties of special micellar nanocarriers and their application for delivery of vitamin E and its analogues. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296, 295–307. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4242-2>.
10. Lopez, C. G., Matsumoto, A., Shen, A. Q. Dilute polyelectrolyte solutions: recent progress and open questions. *Soft Matter*, 2024, 20(12), 2635–2687. <https://doi.org/10.1039/d3sm00468f>.
11. Wu, M., Qu, J., Tian, X., Zhao, X., Shen, Y., Shi, Z., Ma, T. Tailor-made polysaccharides containing uniformly distributed repeating units based on the xanthan gum skeleton. *International journal of biological macromolecules*, 2019, 131, 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.130>.
12. Su, L., Ji, W. K., Lan, W. Z., Dong, X. Q. Chemical modification of xanthan gum to increase dissolution rate. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(4), 497–499. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00287-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00287-4).
13. Matyshevskaya, M. S., Osadchaya, A. I., Gvozdyak, R. I. IR-spectra of exopolysaccharides in certain bacteria of the genus *Xanthomonas*. *Mikrobiologicheskii Zhurnal*, 1985, 47(4): 18–22.
14. Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C. Structure determination of organic compounds, 2000, p. 108. Berlin: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-62439-5>.
15. Şolpan, D., Torun, M. Investigation of complex formation between (sodium alginate/acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks and lead, cadmium, nickel ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 268(1–3), 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.04.035>.
16. Rowland, S. Water in polymers / S. Rowland – ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1980: 573. <https://doi.org/10.1021/bk-1980-0127.fw001>.
17. Kutsevol N. V., Zheltonozhskaya T. B., Demchenko O. V., Kunitskaya L. R., Syromyatnikov, V. G. Effect of the structure of poly (vinyl alcohol)-graft-polyacrylamide copolymers on their thermooxidative stability. *Polymer science. Series A*, 2004, 46(5), 518–525.
18. Denisov E. T. *Oksleniye i destruktsiya karbotsepynykh polimerov*. L.: Khimiia, 1990. 287.
19. Wellington, S. L. Biopolymer solution viscosity stabilization—Polymer degradation and antioxidant use. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1983, 23(06), 901–912. <https://doi.org/10.2118/9296-PA>.
20. Zohuriaan, M. J., Shokrolahi, F. J. P. T. Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer testing*, 2004, 23(5), 575–579. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.11.001>.
21. Srivastava, A., Mishra, V., Singh, P., Srivastava, A., Kumar, R. Comparative study of thermal degradation behavior of graft copolymers of polysaccharides and vinyl monomers. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2012, 107(1), 211–223. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1921-y>.
22. Faria, S., de Oliveira Petkowicz, C. L., De Moraes, S. A. L., Terrones, M. G. H., De Resende, M. M., de Franca, F. P., Cardoso, V. L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. *Carbohydrate polymers*, 2011, 86(2), 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.063>.
23. Soares, R. M. D., Lima, A. M. F., Oliveira, R. V. B., Pires, A. T. N., Soldi, V. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. *Polymer degradation and stability*, 2005, 90(3), 449–454. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.007>.
24. Talik, P., & Hubicka, U. The DSC approach to study non-freezing water contents of hydrated hydroxypropylcellulose (HPC) A study over effects of viscosity and drug addition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132, 445–451. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6889-9>.
25. Basu, S., Shivhare, U. S., & Mujumdar, A. S. Moisture adsorption isotherms and glass transition temperature of xanthan gum. *Drying Technology*, 2007, 25(9), 1581–1586. <https://doi.org/10.1080/07373930701539795>.
26. Kocherbitov, V., Ulvenlund, S., Briggner, L. E., Kober, M., Arnebrant, T. Hydration of a natural polyelectrolyte xanthan gum: Comparison with non-ionic carbohydrates. *Carbohydrate polymers*, 2010, 82(2), 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.055>.
27. Brunchi, C. E., Bercea, M., Morariu, S., Avadanei, M. Investigations on the interactions between xanthan gum and

- poly (vinyl alcohol) in solid state and aqueous solutions. *European Polymer Journal*, 2016, 84, 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.006> .
28. *Garcia-Ochoa, F., Santos, V. E., Casas, J. A., Gómez, E.* Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology advances*, 2000, 18(7), 549–579. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(00\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(00)00050-1).
29. *Washington, G. E., Brant, D. A.* Model for the Temperature-Induced Conformational Change in Xanthan Polysaccharide. *Biomacromolecules*, 2021, 22(11), 4691–4700. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00974>.
30. *Tinland, B., Rinaudo, M.* Dependence of the stiffness of the xanthan chain on the external salt concentration. *Macromolecules*, 1989, 22(4), 1863–1865. <https://doi.org/10.1021/ma00194a058>.
31. *Stetefeld, J., McKenna, S. A., Patel, T. R.* Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical reviews*, 2016, 8, 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
32. *Seright R. S., Henrici B.J.*, Xanthan stability at elevated temperatures. *SPE, Reservoir Engineering*, 1990, 5(01), 52–60. <https://doi.org/10.2118/14946-PA> .

Received 11.02.2025