

О.М. Мірошников, канд. хім. наук

В.А. Михайлик, канд. техн. наук

О.В. Подобій

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТРЕТ-БУТАНОЛУ НА СТАН ВОДИ У РОЗЧИНАХ ЦУКРОЗИ

Методом диференціальної скануючої калориметрії досліджено теплоти фазових переходів у структурі цукрового розчину при додаванні трет-бутанолу.

Ключові слова: *цукроза, гідратація, структура, концентрація.*

Heats of phase transition in the structure sucrose solution with additive tret-butanol were studied using the differential scanning calorimeter.

Key words: *sucrose, hydration, structure, concentration.*

Взаємодія молекул води з цукрозою здавна цікавила дослідників. Властивості водних розчинів цукрози становлять значний прикладний інтерес з погляду підвищення ефективності технології виробництва цукру.

Уявлення про механізм гідратації неелектролітів і структуру утворюваних ними сполук ґрунтуються на поняттях про водневі зв'язки, що складаються між гідрофільними полярними групами молекул розчиненої речовини і молекулами води внаслідок донорно-акцепторних взаємодій. Виникнення різних структур водно-цукрозних систем зумовлено саме такими взаємодіями [3].

У гідратації (сольватації) розчинених речовин умовно можна виділити такі моменти [6] :

а) ближній порядок, який може бути описаний законом діючих мас і визначається хімічною взаємодією молекул з центральною зарядженою частинкою;

б) дальня гідратація, зумовлена поляризаційною дією сольватних комплексів на середовище;

в) вплив утворених сольватних комплексів на структурну рівновагу в розчинах.

Розчинені речовини поділені [6] на ті, що впорядковують, і на ті, що руйнують структуру води залежно від їх впливу на її ентропію, теплоємність і в'язкість. Процеси, що впорядковують структуру води, сприяють утворенню нової структури розчину. Впорядкованість води при додаванні неелектролітів здійснюється не лише завдяки гідрофільній взаємодії в ній, а й внаслідок гідрофобної гідратації неполярних груп молекул неелектролітів. Вважається, що серед неелектролітів трет-бутанол є одним із найсильніших гідрофобних стабілізаторів структури води.

У водних розчинах неелектролітів можна виділити взаємодію гідрофобної та гідрофільної частин їх молекул з водою. Вплив молекул розчиненої речовини на структуру водного розчину складається з утворення в розчинах гідратів (ефект ближньої гідратації) та зі змін, зумовлених зміщенням структурної рівноваги у вільній воді (ефект дальньої гідратації). Сумарний ефект у розчинах зумовлений парціальним внеском обох ефектів – близької та дальньої гідратації [1].

Проблема мелясоутворення у технології цукристих речовин має тісний зв'язок з однією із фундаментальних проблем фізико-хімії розчинів – проблемою існування зв'язаної і вільної води та структур водних розчинів [2]. Спектроскопічні дослідження розчинів цукрози з різними добавками [2] також вказують на стабілізувальну дію трет-бутанолу на структуру розчину. Для підтвердження цих припущень у цій роботі за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) проведено дослідження впливу трет-бутанолу на стан вільної та зв'язаної води у концентрованих цукрових розчинах. Вибір концентрованих водних розчинів цукрози визначений створенням умов, близьких до тих, що мають місце при утворенні меляси у виробництві цукру.

У вивченні процесів гідратації неелектролітів перспективним вважається [3,5] метод низькотемпературної диференціальної скануючої калориметрії. Останнім часом метод ДСК застосовується у дослідженні стану води в різних системах [4,5]. Суть методу при визначенні зв'язаної або гідратної води полягає в тому, що вода, зв'язана з активними центрами субстрату, через відмінності її фізико-хімічних властивостей, не зазнає фазового переходу першого роду нижче 273 К. Якщо ж систему, що містить і вільну, і зв'язану воду, охолодити в калориметрі до температури, близької до температури рідкого азоту, а потім нагріти з програмованою швидкістю, то на ДСК-термограмах будуть фіксуватися криві плавлення тільки вільної води. Цей метод є абсолютним, оскільки безпосередньо реєструється температура плавлення вільної води.

Матеріали та методи. Як моделі досліджень було вибрано трикомпонентну систему (цукроза – вода – трет-бутанол). Використовували цукрозу марки “хч”, бідистилят і трет-бутанол (ТУ6-09-1566 – 64). Як холодоагент використовували рідкий азот.

Дослідження стану вільної та зв'язаної води у розчинах цукрози за наявності гідрофобної добавки (трет-бутанолу) проводили з використанням калориметра ДСМ-2М.

Методика проведених вимірювань була така. Готували водні розчини цукрози концентрацією 50 %, в які додавали трет-бутанол у кількості 0,1 – 2,0 % до маси розчину. Відбирали невелику кількість приготованого розчину, герметично закривали в спеціальному алюмінієвому контейнері, встановлювали його у вимірювальний блок калориметра і за допомогою рідкого азоту охолоджували швидкістю 32 К/хв до 173 К. Після встановлення температурної рівноваги в калориметричній комірці та витримання при цій температурі протягом 5 хв зразки розчинів нагрівали зі швидкістю 4 К/хв, одночасно реєструючи на стрічці самописця ДСК- криві теплової потужності (рис.1). Маса розчину в контейнері, швидкість нагрівання і чутливість вимірювальної системи були підібрані з розрахунку мі-

німальної похибки вимірювання теплових ефектів. Площа, яка лежить між кривою плавлення і базовою лінією калориметра, пропорційна спостережуваному тепловому ефекту фазового переходу. Значення теплового ефекту фазового переходу визначали на основі градувальних даних, отриманих при використанні як еталонної речовини дистильованої води подвійної перегонки. Одержану інформацію опрацювали згідно з методикою [4].

Аналіз досліджень. Зображені піки на ДСК-кривих на (рис.1) відображають зміну теплової потужності рівноважного фазового переходу, яким є плавлення кристалів льоду води.

Відомо, що при швидкому охолодженні (навіть до субнульових температур) розчинів цукрози, що не містять твердої фази розчиненого компонента, кристалізується тільки вільна вода. Цукроза при цьому не кристалізується й утримує від замерзання певну кількість незамерзаючої (зв'язаної) води [5].

Порівнюючи ДСК - криві, бачимо (див. рис.1), що максимум піка плавлення води в розчині з трет-бутанолом зміщений у бік нижчих температур. Такий зсув є характерним при підвищенні концентрації цукрози в розчині [4]. Тому можна припустити, що внаслідок зв'язування трет-бутанолом певної кількості вільної води в системі цукроза – вода – трет-бутанол відбувається перерозподіл між фракціями вільної та зв'язаної води. Кількість вільної води у системі зменшується і зростає частка зв'язаної води. Як наслідок зростає концентрація цукрози, що і проявляється у зсуві максимуму піка плавлення.

Аналіз теплових ефектів плавлення вказує на збільшення кількості зв'язаної води у системі цукроза – вода – трет-бутанол. Аналіз свідчить, що на ділянці малих концентрацій трет-бутанолу (до 0,2 % до маси розчину) спостерігається незначне зменшення кількості незамерзаючої води збільшенням його концентрації (рис. 2). Можна припустити деяку взаємодію цукрози з трет-бутанолом за низьких концентрацій спирту. При пода-

льшому підвищенні концентрації трет-бутанолу у розчині вміст незамерзаючої води зростає, що може бути пов'язано з гідратаційною здатністю трет-бутанолу. Такий характер залежності пояснюється дальньою гідратацією, яка зумовлена дією утворюваних сольватних комплексів на структуру розчину. Це все віддзеркалює складні фізико-хімічні взаємодії між компонентами розчину, що призводять до зміни кількості, та, напевно, і якості водневих зв'язків у системі.

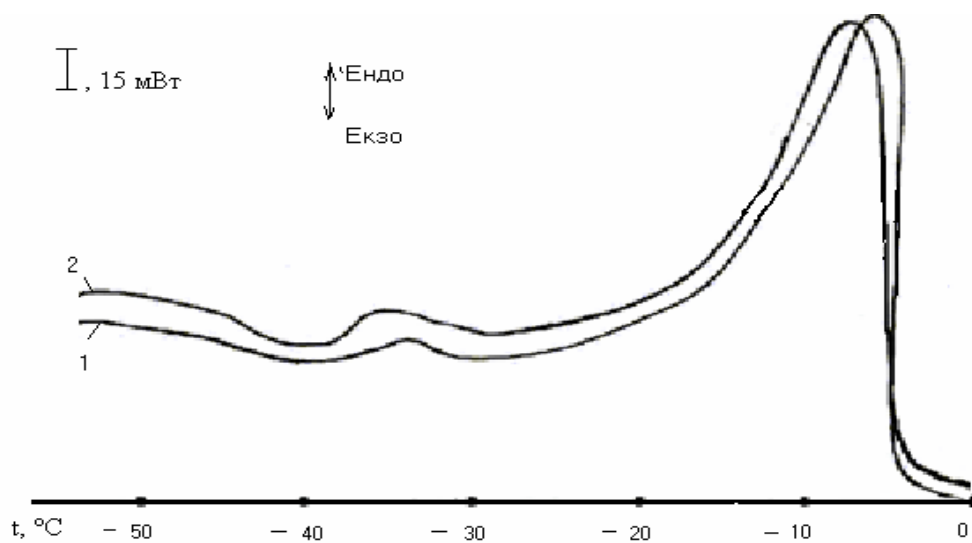


Рис. 1. Фрагменти ДСК-кривих нагрівання попередньо охолоджених до 173 К розчинів цукрози: 1 – 50 %-й розчин цукрози, маса зразка 17,32 мг; 2 – те саме, з добавкою (0,2 % (мас.)) трет-бутанолу, маса зразка 16,16 мг.

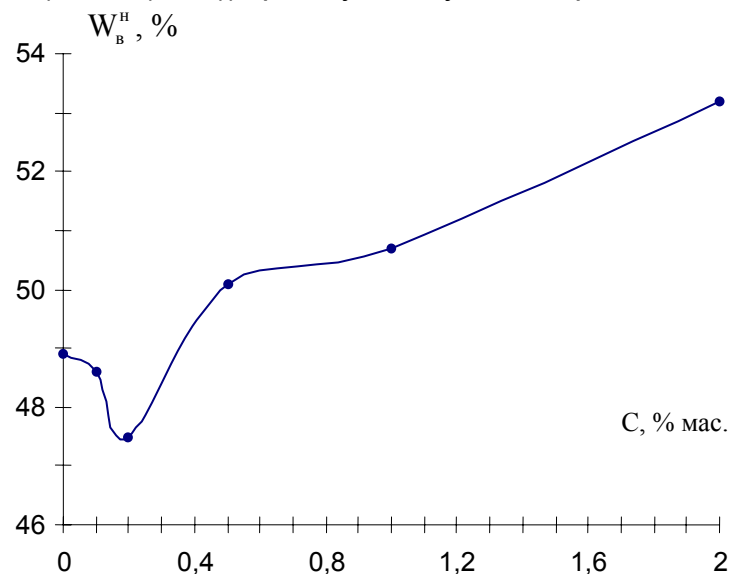


Рис. 2. Графік залежності вмісту незамерзаючої води W_v^H від концентрації трет-бутанолу C .

Для вивчення гідратаційних можливостей трет-бутанолу необхідно розрахувати молярні концентрації незамерзаючої води та спирту. Кількість води, що зв'язана молекулами цукрози в розчині, розраховували, використавши рівняння залежності ступеня гідратації цукрози від її концентрації [4]. Кількість зв'язаної води трет-бутанолом одержали як різницю між загальною кількістю зв'язаної води в системі та кількістю води, що зв'язана цукрозою. Представивши ступінь гідратації трет-бутанолу n як відношення молярних концентрацій води зв'язаної спиртом $M_{в.н.}$ та самого спирту $M_{сп.}$, одержимо графічну залежність ступеня гідратації від мольної частки спирту в системі (рис. 3).

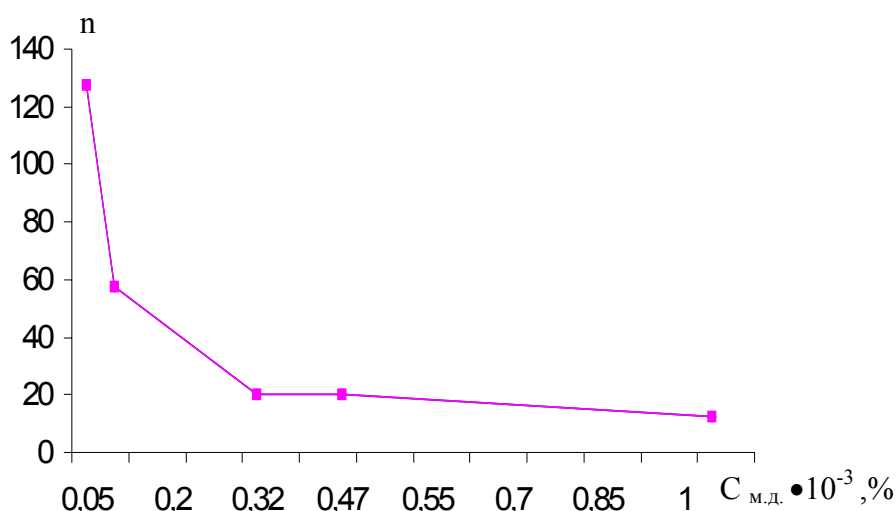


Рис. 3. Графік залежності гідратації трет-бутанолу $n = M_{в.н.} / M_{сп.}$ (моль/моль) від його концентрації $C_{м.д.}$ у водному розчині цукрози

Отриману криву умовно можна поділити на три ділянки. Перша характеризується максимальною крутістю змінення ступеня гідратації від 127 до 57 молекул води на молекулу трет-бутанолу і лежить у межах від максимального розведення до $0,075 \cdot 10^{-3}$ молярних часток (м. ч.) спирту. Другій властиве повільніше зниження ступеня гідратації до 20 молекул, і лежить у межах $0,075 - 0,30 \cdot 10^{-3}$ м. ч. Для третьої ділянки характерне незначне зниження ступеня гідратації трет-бутанолу до 12 молекул води зі збільшенням концентрації спирту до $1,01 \cdot 10^{-3}$ м. ч. Такий характер залежності може свідчити про те, що у водно-цукрових розчинах з різною

концентрацією трет-бутанолу змінюється кількість водневих зв'язків і, напевне, їхня якість у системі. Це є наслідком заповнення молекулами спирту пустот між клатратами води. Саме обмежений об'єм пустот між клатратами води і зумовлює обмежену концентрацію спирту, що й забезпечує додаткову кількість водневих зв'язків.

Висновки. Досліджено вплив трет-бутанолу на стан води у цукровому розчині методом ДСК. Розуміння впливу цукрози і трет-бутанолу та їх співвідношення у водних розчинах є поєднанням уявлень про вплив будови взаємодіючих компонентів на їхню реакційну здатність та на внутрішньо- і міжмолекулярні взаємодії в системах. З підвищенням концентрацій спирту стан гідратної води змінюється за рахунок певних мольних часток трет-бутанолу, що виражається в зниженні ступеня гідратації. Результати досліджень можуть бути використані у вивченні природи мелясоутворення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Билобров В. М. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия. – К.: /Наук. думка, 1993. – 495 с.
2. Бобрівник Л. Д., Климович В. М., Мірошников О. М., Подобій О. В., Ляховчук О. В. Гідратація цукрози в присутності хлоридів, нітратів та карбонатів деяких лужних металів // Наук. пр. УДУХТ. – 1998. – №4. – Ч. II.
3. Бобровник Л. Д., Грехов А. М., Гулый И. С. Энергетические характеристики структур в водных растворах сахарозы // Журн. структ. хим. – 1998. – т. 39. – №5.
4. Давыдова Е.О. Взаимодействие низких температур на состояние свекловичной ткани и её основных компонентов при хранении сахарной свеклы // Дис. ... канд.техн.наук. – К., 1992. – 172 с.
5. Михайлик В. А., Давыдова Е. О., Манк В. В. Исследование гидратации сахарозы методом низкотемпературной сканирующей калориметрии // Термодинамика органических соединений. – Горький, 1989.
6. Самойлов О.Я. Структура водних розчинів електролитів і гідратація іонів. – М. : Изд-во АН СРСР, 1957. – 182 с.