НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 536.63:543.226:547.917

ГРУЗДЕВА Анна Евгеньевна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ

ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ВОДОЙ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители: д.х.н., проф. КАРЯКИН Н. В. к.х.н., доцент УРЬЯШ В.Ф.

Нижний Новгород - 2000

СОДЕРЖАНИЕ

. Стр.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ 3

СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ ИЗУЧЕННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ 5

ВВЕДЕНИЕ 7

ГЛАВА 1. Физико-химические свойства полисахаридов и их смесей с низкомолекулярными жидкостями (Обзор литературы) 10

1.1. Данные о структуре полисахаридов 10

1.2. Физические переходы в полисахаридах ...26

1.2.1. Целлюлоза 26

1.2.2. Нитраты целлюлозы 26

1.2.3. Ацетаты целлюлозы 31

1.2.4. Хитин, хитозан 33

1.3. Теплоемкость целлюлозы и ее производных 34

1.4. Влияние низкомолекулярных веществ на температуры физических переходов

целлюлозы и ее производных 37

1.4.1. Влияние низкомолекулярных веществ на физические переходы целлюлозы.

Растворимость воды в целлюлозе 37

1.4.2. Растворы эфиров фталевой кислотьів нитратах и ацетатах целлюлозы 38

1.4.3. Ратсворы нитроэфиров в нитроцеллюлозе;,.. 43

1.4.4. Смеси производных целлюлозы с другими ЖИДКОСТЯМИ 45

ГЛАВА 2. Аппаратура и методика исследований 50

2.1. Аппаратура и методика измерения теплоемкости веществ в области

80-330 К 50

2.1.1. Калориметр 50

2.1.2. Вакуумная часть 53

2.1.3. Электрическая часть 54

2.1.4. Методика работы 58

2.2. Калориметр для измерения теплоемкости в интервале 12-80 К 65

2.3. Методика расчета термодинамических характеристик из калориметрических

данных 67

2.3.1. Расчет термодинамических функций, определение температур и энтальпий

физических переходов 67

2.3.2. Калориметрический метод определения растворимости воды в

полисахаридах 69

2.4. Установка для дифференциального термического анализа 69

2.4.1. Конструкция установки и методика работы.. 69

2.4.2. Методика определения растворимости воды в полисахаридах методом ДТА.76

2.5. Характеристика изученных объектов 77

ГЛАВА 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение 81

3.1. Система грибной хитин-вода 81

3.1.1. Теплоемкость и термодинамические функции хитина из грибов и его смесей

с водой 81

3.1.2. Дифференциальный термический анализ хитина из грибов и его смесей с

водой 90

3.1.3. Диаграмм'а физических состояний системы грибной хитин-вода ...94

3.2. Агароза, агар и его смеси с водой 97

3.2.1. Теплоемкость и термодинамические функции агарозы и агара 97

3.2.2. Дифференциальный термический анализ агара и агарозы и смесей агара с

водой 104

3.2.3. Диаграмма физических состояний системы агар-вода 109

3.3. Амилоза, амилопектин, крахмал и его смеси с водой 111

3.3.1. Теплоемкость и термодинамические функции амилозы, амилопектина,

крахмала и его смесей с водой 111

3.3.2. Диаграмма физических состояний системы крахмал-вода ..128

ГЛАВА 4. Определение способности продуктов «Биофит» сорбировать и выводить

из организма человека тяжелые металлы 131

ВЫВОДЫ 139

ЛИТЕРАТУРА : 141

ПРИЛОЖЕНИЕ 169

ВЫВОДЫ

1. В целях оптимизации процесса получения пищевых добавок из растительного сырья путем криогенного измельчения предварительно высушенных продуктов изучены термодинамические характеристики (теплоемкость, энтропия, энтальпия и функция Гиббса) в области 0-320 К некоторых полисахаридов - основных компонентов растений. Эти данные получены впервые. Построены и проанализированы диаграммы физических состояний систем полисахарид-вода. Такие диаграммы для изученных полисахаридов в литературе отсутствуют.

2. Определены температуры физических переходов и объяснена их природа в хитине, агарозе, агаре, амилозе, амилопектине и крахмале. Изучено влияние воды на температуры их физических переходов.

3. Определены физические состояния воды в смесях с полисахаридами в широкой области температур. Показано существование “свободной” и связанной” воды в системах полисахарид- вода. Определены концентрационные и температурные области существования гомогенных и гетерогенных смесей полисахарид-вода.

4. Показано, что крахмал не является механической смесью амилозы и амилопектина. Имеет место взаимодействие между их макромолекулами. На это же указывают различные температуры физических переходов в крахмале амилозе и амилопектине.

5. Установлено, что температуры физических переходов хитина зависят от возраста грибов, из которых он выделен. У хитина из старых грибов они выше т.е. при старении грибов структура хитина становится более упорядоченной.

6. На основании диаграмм физических состояний систем полисахарид-вода разработали и защитили патентами РФ способ получения пищевых добавок из растительного сырья, обладающих высокой биологической активностью за счет наиболее полного сохранения биологически активных веществ и повышенной усвояемостью организмом.

Разработана методика оценки способности криопорошков “БИОФИТ” из растительного сырья сорбировать тяжелые металлы. При этом моделировались процессы, происходящие при переваривании в желудке и кишечнике человека. Показано, что криопорошки хорошо сорбируют свинец и кадмий из раствора и могут выполнять роль энтеросорбента при их употреблении