

УДК 544.3:543.572.3:547.917

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОГО ПОЛИСАХАРИДА ИНУЛИНА

В.Ф. Урьяш^{1*}, Н.Ю. Кокурина¹, В.Н. Ларина¹, А.Е. Груздева²

¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский институт химии, лаборатория химической термодинамики; ²ООО «Грандэ»; *e-mail: su2101@rambler.ru)

Измерена теплоемкость в области 80–330 К, определены и рассчитаны величины стандартной энтальпии сгорания и образования олигомерного полисахарида инулина из корней цикория. Калориметрически по энтальпии плавления избытка воды над ее растворимостью в олигосахариде определена концентрация насыщенного при температуре плавления воды ее раствора в инулине. Проведен дифференциальный термический анализ инулина, определены температура его релаксационных переходов и влияние воды на эти переходы.

Ключевые слова: инулин, вода, теплоемкость, термический анализ, растворимость, релаксационные переходы.

Инулин – олигомерный полисахарид, растворимый в воде и осаждающийся из водных растворов этиловым спиртом [1, 2]. Он относится к группе фруктанов и является резервным полисахаридом, накапливающимся в клубнях и корнях растений семейства сложноцветных и гелиотропах, например в топинамбуре, георгине, цикории, одуванчике и артишоке, заменяя в этих растениях крахмал. Инулин легко растворяется в горячей воде и выпадает в осадок при охлаждении, поэтому может быть выделен водной экстракцией и очищен перекристаллизацией. Это соединение относится к пребиотикам [3, 4]. Макромолекула инулина построена из остатков D-фруктозы. Структуру его макромолекулы можно представить как GF_n , где G – гликозильные фрагменты, а F_n – фруктозильные фрагменты, n – число связанных между собой фруктозильных фрагментов. Остатки D-фруктозы в инулине связаны между собой связями 2→1 и находятся в фуранозной форме. Макромолекула инулина заканчивается гликозид-гликозидной группировкой типа сахарозы. Степень полимеризации инулина невелика и составляет примерно 35 моносахаридных остатков. Инулин используется в пищевой и фармацевтической промышленности [5, 6], его рекомендуют для профилактики сахарного диабета [4], а также в качестве противоракового терапевтического препарата [7].

Несмотря на повышенный интерес к инулину со стороны химиков, медиков и биологов, его физико-химические свойства изучены недостаточно полно [8], а сведения о термодинамических свойствах вообще отсутствуют. Поэтому нами была

измерена теплоемкость (C_p^0) в области 80–330 К, определены и рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования олигомерного полисахарида инулина из корней цикория. Калориметрически по энтальпии плавления фазы избытка воды над ее растворимостью в олигосахариде определена концентрация насыщенного при температуре плавления воды раствора в инулине. Проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) в области 80–400 К инулина, определена температура его релаксационных переходов и влияние воды на эти переходы.

Экспериментальная часть

Характеристики исследуемого вещества. Исследовали образец инулина (β -D-2 → 1-фруктофураноза+ α -D-глюкопираноза, $(C_6H_{10}O_5)_n$ фирмы «ICN Pharmaceutical, Inc», выделенный из корней цикория (каталог «Biochemicals and Reagents». 2000. № 198971), представляющий собой мелкодисперсный порошок белого цвета. Макромолекулы его имели молекулярную массу 5000, молярная масса повторяющегося звена $M = 162,14$. Зольность образца менее 0,2%. По полученным нами методом ДТА данным, в воздушно-сухом инулине содержалось 1,5 мас.% воды, которая перед опытами удалялась в вакууме (0,6 Па) при 355 К в течение 1 ч. После этого масса образца оставалась постоянной с отклонением от средней величины не более 0,1 мас.% воды. Высушенный образец инулина хранили в эксикаторе над $CaCl_2$. Такой обезвоженный образец инулина использовали как при измерении теплоемкости, так и при определении энтальпии сгорания.

Термодинамические характеристики рассчитаны на массу одного моля повторяющегося звена инулина (усл. моль).

Аппаратура и методика измерений. Измерение теплоемкости (C_p^0) в области 80–330 К проводили в вакуумном адиабатическом калориметре конструкции Харьковского физико-технического института низких температур АН Украины [9, 10]. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 8,5 кПа. Он не превышал 40% от C_p^0 калориметра с веществом в изученном интервале температур. Для проверки методики на отсутствие систематической ошибки была определена теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1 (Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург). Различие между полученными результатами и данными работы [11] составило 0,3% при $T = 80–330$ К. Подъем температуры в опытах по измерению теплоемкости составлял 1,0–3,0 К, поэтому поправка на кривизну функции $C_p^0 = f(T)$ не вводилась. Отклонения экспериментальных данных от усредняющих кривых в пределах 0,3%.

Для определения предела растворимости воды в инулине калориметрическим методом [12, 13] приготовили непосредственным смешением компонентов образец, содержащий 50,3 мас.% H_2O , а для определения методом ДТА [13, 14] готовили образцы, содержащие 16,1; 19,5 и 22,6 мас.% H_2O . Для лучшего распределения жидкого компонента в олигосахариде смесь выдерживали в герметичном толстостенном сосуде при давлении 30 атм (3 МПа) и 333 К в течение 10 ч.

Условную молярную массу образца смеси инулина с водой (50,3 мас.% H_2O) рассчитывали по уравнению $M_{см} = X_1M_1 + X_2M_2 = 32,27$, где X_1 и X_2 – мольные доли олигосахариды и воды, M_1 и M_2 – молярные массы повторяющегося звена олигосахариды и воды соответственно. Температуру γ -перехода T_γ в инулине и стеклования T_c в образце смеси инулина и воды (50,3 мас.% H_2O) определяли по зависимости $C_p^0/T = f(T)$ с погрешностью ± 1 К. За $T_{пл}$ закристаллизовавшейся части жидкого компонента в указанном образце смеси инулина и H_2O , содержащей избыток воды над ее растворимостью в олигосахариде, принимали среднее значение температуры в интервале ее минимального подъема в процессе непрерывного нагревания образца в области плавления фазы жидкого компонента (по кривым нагревания).

Воспроизводимость полученных результатов составляла 0,1 К.

Расчет концентрации ω (мас.%) насыщенного при $T_{пл}$ воды раствора ее в инулине проводили по формуле (1) [12, 13]:

$$\omega = (mC_2 - 100q/\Delta h)/(m - q/\Delta h), \quad (1)$$

где q (Дж) – количество энергии в форме теплоты, необходимое для плавления кристаллов фазы «свободной» воды; Δh (333,79 Дж/г [15]) – удельная энтальпия плавления H_2O ; m (3,6231 г) – масса образца; C_2 (50,3 мас.%) – массовая доля воды в образце. Погрешность определения растворимости этим методом составляла 0,5–1% (выражена доверительным интервалом с вероятностью 95%).

Строго говоря, при определенном содержании пластификатора в системе (выше предела его растворимости в полимере) последняя распадается на две фазы – насыщенный раствор пластификатора в полимере и сильно разбавленный (как правило, менее 1 мас.%) полимера в пластификаторе [12]. Именно из такого разбавленного раствора полимера в пластификаторе происходит кристаллизация последнего при охлаждении системы. Кристаллизация чистого пластификатора происходит до тех пор, пока концентрация этого раствора не сравняется с концентрацией насыщенного раствора пластификатора в полимере (левая ветвь кривой взаимной растворимости).

Массовую долю воды в насыщенном при ее $T_{пл}$ растворе H_2O в олигосахариде можно оценить также по данным ДТА [13, 14]. При этом экстраполируют прямую зависимости удельной площади эндотермического пика плавления избытка воды над ее растворимостью в инулине ($\delta = S_{пик}/m_{обр}$, где $S_{пик}$ – площадь пика плавления на термограмме, $m_{обр}$ – масса образца) от концентрации H_2O на нулевое значение δ . Погрешность определения растворимости ω этим методом составляет 2–3%.

Энтальпию сгорания инулина ($\Delta_c H^0(T = 298,15)$, кДж/(усл. мол.)) определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой [16]. Калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta U_c = -26460,0$ Дж/г при взвешивании в воздухе). Энергетический эквивалент системы $W = 14805 \pm 3$ Дж/К с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0,02%. Инулин сжигали в виде таблеток рядом с таблеткой бензойной кислоты при давлении кислорода 3×10^6 Па. По данным хроматографического анализа используемый кислород содержал примеси, мол.%: $N_2 - 0,8$; CO и $CO_2 - 0,002$; углеводоро-

дов – 0,001. Для измерения подъема температуры использовали два платиновых термометра сопротивления и цифровой вольтметр, включенных в мостовую схему. Отношение в процентах массы CO_2 (экспериментальное) к массе CO_2 (расчетное) составляет для изученных образцов 99,97–100,03%. Расчеты проведены для следующей реакции сгорания инулина:



В условиях калориметрической бомбы определяли энергию сгорания исследуемого вещества $\Delta_c U$. Исходя из среднего значения $\Delta_c U$ и молярной массы M с учетом поправки Уошберна, а также поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитали стандартные величины $\Delta_c U^0$ и $\Delta_c H^0$ для реакции сгорания инулина. По полученному значению $\Delta_c H^0$ рассчитана энтальпия образования $\Delta_f H^0$ инулина в твердом состоянии при 298,15 К с использованием

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) &= -285,830 \pm 0,040 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^0 (\text{CO}_2, \text{г}) &= -393,514 \pm 0,046 \text{ кДж/моль} [17]. \end{aligned}$$

Релаксационные и фазовые переходы в образцах инулина и его смесях с разным количеством воды в области 80–450 К регистрировали методом ДТА на установке, конструкция которой и методика работы описаны в работах [13, 14]. Навески образца и эталона 0,5–0,8 г. Эталон служил кварц. Эталон и образцы загружали либо в открытые алюминиевые тигли (исходный инулин), либо в герметизируемые стеклянные тигли (смеси олигосахарида с водой), чтобы предотвратить испарение жидкого компонента из них. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. Скорость нагревания в опытах составляла 5 град/мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Измерительную хромель-копелевую термопару калибровали по образцовому платиновому термометру сопротивления и реперным веществам во всей области температуры. Погрешность измерения температуры $\pm 0,5$ К. Для проверки работы установки ДТА определяли температуру плавления $T_{\text{пл}}$ эталонного *n*-гептана и температуру стеклования T_c очищенного глицерина. Погрешность при сравнении полученных результатов с соответствующими литературными данными составила для *n*-гептана и глицерина соответственно 0,2 [18] и 1 К [19]. По рекомендации International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) [20], за температуру релаксационных переходов (T_c , T_β и T_γ) инулина принимали среднюю температуру интервала (методика определения проиллюстрирована на рис. 4), в котором проис-

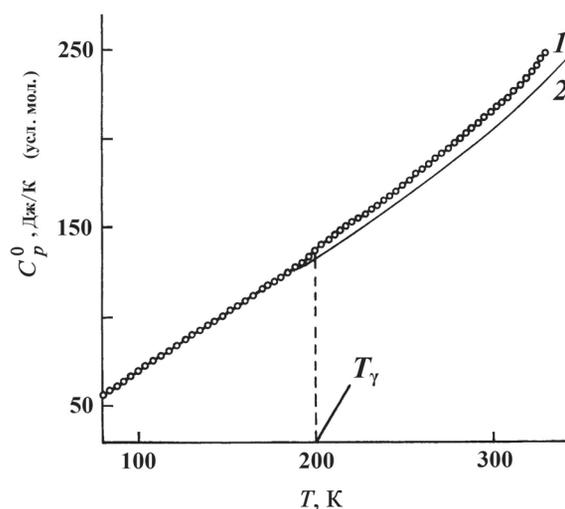


Рис. 1. Температурная зависимость молярной теплоемкости инулина из корней цикория (1) и древесной целлюлозы с нулевым индексом кристалличности (2) [29]

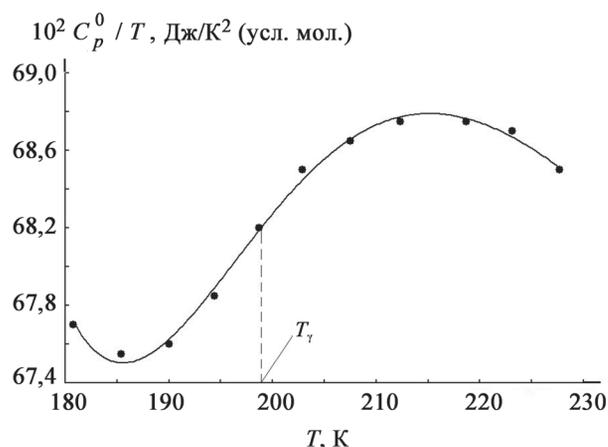


Рис. 2. Температурная зависимость приведенной теплоемкости инулина из корней цикория в интервале γ -перехода

ходит переход, так как именно она обладает наилучшей воспроизводимостью.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1–4 и в табл. 1–7. Экспериментальные значения молярной теплоемкости обезвоженного образца инулина из корней цикория (58 точек в 8 сериях) приведены на рис. 1 и в табл. 1, а усредненные значения – в табл. 2. Масса образца 3,6242 г. Как видно из рис. 1 (кривая 1), теплоемкость инулина монотонно возрастает в интервале 80–190 К. Затем на кривой $C_p^0 = f(T)$ (рис. 1, кривая 1; рис. 2) в интервале 190–210 К проявляется небольшая аномалия эндотермического характера, которую можно классифицировать как γ -переход $T_\gamma = 199$ К [21–23]. Аналогичный переход наблюдался у крабовых гидролизированных хитина и хитозана [13, 14, 24–26] и в хлопковой

Т а б л и ц а 1

**Экспериментальные значения мольной теплоемкости инулина из корней цикория,
Дж/К (усл. мол.)**

T, K	C_p^0	T, K	C_p^0
серия 1		серия 4	
80,40	55,85	218,7	150,4
85,12	58,90	223,1	153,3
89,58	61,73	227,7	156,0
93,82	64,68	232,0	160,2
98,15	67,66	236,5	162,9
102,5	70,87	241,1	167,0
106,8	73,92	серия 5	
111,1	76,37	247,2	172,4
115,6	80,10	252,1	176,2
120,0	83,17	256,7	179,8
серия 2		261,2	183,3
126,1	86,50	265,5	187,2
130,9	89,50	269,7	189,7
135,6	93,20	273,8	193,1
140,1	96,11	278,1	196,3
144,5	98,60	282,1	199,9
148,8	102,1	серия 6	
153,0	105,1	280,5	197,8
157,0	107,8	285,1	202,3
160,9	110,3	289,7	206,1
164,7	112,7	296,0	210,5
168,8	115,1	300,7	216,0
серия 3		серия 7	
176,0	119,6	298,9	213,4
180,8	122,4	303,4	218,1
185,4	125,2	307,6	222,0
190,0	128,4	312,8	225,6
194,4	131,9	серия 8	
198,7	135,5	314,9	227,8
202,9	139,0	319,1	233,7
207,5	142,4	323,2	237,4
212,3	146,0	328,0	244,1

Т а б л и ц а 2

Усредненные значения мольной теплоемкости инулина из корней цикория, Дж/К (усл. мол.)

T, K	C_p^0	T, K	C_p^0
80	55,10	220	151,4
90	62,20	230	158,4
100	69,10	240	166,0
110	76,00	250	174,1
120	82,90	260	182,2
130	89,60	270	190,2
140	96,40	280	198,0
150	103,10	290	206,0
160	109,60	298,15	213,0
170	116,00	300	214,6
180	122,30	310	223,6
190	128,20	320	233,8
200	136,40	330	247,4
210	144,30		

микрористаллической целлюлозе [27], в которых он связан с возбуждением колебаний небольших боковых привесков в их макромолекулах. Колебания данных групп проявляются в результате ослабления межмолекулярного взаимодействия и уменьшения молекулярной массы хитина и хитозана в результате их гидролиза. В инулине такими группами могут быть группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ пятого атома углерода в фуранозном кольце и шестого атома углерода в пиранозном кольце.

Подъем теплоемкости на кривой $C_p^0 = f(T)$ инулина, начинающийся при 300 К связан, вероятно, с β -переходом в нем. β -Переход наблюдался нами ранее у многих полисахаридов (целлюлозы, ее ацетатов и нитратов, хитина и хитозана, агара и агарозы, пектина, амилозы, амилопектина и крахмала) [13, 14, 24–28]. Он связан с возникновением колебаний пиранозных циклов в макромолекуле полисахарида вокруг гликозидной связи. В инулине таковыми являются фуранозные циклы, связанные между собой гликозидными связями 2→1.

Сравнение теплоемкости инулина из корней цикория с теплоемкостью аморфной древесной целлюлозы [29] (молекулярная масса ~220000, число пиранозных циклов в цепи ~1360 [2]) показывает, что ниже температуры γ -перехода в инулине они близки (рис. 1, кривые 1, 2). Это указывает на то, что молекулярная масса полимера при ее значениях более 5000 практически не влияет на значение C_p^0 . Авторы работ [30, 31] также отмечают, что,

если молекулярная масса полимера превышает 10^4 , она не оказывает влияния на его термодинамические свойства.

Результаты оценки предела растворимости воды в инулине методом ДТА [13, 14] представлены в табл. 3. Зависимость $\delta = f(C_2)$ описывается линейным уравнением

$$\delta = 0,0923C_2 - 1,4147 (R^2 = 0,9999).$$

Экстраполируя указанную зависимость на нулевое значение удельной площади эндотермического пика плавления воды, получаем величину $\omega = 15 \pm 2$ мас. %.

Более точно растворимость определили калориметрическим методом. Для этого измерили теплоемкость в области 80–320 К образца смеси инулина с водой, содержавшего 50,3 мас. % H_2O ($M_{\text{см}} = 32,27$) (рис. 3). Сначала его быстро (~20 К/мин) охладили до 80 К. При этом насыщенный раствор воды в инулине застекловывался, а избыток воды частично застекловывался и частично кристаллизовался (отрезок AB). При нагревании и измерении теплоемкости на кривой $C_p^0 = f(T)$ проявилось расстеклование насыщенного раствора воды в инулине и частично застекловывавшегося избытка воды (отрезок BC) ($T'_c = 212$ К). Изменение теплоемкости ΔC_p^0 при T'_c составило 6,8 Дж/К (усл. мол.). Затем наблюдался экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией переохлажденного жидкого избытка H_2O . Теплоемкость системы немного понижалась.

Т а б л и ц а 3

Данные опытов по определению методом ДТА концентрации насыщенного при 271 К раствора воды в инулине из корней цикория

Номер образца	$m_{\text{обр}}$, г	C_2 , мас.%	$S_{\text{пик}}$	δ
1	0,7620	16,1	0,0551	0,07
2	0,7942	19,5	0,3097	0,39
3	0,8258	22,6	0,5565	0,67

После повторного охлаждения образца до 80 К и измерения теплоемкости (отрезок AD) на кривой $C_p^0 = f(T)$ проявилось только расстеклование насыщенного раствора воды в инулине при $T_c = 212$ К (отрезок DE) ($\Delta C_p^0 = 6,3$ Дж/К (усл. мол.)). Следует отметить, что в случае образца смеси инулина с 50,3 мас.% воды T'_c и T_c совпадают. Затем на кривой теплоемкости при 271,45 К наблюдался эндотермический эффект плавления избытка воды над ее растворимостью в полимере (отрезок EF). Экспериментальные данные по измерению количества энергии в форме теплоты, затраченной на плавление избытка воды, приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, предел растворимости воды в инулине при 271,45 К равен $17,3 \pm 0,7$ мас.% H_2O ($65,2 \pm 1,2$ мол.% H_2O). Таким образом, результаты, полученные калориметрическим методом и ДТА

совпадают в пределах погрешности эксперимента. Величина растворимости воды в инулине невелика и близка к значениям ω H_2O в хлопковой микрокристаллической целлюлозе [14, 27], крабовом «кристаллическом» и гидролизованном хитине [14, 24, 26] (табл. 5). Это может указывать на высокую упорядоченность структуры инулина, так как вода проникает только в аморфные микрообласти полисахаридов [12–14, 24–28, 32–38]. Это согласуется с данными работы [8], в которой определена температура плавления семи изоформ инулина из корней цикория (442–456 К). На наличие аморфных и кристаллических микрообластей в инулине из корней цикория указывают также результаты рентгеноструктурных исследований [39].

В табл. 6 приведены результаты опытов по определению энергии сгорания инулина. В ней использованы следующие обозначения: $m(x)$ – масса сгоревшего вещества, ΔT – подъем температуры с поправкой на теплообмен, $q(\text{б.к.})$ и $q(\text{н.})$ – поправка соответственно на сгорание бензойной кислоты и нити, $q(\text{HNO}_3)$ – поправка на образование водного раствора азотной кислоты, $q(\text{с.})$ – поправка на неполноту сгорания углерода, $\Delta_c U$ (Дж/г) – энергия сгорания исследуемого вещества в условиях калориметрической бомбы. Проведен расчет $\Delta_c U = -2776,3 \pm 4,1$ кДж/(усл. мол.), $\Delta_c U^0 = -2774,4 \pm 4,1$ кДж/(усл. мол.), $\Delta_c H^0(\text{г}) = -2774,4 \pm 4,1$ кДж/(усл. мол.) и $\Delta_f H^0(\text{г}) = -1015,9 \pm 4,1$ кДж/(усл. мол.).

Нами была обнаружена зависимость $\Delta_c H^0$ и $\Delta_f H^0$ от степени упорядоченности целлюлозы [27] и хитина [14, 24–26, 32]. С увеличением степени упорядоченности полисахарида экзотермический эффект реакции сгорания уменьшается, так как приходится затрачивать энергию на разрушение высокоупорядоченных микрообластей полимера. Напротив, стандартная энтальпия образования полисахарида будет возрастать по абсолютной величине при увеличении его степени упорядоченности. Исходя из этого, инулин должен иметь высокую степень упорядоченности структуры, так

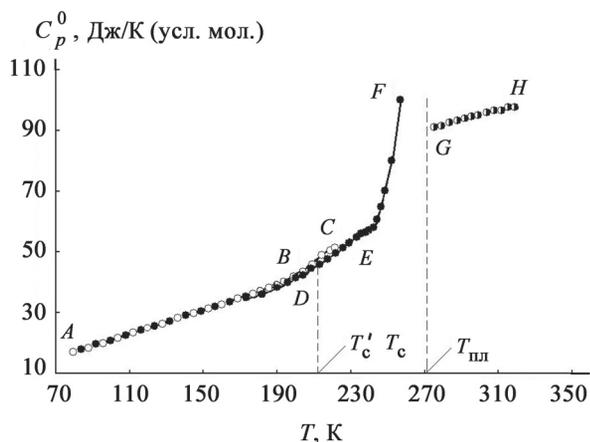


Рис. 3. Температурная зависимость мольной теплоемкости образца смеси инулина с водой (50,3 мас.%). AB – стеклообразный насыщенный раствор воды в инулине + частично кристаллический и стеклообразный избыток воды; BC – высокоэластический насыщенный раствор воды в инулине + переохлажденный жидкий избыток воды; AD – стеклообразный насыщенный раствор воды в инулине + полностью кристаллический избыток воды; DE – высокоэластический насыщенный раствор воды в инулине + кристаллический избыток воды; EF – плавление избытка воды; GH – высокоэластический насыщенный раствор воды в инулине + сильно разбавленный раствор инулина в воде

Т а б л и ц а 4

Данные опытов по определению растворимости воды ω

Номер опыта	Масса образца, г	Масса H ₂ O в образце, г	Энтальпия плавления кристаллов избытка H ₂ O, Дж	Масса фазы избытка H ₂ O, г	ω	
					мас. %	мол. %
1	3,6231	1,8233	476,79	0,3949	18,0	66,4
2	3,6231	1,8233	487,62	0,3624	16,8	64,4
3	3,6231	1,8233	485,06	0,3701	17,1	64,9
Среднее значение					17,3±0,7	65,2±1,2

Т а б л и ц а 5

Растворимость воды в некоторых полисахаридах при температуре плавления избытка воды

Полисахарид	$T_{пл}$, К	ω^* , мас. %	Литература
Целлюлоза древесная, степень кристалличности 40%	273,1 276,7**	26,2±0,2 23,1±0,2**	[32]
Целлюлоза хлопковая, микрокристаллическая	273,11	15,2±0,1	[13, 26]
Крахмал картофельный	273,07	28,0±0,8	[12, 13, 33]
Агар	273,15	38±1	[12, 13, 34]
Пектин яблочный, AS-401, СЭ*** = 63–65%	271,80	30,9±0,7	[13, 35]
Пектин яблочный, AU-202, СЭ*** = 68–76%	272,80	32,4±0,1	[13, 35]
Инулин из корней цикория	271,45	17,3±0,7	данная работа
Хитин из плодовых тел грибов вешенки	273,13	34,0±0,5	[12, 25, 36]
Хитин крабовый «кристаллический»	272,46	13,17±0,03	[23, 25, 31]
Хитин крабовый гидролизованный	272,80	16,9±0,1	[23, 25, 31]
Хитозан крабовый «кристаллический»	273,08	26,5±0,6	[23, 25, 31]
Хитозан крабовый гидролизованный	273,04	28,0±0,3	[23, 25, 31]

*Стандартное отклонение от среднего значения; **D₂O; ***СЭ – степень этерификации.

Т а б л и ц а 6

Результаты опытов по определению энергии сгорания инулина из корней цикория при 298,15 К

$m(x)$, г	ΔT , К	$q(б.к.)$, Дж	$q(н.)$, Дж	$q(HNO_3)$, Дж	$-\Delta_c U$, Дж/г
0,1932	1,76420	22860,6	32,1	7,6	17084
0,2817	2,06353	25768,2	33,8	8,8	17130
0,2684	2,04590	25747,1	30,1	5,3	17124
0,2921	2,01938	24928,4	34,6	8,8	17162
0,2272	2,05189	26536,9	36,1	4,1	17116
Средняя величина:					17123±26

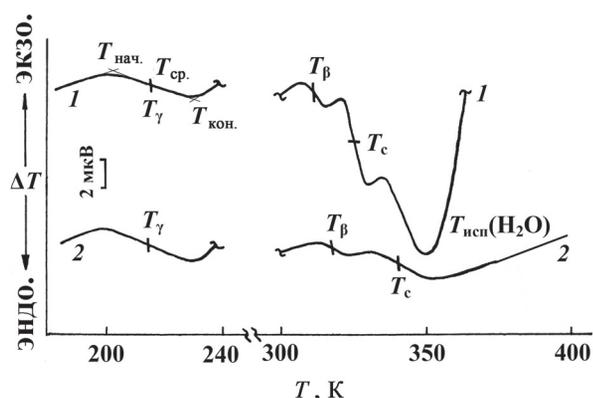


Рис. 4. Термограммы инулина из корней цикория, содержащего 1,5 мас.% воды (1) и обезвоженного (2). На кривой 1 показана методика определения температуры релаксационных переходов. $T_{\text{нач.}}$ – начальная температура; $T_{\text{кон.}}$ – конечная температура; $T_{\text{ср.}} = (T_{\text{нач.}} + T_{\text{кон.}})/2$ – температура перехода

как энтальпия его сгорания меньше по абсолютной величине, чем у древесной ($-2834,3 \pm 2,4$ кДж/(усл. моль) [40]) и хлопковой микрокристаллической целлюлозы ($-2802,3 \pm 0,8$ кДж/(усл. моль) [27]) с той же массой повторяющегося звена.

Более подробно релаксационные переходы в инулине из корней цикория изучили методом ДТА (рис. 4). На термограмме исходного воздушно-сухого олигосахарида (рис. 4, кривая 1) проявились γ -переход ($T_{\gamma} = 215$ К), β -переход ($T_{\beta} = 311$ К), расстеклование ($T_c = 326$ К) и испарение 1,5 мас.% сорбированной воды ($T_{\text{исп.}}(\text{H}_2\text{O}) = 350$ К). После удаления из образца сорбированной воды на термограмме обезвоженного инулина (рис. 4, кривая 2), также проявились три релаксационных перехода ($T_{\gamma} = 215$ К, $T_{\beta} = 318$ К, $T_c = 341$ К). Как можно видеть, вода (1,5 мас.%) не оказывает влияния на γ -переход, понижает на 7 К температуру

β -перехода и на 15 К температуру стеклования инулина, т.е. вода оказывает пластифицирующее действие на олигосахарид. Аналогичное явление наблюдали авторы [39]. Температура γ -перехода, определенная методом ДТА, несколько выше, чем по кривой $C_p^0 = f(T)$. Это можно объяснить неравновесностью условий эксперимента ДТА. Тот факт, что сорбированная вода удаляется из инулина при 350 К, т.е. при температуре, меньшей на 40–50 К, чем из других полисахаридов [13, 14, 24–27, 32, 34–37], указывает на более слабую связь воды с макромолекулами инулина и его высокую упорядоченность. Авторы [39] также наблюдали испарение воды из образцов инулина при 323 К. Кроме того, они зарегистрировали на кривых ДСК плавление кристаллов инулина при 430–433 К и деструкцию его при 470 К.

Таким образом, в результате проведенных исследований физико-химических свойств инулина из корней цикория показано, что у него, как и у других полисахаридов, проявляется весь спектр релаксационных переходов (α , β и γ).

Небольшое значение растворимости воды в инулине (17,3 \pm 0,7 мас.% H_2O ; 65,2 \pm 1,2 мол.% H_2O) может свидетельствовать о высокой степени упорядоченности его структуры. На это указывают также значение энтальпии сгорания (меньшее по абсолютной величине, чем у целлюлозы) и более низкая, чем у других полисахаридов, температура испарения сорбированной воды из воздушно-сухого инулина.

Сравнение теплоемкости инулина из корней цикория с теплоемкостью аморфной древесной целлюлозы показывает, что молекулярная масса полимера при ее значениях более 5000 практически не влияет на значение C_p^0 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов (полисахаридов). М., 1978.
2. Кретович В.М. Биохимия растений. М., 1986.
3. Rubel I.A., Perez E.E., Genovese D.B., Manrique G.D. // Food Res. Int. 2014. Vol. 62. P. 59.
4. Roberfroid M.B. // Nutr. Rev. 2009. Vol. 54. N 11. P. 38.
5. Rodriguez Furlan L.T., Lecot J., Padilla A.P., Campderros M.E., Zaritzky N. // Meat Sci. 2012. Vol. 91. P. 478.
6. Rodriguez Furlan L.T., Padilla A.P., Campderros M.E. // Food Chem. 2015. Vol. 170. P. 257.
7. Cooper P.D., Petrovsky N. // Glycobiology. 2011. Vol. 21. N 5. P. 595.
8. Cooper P.D., Barclay T.G., Ginic-Markovic M., Petrovsky N. // Glycobiology. 2013. Vol. 23. N 10. P. 1164.
9. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П., Зорин А.Д. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
10. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К., Нуруллаев Н.Г., Рожновская Л.Н. // Измерит. техн. 1974. № 7. С. 29.
11. Склянкин А.А., Стрелков П.Г. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1960. № 2. С. 100.
12. Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya., Khlystova T.B., Moseyeva Ye.M., Maslova V.A. // Acta Polymerica. 1983. Vol. 34. N. 8. S. 482.
13. Урьяш В.Ф. Дис. ... докт. хим. наук. Н. Новгород, 2005. 390 с.
14. Uryash V.F., Uryash A.V., Gruzdeva A.E., Kokurina N.Yu., Larina V.N., Faminskaya L.A., Kalashnikov I.N. Physical Organic Chemistry: New Developments / Ed. Karl T. Burley. N.Y., 2010. P. 183.
15. Вода и водные растворы при температуре ниже 0°C / Под ред. Ф. Франкса. Киев, 1985.
16. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький, 1975. Вып. 4. С. 109.

17. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М., 1965. Вып. 1; 1970. Вып. 4. Ч. 1.
18. Douglas T.B., Furukawa G.T., McCoskey R.E., Ball A.L. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1954. Vol. 53. N 1. P. 139.
19. McMillan J.A. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. N 10. P. 3497.
20. Garn P. D., Menis O. // J. Macromol. Chem. 1977. Vol. B13. P. 611.
21. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986.
22. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. М., 1968.
23. Perez J. // ВМС. 1998. Т. 40. № 1. С. 102.
24. Урьяш В.Ф., Калашиников И.Н., Каштанов Е.А. Хитозан / Под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. М., 2013. С. 115.
25. Каштанов Е.А., Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Ларина В.Н. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 2. С. 235.
26. Урьяш В.Ф., Каштанов Е.А., Калашиников И.Н. Термодинамика и физико-химический анализ хитина и хитозана. Саарбрюккен, 2014.
27. Урьяш В.Ф., Ларина В.Н., Кокурина Н.Ю., Новоселова Н.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 6. С. 1023.
28. Uryash V.F., Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Khlyustova T.B. // Thermochim. Acta. 1985. Vol. 93. P. 409.
29. Мочалов А.Н., Хлюстова Т.Б., Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф. // Химия древесины. 1982. № 4. С. 66.
30. Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В., Вундерлих Б. // ВМС. 1996. Т. А38. № 2. С. 210.
31. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М., 1972.
32. Урьяш В.Ф., Ларина В.Н., Кокурина Н.Ю., Бакулин А.В., Каштанов Е.А., Варламов В.П. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 5.
33. Рабинович И.Б., Хлюстова Т.Б., Мочалов А.Н., Кокурина Н.Ю. // ЖОХ. 1989. Т. 59. № 6. С. 1240.
34. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю., Гришатова Н.В., Ларина В.Н. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 5. С. 796.
35. Урьяш В.Ф., Маслова В.А., Чижикина В.А. // Биосовместимость. 1994. Т. 2. № 2. С. 77.
36. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю., Гришатова Н.В., Фаминская Л.А. // ВМС. 2007. Т. А49. № 9. С. 1672.
37. Урьяш В.Ф. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М., 2002. С. 119.
38. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байлза, Л. Сегала. М., 1974. Т. 1.
39. Ronkart S.N., Deroanne C., Raquot M., Fougnes C., Blecker C.S. // Food Chem. 2010. Vol. 119. P. 317.
40. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю. // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Н. Новгород, 2011. № 6(1). С. 109.

Поступила в редакцию 12.02.16

INFLUENCE OF WATER ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF OLIGOMERIC POLYSACCHARIDE INULIN

V.F. Uryash^{1*}, N.Yu. Kokurina¹, V.N. Larina¹, A.E. Gruzdeva²

¹Nizhny Novgorod State University, Research Institute of Chemistry, Laboratory of Chemical Thermodynamics. ²«Grande» Ltd. Nizhny Novgorod; *e-mail: su2101@rambler.ru

The heat capacity in the range 80–330 K was measured, the standard enthalpy of combustion and formation was determined and calculate of oligomeric polysaccharide inulin from chicory roots. The concentration of water in a saturated solution in inulin at the melting temperature of water was determined for calorimetric method for melting enthalpy phase excess water over its solubility in the oligosaccharide. The differential thermal analysis was determined the temperature of relaxation transitions of inulin and the influence of water on these transitions.

Key words: heat capacity, thermal analysis, inulin, water, solubility, relaxation transitions.

Сведения об авторах: Урьяш Владимир Файвишевич – гл. науч. сотр. лаборатории химической термодинамики НИИ химии ННГУ, докт. хим. наук, профессор (su2101@rambler.ru); Кокурина Надежда Юрьевна – науч. сотр. лаборатории химической термодинамики НИИ химии ННГУ (nkokurina@mail.ru); Ларина Вера Николаевна – науч. сотр. лаборатории химической термодинамики НИИ химии ННГУ (lth@ichem.unn.ru); Груздева Анна Евгеньевна – ген. директор ООО «Грандэ», канд. хим. наук (akademgr@gmail.com).