УДК 547.422

А.М. Мирошников, А.А. Гущин, Г.В. Иванов, Н.Н. Ушакова

ВОДНЫЕ КЛАСТЕРЫ В СОСТАВЕ АНТИФРИЗОВ

Сделана оценка энергии (температуры) взаимодействия воды и льда (снега) с компонентами антифризов: этилен- и диэтиленгликоли, простые эфиры этиленгликолей, хлориды натрия и кальция, хлористый водород и показана возможность образования «идеальных» растворов. В работе принято, что основными структурными компонентами жидкой воды являются циклические пента $(H_2O)_5$ и гексамеры $(H_2O)_6$, построенные с участием длинной водородной связи и способные проявлять краун-эффект. Циклические кластеры воды – ближний порядок воды по размеру полостей и числу атомов кислорода соответствуют краун-эфирам: 15-краун-5 и 18-краун-6, в них вписываются ионы натрия и кальция. Проведён анализ эвтектик и диаграмм плавкости водных антифризов на основе солей неорганических и органических кислот, спиртов, этиленгликоля, простых эфиров этиленгликолей, хлористого водорода и аммиака методом сравнения с идеальным раствором воды по криоскопической постоянной. Установлено, что коэффициент К в уравнении линеализированной кривой плавления y = K•x + в для эффективных по температуре замерзания антифризов превышает криоскопическую постоянную воды, что свидетельствует о разрушении дальнего порядка воды. Пента и гексамеры воды, ответственные за ближний порядок воды, переходят в эвтектики как мономеры или олигомеры со степенью сшивки 2–4. Для создания эффективных антифризов важно исключить разрушение циклических кластеров воды, желательно иметь, как в случае с этиленгликолем, второй компонент водного антифриза также в циклической форме.

Антифриз, эвтектика, кластеры воды, криоскопическая постоянная воды, краун-эффект.

Введение

Низкозамерзающие растворы на основе воды (антифризы) известны в природе и широко используются в технологии пищевых производств. В состав антифризов входят соли неорганических и органических кислот, спирты, гликоли, глицерин, кислоты и основания, аминокислоты и другие соединения.

Образование растворов является самопроизвольным диффузионным процессом, протекающим за счёт теплового движения составляющих частиц. Силу взаимодействия в растворе оценивают по величине осмотического давления П, которое зависит от концентрации растворенного вещества [1].

$$\Pi = \frac{RT}{V_1} \cdot \ln(1 - x) \ ,$$

или, после упрощения,

$$\Pi = RTc.$$

где V_1 – молярный объём растворителя, $V_1 = M/\rho$; M – молекулярная масса, ρ – плотность, x и c – молярная доля растворенного вещества.

Это уравнение характеризует идеальные, т.е. очень разбавленные растворы (10^{-6} – 10^{-2} моль/дм^3), в которых осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества и определяется только числом взаимодействующих частиц. Осмотическое давление связано со среднечисленной молекулярной массой растворенного вещества:

$$M = RT\frac{m}{\Pi},$$

где *m* – концентрация (моляльность).

К осмотическим свойствам растворов относится понижение температуры замерзания растворителя (вода), вызываемое добавкой.

$$\Delta T_{зам.} = K \cdot m,$$

где К – криоскопическая постоянная растворителя или молярное понижение температуры затвердевания раствора. Показатель К характеризует растворитель и от природы растворяемого вещества (твердое тело, жидкость, газ) не зависит. Для воды К = 1,86 °С/моль.

Для концентрированных растворов приходится вводить поправочные осмотические коэффициенты, отражающие отношения реальных и теоретических величин. Состав образующихся в растворе ассоциатов остаётся неизвестным, первичные кластеры воды не установлены.

В квантовой химии для оценки процесса растворения и образования ассоциатов используют потенциалы парного взаимодействия частиц в системе и их знак. Если знак отрицательный, то частицы не взаимодействуют, раствор стремится к идеальному и описывается законами физической химии. Если знак положительный, то в системе возможны коллоидные явления во всём многообразии [2]. Оценка идёт по температуре. Верхним пределом температуры является температура начала химических превращений, а нижним – образование твердой фазы. В теме нашей работы для системы вода–этиленгликоль особыми точками будут: 0 °С ($T_{зам.}$ воды); –70 °С ($T_{эвтек.}$) и 198 °С ($T_{кип.}$ этиленгликоля). При температуре 198 °С (вернее, со 180 °С) начинается некаталитическая реакция образования этиленгликоля из воды и окиси этилена или дегидратация этиленгликоля до диоксана.

Большинство изучаемых нами соединений: вода, спирты, гликоли, соли моно- и дикарбоновых кислот – являются кислородсодержащими соединениями, способными через атом кислорода участвовать в образовании Н-связей. В то же время другие компоненты антифризов (эвтектик) – $CaCl_2$, NaCl, HCl, NH_3 – не содержат атомы О, и формально Н-связь через кислород у них отсутствует, хотя известны многочисленные гидраты: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2 \cdot 4H_2O$; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и др.

Целью данной работы является изучение составов водных кластеров (гидратов) в антифризах в интервале температур минус 100–200 °С. Одна из задач работы – обоснование подходов к созданию рецептур антифризов.

Объект и методы исследования

В работе принято:

– основными структурными компонентами жидкой воды являются циклические пента-$(H_2O)_5$ и гекса $(H_2O)_6$-меры, построенные за счёт Н-связей [3];

– концепция Н-связи, образующейся за счёт переключения валентных электронов у атома О, обмена атомов Н между молекулами воды с образованием циклов или структурных цепочек. Возможно образование связи [H–O–H··· H–O–H] через два атома Н (длинная Н-связь), которая преобладает во льду [4].

Знак (температура) парного взаимодействия в системе лёд (вода)-компонент антифриза и возможность образования растворов с $T_{зам.} < 0$ °С определяли при смешении льда и воды со вторым компонентом антифриза в сосуде Дьюара. Результаты приведены на рис. 1.

Энергию взаимодействия HCl, солей $CaCl_2$, NaCl с водой оценивали по теплоте смешения, взятой из [5, 6]. Энтальпия образования гидратов $CaCl_2$ и HCl, содержащих 5–15 молекул воды, практически совпадает (рис. 2).

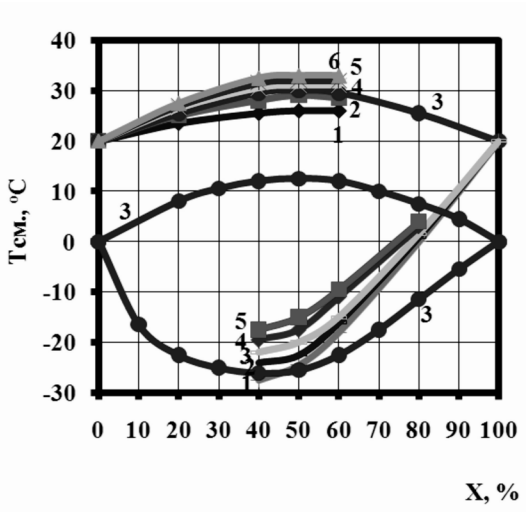

Рис. 1. Изменение температуры раствора в зависимости от концентрации компонента при смешении со льдом и водой: 1 – этиленгликоль; 2 – диэтиленгликоль; 3 – этиловый эфир этиленгликоля; 4 – этиловый эфир диэтиленгликоля; 5 – этиловый эфир триэтиленгликоля; 6 – этиловый эфир тетраэтиленгликоля

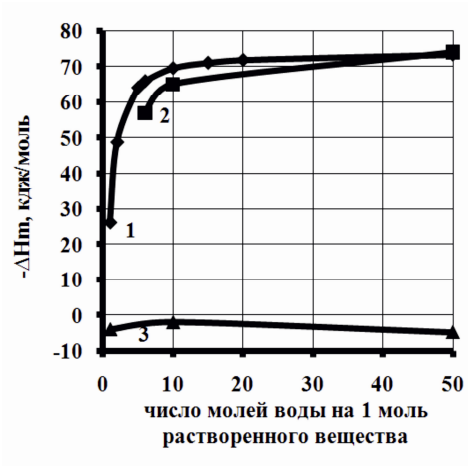

Рис. 2. Теплота растворения (-ΔHm) в воде: 1 – хлористый водород; 2 – хлорид кальция; 3 – хлорид натрия

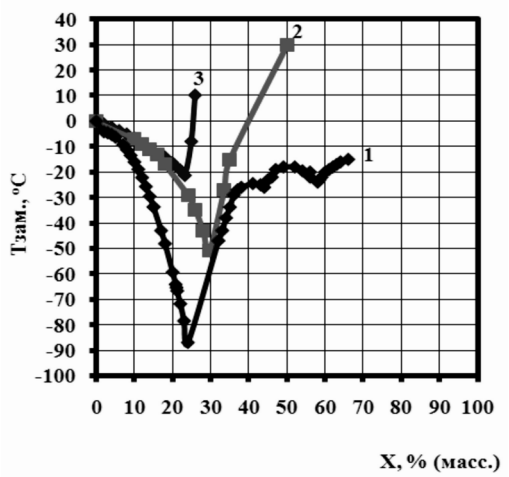

Рис. 3. Диаграмма плавления систем:
1 – $HCl–H_2O$; 2 – $CaCl_2–H_2O$; 3 – $NaCl–H_2O$

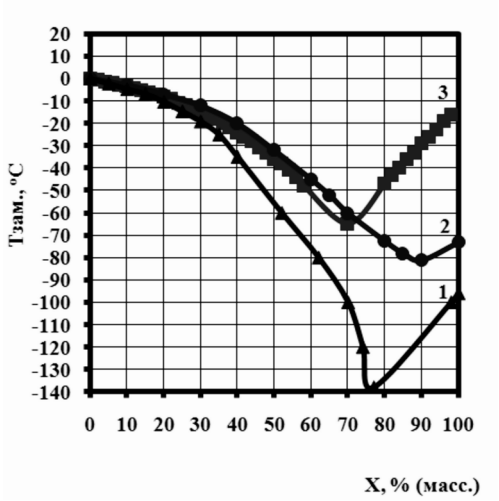

Рис. 4. Диаграмма плавления систем:
1 – $CH_3OH–H_2O$; 2 – $C_2H_5(OCH_2CH_2)OH–H_2O$;
3 – $C_2H_4(OH)_2–H_2O$

Показатели для построения диаграмм плавкости систем: $HCl–H_2O$, $NaCl–H_2O$, $CaCl_2–H_2O$, $NH_3–H_2O$, $H_2O_2–H_2O$, спирты-вода, этиленгликоль-вода взяты из литературы [6]. Для этилцеллозольва, этилкарбитола, адипата натрия фазовое равновесие водных

растворов изучены с использованием метода визуального политермического анализа. Адипат натрия синтезировали из адипиновой кислоты и едкого натрия реактивной чистоты. Построены графики зависимости $T_{зам.}$ от мольной и массовой доли добавки. На рис. 3, 4 приведены примеры эвтектик с низким и высоким содержанием второго компонента. На рис. 5 приведены диаграммы для третичного бутилового спирта, окиси этилена и окиси пропилена, первая и третья из них получены экспериментально. Для трет-бутанола обнаружена вторая эвтектика со стороны воды.

В программе «Excel» кривые плавления до эвтектики линеализированы в виде прямых $y = K \cdot x + b$. Точки для концентрации меньше 10 % исключены. Интерпретация графиков и уравнений прямых основана на положениях:

– тангенс угла наклона прямой (К) для идеального водного раствора составляет 1,86 и соответствует криоскопической постоянной воды;

– пересечение прямой с осью ординат характеризуется коэффициентом b и соответствует температуре воды определенной кластерной структуры, эти кластеры переходят в эвтектику.

Для удобства обработки результатов двойные системы пронумерованы:

– спирты: метиловый – 1, этиловый – 2, трет-бутиловый – 3;

– гликоли: этиленгликоль – 4;

– эфиры гликолей: этилцеллозольв – 5, этилкарбитол – 6;

– соли: хлорид натрия – 14, хлорид кальция – 15, формиат калия – 7, ацетат калия – 8, адипат натрия – 9, адипат натрия (технологическая смесь) – 10, 11;

– хлористый водород – 12;

– аммиак – 13;

– перекись водорода – 16.

Уравнения, коэффициенты К и b сведены в табл. 1, в ней же указаны температуры и гидратные числа эвтектик.

Таблица 1

№	Компонент	Уравнение прямой замерзания	(минус)К	b	$T_{эвт.}$, °С	Гидратное число*	
1	CH_3OH	$y = -2{,}27x + 22{,}19$	2,27	22,19	–138		0,5
2	C_2H_5OH	$y = -1{,}62x + 16{,}95$	1,62	16,95	–130		0,2
3	Трет-C_4H_9OH	$y = -0{,}80x + 0{,}17$	0,80	0,17	–6	15	0,5
4	$C_2H_4(OH)_2$	$y = -1{,}74x + 3{,}54$	1,74	3,54	–71		2
5	$C_2H_5(OCH_2CH_2)OH$	$y = -1{,}58x - 3{,}04$	1,58	–3,04	–80		0,5
6	$C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OH$	$y = -1{,}98x + 1{,}85$	1,98	1,85	–64		0,8
7	$KHCOO$	$y = -3{,}49x + 7{,}52$	3,49	7,52	–55	4,6	
8	KCH_3COO	$y = -4{,}32x + 5{,}92$	4,32	5,92	–62	5,4	
9	$C_6H_8Na_2O_4$(ч)	$y = -4{,}00x + 3{,}61$	4,00	3,61	–20	20	
10	$C_6H_8Na_2O_4$(ц)	$y = -12{,}30x + 13{,}08$	12,30	13,08	–46		
12	HCl	$y = -8{,}45x + 32{,}06$	8,45	32,06	–85	6,1	
13	NH_3	$y = -4{,}15x + 46{,}01$	4,15	46,01	–100	2	0,25
14	$NaCl$	$y = -2{,}48x + 1{,}01$	2,48	1,01	–21	10,8	
15	$CaCl_2$	$y = -9{,}23x + 12{,}55$	9,23	12,55	–55	15	
16	H_2O_2	$y = -1{,}70x + 6{,}02$	1,70	6,02	–56	2	1,3

Примечание. * в левом столбце со стороны воды, в правом – со стороны второго компонента.

Результаты и их обсуждение

Анализ диаграмм плавкости водных растворов

В ряде изучаемых систем: 1, 2, 4, 5, 6, 14, 16 наблюдается сближение показателя К и криоскопической постоянной воды (К = –1,86) (рис. 6), но температуры эвтектик отличаются от –20 до –138 °С. Для системы 14 ($NaCl$-H_2O) при К = –2,48 и b = 1,01 температура эвтектики составляет –21,1°С.

Таким образом, приближение водных растворов к «идеальности» воды по К необходимое, но недостаточное условие образования эвтектик с низкими температурами плавления. Необходимо, чтобы в эвтектике находились мелкие (горячие) (b = 6–46) кластеры воды, а кластер второго компонента эвтектики вписывался в структуру водных кластеров или пустот между ними. Таковыми являются системы H_2O–HCl; H_2O–NH_3; H_2O–$CaCl_2$; вода–спирты; вода–соли органических кислот.

Кластеры жидкой воды, сохраняемые в низкотемпературных эвтектиках, имеют структуру воды с наибольшими показателями К и b. Если К меньше по абсолютной величине, чем –1,86 и показатель b мал, то эвтектическая температура системы не может быть низкой. Такой пример даёт раствор трет-бутиловый спирт–вода (К = –0,8; b = 0,17), где $T_{эвт.}$ всего –6 °С.

Рассмотрим диаграммы плавкости со стороны воды (рис. 3). Самую большую площадь занимает система вода–HCl, эвтектики $NaCl$ и $CaCl_2$ вписываются в неё. Эвтектические температуры гидроксилов металлов лития и натрия располагаются непосредственно на кривой ликвидуса H_2O–HCl:

$LiOH$-H_2O, $T_{эвт.}$ минус 18 °С, состав $LiOH \times 9{,}8H_2O$;
$NaOH$-H_2O, $T_{эвт.}$ минус 28 °С, состав $NaOH \times 9{,}5H_2O$.

Эвтектика аммиака со стороны воды (32 % NH_3) имеет $T_{зам.}$ = –100 °С и гидратное число 2 ($NH_3 \cdot 2H_2O$). Учитывая ассоциацию молекул аммиака в жидком состоянии при низких температурах, можно говорить только о кратности числа молекул NH_3 и H_2O. Подтверждением служит состав эвтектики со стороны аммиака, где на 1 моль NH_3 прихо-

дится только 0,25 молей H_2O. В этом случае более вероятен состав $4NH_3 \cdot H_2O$.

Для водных систем ранее была обнаружена область образования твердых соединений типа клатратов [7], в которых «гость» и «хозяин» находятся в слабом взаимодействии: $CH_4 \cdot 6H_2O$, $C_3H_8 \cdot 16H_2O$, ацетон $(C_3H_6O)_n \cdot (17H_2O)_n$, диоксан $(C_4H_8O_2)_n \cdot (18H_2O)_n$. Далее на кривой ликвидуса проявляются до температуры эвтектики смешанные клатратно-кластерные структуры на основе Н-связи, в которых доминируют наиболее прочные ассоциаты молекулы воды, а именно $(H_2O)_5$ и $(H_2O)_6$, как теперь установлено. Образование смешанных структур является причиной нестехиометрических соотношений в гидрате, например $NaCl \cdot 10{,}8H_2O$.

Для систем H_2O–NaCl; H_2O–$CaCl_2$ и H_2O–HCl гидратные числа эвтектик составляют: $NaCl \cdot 10{,}8H_2O$ (23,3 % масс.); $CaCl_2 \cdot 15H_2O$ (29,6 % масс.); $HCl \cdot 6H_2O$ (22 % масс.). Состав эвтектики $HCl \cdot 6H_2O$ соответствует составу азеотропа второго рода для хлористого водорода и воды, что подтверждает наличие химической (водородной) связи молекул HCl и H_2O.

Теплота (энтальпия ΔHm) гидратации HCl подходит к максимуму именно при соотношении 6 молей воды на 1 моль HCl, точно также ведёт себя хлорид кальция (рис. 2), хотя полное насыщение достигается при большом числе молекул воды: $HCl \cdot (10–12)H_2O$ и $CaCl_2 \cdot (10–20)H_2O$. Хлорид натрия практически не взаимодействует с водой, ΔHm у него меньше и имеет другой знак. Молекула NaCl, по-видимому, вписывается в структуру жидкой воды, но твердая эвтектика включает лёд и $NaCl \cdot 2H_2O$ [8].

В случае спиртов эвтектика со стороны воды выявлена только для трет-бутилового спирта. Она имеет $T_{зам.}$ = –6 °С и содержит 22 % масс. спирта ($ROH \cdot 15H_2O$). Из [3] известно, что при концентрации 22 % масс. трет-бутанол из структурирующего агента воды превращается в её дробитель.

Увеличение основности второго компонента водного раствора, например, при переходе к циклическим эфирам гликолей – окисям этилена или пропилена, сопровождается образованием гидратов с положительными температурами замерзания. Твердые гидраты окиси этилена присутствуют в интервале концентраций 10–70 % масс. и имеют температуру замерзания 6–10,7 °С. Особо отмечают состав $C_2H_4O \cdot 6H_2O$, близкий к 29 % масс. окиси этилена [9].

Для окиси пропилена характерен кристаллогидрат $C_3H_6O \times 5H_2O$ с температурой плавления –6–7 °С. В системе окись пропилена–вода кривая ликвидуса параллельна оси абсцисс при указанной температуре (рис. 5). При хранении кристаллогидрат $C_3H_6O \times 5H_2O$ теряет окись, переходя в $C_3H_6O \cdot (10–20)H_2O$. В водном растворе окиси пропилена происходит расслаивание, нижний слой соответствует $C_3H_6O \cdot 5H_2O$. Строение жидкого и кристаллического гидратов будет отличаться, они могут быть структурированы по типу комплексных соединений с различной координационной сферой.

Со стороны спирта эвтектика третичного спирта C_4H_9OH имеет $T_{зам.}$ = –5 °С, отвечает формуле $2ROH \cdot H_2O$ и её состав близок к составу азеотропа. Депрессия температуры замерзания эвтектики по сравнению с температурой замерзания спирта составляет 30 °С, вода значительно разрушает структуру спирта.

Известно [10], что спирты в жидком состоянии ассоциированы $ROH \cdot n$, где n меняется от 3 до 30:

– метанол – 30;
– этанол – 25;
– бутанол – 15;
– трет-бутанол – 3.

При кипении тример трет-бутанола разрушается, с водой образуется азеотроп 1 рода, в котором доминирует димер $2ROH \cdot H_2O$. Метанол имеет эвтектику $2ROH \cdot H_2O$ с температурой замерзания –120 °С. Метил и этилцеллозольвы также имеют эвтектики со стороны спирта с малым содержанием воды типа $2ROH \cdot H_2O$.

Наибольшее влияние воды на спирты прослеживается в случае циклогексанола. Эвтектика ($T_{эвт.}$ = –56 °С, содержание воды 5 % масс.) образуется при соотношении спирт–вода 3,4:1. С водой циклогексанол образует азеотроп первого рода, содержащий 21 % масс. спирта ($ROH \cdot 20{,}9H_2O$).

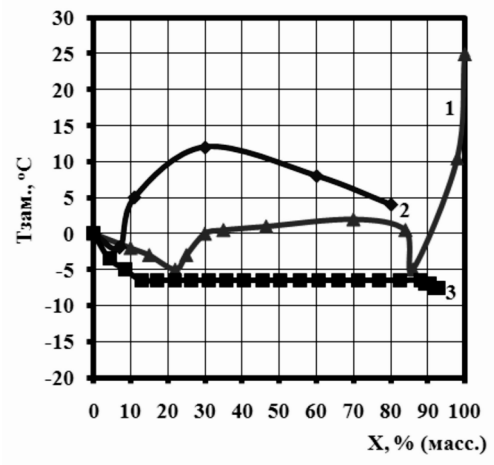

Рис. 5. Диаграмма плавления систем:
1 – трет.–C_4H_9OH–H_2O; 2 – C_2H_4O–H_2O; 3 – C_3H_8O–H_2O

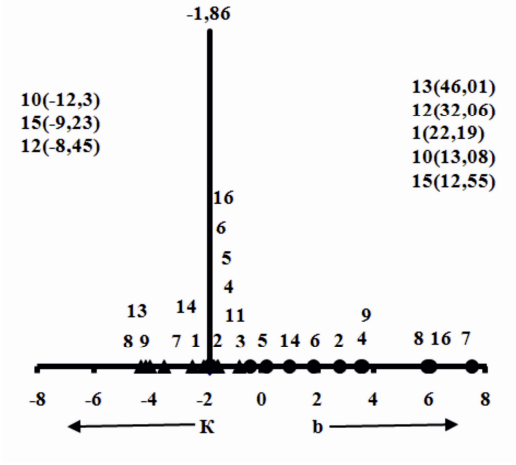

Рис. 6. Зависимость коэффициентов K и b от природы второго компонента водных эвтектик

Для этиленгликоля (рис. 4) область известных эвтектик описана нами формулой $2C_2H_4(OH)_2 \cdot (2–5)H_2O$. Состав эвтектики с минимальной $T_{зам.}$, полученной экстраполяцией опубликованных результатов и рассчитанной по специальной методике термодинамического подобия [11] совпал и составил 69 % масс. гликоля и 31 % масс. воды. Это соответствует формуле $2C_2H_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$ или $2[2C_2H_4(OH)_2] \cdot 6H_2O$. Формула учитывает димеризацию этиленгликоля в парах и разбавленных растворах с образованием циклического кластера, который в ИК-спектре проявляется дублетом внутримолекулярной водородной связи (3604 и 3614 $см^{-1}$). Добавка воды в количестве 1–2 моля на моль гликоля не приводит к разрушению циклической связи.

Температура такой эвтектики по методу экстраполяции –68 °С, по расчёту –73,7 °С. Разработанный алгоритм расчёта эвтектик использован для водных растворов пропиленгликоля, диэтиленгликоля, этилцеллозольва, некоторых других эфиров и дает удовлетворительные результаты. Увеличение вязкости эвтектических растворов при снижении температуры требует введение коэффициента ассоциации (полимеризации) однородных фрагментов. Тогда формула примет вид $\{2[2C_2H_4(OH)_2] \times 6H_2O\}_n$.

Концентрированные гликоли (этиленгликоль) при комнатной температуре образуют твердые продукты взаимодействия как с кислотами, так и с основаниями (этиленгликоль + борная кислота; этиленгликоль + дициклогегсиламин). Дициклогегсиламин реагирует также с водой, но твердый аддукт плавится раньше, чем его аналог с этиленгликолем [12]. Алкильные заместители гликолей препятствуют образованию твердого аддукта или снижают $T_{зам.}$. Гликоли и эфиры гликолей могут входить в состав одного кластера, но действующая молекулярная масса при этом меньше рассчитанной по правилу пропорциональности. Для смесей отмечается снижение вязкости, $T_{зам.}$, но увеличение гигроскопичности. Контракция объёма отсутствует, и смеси прекрасно растворяют воду. Наибольшая асимметрия молекул, кластеров на их основе и минимальная температура замерзания достигается в кластерах, содержащих первичную ОН-группу и углеводородный радикал (CH_3–, C_2H_5–) в оксиэтиленовом звене. Простой эфир $CH_3–O–CH_2–CH_2–O–CH(CH_3)–CH_2OH$ имеет $T_{зам}$ = –80 °С. Симметричный дивторичный дипропиленгликоль $CH_3–CH(OH)–CH_2–O–CH_2–CH(OH)–CH_3$ плавится при 46 °С, в инертных средах при разбавлении он циклизуется за счёт внутримолекулярной Н-связи. Добавка воды не разрушает внутримолекулярный цикл, полоса 3610 $см^{-1}$ сохраняется, но практически полностью подавляет межмолекулярные водородные связи (полоса 3420 и 3480 $см^{-1}$) молекул гликоля [13].

Взаимодействие гликолей и их эфиров с водой идет с выделением тепла. Тепловой эффект на единицу массы добавляемого к воде соединения растёт в ряду: этиленгликоль < диэтиленгликоль < эфир этиленгликоля < эфир диэтиленгликоля < эфир триэтиленгликоля < эфир тетраэтиленгликоля (рис. 1).

При добавке к гликолям льда температура понижается и переходит через 0 °С в ряду: эфир тетраэтиленгликоля < эфир триэтиленгликоля < эфир диэтиленгликоля < эфир этиленгликоля < диэтиленгликоль < этиленгликоль. Наибольшее разрушение структуры льда (плавящая способность) и перевод в жидкое состояние производит этиленгликоль, достигается температура –28 °С (рис. 1). Подобное поведение описано для $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, когда для получения низких температур шестиводный гидрат кальция смешивают со снегом или измельченным льдом. Безводный хлорид кальция при смешении со снегом или водой нагревается.

Если понижение температуры приводит к сохранению «идеальности» образующихся растворов-антифризов на уровне воды, и коэффициент К в уравнении линеализированной кривой ликвидуса близок к криоскопической константе воды, то можно говорить о сохранении ближней структуры воды в антифризе.

В жидкой воде, как установлено в настоящее время, преобладают циклические пента- и гексамеры на основе водородной связи. Диаметр полости пентамера составляет 2,8 Å. Если использовать модель длинной Н-связи, то строение циклических пента и гексамеров соответствует краун-эфирам: 15-краун-5; 18-краун-6 [14]. Диаметр полости этих эфиров составляет от 1,7 до 3,2 Å, в них вписываются ионы натрия, калия, кальция. Если размер полости не полностью соответствует катиону, то образуется слоистый комплекс, в котором на каждый катион приходится два и более краун-эфира.

Выводы и рекомендации

Анализ эвтектик и диаграмм плавкости водных антифризов на основе солей неорганических и органических кислот, спиртов, этиленгликоля и его простых эфиров методом сравнения с идеальным раствором воды по криоскопической постоянной позволил выявить циклические кластеры воды $(H_2O)_5$ и $(H_2O)_6$, которые переходят в эвтектики как мономеры или олигомеры со степенью сшивки 2–4.

Циклические кластеры воды могут взаимодействовать с компонентами антифризов (соли, кислоты, основания, нейтральные молекулы) по типу краун-эфиров, поэтому необходимо учитывать соразмерность применяемых химических соединений.

Для создания эффективных антифризов важно исключить разрушение циклических кластеров воды, желательно иметь, как в случае с этиленгликолем, второй компонент водного антифриза также в циклической форме.

Перспективными являются антифризы на основе смесей неорганических и органических соединений.

Список литература

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 1982.

2. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследований нефтяных дисперсных систем / Ф.Г Унгер. – Уфа: Изд. ГУП ИНХП РБ, 2011.

3. Кирш, Ю.Э. Особенности ассоциаций молекул воды в водно-солевых и водно-органических растворах / Ю.Э. Криш, К.К. Калнинш // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – Вып. 8. – С. 1233 – 1246.
4. Гришаев, А.А. / http://www.o8ode.ru/article/learn/newstructure.htm
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1972.
6. Краткая химическая энциклопедия: в 5 томах. – М.: Советская энциклопедия, 1961–1967.
7. Эннан, А.А. Связи температур замерзания со строением водных растворов. / А.А. Эннан, В.А. Лапшин // Журнал физической химии. – 1975. – № 9. – С. 2295–2301.
8. Полинг, Л. Химия / Л. Полинг, П. Полинг // М.: Мир, 1978.
9. Окись этилена / Под ред. П.В. Зимакова и О.Н. Дымента. – М.: Химия. 1967.
10. Шахпаронов, М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М.: Высшая школа, 1980.
11. Esina, Z.N. Enthalpy of phase transition and prediction of phase equilibria in systems of glycols and glycol ethers / Z.N. Esina // A.M. Miroshnikov, M.R. Korchuganova. ISSN 2308-4057. Foods and Raw Materials. – Vol. 2. – № 1. – 2014. – P. 86–90.
12. Чуднов, А.Ф. Научные основы комплексной переработки олефинов в оксиды олефинов и их производные: автореф. дис. … д-ра техн. наук. – Томск, 1997.
13. Мирошников, А.М. Технология пищевой добавки Е 1520 – пропиленгликоль / А.М. Мирошников, Н.Н. Ушакова // Теоретические основы пищевых технологий. – М.: КолосС, 2009. – С. 1349–1351.
14. Воронков, М.Г. Макрогетероциклы / М.Г. Воронков, В.И. Кнутов // М.: Знание, 1988.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

A.M. Miroshnikov, A.A. Guschin, G.V. Ivanov, N.N. Ushakova

WATER CLUSTERS IN THE COMPOSITION OF ANTIFREEZES

The estimation of energy (temperature) of water and ice (snow) interaction witch antifreeze components: ethylene- and diethyleneglycol, ethers of glycols, sodium and calcium chlorides, chlorine hydrate, and the possibility of «ideal» solution formation is shown. In this paper, it is assumed that the main structural components of the liquid water are cyclic penta $(H_2O)_5$ and hexamers $(H_2O)_6$, built with the participation of the long hydrogen bond and capable of producing the crown effect. Cycled water clusters – short-range order of water in terms of cavity size and the number of oxygen atoms correspond to crown ethers: 15-crown-5 and 18-crown-6, sodium and calcium ions being absorbed into them. The analysis of the eutectic, diagrams of water antifreeze fusion based on the salts of inorganic and organic acids, alcohols, ethylene glycol, simple ethylene glycol ethers, chloride hydrogen and ammonia by comparison with an ideal solution of water concerning cryoscopic constant. It was established that the coefficient K in the equation of linear melting curve y = Кx + в for effective antifreezes in terms of temperature exceeds the cryoscopic constant of water, that indicates the destruction of long-range order of water. Penta and hexamers of water responsible for short-range order of water pass into the eutectic as monomers or oligomers with a degree of cross linking equal to 2–4. To create effective antifreeze it is important to avoid the destruction of cyclic water clusters. It is desirable, as in the case witch ethylene, to have the second component of water antifreeze in a cyclic form.

Antifreeze, eutectic, water clusters, cryoscopic constant of water, crown-effect.

REFERENCES

1. Krasnova K.S. *Fizicheskaja himija* [Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaja shkola, 2001. 512 p.
2. Unger F.G. *Fundamental'nye i prikladnye rezul'taty issledovanij neftjanyh dispersnyh sistem* [Basic and applied research results of oil disperse systems]. Ufa, Publ. GUP INHP RB, 2011. 262 p.
3. Kirsh Ju.Je., Kalnin'sh K.K. Osobennosti associacij molekul vody v vodno-solevyh i vodno-organicheskih rastvorah [Features of associations of water molecules in water-salt and aqueous-organic solutions]. *Russian journal of applied chemistry*, 1999, vol. 72, iss. 8, pp. 1233 – 1246.
4. Grishaev A.A. http://www.o8ode.ru/article/learn/newstructure.htm.
5. Mishhenko K.P., Ravdelja A.A. *Kratkij spravochnik fiziko-himicheskih velichin* [Quick Reference physico-chemical variables], Leningrad, Himija, 1972.
6. *Kratkaja himicheskaja jenciklopedija v 5 tomah* [Brief Chemical Encyclopedia in 5 volumes]. Moscow, Sovetskaja jenciklopedija, 1961 - 1967.
7. Jennan A.A., Lapshin V.A. O svjazi temperatur zamerzanija so stroeniem vodnyh rastvorov [On the relationship between freezing temperatures and the structure of aqueous solutions]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1975, no. 9, pp. 2295 - 2301.
8. Poling L., Poling P. *Himija* [Chemistry]. Moscow, Mir, 1978.
9. Zimakova P.V., Dymenta O.N. *Okis' jetilena* [Ethylene oxide]. Moscow, Himija, 1967.
10. Shahparonov M.I. *Mehanizmy bystryh processov v zhidkostjah* [Mechanisms of fast processes in liquids]. Moscow, Vysshaja shkola, 1980.

11. Esina Z.N., Miroshnikov A.M., Korchuganova M.R. Enthalpy of phase transition and prediction of phase equilibria in systems of glycols and glycol ethers. *Foods and Raw Materials*, 2014, vol. 2, iss. 1, pp. 86 - 90.

12. Chudnov A.F. *Nauchnye osnovy kompleksnoj pererabotki olefinov v oksidy olefinov i ih proizvodnye.* Avtoref. diss. dokt. tekhn. nauk [Scientific bases of complex processing of olefins to olefin oxides and their derivatives. Dr. tech. sci. autoabs. diss.]. Tomsk, 1997.

13. Miroshnikov A.M., Ushakova N.N. Tehnologija pishhevoj dobavki E 1520 – propilenglikol' [Technology of food additive E 1520 – propyleneglycol]. *Teoreticheskie osnovy pishhevyh tehnologij* [Theoretical bases of Food Technology]. Moscow, Kolos S, 2009, pp. 1341 - 1351.

14. Voronkov M.G., Knutov V.I. Makrogeterocikly [Macroheterocycles]. Moscow, Znanie, 1988.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology,
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056 Russia.
Phone/fax: (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

Дата поступления: 21.07.2014