

УДК 637.22

Рашевська Т.О., канд. техн. наук
Гулий І.С., д-р техн. наук
Лазаренко М.В., канд. фіз.-мат. наук
Баглюк С.В., канд. фіз.-мат. наук

ФОРМУВАННЯ КРИСТАЛОУТВОРЕНЬ ВИСОКОПЛАВКИХ ГЛІЦЕРИДІВ ЗА ДАНИМИ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ І МІКРОСТРУКТУРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Високоплавкі гліцериди зумовлюють формування структури і консистенції вершкового масла [1]. Основою кристалічної ґратки твердої жирової фази вершкового масла є високоплавкі гліцериди.

Мета досліджень – вивчення закономірностей утворення дискретних груп гліцеридів і співкристалізації їх у процесів формування кристалоутворень високоплавких гліцеридів молочного жиру.

Для дослідження використовували дві фракції високоплавких гліцеридів, які послідовно виділяли методом дробної кристалізації при 20 та 13°C із розчину молочного жиру в ацетоні у співвідношенні 1:3 відповідно. Гліцериди, що виділились із розчину у вигляді осаду, відділяли фільтруванням крізь паперовий фільтр і одержували два варіанти обох фракцій: перший – осад

відділяли швидким фільтруванням крізь паперовий фільтр за допомогою вакуум-насосу, другий – звичайним фільтруванням крізь такий самий паперовий фільтр. Виділені фракції відмивали ацетоном і висушували у вакуум-сушильній шафі.

Проводили теплофізичні дослідження виділених фракцій високоплавких гліцеридів і мікроструктурні дослідження співкристалізації цих гліцеридів у процесі формування кристалоутворень, а також мікрофотографування їх.

Теплофізичні дослідження проводили на оригінальній експериментальній установці для визначення питомої теплоємності речовини в режимі монотонного нагрівання (динамічний калориметр). Визначали основні типи фазових та релаксаційних переходів, для чого розп-

лав досліджуваної фракції гліцеридів жиру охолоджували рідким азотом із швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до температури $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вимірювання проводили при швидкості нагрівання $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Мікроструктурні дослідження проводили на оригінальній установці, яка складалася з ультратермостату Геплера, поляризаційного мікроскопа МИН-8 та мікрофотонасадки МФН-11. Ультратермостат Геплера було доукомплектовано спеціальним редуктором з електродвигуном, який регулював швидкість охолодження досліджуваної речовини в термостаті. Щоб вивчати формування кристалоутворень, готували препарати, для чого на попередньо підігріте предметне скло наносили краплину розплаву фракції. Підготовлені препарати поміщали в ультратермостат і охолоджували зі швидкістю $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{год}$. Для перегляду препаратів та визначення температурних зон плавлення утворених зміщаних кристалів гліцеридів препарати поміщали у спеціально виготовлену охолоджувально-підігрівальну камеру, яка кріпилася до предметного столика мікроскопа. Температуру вимірювали за допомогою мідь-константанової термопари, введеної під накривне скло препарату, та дзеркального мікроамперметр-вольтметра типу М-95. Мікроскопічні препарати фракцій жиру підігрівали, рівномірно підвищуючи із швидкістю $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ температуру води, що проходила через камеру від ультратермостату Геплера. Розмір утворених сферолітів визначали на мікрофотографіях згідно із шкалою об'єкт-мікрометра, що сфотографована при тому самому збільшенні.

Визначали масову частку одержаних фракцій відносно маси молочного жиру, що пішов на фракціонування. Масова частка фракцій 1 і 2, виділених при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ з використанням вакууму під час фільтрування,

становила відповідно 1,5 і 14,8 %. При виділенні фракцій 1а і 2а без вакууму спостерігали активне проходження додаткової кристалізації в процесі фільтрування фракції 1а, у зв'язку з чим маса її є значно більшою порівняно з фракцією 1. Масова частка фракцій 1а і 2а становила 25 і 12,5 % відповідно.

Калориметричні дослідження виявили наявність на кривих теплоємності всіх фракцій високоплавких гліцеридів (незалежно від способу фільтрування) чітко виділених ендотермічних піків плавлення кристалічної фази та характерних для склування аморфної фази α -стрибків теплоємності.

На кривій теплоємності фракції 1 (рис. 1) спостерігаються два чітко розділених піки плавлення груп гліцеридів: δ_2 при $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ в інтервалі температур $30\ldots 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ та δ_1 при $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ в інтервалі $5\ldots 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чітке розділення піків плавлення кристалічної фази свідчить про наявність двох різних типів кристалічної структури гліцеридів. Пік при $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає плавленню більш удосконалених кристалітів, а пік при $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ – плавленню дефектних кристалічних утворень менших розмірів. Це пов'язано з тим, що при охолодженні розплаву фракції порогу переохолодження спочатку досягають найбільш високомолекулярні високоплавкі гліцериди. Вони утворюють центри кристалізації, які є основою для побудови кристалічного каркаса кристалоутворень фракції.

Вищевикладене підтверджується мікроскопічними дослідженнями кристалоутворень.

На охолоджених препаратах фракції 1 в поляризованому світлі видно сфероліти, тобто кристалічні утворення округлої форми, діаметром $1300\ldots 3000\text{ мкм}$ (рис. 2). Сфероліти складаються з добре розрізаних ра-

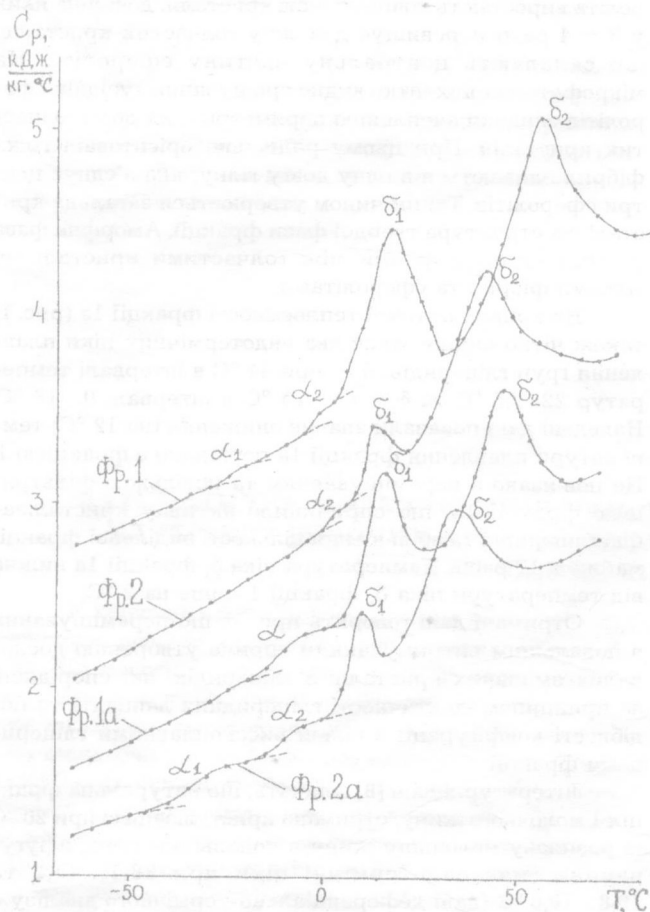
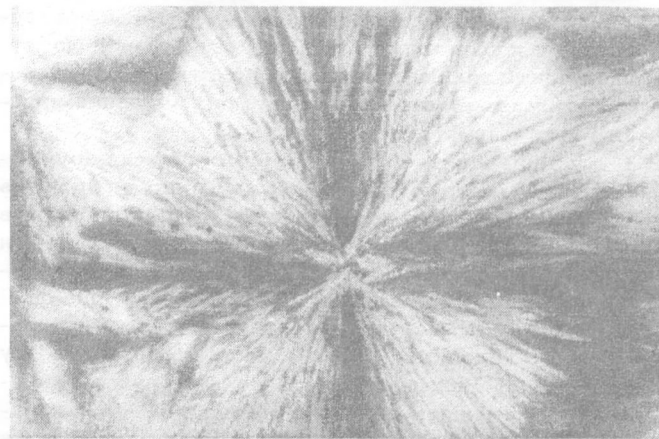
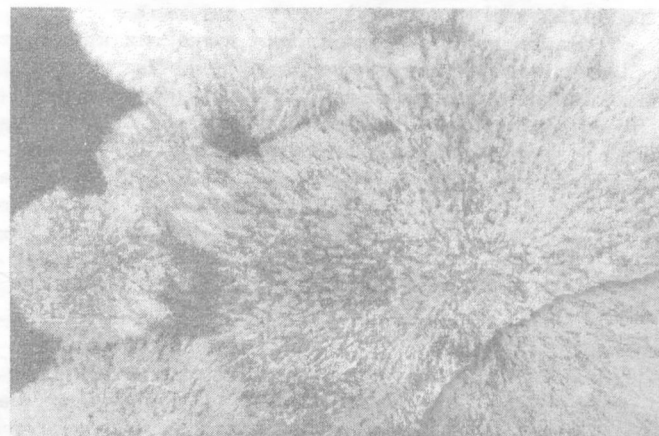


Рис. 1. Температурні залежності питомої теплоємності жирювих фракцій. Криві фракцій 1а, 2 і 1 зміщені відносно кривої фракції 2а і між собою на $0,4\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$



а



б

Рис. 2. Мікрофотографії кристалоутворень фракцій молочного жиру, охолодженого із швидкістю $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{год}$: а – фр. 1; б – фр. 2х80

діально орієнтованих голчастих кристалів 70...120 мкм завдовжки.

Спостереження за виникненням та формуванням сферолітів показало, що при повільному охолодженні спочатку виникають поодинокі кристалики, з яких вирастають голчасті кристали. Їх утворюють найбільш високомолекулярні високоплавкі гліцериди групи з піком δ_2 .

Згідно з уявленням А.В. Шубнікова, сфероліт може виникнути із безлічі зародків або з одинокого кристалика. Перетворення одинокого кристалика у сфероліт може здійснюватись тільки внаслідок розщеплення кристала під час його росту [2, 3].

У переохолодженому розплаві 1-ї, найбільш високоплавкої фракції жиру голчасті кристали швидко ростуть. Одночасно з подальшим ростом зародкового голчастого кристала в довжину він розщеплюється з обох кінців на безліч голок – утворюється сфероліт.

Розщеплення голчастих кристалів можна пояснити так. Тригліцериди розплаву фракції з досягненням порогу переохолодження утворюють безперервний ряд змішаних кристалів. Згідно з теорією Л.І. Китайгородського [4], органічний змішаний кристал завжди побудований таким чином, що частини однієї молекули, які “виступають”, входять у “впадини” сусідньої. Упакування молекул у кристалі визначається геометричною формою їх, при цьому мінімум енергії досягається при найцільвішому розташуванні молекул.

О.П. Білоусов на основі цієї теорії та складених ним гомологічних рядів гліцеридних ланцюгів сформулював принцип співкристалізації тригліцеридів молочного жиру за ідентичністю та подібністю гліцеридних ланцюгів [5]. Спираючись на цей принцип, можна сказати, що тригліцериди з ідентичними гліцеридними ланцюгами та подібними за конфігурацією і довжиною вуглеводневими ланцюгами з досягненням порогу переохолодження утворюють послідовний ряд змішаних кристалів розплаву фракції.

Лінійна швидкість кристалізації гліцеридів високоплавкої фракції в багато разів перевищує швидкість росту, що зумовлена інтенсивністю обмінних процесів (теплообмінних і масообмінних). Неправильні форми кристалізації, що виникають при цьому, є ніби вирішенням протиріч між здатністю речовини до швидкої кристалізації та нездатністю розплаву забезпечити потрібну інтенсивність обмінних процесів під час росту кристала [6]. Ріст радіального пучка голок з максимальною швидкістю знімає переохолодження, оскільки забезпечує найбільш швидке наближення системи до рівноваги при даному пересиченні розчину гліцеридів фракції (розплаву).

Найактивніше розщеплення голчастих кристалів спостерігається в центрі сфероліта, де лінійна швидкість кристалізації максимальна для даного розплаву. Зниження температури на фронті росту кристалів зумовлює швидке переохолодження розплаву. Щоб його зняти, кристали, що ростуть, розщеплюються на декілька гілок. Знову настає переохолодження розплаву, яке швидко знімається наступним розщепленням голчастих кристалів. Це періодично повторюється в процесі росту сфероліта.

Голчасті (фібрилярні) кристали належать до ламелярних утворень, тобто плоских. Товщина їх визначається довжиною складки макромолекул, а довжина і ширина коливаються в широких межах [7]. Якщо довжина їх набагато більша за ширину, то утворюються голчасті кристали, що спостерігається при кристалізації високоплавкої фракції.

Внаслідок періодичного розщеплення голчастих кристалів виростають радіально орієнтовані відносно

центра сфероліта розгалужені фібрили. Кут розгалуження фібрил досить малий, тому в процесі росту фібрили закручуються.

Кристалічна структура сферолітів формується з високоплавких гліцеридів фракції, які на кривій питомої теплоємності мають пік δ_2 , причому з віддаленням від центра сфероліта зменшується температура плавлення кристалів. Найбільш високоплавкі тригліцериди, як було зазначено, утворюють зародок та центр сфероліта. В процесі формування кристалічної структури на периферію кристалів виштовхуються більш низькомолекулярні легкоплавкі гліцериди. Вони переміщуються разом з фронтом росту кристала і поступово втягуються в процес кристалізації. Внаслідок поширення кристалізації змішаних кристалів виростають голчасті кристали. Кристалічна основа сфероліта утворюється гліцеридами групи, що відповідає піку δ_2 . Виштовхнуті на поверхню кристалів гліцериди накристалізовуються на вже утворені й утворюють другу кристалічну структуру, яку складають дефектні кристали менших розмірів. Ці кристали енергетично менш стійкі, тому розплавляються в діапазоні нижчих температур (0...18 °C).

Гліцериди, не здатні до організації дальнього порядку, яким характеризується кристалічна структура, виштовхуються кристалами обох кристалічних структур і утворюють аморфну фазу затверділої фракції. Голчасті кристали розділені прошарками аморфної фази. Про наявність її свідчать характерні для склування два стрибки теплоємності при -25 та -3 °C (рис. 1).

Із збільшенням сфероліта лінійна швидкість росту падає. В периметричному шарі нормальна швидкість росту частин кристала відповідає максимальній лінійній швидкості росту в даному напрямку. По периметру сфероліта виростають довгоголчасті кристали, довжина яких у 3 – 4 рази перевищує довжину голчастих кристалів, що складають центральну частину сфероліта. На мікрофотографіях чітко видно зрощування сусідніх сферолітів завдяки зчепленню периметричних довгоголчастих кристалів. При цьому радіально орієнтовані гілки фібрил зливаються в одну довгу гілку, яка з'єднує центри сферолітів. Таким чином утворюється загальна кристалічна структура твердої фази фракції. Аморфна фаза розміщена прошарками між голчастими кристалами, гілками фібрил та сферолітами.

На кривих питомої теплоємності фракції 1а (рис. 1) також чітко виділяються два ендотермічних піки плавлення груп гліцеридів: δ_2 – при 44 °C в інтервалі температур 22...55 °C та δ_1 – при 15 °C в інтервалі 0...18 °C. Наведені дані показали значне зниження (на 12 °C) температури плавлення фракції 1а порівняно з фракцією 1. Це пов'язано з перемішуванням та повільною фільтрацією фракції 1а, що спричинило активну кристалізацію гліцеридів та збільшення кількості виділеної фракції майже в 17 разів. Температура піка δ_1 фракції 1а нижча від температури піка δ_1 фракції 1 лише на 2 °C.

Отримані дані говорять про те, що перемішування з подальшим витриманням сприяє утворенню досконалих змішаних кристалів з гліцеридів, які споріднені за принципом ідентичності гліцеридних ланцюгів та подібності конфігурації з більш високоплавкими гліцеридами фракції.

Літературні дані [8] свідчать, що натуральна фракція 1 молочного жиру, отримана кристалізацією при 20 °C із розплаву молочного жиру з подальшим центрифугуванням, має ендотермічні піки при 38,1...45,2 та 16,8...19,6 °C (дані диференціально-термічного аналізу з використанням пірометра Курнакова). Привертає увагу той факт, що температури плавлення фракції 1а та натуральної фракції 1 практично збігаються. Це свідчить

про близький гліцеридний склад натуральної фракції 1 та виділеної з розчину жиру в ацетоні.

Як видно з рис. 1, інтервал склування фракції 1а значно більший ($-20 \dots 0$ °C), відмічається один стрибок склування при -5 °C. Це пов'язано з широким набором тригліцеридів у фракції 1а порівняно з фракцією 1. Дані досліджень показали, що на кривих теплоємності фракції 2 чітко виділяються ендотермічні піки плавлення кристалічної фази δ_2 при 41 °C в інтервалі $25 \dots 70$ °C та δ_1 при 12 °C в інтервалі $5 \dots 25$ °C. Виразно розділені піки свідчать про два типи кристалічної структури. Характерний для склування аморфної фази стрибок теплоємності спостерігається при $+2$ °C.

Фракція 2а також має два чітко розділених піки плавлення кристалічної фази – δ_2 при $32,5$ °C в інтервалі $15 \dots 48$ °C і δ_1 при 10 °C в інтервалі $7 \dots 15$ °C, та два процеси склування при -30 і $-7,5$ °C. З наведених даних видно, що температури піків δ_2 фракцій 2 та 2а різняться на 12 °C, що спостерігається і для фракцій 1 та 1а. Відповідно температури піків δ_2 фракцій 2 і 2а різняться тільки на 2 °C.

На препаратах фракції 2 також утворились великі сфероліти діаметром $500 \dots 1000$ мкм, що складаються з радіально орієнтованих голчастих кристалів (рис. 2), які в декілька разів менші, ніж кристали фракції 1; довжина їх $15 \dots 25$ мкм. Морфологія, закономірності росту і формування сферолітів фракцій 1 і 2 ідентичні. В структурі сферолітів фракції 2 чітко проглядають розгалуження голчастих кристалів та утворені ними радіально орієнтовані відносно центра сфероліта полікристалічні закручені фібрили.

Кристалічний каркас фракції 2 побудований найбільш високоплавкими тригліцеридами цієї фракції, які на кривій теплоємності (рис. 1) виділилися в групу δ_2 .

Висновки.

1. Виявлено, що при охолодженні високоплавких гліцеридів поряд з кристалічною існує також аморфна фаза, яка здатна утворювати дискретні групи з різними температурами склування. Кристалічна фаза складається із змішаних кристалів двох типів, що розрізняються вдосконаленістю структури.

2. Перемішування в процесі відділення фракції високоплавких гліцеридів від рідкої фази жиру сприяє збільшенню кількості виділеної фракції за рахунок групи гліцеридів, що кристалізуються в зоні структурно вдосконалених змішаних кристалів.

3. При повільному охолодженні розплаву високоплавких гліцеридів виростають великі кристалоутворення – сфероліти з радіально орієнтованих голчастих кристалів, послідовне розщеплення яких формує полікристалічну фібрилярну структуру. Каркас її будується із найбільш вдосконалених змішаних кристалів, які послідовно обростають прошарками менш удосконалених змішаних кристалів, що утворюються в процесі кристалізації тригліцеридів з досягненням ними порогу переохолодження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рашевская Т.А. Влияние процессов отвердения и сокристаллизации глицеридов молочного жира на формирование консистенции сливочного масла: Дисс...канд. техн. наук. – Ереван, 1986.
2. Шубников А.В. Об образовании сферолитов // Кристаллография. – 1957. – Вып. 3. – № 2.
3. Шубников А.В. О зародышевых формах сферолитов // Кристаллография. – 1957. – Вып. 5.
4. Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. – М: Наука, 1980.
5. Белоусов А.П. Физико-химические процессы в производстве масла взбиванием сливок. – М: Легкая и пищ. пром-сть, 1984.
6. Иванцова Г.П. Тепловые и диффузионные процессы при росте кристаллов // Рост кристаллов. – М: Изд-во АН СССР. – 1961. – Т. 3.
7. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М: Высш. шк., 1988.
8. Степаненко Т.А., Твердохлеб Г.В. Дифференциально-термические исследования фракций молочного жира // Изв. вузов СССР. Пищ. технология. – 1974. – № 2.

Надійшла до редколегії 28.03.96 р.