

СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ І КРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОРФІЗОВАНОГО МОЛОЧНОГО ЖИРУ ЗА ДАНИМИ ЕЛЕКТРОННО-ПОЗИТРОННОЇ АНІГІЛЯЦІЇ

Консистенція вершкового масла є однією з основних характеристик його як харчового продукту і визначається сукупністю ряду фізичних властивостей масла: міцності, пластичності, пружності [1]. До цього часу вивчалися закономірності кристалізації молочного жиру з розплаву і його вплив на формування вершкового масла [1]. Властивості аморфізованого молочного жиру і його структурна релаксація не досліджувалися. Для всіх аморфних речовин характерна в'язка течія і більш висока пластичність, порівняно з кристалічними матеріалами, при температурах, близьких до температури склування. Це зумовлено тим, що в аморфних матеріалах немає кристалічних площин, які є причиною утворення тріщин, появи відколка і руйнування крихких кристалічних матеріалів при низьких температурах [2]. У зв'язку з цим перспективним є підвищення стійкості жирового компонента масла до руйнування завдяки формуванню аморфної структури при швидкому і глибокому охолодженні.

Аморфні речовини, що отримані швидким охолодженням з рідкого стану, мають неупорядковану і нестійку структуру, яка з часом релаксує до "ідеального" метастабільного стану з меншою вільною енергією [2]. Можна припустити, що структурна релаксація аморфізованого молочного жиру (за аналогією з аморфними металевими сплавами і полімерами) не є початковою стадією кристалізації, а є колективним молекулярним процесом. Цей процес включає в себе зменшення вільного об'єму внаслідок відпаду дефектів, заліковування пор і міжмолекулярних порожнин та зміну ближнього атомного оточення. З цього випливає, що одним з найчутливіших параметрів у структурі аморфного стану є коефіцієнт молекулярної упаковки [3]:

$$K_a = N_A V_f / V_a, \quad (1)$$

Рашевська Т. О., канд. техн. наук
 Гулий І. С., д-р техн. наук
 Прядко М. О., д-р техн. наук
 Український державний університет
 харчових технологій
 Ніщєнко М. М., д-р фіз.мат. наук
 Ліхторович С. П.
 Інститут металофізики НАН України

де N_A – число Авогадро; V_f – власний (вандерваальсовий) об'єм; V_a – питомий об'єм молочного жиру в аморфному стані.

При аналізі структури органічних сполук широко використовують вандерваальсові радіуси, що є чутливим параметром до упаковки молекул. Їхня величина залежить від координаційного числа, наявності вакансій, атомів проникнення, вільного об'єму і може змінюватися в широких межах [4]. У праці [5] з використанням методу електронно-позитронної анігіляції (ЕПА) було показано, що поява вакансії поблизу іонів кисню в металооксидах зумовлює збільшення інтенсивності спектра кутового розподілу анігіляційних фотонів (КРАФ) у максимумі, яке пов'язане із збільшенням середнього радіуса іона кисню від 0,133 до 0,152 нм.

У разі порушення упорядкованого розміщення молекул кристалу, що має місце при плавленні або аморфізації, збільшується об'єм і зменшується коефіцієнт упаковки. Вільний об'єм при переході матеріалу з кристалічного в рідкий стан змінюється стрибком [6]. При аморфізації органічних і неорганічних матеріалів швидким охолодженням з рідкого стану зменшується як об'єм [3], так і концентрація дефектів [2]. При цьому найбільш розупорядкованим станом, якому відповідає найбільше значення ентропії, вважається рідкий стан [3]. Під час кристалізації рідини виділяється приблизно у два рази більше теплоти, ніж при кристалізації твердої аморфної речовини [6].

Для молочного жиру, що на 98% складається з тригліцеридів різноманітного складу і будови (вони мають широкий діапазон температур плавлення – від -40 до +40 °C), термодинаміка і кінетика фазових перетворень можуть істотно відрізнятися від вищезазначених матеріалів. Експериментальні дослідження молочного

жиру доцільно проводити методом ЕПА. Він характеризується високою локальною чутливістю до порушень ідеальної кристалічної структури, зокрема до тих, що відбуваються при плавленні або аморфізації [7]. Можна очікувати, що перехід молочного жиру з неупорядкованого аморфного стану в найбільш стабільний (з меншою концентрацією дефектів) кристалічний стан має супроводжуватися стрибкоподібною зміною параметрів ЕПА. Останні можуть бути пов'язані із зміною основної термодинамічної характеристики – вільної енергії Гіббса:

$$G = E + pV - TS, \quad (2)$$

де E – внутрішня енергія; p – тиск; V – об'єм; T – абсолютна температура; S – ентропія.

Дослідження цим методом процесів аморфізації, структурної релаксації і кристалізації є важливим для прогнозування кінетики і можливих шляхів переходу молочного жиру з аморфного в кристалічний і рідкий стан. З цією метою в роботі вивчено особливості структурної релаксації аморфізованого молочного жиру, ступінь розупорядкованості структури аморфного швидкоохолодженого твердого, а також рідкого станів порівняно з найбільш стабільним і досконалим кристалічним станом у діапазоні температур 10...40 °C.

Методика досліджень. Спектри кутового розподілу анігіляційних фотонів (КРАФ) вимірювали на стандартному довгоцилінному спектрометрі з кутовою роздільністю 1 мрад. Джерелом позитронів був радіоактивний ізотоп ^{22}Na з активністю 1 мКі. Криві КРАФ апроксимували методом найменших квадратів сумою двох гауссіан – широкої (ШГ) і вузької (ВГ):

$$N(\theta) = I_1(\text{ШГ}) \exp(-\theta^2/2\sigma_1^2) + I_2(\text{ВГ}) \exp(-\theta^2/2\sigma_2^2), \quad (3)$$

де θ – кут відхилення γ -променів від 180°; I_1 (ШГ), I_2 (ВГ) – інтенсивності відповідно широкої і вузької гауссіан в максимумі ($\theta = 0$); σ_1 , σ_2 – дисперсії гауссіан.

Вклад в ШГ дають позитрони, що анігілюють здебільшого з електронами іонних остовів кисню (як найбільш електронновід'ємного елемента), а в ВГ – з електронами в області вільного об'єму. Останній зумовлений анігіляцією атомів позитронія (P_s), які перебувають у зв'язаному стані ($e + e^-$). Характерною ознакою відкриття P_s є поява у спектрі КРАФ вузької компоненти. Радіус локалізації хвильової функції електрона іонного остова кисню визначали [8] за формулою

$$r_m = (3/2)^{0.5} (\hbar/m \cdot c), \quad (4)$$

де $\hbar$ – стала Планка; m – маса електрона; c – швидкість світла.

За площею під відповідною гауссіаною обчислювали ймовірності процесів анігіляції позитронів з електронами $S(e^-)$, що локалізовані на іонах кисню $S(\text{O}^{2-})$ і в області вільного об'єму. Вираз (4) отримано із співвідношення невизначеностей для випадку гауссової хвильової функції, що зумовлює мінімальну невизначеність:

$$\Delta X \Delta P = \hbar/2. \quad (5)$$

Чим менший вільний об'єм (розмір дефекту), тим менший радіус локалізації хвильової функції електрона r_m в цій області і тим більша ширина (σ) вузької і широкої гауссіан спектра КРАФ, що дає інформацію про розподіл електронів у просторі імпульсів (P).

За спектрами визначали інтенсивність I_m поблизу максимуму в інтервалі 5 мрад завширшки, відповідний вклад в яку дають дві гауссіани:

$$I_m = I_1(\text{ШГ}) + I_2(\text{ВГ}). \quad (6)$$

Результати експерименту й обговорення. На рис. 1 наведено залежності інтенсивності I_m швидкоохолодженого молочного жиру в рідкому азоті від часу t . Вимірювання проводили при 17 °C (а) і 30 °C (б). На обох кривих можна помітити дві характерні ділянки: до (I стадія) і після (II стадія) стрибкоподібного зменшення $I_m(t)$. На I стадії спостерігається поступове зниження I_m у часі і

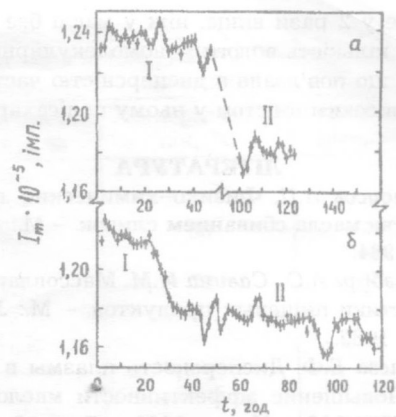


Рис. 1. Часові залежності інтенсивності спектра позитронної анігіляції молочного жиру:

а – при 17 °C; б – при 30 °C; I – перша стадія; II – друга стадія

супроводжується її осциляціями. При вищій температурі (30 °C) це зниження стає більш різким, перехід у II стадію відбувається раніше, а величина скачка ΔI_m зменшується. Осциляції $I_m(t)$ спостерігаються також і після переходу на II стадію.

Загальний вигляд спектра молочного жиру наведено на рис. 2. Радіуси пор і міжмолекулярних порож-

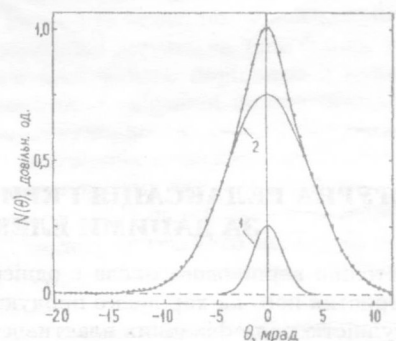


Рис. 2. Спектр кутового розподілу анігіляційних фотонів молочного жиру:

1 – вузька гауссіана; 2 – широка гауссіана

нин, в яких відбувається анігіляція позитронія, обчислювали за формулою [8]

$$R = 16,6/\sigma_{1/2} - 1,66, \quad (7)$$

де $\sigma_{1/2}$ – ширина ВГ, мрад, на піввисоті, пов'язана з дисперсією σ співвідношенням $\sigma_{1/2} = 2,35\sigma$. Значення $\sigma_{1/2}$ корегували з урахуванням функції кутового розподілу спектрометра з дисперсією $\sigma_R = 0,55$ мрад. Ефективний радіус електронної оболонки аніона кисню, що залежить від найближчого атомного оточення і наявності дефектів, оцінювали за формулою [5], що дає хороший результат для металооксидів:

$$R_i = 1,35r_m(\text{O}^{2-}). \quad (8)$$

Результати розрахунку наведено в таблиці, з якої видно, що після швидкого охолодження молочного жиру в рідкому азоті (I стадія) середній розмір областей, в яких локалізується P_s і середній розмір аніонів O^{2-} для першої стадії істотно (на 30 і 6 % відповідно) більші,

Значення S , $r_m(\text{O}^{2-})$ і R для різних станів молочного жиру

Параметр	Стан молочного жиру			
	аморфний I стадія		кристалічний I стадія	
	ВГ	ШГ	ВГ	ШГ
S , %	8,6	91,4	13,3	86,7
r_m , нм	–	0,12	–	0,113
R , нм	0,36	–	0,27	–

ніж для II стадії. Такі великі зміни характерні для процесу аморфізації [10]. Величина осциляції $I_m(t)$ і її поступове зниження на I стадії зумовлені процесами структурної релаксації аморфної фази, яка відбувається внаслідок перебудови найбільш слабо зв'язаних молекул у напрямку конфігурацій з меншим значенням вільної енергії Гіббса. Це супроводжується зменшенням вільного об'єму і формуванням рідкої фази найбільш легкоплавких складових молочного жиру. Перехід у II стадію на кривій $I_m(t)$ зумовлений переходом високоплавких гліцеридів молочного жиру твердої аморфної фази в кристалічну.

Щоб отримати повнішу інформацію про два стани молочного жиру, кожному з яких відповідає своя стадія на кінетичних кривих $I_m(t)$, були досліджені температурні залежності $I_m(T)$. На рис. 3 наведено ці криві для двох станів молочного жиру: аморфізованого та суміші

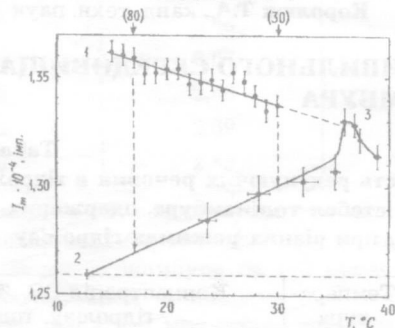


Рис. 3. Температурні залежності інтенсивності спектра позитронної анігіляції молочного жиру для:

1 – аморфного стану; 2 – суміші кристалічно-рідкого стану; 3 – рідкого стану

кристалічної і рідкої фаз, причому співвідношення останніх залежить від температури. Видно, що в аморфному стані (на I стадії) I_m зменшується при нагріванні, а у випадку суміші кристалічної і рідкої фаз (II стадія) навпаки, збільшується. Штриховими вертикальними прямими позначено шляхи переходу молочного жиру з аморфного стану в кристалічний при різних температурах (17 і 30 °C). У верхній частині графіка вказано час від початку аморфізації молочного жиру до переходу в кристалічний стан. Найбільш імовірно, що високоплавкі складові молочного жиру в аморфному стані вже містять центри кристалізації, так звані “вморожені центри” [6]. Це може бути зумовлено тим, що високоплавкі компоненти мають найбільш високі значення ентальпії [10], а це свідчить про сильніший міжмолекулярний зв'язок у них, стійкість, а також про найбільше переохолодження їх. Тому під час наступного ізотермічного витримування кристалічні центри ростуть за рахунок високоплавких гліцеридів. При температурі T , нижчій ніж температура плавлення T_m , зміна вільної енергії ΔG (в розрахунку на 1 моль) при кристалізації істотно вища, ніж RT (R – універсальна газова стала), тобто $\Delta G \gg RT$. У такому випадку швидкість росту кристалічної фази, яка контролюється активаційними процесами, буде описуватися арреніусівською залежністю

$$V = V_0 \exp(-Q_g/RT), \quad (9)$$

де V_0 – передекспоненціальний множник; Q_g – енергія активації, потрібна для того, щоб молекула пішла з аморфної фази крізь граничну поверхню і приєдналася до кристала. Це означає, що швидкість росту буде експоненційно збільшуватися з температурою, а час до переходу з аморфного в кристалічний стан, навпаки, – експоненційно зменшуватися. З рис. 3 випливає, що аморфізований твердий молочний жир можна легко перевести до рідкого стану, минаючи стадію кристалізації, якщо його швидко нагрівати. Навпаки, із зменшенням

температури молочного жиру збільшиться час до переходу з аморфного в кристалічний стан, але при цьому зростає висота стрибка, досягаючи $\Delta I_m = 7,3\%$ при 12 °C. З рис. 3 видно, що із зниженням температури до -12 °C цей ефект може зрости у два рази.

Аналіз результатів досліджень аморфних металевих сплавів методом ЕПА, наприклад у праці [7], показав, що в процесі структурної релаксації інтенсивність у максимумі спектрів завжди зменшується, що свідчить про відпал дефектів, які утворюють вільний об'єм. При цьому структура сплавів релаксує до більш рівноважного і стабільного стану. Враховуючи викладене вище і загальні закономірності процесу структурної релаксації аморфних неорганічних і органічних матеріалів [2], можна вважати, що I стадія на кінетичних кривих $I_m(t)$ пов'язана з процесом структурної релаксації аморфізованого молочного жиру, а перехід у II стадію зумовлено кристалізацією його найбільш високоплавких складових та утворенням суміші кристалічної і рідкої фаз. У міру збільшення температури суміші зростає частка рідкої фази завдяки плавленню більш високоплавких складових молочного жиру, інтенсивність спектра також лінійно зростає (рис. 3). При 36 °C спостерігається особливість на кривій $I_m(T)$, яка відображається в різкому підйомі і наступному спаді інтенсивності $I_m(T)$. Це може бути зумовлене, за аналогією з металевими сплавами, появою дефектів на межі аморфної рідкої і найбільш високоплавкої кристалічної фракцій з наступним їхнім зникненням при подальшому підвищенні температури, що й зумовлює плавлення молочного жиру.

Висновки.

1. Встановлено, що при переході молочного жиру з рідкого у твердий аморфний стан розмір і концентрація дефектів (що утворюють вільний об'єм) зростають, а при переході в кристалічний стан, навпаки, зменшуються.
2. Показано, що структурна релаксація аморфізованого молочного жиру – це кінетичний процес, який прискорюється з підвищенням температури і супроводжується зменшенням концентрації дефектів.
3. Із зниженням температури витримування аморфізованого молочного жиру збільшується час перебування його у твердому стані і зменшується частка рідкої фази в рідкокристалічній суміші, що з часом утворюється.
4. Показано, що аморфізований твердий молочний жир можна перевести в рідкий стан, минаючи стадію кристалізації, якщо його швидко нагріти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белоусов А.П. Физико-химические процессы в производстве масла сбиванием сливок. – М.: Лег. и пищ. пром-сть. – 1984.
2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987.
3. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. – Л.: Химия, 1986.
4. Блатов В.А., Кузьмина Е.Е., Серезжин В.Н. Размеры атомов галогенов в структуре молекулярных кристаллов // Журн. физической химии. – 1998. – Т. 72, № 8.
5. Нищенко М.М., Лихторович С.П., Герасимов А.Ю. Об измерении радиусов ионов кислорода в $Ba_2Cu_3O_{7-x}$ с помощью позитронов // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20, № 7.
6. Amorphous Metallic Alloys / Editet by F.E. Luborsky. – London – Boston – Toronto, 1983.
7. Лихторович С.П., Нищенко М.М., Мадатова Э.Г. Стадии отжига дефектов при релаксации и кристаллизации аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ // Металлофизика. – 1992. – Т. 14, № 5.