

Діелектрична релаксація в системі насичених триацилгліцеринів.

Алексеев О.М.¹, Лазаренко М.М.¹, Лазаренко М.В.², Воронцова С.І.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, 01601, м. Київ, Володимирська 64/13. maxs@univ.kiev.ua

² Національний університет харчових технологій, Україна, 01601, м. Київ-33, вул. Володимирська 68.

В роботі проведені комплексні експериментальні дослідження температурної залежності питомої теплоємності при постійному тиску та комплексної діелектричної проникності від частоти, спектральних (IR) та структурних (WAX) властивостей триацилгліцеридів в широкому інтервалі температур. Проводились дослідження можливості існування механізмів теплового руху при поліморфних переходах – топологічних солітонів. Припускається, що рух топологічних солітонів призводить до появи релаксаційного процесу.

Ключові слова: релаксаційний процес, триацилгліцерини, топологічний солітон, діелектрична проникність, питома теплоємність.

Дослідження фазових переходів і динаміки молекул в аліфатичних полімерних та олігомерних сполуках тривають досить давно. Ці речовини, молекули яких містять метиленові молекулярні ланцюги $(-CH_2)_n$, що закінчуються кінцевими групами $(-CH_3, -COOH, -CH-CH_2-OH$ та інші) є зручними модельними об'єктами для дослідження структури та особливостей теплового руху в багатьох олігомерах, біополімерах та в складних біологічних системах (ліпідах, мембранах).

Для молекулярних кристалів, побудованих з аліфатичних довголанцюгових молекул характерна наявність поліморфних переходів. Для *n*-парафінів встановлено, що кристали можуть існувати в різних (ромбічний Or_{crys} , моноклінній та триклінній) модифікаціях, які при температурі $T_r < T_m$ (T_m -температура плавлення) переходять в орторомбічну ротаційно-кристалічну модифікацію. При подальшому нагріванні ця модифікація переходить до гексагональної ротаційно-кристалічної модифікації (так зване ротаційне плавлення). Ротаційне плавлення спостерігається також в розгалужених аліфатичних молекулах триацилгліцеридів (ТАГ), які є основними компонентами ліпідів.

Метою роботи було комплексне експериментальне дослідження теплових, структурних (WAX), діелектричних та спектральних (IR) властивостей ТАГ в широкому інтервалі температур, для з'ясування можливості розповсюдження топологічних солітонів в кристалах з розгалужених аліфатичних молекул.

Як об'єкт дослідження був вибраний ТАГ – складний ефір гліцерину та жирних насичених кислот. Наявність в молекулах ТАГ складноєфірних груп, які мають сталий дипольний момент, дає змогу дослідити особливості теплового руху в зразках за допомогою температурних залежностей дійсної $\epsilon'(T)$, уявної $\epsilon''(T)$ компонент комплексної діелектричної проникності. В ході проведених досліджень були одержані такі температурні залежності на чотирьох фіксованих частотах $f = 5, 10, 20, 50 \text{ кГц}$ (рис. 1 та Рис.2).

На залежностях $\epsilon'(T)$ (рис. 1) спостерігаються перегин та подальше зростання. Перегин знаходиться в області температур $T = -80 \pm 0^\circ\text{C}$ та його положення залежить від частоти.

На рис. 2 наведені температурні залежності уявної складової комплексної діелектричної проникності ТАГ від частоти. На залежностях спостерігаються максимуми положення якого залежить від частоти в області температур $T = -80 \pm 0^\circ\text{C}$. Це свідчить про наявність релаксаційного процесу в цій області.

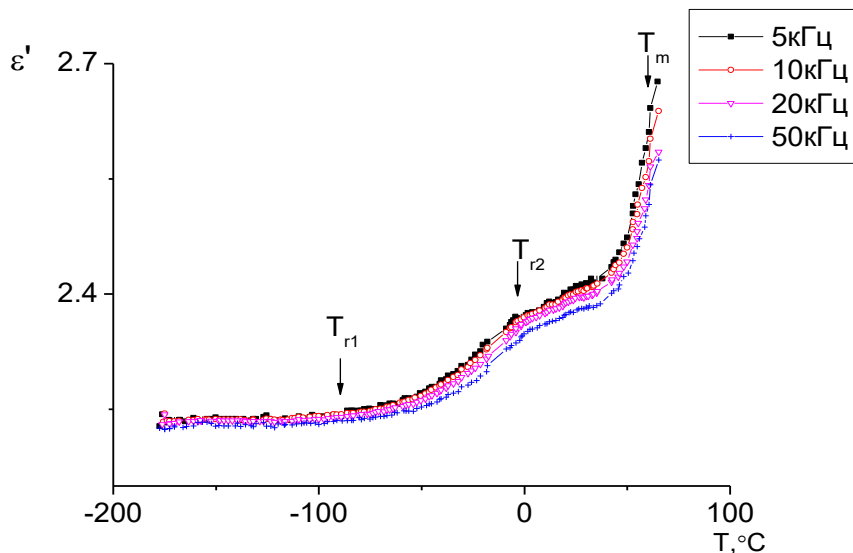


Рис.1 Температурні залежності дійсної складової комплексної діелектричної проникності ТАГ

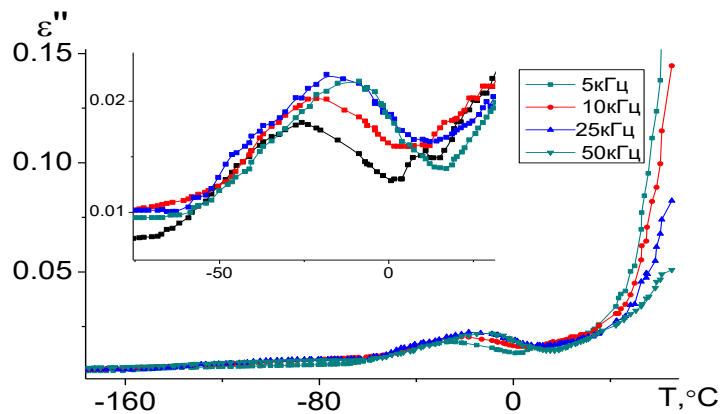


Рис.2 Температурна залежність уявної складової комплексної діелектричної проникності ТАГ

Для розрахунку параметрів процесу релаксації ми застосовуємо модель ідентичних релаксаторів, кожен з яких має дві енергетично нееквівалентні позиції відділені потенціальним бар'єром.

Тоді для цієї моделі інкремент діелектричної проникності

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{N\mu^2}{3k\varepsilon_0 T} \cdot \frac{\exp(-V/kT)}{[1 + \exp(-V/kT)]^2} \quad (1),$$

де N - концентрація релаксаторів, μ^2 - середній квадрат різниці дипольних моментів релаксатора в позиціях 1 і 2.

Апроксимуючи залежність дійсної частини діелектричної проникності для ТАГ залежністю (1), отримаємо значення $M^2_{\text{exp}} = N_{\text{exp}} \mu^2_{\text{exp}} / (3k\varepsilon_0) = 1350\text{K}$ і $V_{\text{exp}} = 8,1 \text{ кДж / моль}$.

Припускаючи, що топологічні солітони проходять вздовж аліфатичного ланцюга та переорієнтовують складнофірну групу. Розрахунок теоретичного значення M^2_{teor} , виходячи з моделі топологічних солітонів та враховуючи кореляцію між ними показав, що переорієнтація складнофірну групу може призводити до діелектричної релаксації.

Тому можна сказати, що діелектричний релаксаційний перехід в області $T = -80 \div 0^\circ\text{C}$ обумовлений рухом складнофірної групи, що містить полярну групу $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, поворот якої призводить до зміни дипольного моменту молекули.

Переорієнтація складноєфірних груп пов'язана з скорельованим рухом топологічних солітонів в аліфатичних ланцюгах молекул ТАГ у всьому кристаліті.

Dielectric relaxation in the system of saturated triacylglycerols.

Alekseev O.M., Lazarenko M.M., Lazarenko M.V., Vorontsova S.I.

In the work complex experimental studies of the temperature dependence of specific heat at constant pressure and complex permittivity from frequency, spectral (IR) and structural (WAX) properties of triacylglycerols in a wide temperature range are carried out. The possibility of existence of mechanisms of thermal motion under polymorphic transitions - topological solitons was carried out. It is assumed that the motion of topological solitons leads to the appearance of a relaxation process.

Key words: relaxation processes, triacylglycerols, topological soliton, dielectric constant, specific heat.