
УДК 664.315.6.014

РЕЛАКСАЦІЙНІ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ РОСЛИННОГО ЖИРУ

М.М. Лазаренко, О.В. Дядечко, С.В. Баглюк, А.М. Король

(Український державний університет харчових технологій)

Рослинний жир має розгалужену макромолекулу, складену з триацилгліцеринів, відноситься до олігомерів. Фізичні та технологічні властивості рослинного жиру визначаються аморфно-кристалічним станом. Автори [1-3] в основному досліджували процеси кристалізації і практично не вивчали аморфний стан і ті зміни, які виникають при зміні термодинамічних та кінетичних параметрів.

В даній роботі вивчається молекулярна структура рослинного жиру, аналізуючи умови формування аморфно-кристалічної структури і особливо стану її аморфної фази.

Досліджуваний рослинний жир являється соняшниковою олією типу "Олейна", виготовленою на стандартній рецептурі [1-3].

Температурну залежність питомої теплоємності одержували на динамічному калориметрі при швидкості нагрівання 4 К/хв з похибкою, що не перевищувала 4%.

Криві теплоємності, отримані при різних швидкостях охолодження, представлені на рис. 1. На них спостерігаються ендотермічні піки плавлення – δ -процеси, та характерні для склування аморфної фази стрибки теплоємності – α -процеси. Аналізуючи термографічні криві, можна стверджувати, що рослинний жир здатний переходити в аморфно-кристалічний стан. Причому, як аморфний, так і кристалічний стани представляють собою двохфазну систему з двома δ -піками та двома α_I та α_{II} - релаксаційними процесами.

Не зупиняючись детально на аналізі процесу плавлення, слід відмітити, що розщеплення піка плавлення може бути пояснено поліморфним переходом з однієї кристалографічної модифікації в іншу [3]. Цей процес

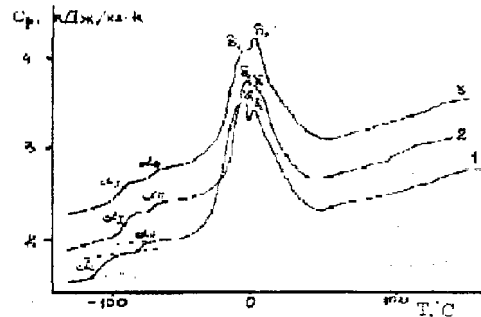


Рис. 1. Температурні залежності питомої теплоємності соняшникової олії, одержаних при різних швидкостях охолодження 1 - 4 К/хв, 2 - 10 К/хв, 3 - 50 К/хв.

відбувається з послідовним плавленням та рекристалізацією. Складова триацилгліцеринів, яка не здатна кристалізуватися, виштовхується фронтом росту кристалів і утворює аморфну фазу рослинного жиру. З метою деталізації структури аморфної фази розраховували релаксаційні та структурні характеристики, представлені в табл. 1,2 за методикою [4].

З ростом швидкості охолодження до 10 К/хв температури початку T_1 та кінця T_2 процесів склування зміщуються в область більш високих температур, і при подальшому збільшенні швидкості охолодження до 50 К/хв залишаються сталими. Аналогічно ведуть себе найбільш імовірна температура переходу T_i та ширина температурного інтервалу ΔT розглядуваних релаксаційних процесів.

Аналіз релаксаційних характеристик α_I та α_{II} процесів демонструє їх принципову різницю в плані розшарування складу кінетичних одиниць.

Якщо процес α_I демонструє наявність спектру кінетичних одиниць, то процес α_{II} є явно ізольованим, кінетичні одиниці якого однакові, тобто відсутній їх спектр по енергії активації та частоті теплових коливань. Це можливо у випадку, коли процес α_I залежить від міжмолекулярної взаємодії, яка виникає між молекулами жиру при склуванні. Цей процес аналогічний до процесу склування в полімерах, носить кооперативний

**Експериментальні та розрахункові значення температур T
та температурних інтервалів ΔT процесів склування I та II**

Таблиця 1

	Процес	Експериментальні			Розрахункові					
		T_1, K	T_2, K	T_b, K	$\Delta T_1, K$	$\Delta T_2, K$	$\Delta T, K$	T_{a1}, K	T_{a2}, K	
1	αI	159,0	185,0	172,5	10,7	11,6	11,2	164,4	179,3	
	αII	191,5	201,0	195,5	12,8	12,7	12,7	198,0	198,3	
2	αI	172,5	192,5	183,0	11,5	12,1	11,9	177,8	186,1	
	αII	196,0	209,5	203,0	13,0	13,0	13,1	202,7	202,6	
3	αI	170,0	190,0	182,0	11,3	11,9	11,8	175,8	184,1	
	αII	196,5	209,5	202,0	13,1	13,1	13,1	202,6	202,6	

**Релаксаційні характеристики процесів I і II
в залежності від швидкості охолодження**

Таблиця 2

№ п/п	Пе- ре- хід	$V_1 \cdot$	$V_2 \cdot$	$V \cdot$	$U_1,$	$U_2,$	$U,$	v_1	v_2	$U_{K_1} \cdot$	$U_{K_2} \cdot$	$U_K \cdot$
		$10^{-12},$	$10^{-12},$	$10^{-12},$	$\frac{kJ}{\text{моль}}$	$\frac{kJ}{\text{моль}}$	$\frac{kJ}{\text{моль}}$			10^3	10^3	10^3
1	αI	2,5	3,0	2,75	42,3	46,0	44,8	2,4	2,6	100	118	112
	αII	3,1	3,2	3,5	50,8	51,5	50,8	2,8	2,8	137	144	139
2	αI	2,8	3,0	2,9	45,6	47,7	47,6	2,6	2,8	116	128	126
	αII	3,1	3,3	3,2	52,5	52,5	52,5	3,2	2,9	152	152	153
3	αI	2,7	3,1	2,9	45,3	47,3	47,3	2,9	3,0	130	143	141
	αII	3,1	3,3	2,2	52,0	52,3	52,5	3,3	3,3	172	173	173

характер, про що свідчить коефіцієнт кооперативності ν , і підлягає рівнянню Бімена-Кауцмана $T_{\alpha_1} / T_{\delta} = 2/3$.

Процес α_{II} , скоріше за все, відповідає за внутрішньомолекулярну взаємодію, причому екрановану складом молекули жиру від міжмолекулярної взаємодії. Лише цим можна пояснити відсутність розшарування складу кінетичних одиниць по значенням релаксаційних характеристик.

Таким чином, проведені дослідження зміни питомої теплоємності в широкому інтервалі температур та аналіз розрахованих релаксаційних та структурних параметрів показали:

- наявність двох складових як аморфної, так і кристалічної фази;
- вперше визначено релаксаційні характеристики аморфних складових жиру і виявлено здатність аморфної фази утворювати дискретні групи фракцій гліцеридів із спектром температур склування для процесу α_I ;
- вперше визначено показники спектру температур та релаксаційних характеристик склування. Показано принципову різницю процесів релаксації α_I та α_{II} як процесів, які відбуваються в результаті міжмолекулярної та внутрішньомолекулярної взаємодії, що в другому випадку виключає його розшарованість.

Література:

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров.- М.: Колос, 1992. – 447 с.
2. Беззубов Л.П. Химия жиров.- М., Пищепромиздат, 1962-306с.
3. Верецагин А.Г. Биохимия триглицеридов.- М., Наука, 1972-304с.
4. Янчевський Л.К., Лазаренко М.В., Шут Н.И. Расчет релаксационных параметров по теплофизическим измерениям //Высокомолекулярные соед.. Б.33, 1991, №5, с.323.