

УДК 664.315.6.014

## ТЕПЛОФІЗИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ РУХЛИВОСТІ ЧАСТКОВО КРИСТАЛІЧНОГО ОЛІГОМЕРА

Лазаренко М.М., Баглюк С.В., Король А.М., Носенко Т.Т.

Український державний університет харчових технологій

До олігомерів відноситься рослинний жир, який має розгалужену макромолекулу, складену з триацилгліцеринів. 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 зміни, які виникають при зміні термодинамічних та кінетичних параметрів.

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

Досліджуваний рослинний жир являється соняшниковою олією типу "Олейна", виготовленою за стандартною рецептурою [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 топлення –  $\delta$ -процеси, та характерні для склування аморфної фази стрибки теплоємності –  $\alpha$ -процеси. Аналізуючи термографічні криві, можна стверджувати, що рослинний жир здатний переходити в аморфно-кристалічний стан.

Причому, як аморфний, так і кристалічний стани представляють собою двофазну систему з двома  $\delta$ -піками та двома  $\alpha$ , та  $\alpha_{II}$ -релаксаційними процесами.

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

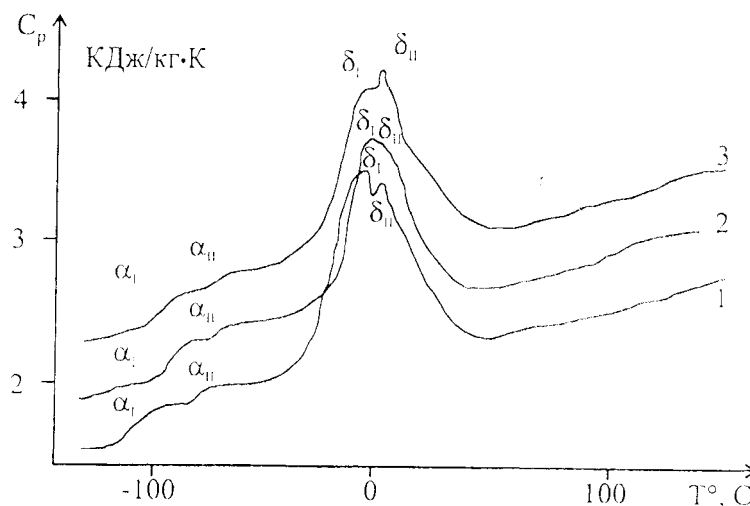


Рис. 1. Температурні залежності питомої теплоємності соняшникової олії, одержаних при різних швидкостях охолодження 1 - 4 К/хв, 2 - 10 К/хв, 3 - 50 К/хв.

50 К/хв залишаються сталими. Аналогічно ведуть себе найбільш імовірна температура переходу  $T_1$  та ширина температурного інтервалу  $\Delta T$  вказаних релаксаційних процесів.

Аналіз релаксаційних характеристик  $\alpha_I$  та  $\alpha_{II}$  процесів демонструє їх принципову різницю в плані роз-

шарування складу кінетичних одиниць. Якщо процес  $\alpha_I$  демонструє наявність спектру кінетичних одиниць, то процес  $\alpha_{II}$  є явно ізольованим, кінетичні одиниці якого однакові, тобто відсутній їх спектр по енергії активації та частоті теплових коливань. Це можливо у випадку, коли процес  $\alpha_I$  залежить від міжмолекуляр-

ної взаємодії, яка виникає між молекулами жиру при склуванні. Цей процес, аналогічний до процесу склування в полімерах, носить кооперативний характер, про що свідчить коефіцієнт кооперативності  $v$ , і підлягає рівнянню Бімена-Кауцмана  $T_{\alpha_I}/T_{\alpha_{II}}=2/3$ .

Процес  $\alpha_{II}$ , 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:

– в соняшниковій олії типу “Олейна” в інтервалі температур  $-100 \dots +150^\circ\text{C}$  проявляються релаксаційні та фазові переходи:

– “Олейна” при зниженні температури здатна утворювати аморфну і кристалічну фазу. При цьому проявляються два процеси склування  $\alpha_I$  та  $\alpha_{II}$ , та два процеси топлення  $\delta_I$  та  $\delta_{II}$ , як аморфної, так і кристалічної фаз:

– визначено найбільш ймовірні температури та інтервали температур процесів склування, а також визначено предекспоненціальний множник у рівнянні Больцмана-Арреніуса, енергію активації кінетичних одиниць, ступінь кооперативності процесів, що дозволило говорити про здатність аморфної фази утворювати дискретні групи фракцій ацилгліцеринів із спектром температур склування, що характерно для  $\alpha_I$  процесу:

– між процесами склування  $\alpha_I$  та  $\alpha_{II}$  існує принципова різниця: перший процес кооперативний, пов’язаний з розшаруванням рухливості структурних елементів, зв’язаних міжмолекулярною взаємодією, а другий процес некооперативний і пов’язаний з розморожуванням рухливості елементів екранованих молекулою.

Таблиця 1

Експериментальні та розраховані значення температур  $T$  та температурних інтервалів  $\Delta T$  процесів склування I та II

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

Таблиця 2

Релаксаційні характеристики процесів I і II в залежності від швидкості охолодження

№ п/п	Перехід	$V_1 \cdot 10^{12}, \text{C}$	$V_2 \cdot 10^{12}, \text{C}$	$V \cdot 10^{12}, \text{C}$	$U_1, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$U_2, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$U, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$v_1$	$v_2$	$U_{K1} \cdot 10^3$	$U_{K2} \cdot 10^3$	$U_{K3} \cdot 10^3$
1	$\alpha I$	2,5	3,0	2,75	42,3	46,0	44,8	2,4	2,6	100	118	112
	$\alpha II$	3,1	3,2	3,5	50,8	51,5	50,8	2,8	2,8	137	144	139
2	$\alpha I$	2,8	3,0	2,9	45,6	47,7	47,6	2,6	2,8	116	128	126
	$\alpha II$	3,1	3,3	3,2	52,5	52,5	52,5	3,2	2,9	152	152	153
3	$\alpha I$	2,7	3,1	2,9	45,3	47,3	47,3	2,9	3,0	130	143	141
	$\alpha II$	3,1	3,3	2,2	52,0	52,3	52,5	3,3	3,3	172	173	173

Література:

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