

УДК 665.1

STUDY OF FEATURES OF BINARY MIXES PHASE TRANSFORMATIONS OF OLEIN AND STEARIN OBTAINED FROM PALM OIL BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY METHOD

Mazaeva V.

*Junior researcher, laboratory for the study of the chemistry of fat oil-fat production
Ukrainian Research Institute of Oils and Fats of the National Academy of
Agrarian Sciences of Ukraine, Karkiv*

Golodnyak V.

*Candidate of engineering sciences, consultant on metrology and standardization of the
head of the research section, National Technical University
"Kharkovsky Polytechnic Institute", Karkiv*

Demidov I.

*Doctor of technical sciences, professor of the Department of Technology of fats and
fermentation products, National Technical University
"Kharkovsky Polytechnic Institute", Karkiv*

Kovalenko Z.

*Candidate of pharmaceutical sciences
Associate professor, head of department fundamental and language training,
National Pharmaceutical University of Ukraine, Karkiv*

Onopriyenko T.

*Candidate of chemical sciences
Associate professor of department fundamental and language training
National Pharmaceutical University of Ukraine, Karkiv*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОЛЕИНА И СТЕАРИНА, КОТОРЫЕ ПОЛУЧЕНЫ ИЗ ПАЛЬМОВОГО МАСЛА, МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Мазаева В.С.

*Младший научный сотрудник, лаборатории исследований химии жиров масложировых производств, Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров
Национальной академии аграрных наук Украины, г. Харьков*

Голодняк В.А.

Кандидат технических наук, консультант по метрологии и стандартизации руководителя научно-исследовательской части, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

Демидов И.Н.

Доктор технических наук, профессор кафедры технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет, «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

Коваленко З.И.

Кандидат фармацевтических наук, доцент заведующая кафедрой фундаментальной и языковой подготовки Национальный фармацевтический университет, г. Харьков

Оноприенко Т.А.

Кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной и языковой подготовки Национальный фармацевтический университет, г. Харьков

Abstract

The rheological properties of fat products are affected by such phase transformations as crystallization and melting, which are associated with the ratio of triacylglycerols in their composition. Therefore, the study of phase transformations in multicomponent systems containing various lipids is currently relevant. This article presents the results of phase transitions on DSC diagrams of binary fat mixtures of palm olein and stearin using differential scanning calorimetry. A review of the DSC diagrams of mixtures of palm olein and stearin made it possible to generally evaluate their form in terms of phase transitions, to highlight their general characteristics, such as the types of features at characteristic points, the dependence on the ratio of the components of the configuration of the diagrams at these points, as well as the distribution of temperature, specific thermal flow and enthalpy. In addition, a general assessment was made of the effect of an increase in the content of triacylglycerol PPP in the composition of the mixtures, which notes that in general this does not significantly affect the melting and crystallization processes. However, a change in triacylglycerols affects some characteristic points, which makes it possible to trace the qualitative effect of a change in the content of triacylglycerol PPP.

Аннотация

На реологические свойства жировых продуктов влияют такие фазовые превращения как кристаллизация и плавление, которые связаны с соотношением триацилглицеролов в их составе. Поэтому изучение фазовых превращений в многокомпонентных системах, содержащих различные липиды, в данное время является актуальным. В данной статье приведены результаты фазовых переходов на диаграммах ДСК бинарных жировых смесей пальмового олеина и стеарина методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Обзор диаграмм ДСК позволил в целом оценить их вид с точки зрения фазовых переходов, выделить общие характеристики, такие как виды особенностей в характерных точках, зависимость от соотношения компонент конфигурации диаграмм в этих точках, а также распределений температуры, удельного теплового потока и энтальпии. Кроме того, выполнена общая оценка влияния увеличения содержания триацилглицерола PPP в составе смесей, которая отмечает, что в целом это не оказывает существенного воздействия на процессы плавления и кристаллизации. Однако изменение триацилглицеролов влияет на некоторые характерные точки, что дает возможность проследить качественное влияние изменения содержания в смеси триацилглицерола PPP.

Keywords: differential scanning calorimeter, crystallization, melting, specific heat flux, enthalpy, triacylglycerols, fat mixture, phase transformations.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, кристаллизация, плавление, удельный тепловой поток, энтальпия, триацилглицеролы, жировая смесь, фазовые превращения.

Введение

В публикациях [1-4] приведены результаты исследования процессов плавления и кристаллизации бинарных смесей пальмового олеина (далее ПО) и пальмового стеарина (далее ПС) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (далее ДСК). Бинарные смеси составлены с шагом 10 % по массовому содержанию ПО в ПС [1, 3]. В этих публикациях освещались отдельные стороны указанных процессов, что не позволяло в целом получить представление о характере явлений и взаимосвязи их с соотношением компонент и триацилглицерольным (далее ТАГ) составом. Особенность бинарных смесей ПО и ПС состоит в том, что ПО и ПС имеют близкие между собой ТАГ составы, существенно отличающиеся только по содержанию

одного ТАГ в ПС - это PPP. В табл. 1, из [5] приведены ТАГ составы ПО и ПС, а на рис. 1 графически показаны ТАГ составы всех бинарных смесей (точками отмечено содержание компонент в смеси), из которого наглядно видно, как он меняется в зависимости от увеличения массовой доли ПО в составе смеси. Безусловно, у бинарных смесей из компонент с близким ТАГ составом будет наблюдаться зависимость процессов плавления и кристаллизации от соотношения компонент. Однако отмеченная выше особенность ТАГ составов ПО и ПС позволяет более объективно оценить зависимость указанных выше процессов от существенного изменения содержания в ТАГ составе одного из них.

Таблица 1

Триацилглицерольные составы ПО и ПС

№пп	ТАГ	Массовая доля, %		Разность
		ПО	ПС	
1	POP	36.67	30.165	6.505
2	POO	24.544	10.559	13.985
3	PLP	8.87	5.758	3.112
4	PLO	7.651	3.555	4.096
5	POS	5.417	4.236	1.181
6	PPP	3.733	29.613	-25.88
7	OOO	2.59	1.034	1.556
8	MOP	2.579	1.662	0.917
9	SOO	1.692	0.846	0.846
10	PLLn	1.222	0	1.222
11	SLL	1.121	0	1.121
12	PPS	0.967	6.206	-5.239
13	MLP	0.762	0.114	0.648
14	MOO	0.714	0.381	0.333
15	MPP	0.534	2.733	-2.199
16	SOS	0.454	0.408	0.046
17	MOM	0.302	0.652	-0.35
18	MLO	0.178	0.117	0.061
19	PLS	0	0.931	-0.931
20	PSS	0	0.631	-0.631
21	SLO	0	0.399	-0.399
Сумма, %		100	100	0

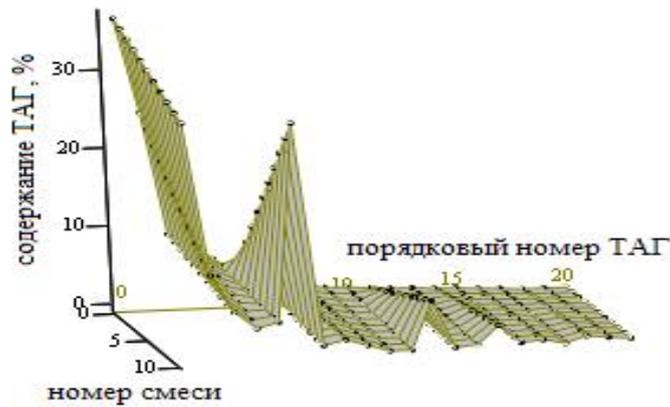


Рис. 1. Содержание массовой доли ТАГ в бинарных смесях

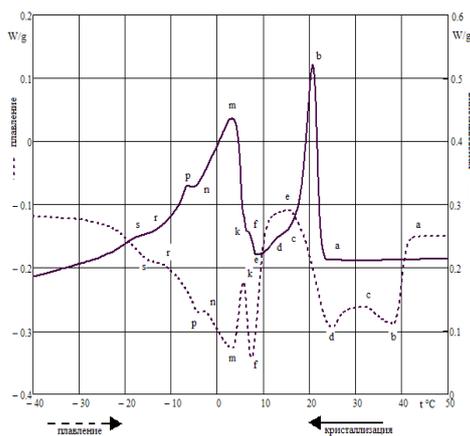
Исследования выполнены на ДСК модели Q20 компании TA Instruments, а представитель в Украине Intertech Corporation. Условия проведения измерений обоснованы в [1] в том числе и темп нагрева равный 7,5 градусов Цельсия в минуту. Обработка результатов выполнена в Mathcad 14.

На рис. 2а и 2б приведены диаграммы ДСК плавления и кристаллизации ПО и ПС. Из них видно, как определяются зависимости ТАГ составом. На этих рисунках обозначены характерные точки диаграмм [2], в которых анализ значений параметров процессов составляет содержание настоящего сообщения. В качестве основных параметров процессов плавления и кристаллизации использовались температура, удельные тепловой поток и энтальпия.

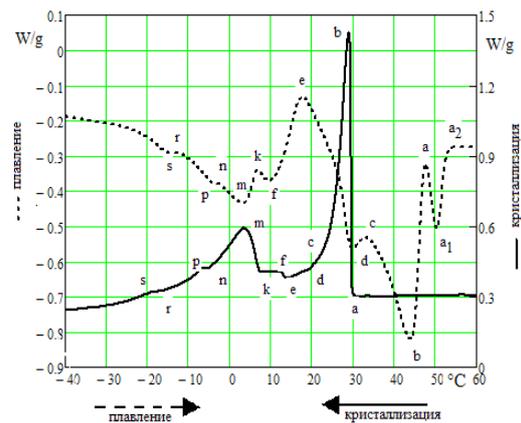
Диаграммы ДСК, приведенные на рис. 2, отражают зависимость, от соотношения компонент ТАГ состава в смесях ПО и ПС, изменения формы и величины пиков в характерных точках, которые обозначены латинскими буквами, и, в частности, появление на диаграмме ПС двух характерных точек a_1 и a_2 . Зависимость изменения формы и величины пиков в характерных точках от соотношения компонент и есть предмет настоящего исследования. Далее, при изложении материала обозначения характерных точек будет применяться в тексте и на рисунках, а для смесей используются обозначения, приведенные в табл. 2.

Таблица 2.

Содержание ПС в смеси, %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Содержание ПО в смеси, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Условное обозначение смеси	ps	p1	p2	p3	p4	p5	p6	p7	p8	p9	p0



а



б

Рис. 2. Диаграммы ДСК процессов плавления и кристаллизации для: а – ПО, б – ПС

Несомненно, что полное представление о процессах можно получить только при комплексных исследованиях с применением рентгеноструктурного анализа, поляризационной микроскопии и хроматографии. К сожалению, авторы не располагают всем необходимым комплексом оборудования.

Общая характеристика диаграмм.

Прежде чем начать детальное рассмотрение диаграмм в конкретных характерных точках целесообразно выделить для всего массива результатов общие свойства для всех соотношений компонент. Очевидно, что эти свойства определяются не только соотношением компонент и показателями

конкретных ТАГ, а обусловлены и общими закономерностями физических процессов плавления и кристаллизации ТАГ и свойственны, если не всем, то значительному большинству из них.

На всех диаграммах наблюдаются четыре вида особенностей, которые обозначены характерными точками. Первый из них представляет собой точки, в которых происходит заметное изменение кривизны линии диаграммы. Примером таких точек может быть характерная точка «а» на диаграммах плавления и кристаллизации ПО рис. 2а. Второй вид – это экстремумы (максимум и минимум на диаграммах), что соответствует фазовым переходам первого рода. На рис. 3а приведен пример экстремумов для характерной точки «е» на диаграмме

ДСК ПО. Для всех особенностей этого типа характерно наличие на начальной ветви кривой диаграммы точек первого типа аналогично «е2». Третий вид представляет собой всегда сочетание двух характерных точек, как это показано на рис. 3б для пары точек «р – n» из диаграммы ПО. Особенность данного типа может состоять из максимума и минимума в обеих точках для плавления и кристаллизации, как на рис.3б или из плоского строго горизонтального участка между точками «р – n» для одного процесса и экстремумов для другого, как показано на рис.3в для «р9». Четвертый вид представляет собой также сочетание двух характерных точек соединенных наклонной прямой. Этот вид имеет место для всех смесей пара точек «г – s», что видно непосредственно на диаграммах рис. 2.

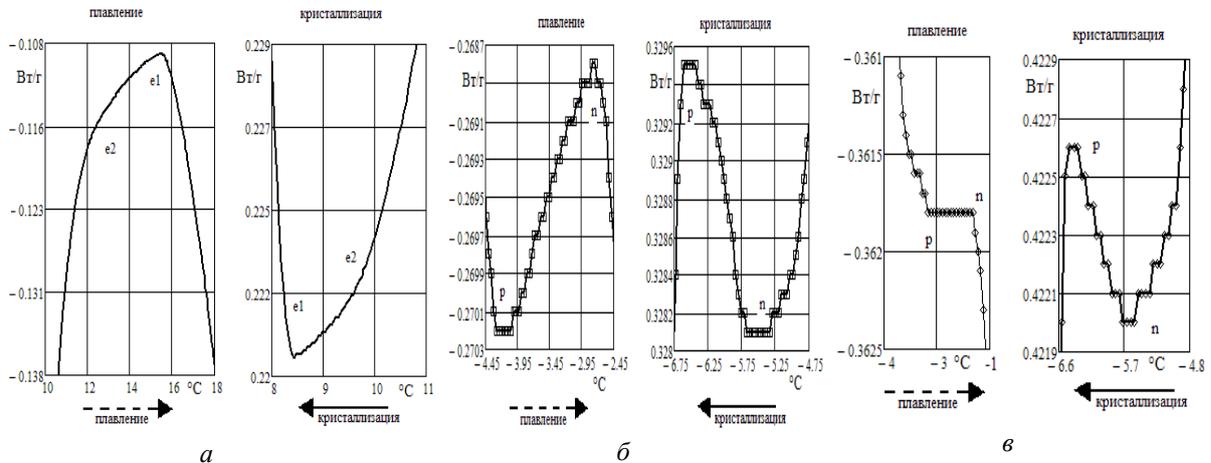


Рис. 3. Примеры видов особенностей в характерных точках:

а – для характерной точки «е» из диаграммы «р0», б – для пары точек «р – n» из диаграммы «р0», в – для пары точек «р – n» из диаграммы «р9»

Все приведенные выше виды особенностей в характерных точках встречаются в различных сочетаниях, в зависимости от соотношения компонент, на диаграммах ДСК. Вместе с тем в точках «б», «е», «m», «р - n», «г - s» вид особенности всегда сохраняется, как сохраняется и сочетание точек «р - n», «г - s». В остальных точках это «с», «d», «f», «k» происходит трансформация одного вида особенностей в другой в зависимости от соотношения ПО и ПС в смеси.

Влияние соотношения компонентов на параметры фазовых переходов.

Зависимости величины температуры в характерных точках (рис. 4а) для процессов плавления и кристаллизации, а также разности между температурами (рис. 4б) в этих режимах, приведены на рис. 4 при различных соотношениях ПО и ПС в смеси.

Из результатов измерений следует, что, не смотря на линейное увеличение содержания ТАГ РРР (табл. 1 №пп.6 и рис.1) в смеси, не наблюдается соответствующих изменений в характерных точках. Как видно из сопоставления данных ДСК (рис. 2) на диаграмме плавления для ПС по сравнению с графиком для ПО есть две дополнительные точки «а2» и «а1», появление которых можно обосновать ростом содержания ТАГ РРР. Однако на диаграмме кристаллизации эти точки отсутствуют. Кроме того, монотонного характера для всех смесей это не носит, поскольку точки «а2» и «а1» наблюдаются на диаграммах плавления для смесей ps, p1, p2, p5, а на кристаллизации идентифицируется только одна точка «а1» для смеси p2. На графиках рис. 4а показан общий характер зависимости температуры в характерных точках (данные для смесей p7, p8, p9 не приведены т.к. аналогичны p6 и p0).

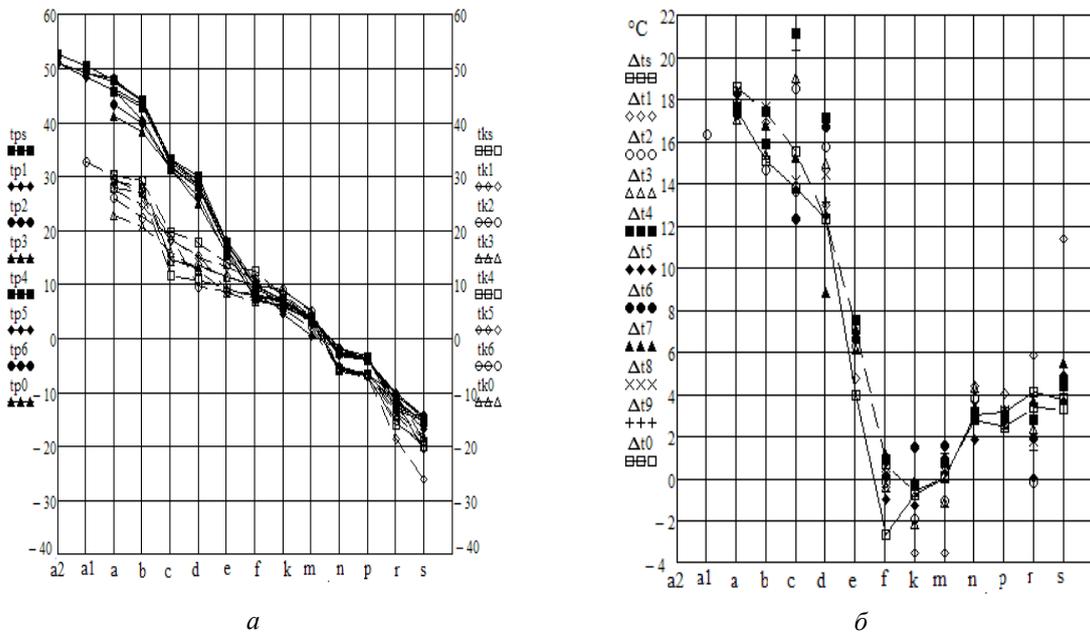


Рис. 4. Зависимости величины температуры (график, а) в характерных точках процессов плавления и кристаллизации, а также разности температур в этих процессах (график б) для смесей.

Обозначения: на графике, а – $tp1$ – температура плавления смеси $p1$, $tk1$ – температура кристаллизации смеси $p1$ и т.д., на графике б – $\Delta t1 = tp1 - tk1$ и т.д.

На рис. 4б приведена зависимость разность температур в характерных точках между значениями в процессах плавления и кристаллизации. Результаты измерений формируются в две группы с пограничной между собой точкой «е». Первая группа из точек «а», «б», «с», «д», значения температуры в которых изменяется от 10 °С до 21 °С и вторая – из точек «ф», «к», «м», «н», «р», «с» в интервале температур от -4 °С до 6 °С. Следует также отметить, во первых на рис. 4а в интервале между точками «е» и «ф» пересекаются графики плавления и кристаллизации и во вторых температура в одинаковых точках на диаграммах кристал-

лизации всегда ниже, чем на диаграммах плавления, за исключением точек «ф», «к», «м» для всех смесей, в которых она выше, причем более всего таких значений приходится на долю точки «к».

Величина удельного теплового потока на диаграммах ДСК характеризует уровень интенсивности процессов фазовых переходов при плавлении и кристаллизации. Разность потоков, взятая по абсолютной величине в соответственных характерных точках, позволяет оценить различия в протекании этих процессов при плавлении и кристаллизации. На рис. 5б и 5в приведены в одинаковом масштабе удельные потоки плавления и кристаллизации для всех смесей в характерных точках.

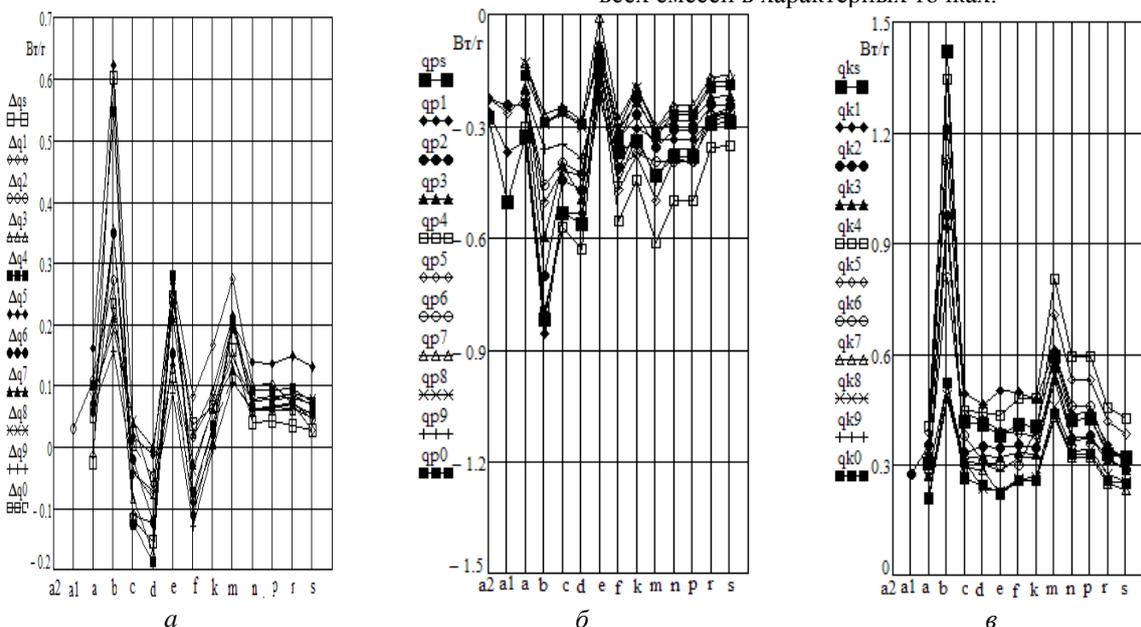


Рис. 5. Значение величины теплового потока в характерных точках при плавлении (б) и кристаллизации (в) и разность их по абсолютной величине (а)

Прежде всего, следует отметить, что при плавлении и кристаллизации на графиках рис. 5б и 5в точки, в которых наблюдается максимум потока, совпадают – это «**b**» и «**m**», для плавления (эндотермический процесс) максимальные значения $q_b = -0.856$ Вт/г, $q_m = -0.612$ Вт/г; для кристаллизации (экзотермический процесс) $q_b = 1.422$ Вт/г, $q_m = 0.804$ Вт/г. Далее значения потока в эндо- и экзо- процессах минимальны в точке «**e**» соответственно -0.008 Вт/г, 0.208 Вт/г. В целом, абсолютная величина потока при кристаллизации больше, чем при плавлении. Величина потока для точек от «**c**» до «**k**» (за исключением «**e**» при плавлении) по абсолютной величине находится в интервале (0.2 – 0.6) Вт/г. Увеличение содержания ТАГ РРР более чем в семь раз к существенным количественным изменениям величины потока не привело.

Разность потоков, взятая по их абсолютной величине в соответственных характерных точках (рис. 5а) демонстрирует отличие характера протекания эндо- и экзо- процессов. За исключением максимумов в точках «**b**» и «**m**», которые остались в том же положении, в точках «**c**», «**d**», «**f**» наблюдается минимум потока, причем в некоторых смесях эндотермический процесс превалирует над экзо-, а в «**e**» – максимум. И хотя разность потоков невелика, однако наблюдается существенное качественное различие процессов в характерных точках.

По удельной энтальпии, которая вычисляется из данных ДСК диаграмм, можно оценить вид фазового перехода, поскольку резкие изменения ее величины связаны с процессами подвода или отвода

тепла характерными для фазовых переходов I рода. На рис. 6а и 6б приведены в одном масштабе для плавления и кристаллизации соответственно значения энтальпии в характерных точках. На обоих графиках четко выделяется только один пик в точке «**b**» соответствующий основному пику плавления (кристаллизации) на диаграммах ДСК. Кроме того, на рис. 6а (плавление) в точке идентифицируется пик в точке «**a1**» для смесей **ps**, **p1**, **p2** и **p5**, естественно, что соответствующие им пики на рис. 6б отсутствуют, а также виден пик в точке «**e**» на рис. 6а. В остальных точках величина энтальпии в целом достаточно монотонно уменьшается.

Разность энтальпий (рис. 6в), взятая по абсолютной величине в соответственных характерных точках, позволяет оценить, прежде всего, обратимость процессов плавления и кристаллизации, а также насколько идентичны явления, которыми сопровождаются эти процессы в характерных точках. В точке «**b**» разность энтальпий плавления и кристаллизации не превышает 60 Дж/г. Это можно объяснить тем, что, как известно, у органических соединений может быть несколько твердых модификаций и для них существуют понятия «пластичный кристалл» и «жидкий кристалл». В частности, у ТАГ [6] наблюдается явление полиморфизма, когда в системе фаз существует несколько твердых фаз. В этом случае фазовые переходы из состояния твердого в жидкое и обратно могут происходить различным путем. Плавление через состояния твердое-жидкокристаллическое-жидкое, а кристаллизация непосредственно жидкое-твердое. В этом случае энтальпии процессов будут различны.

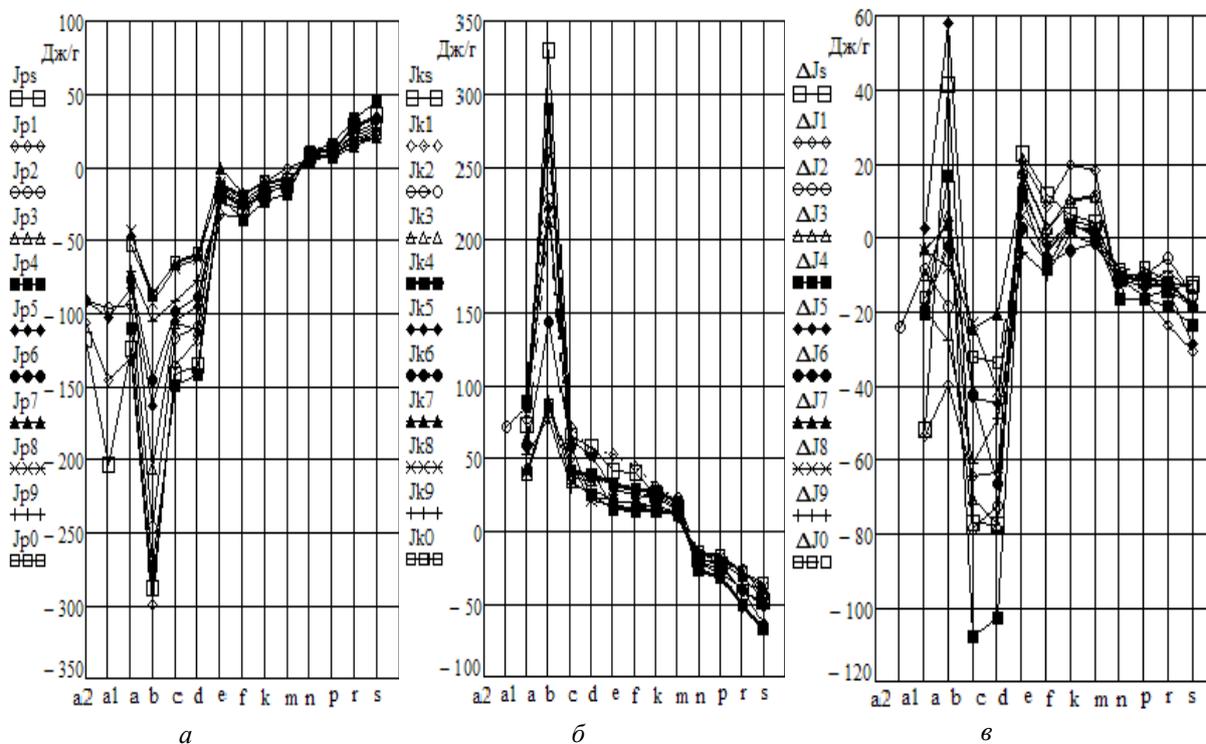


Рис. 6. Величина энтальпии в характерных точках для всех смесей: а – для плавления, б – для кристаллизации и в – разность между ними

В точках «с» и «d» разность энтальпий имеет наибольшее значение по абсолютной величине, которое находится в интервале от 20 Дж/г до 110 Дж/г. Возможным объяснением в данном случае может быть различие видов фазовых переходов в процессах плавления и кристаллизации.

В остальных характерных точках разность энтальпий в пределах точности постановки эксперимента соответствует обратимости процессов плавления и кристаллизации.

Обсуждение результатов

Обзор диаграмм ДСК смесей ПО и ПС позволил в целом оценить их вид с точки зрения фазовых переходов, выделить общие для них характеристики, такие как виды особенностей в характерных точках, зависимость от соотношения компонент конфигурации диаграмм в этих точках, а также распределений температуры, удельного теплового потока и энтальпии. Кроме того, выполнена общая оценка влияния увеличения содержания ТАГ РРР в составе смесей, которая отмечает, что в целом это не оказывает существенного воздействия на процессы плавления и кристаллизации.

Процессам плавления и кристаллизации смесей на диаграммах ДСК всегда соответствуют фазовые переходы первого рода. Поскольку ТАГ состав смесей с точностью порядка (1 – 2) % состоит практически из одних и тех же ТАГ с различным их содержанием в смеси, то можно с высокой степенью вероятности предположить, что в целом на ДСК они будут присутствовать в одних и тех же характеристических точках для всех смесей. Действительно на ДСК диаграммах всех смесей наблюдаются точки, в которых вид особенностей, указанных выше, остается неизменным в отличие от остальных точек в том числе и не зависимо от изменения содержания ТАГ РРР. Это точки «а», «b», «е», «m» причем последние три являются фазовыми переходами первого рода, а первая определяет начало начального перехода. Как видно на рис. 5в этих точках наблюдается увеличение абсолютного по величине удельного теплового потока.

Вместе с тем в остальных характерных точках в зависимости от соотношения компонент смеси наблюдаются трансформации одних видов особенностей в другие как в пределах одного процесса, так и при переходе к другому. Параметры физических величин в этих точках существенно по величине меньше и, не оказывая существенного влияния на общий характер зависимостей, тем не менее, позволяют проследить качественное влияние изменения соотношения содержания в смеси ТАГ, в том числе

и РРР, на процессы в смесях. Рассмотрим, как это отражается на ДСК диаграммах в точках «с», «d», «f», «k», «n», «p», «r», «s».

На рис. 6в обращает на себя внимание значительная разность энтальпий между процессами плавления и кристаллизации в точках «с» и «d». Особенность фазовых процессов в этих точках при плавлении и кристаллизации для всех смесей состоит в следующем. Как показано на рис. 7а (диаграмма ПО), в первом случае в этих точках имеют место фазовые переходы первого рода (согласно введенной в данной статье номенклатуре второй вид особенностей), а во втором случае наблюдается третий вид особенностей, который может быть условно отнесен к фазовым переходам второго рода. Величина энтальпии в этих точках для смесей приведена на рис. 7б. Как видно из рис. 7б с ростом содержания в смеси ТАГ РРР увеличивается абсолютное значение энтальпии в эндо- и экзотермических процессах причем при плавлении в двое больше чем при кристаллизации. Следует также отметить, что на рис. 7б при плавлении смеси «p4» имеет место увеличение величины энтальпии, обусловленное численным ростом данных диаграммы ДСК в точках «с» и «d» без качественного изменения ее вида. Разность значений энтальпии между точками «с» и «d», которая характеризует различие затрат энергии на реализацию процессов кристаллизации и плавления в этих точках, приведена на рис. 7в. В среднем для всех смесей эта энергия составляет около (10 – 12) Дж/г, однако, максимальные значения при кристаллизации составляют 32 Дж/г для смеси «p6» и 27 Дж/г для «p8» в то время как при плавлении 17 Дж/г для смеси «p1». Разность значений энтальпии между плавлением и кристаллизацией в одноименных точках приведена на рис. 7г. Как видно из рис. 7г отличие энтальпий между точками «с» и «d» невелико, но абсолютное максимальное значение собственно разности для смеси «p4» составляет -112 Дж/г, что и отражено на рис. 6в.

Отметим, что во взаимном положении точек «с» и «d» на ДСК диаграммах кристаллизации смесей по мере перехода от «p0» к «ps» происходит, во-первых, увеличение температурного интервала между ними и во-вторых смещение их к линии тренда изменения температуры процесса. Это затрудняет процедуру определения их параметров настолько, что приходится переходить от метода касательных, как показано на рис. 7а к определению их положения по первой производной диаграммы начиная со смеси «p4».

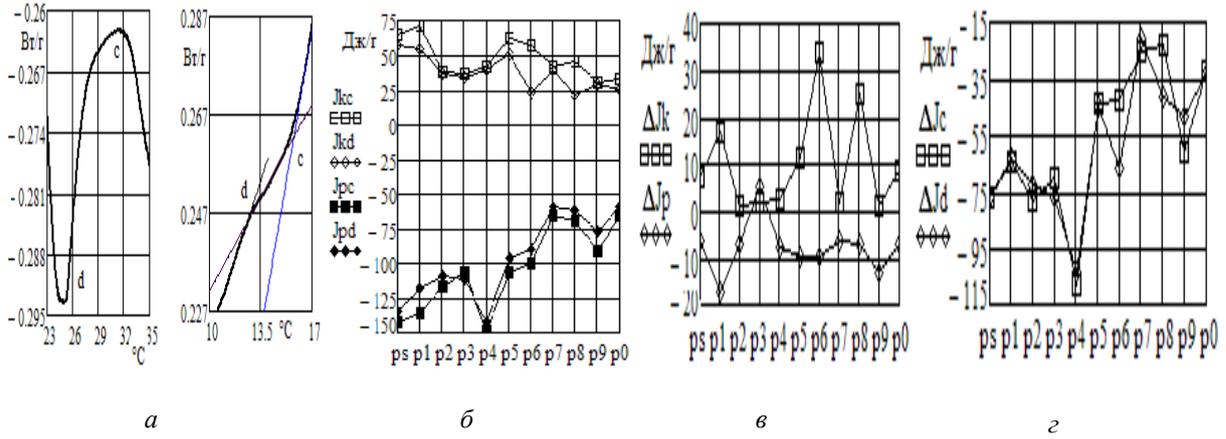


Рис. 7. Особенность фазовых процессов при плавлении и кристаллизации,

- а) фазовые переходы в точках «с» и «d»;
- б) величина энтальпии кристаллизации J_{kc} , J_{kd} и плавления J_{pc} , J_{pd} в этих точках;
- в) разности энтальпий в точках «с» и «d» при кристаллизации ΔJ_k и плавлении ΔJ_p ;
- г) разности энтальпий кристаллизации и плавления в точках «с» ΔJ_c и «d» ΔJ_d .

Точки «с» и «d» не представляется возможным рассматривать как отдельные самостоятельные характерные точка процессов, поскольку, хотя при плавлении рис. 7а, они как бы относятся к двум отдельным фазовым переходам первого рода, однако при кристаллизации они уже совместно определяют один фазовый переход второго рода и составляют дуплет. Следует сразу отметить что точки «f» и «k», «п» и «р», «г» и «s» также дуплеты.

Дуплет «f» и «k» отличается среди всех характерных точек наибольшим числом вариантов реализации особенностей диаграмм ДСК. Вид диаграммы процесса плавления для всех смесей в этих точках соответствует по виду особенностей, приведенному на рис. 8а, и отличается только формой пиков по ширине и высоте. Все качественные отличия ДСК диаграмм возникают в процессах кристаллизации.

Для смесей «р0», «р9», «р8», «р7» и «р4» вид диаграмм ДСК плавления и кристаллизации показан на рис 8а, причем следует отметить, что при кристаллизации, в отличие от рис. 7а для «с» и «d», наклон касательной участка между точками «f» и «k» отрицательный.

Поскольку, как сказано выше, вид диаграмм ДСК плавления для всех смесей качественно не меняется, то далее будет идти речь только о кристаллизации. На рис. 8б приведена диаграмма для смесей «р6» и «р5». Такой вид диаграммы обусловлен относительным положением точек «е» и «f». На рис. 8в приведена диаграмма для смесей «р3», «р2» и «р1». Диаграмма относится к третьему виду особенностей согласно классификации, рис. 3, но отличается между плавлением и кристаллизацией, как показано на рис. 8в, величиной расстояния между точками «f» и «k» соответственно по температуре 3.5 °C и 1 °C, а по удельному тепловому потоку 0.07 Вт/г и 0.008 Вт/г. На рис. 8г приведена диаграмма для смеси «ps». Диаграмма также относится к третьему виду особенностей, но отличие состоит не только в величине расстояний между точками «f» и «k». В данном случае важнее качественное отличие вида диаграммы кристаллизации на которой наблюдается расщепление пиков вдвое на «f1» и «k1».

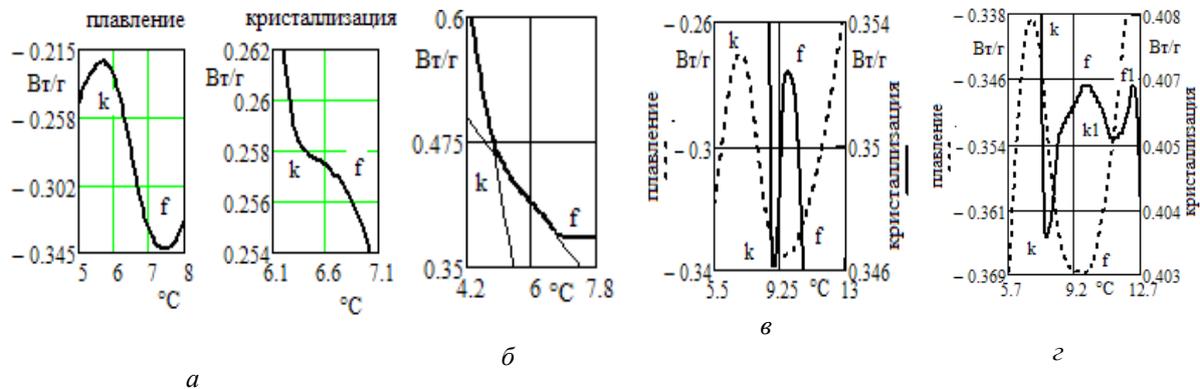


Рис. 8. Фазовые переходы в точках «f» и «k»:

- а – для смеси «р0», б – диаграмма кристаллизации для смеси «р5», в – для смеси «р3», г – для смеси «ps»

Вид ДСК диаграмм плавления и кристаллизации для точек «n» и «p» приведен на рис. 3б смеси «p0», «p8», «p7», «p4», «p3», «p2» и «ps», и на рис. 3в смеси «p9», «p6», «p5». Диаграммы смеси «p1» соответствуют рис. 3б, но диаграмма плавления требует пояснений.

На рис. 9 приведен участок диаграммы плавления смеси «p1» с точками «n», «p» и «m». Обычно для всех смесей, за исключением «p1», на диаграммах ДСК точка «m» находится в пике минимума, но в данном конкретном случае соотношение компонент смеси приводит к такому сочетанию ТАГ, что точка «m» идентифицируется в положении, пока-

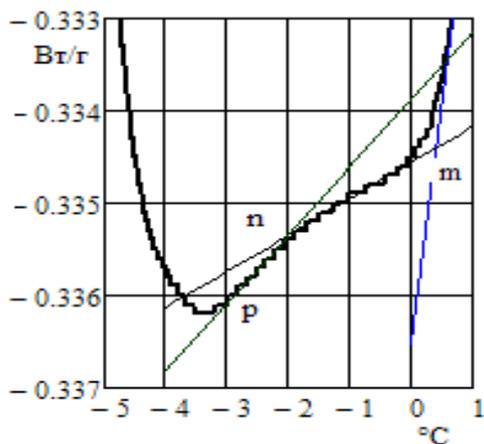


Рис. 9. Фазовые переходы смеси «p1» в точках «n», «p» и «m» на диаграмме плавления

Выводы

Данным сообщением заканчивается цикл публикаций исследования свойств бинарных смесей пальмового олеина и пальмового стеарина методом ДСК. Поэтому в нем было целесообразно дать общее представление об особенностях процессов плавления и кристаллизации в многокомпонентных смесях ТАГ, подходах к обобщению результатов их исследования, установления общих закономерностей и методологии представления данных, которые получены в результате исследований. Конечно, такое ограниченное по соотношению компонентов и составу ТАГ исследование не может претендовать на получение исчерпывающих проблему результатов. В стороне остались исследования эвтектик смесей ТАГ, вариаций сочетания особенностей диаграмм и так далее. Однако нам представляется полезным использование в дальнейших исследованиях полученных результатов.

К ним относится, прежде всего, введение номинативной шкалы из характерных точек, к которой фактически привязаны все фазовые переходы и параметры тепловых процессов. Далее установлено, что количество видов особенностей в характерных точках на диаграммах ДСК не превышает четырех, количество базовых характерных точек для смесей конкретного набора ТАГ постоянно и характерные точки могут образовывать дублиеты, пары особенности в которые связаны между собой. Отмеченные факты носят системный характер и

затанном на рис.9. Следует ожидать, что соотношения компонент смеси принятых в табл. 2 может не отражать все многообразие фазовых превращений при различных соотношениях компонент и соответственно вида диаграмм ДСК. Вторым единичным фактом такого же рода в этой же смеси служит приведенный на рис. 10 фазовый переход второго рода точки «b1» и «b2» на восходящей ветви пика кристаллизации. Далее фазовый переход на рис. 8г смеси «ps», так же единичный случай в серии проведенных исследований. Тем самым приведенные результаты подтверждают сделанное выше предположение.

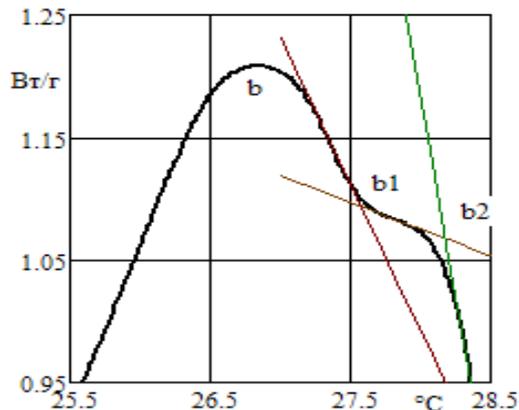


Рис. 10. Фазовые переходы смеси «p1» в точке «b» на диаграмме кристаллизации.

имеют место на диаграммах всех смесей. Единичные отклонения от этих правил наблюдаются для отдельных смесей и, как правило, не оказывают существенного влияния на процессы плавления и кристаллизации смесей.

Границы начала и окончания процессов плавления и кристаллизации на диаграммах ограничены одноименными характерными точками фазовых переходов первого рода «b» и «m» в соответствии с порядком направления процессов.

Кроме того, дана общая оценка влияния увеличения содержания ТАГ РРР в составе смесей, которая отмечает, что в целом это не оказывает существенного воздействия на процессы плавления и кристаллизации.

Опыт, накопленный в исследованиях, позволяет предположить, что, не смотря на достаточно большую вариацию ТАГ состава жировых смесей различного происхождения, закономерности процессов плавления и кристаллизации в них определяются достаточно общими соотношениями, которые обусловлены сходными свойствами ТАГ. Подтверждением этого предположения может быть оценка зависимости температуры плавления от соотношения ПО и ПС в жировой смеси [2]. Оценка выполнена по соотношению, приведенному в [7], где температура плавления смеси двух чистых ТАГ (в случае отсутствия эвтектики) линейно зависит от логарифма соотношения компонент. В пределах погрешности определения и немонокотностью температуры плавления в экспериментах для смесей

согласно табл.2 указанная выше зависимость аппроксимировала данные в характерных точках с коэффициентом корреляции 0.975, что представляется вполне удовлетворительным. Таким образом, соотношение для смесей двух чистых ТАГ применимо и для смесей ПО и ПС.

Очевидно, что последующие исследования должны быть направлены на изучение свойств чистых индивидуальных ТАГ и их смесей с применением рентгеноструктурного анализа, поляризационной микроскопии и хроматографии, а также реологических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Исследование температур плавления и кристаллизации жиров методом дифференциальной сканирующей калориметрии. / В.С. Мазаева, В.А. Голодняк, И.Н. Демидов, И.В. Левчук, О.В. Голубец // Вісник НТУ «ХП» – 2016. – № 42 (1412) – С. 179 – 185. DOI: 10.20998/2413-4295.2016.42.29.
2. Влияние состава триацилглицеролов на температуру плавления их смеси и характерные точки на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии. / В.А. Голодняк, В.С. Мазаева, И.Н. Демидов, З.И. Коваленко, Т.А. Оноприенко // Вопросы химии и химической технологии – 2018 - № 5 (120) – С. 5 – 11.
3. Соотношение результатов определения содержания твердых триацилглицеролов в жирах методами ядерного магнитного резонанса и дифференциальной сканирующей калориметрии / В.С. Мазаева, В.О. Голодняк, И.Н. Демидов, З.И. Коваленко, Т.А. Оноприенко // Norwegian Journal of development of the International Science – 2018. – № 19. – С. 33–38.
4. Исследование физико-химических свойств перестерифицированных бинарных жировых композиций / И.Н. Демидов, В.А. Голодняк, В.С. Мазаева // Масложировой комплекс –2015. – № 3 (50). – С. 44–45.
5. Мазаева В.С. Технологія жирових продуктів із заданими властивостями багатоцільового призначення: Дис...канд. техн. наук: 05.18.06 – Х.: НТУ «ХП», 2019. – 243 с.
6. Равич Г. Б., Цуринов Г.Г. Фазовая структура триглицеридов. М.: АН СССР, 1952, – с.139
7. Crystallization and Equilibrium Melting Temperatures from Binary Lipid Mixture / R. Tamaki, K. Kawai, C. Viriyarattanasak, N. Kimizuka, T. Suzuki // Tokyo University Marine Science and Technology – 2005. – vol/ 6 – № 4 – С. 253 – 258. doi.org/10.11301/jsfe2000.6.253