

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

На основе технических, физико-химических и структурных характеристик, рассмотрены процессы тепло-массообмена и структурирования измельченного растительного сырья, приведена их иерархия по уровням в зависимости от структуры макромолекул с учетом их пространственного расположения, их упорядоченных комплексов - надмолекулярных структур и связей между ними, а также совокупности макромолекул и их комплексов.

Иерархия, дисперсные системы, структура измельченного растительного сырья.

По классификации А.В. Лыкова [1] влажные материалы подразделяются на капиллярно-пористые, коллоидные капиллярно-пористые, коллоидные. Растительное сырье (РС) настолько разнообразно, что его трудно отнести к какой-либо одной группе. Так, моделью компактно-коагулированного брикета, содержащего в своем составе сырье пониженной влажности, может служить капиллярно-пористое тело, а свойства высокодиспергированного сырья повышенной влажности или имеющего слизистую основу (лопух, подорожник и т.п.) близки к органическим студням (агар-агар, желатин) и по предложенной классификации его следует отнести к коллоидным телам. Травы средней степени влажности и малого содержания слизистых веществ наиболее близки к модели коллоидного капиллярно-пористого тела. Поэтому при рассмотрении процессов тепломассообмена и структурообразования необходимо учитывать технические, физико-химические и структурные характеристики РС [2]. От этих характеристик зависит выбор соответствующей его физико-химической и структурной модели и с учетом этих свойств его следует отнести к одной из групп.

На основе представлений физико-химии структуру измельченного РС можно рассматривать на нескольких уровнях. Первый уровень - структура макромолекул (целлюлозы, гемицеллюлозы и др.). При этом рассматривается пространственное расположение отдельных макромолекул, а также их упорядочиванию межмолекулярных (гидрофобных) взаимодействий между ними.

В растительном сырье после первичного измельчения преобладают в основном гидрофобные взаимодействия между растительными остатками, а также возможны взаимодействия в местах контактов полярных функциональных групп. В гомогенизированном сырье, как и в желатине, взаимодействие между ассоциатами происходит за счет ионных, водородных и молекулярных связей. В формованных из растительного сырья продуктах средней степени измельчения между волокнами («арматурой») находятся высокодисперсные остатки («клея»). Наличие «клея» обеспечивает большее число контактов между прочными растительными волокнами. Вследствие этого имеет место упрочнение материала.

Таким образом, растения различного типа, вида, степени измельчения и состава комплекса ионов

ченных комплексов - надмолекулярных структур и связь между ними. Второй уровень - совокупность макромолекул (ассоциаты) представляют собой ограниченно набухающие концентрированные эластичные гели. Третий уровень - комплекс ассоциатов и нерастворимых компонентов, в которые входят отдельные волокна со своей внутренней макро- и микроструктурой, а также компоненты различной дисперсности, в том числе нерастворимые.

В растительном сырье много внутриклеточной и осмотической влаги. Отдельные частицы взаимодействуют через посредство водородных связей между функциональными группами, а также гидрофобных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий между гидрофобными участками макромолекул, из которых частично или полностью удалена влага. Молекулы воды сорбируются на полярных функциональных группах и образуют гидратные оболочки вокруг них [3]. Последующие молекулы воды сорбируются на эти первичные и последующие оболочки. Это осмотическая, т. е. энтропийно-связанная влага. Молекулы воды взаимодействуют через водородные связи и образуют пространственную упорядоченную структуру. Они слабо взаимодействуют с гидрофобными участками макромолекул и стремятся их вытеснить из своей структуры. Это приводит к уплотнению, агрегации за счет конформаций не полярных звеньев макромолекул, полярных звеньев макромолекул,

представляет собой совокупность дисперсий высокомолекулярных соединений различного группового химического состава и минеральных компонентов. По своим свойствам, в целом, они ближе всего к полимерам. Прочность системы зависит от степени «организации» количества и качества связей между частицами, агрегатами, ассоциатами, из которых он состоит.

При изучении межмолекулярных взаимодействий в конкретных системах необходимой основой, наряду с экспериментом, является общие теоретические соотношения. Имеются взаимодействия промежуточного характера между вандерваальсовыми силами и химической связью. Их отличие состоит в пространственной локализации связи и большей энергией образования связи (12-42 кДж/моль, тогда как энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия не превышает 8-12 кДж/моль). Энергия этих взаимодействий много

меньше, чем обычной химической связи (~420кДж/моль).

Наиболее важным случаем «ассоциативных взаимодействий» является водородная связь. Водородная связь - это соединение посредством атома водорода двух других атомов, входящих в разные молекулы или одной и той же молекулы.

Классификация водородных связей в зависимости от типа связанных атомов приведена в таблице 1.

Таблица 1

Классификация водородных связей

Связь	OH...H	C-H...O	OH...N	NH...O	NH...H	NH...F	FH...F
Энергия кДж/моль	4,8±0,8	11	17÷29	8,4÷12,6	≈25	≈21	≈29

В измельчённом растительном сырье находится большое количество влаги. Она находится внутри и между ассоциатами и частицами (растительными остатками) и имеет широкий спектр пор-полостей между своими образователями в пределах 10^{-10} - 10^3 м. Дисперсионная среда РС представляет собой раствор, в котором в качестве растворителя служит низкомолекулярная жидкость (вода), а растворенными являются высоко- и низкомолекулярные органические и минеральные вещества.

Всю совокупность молекул воды в дисперсионной среде РС можно разделить на свободные и связанные с растворенным веществом. Последние образуют гидратные оболочки вокруг ионов или сорбируются на органических макромолекулах и других частицах различной дисперсности, находящихся в соке. Внутри частиц всю влагу подразделяют на сорбированную, осмотическую, иммобилизованную (внутриклеточную) и капиллярную воду. Такое деление условно.

Все молекулы воды хаотически движутся внутри набухших частиц, часть из них переходят в паровую среду. Их подвижность зависит от концентрации и пространственного расположения твердых компонентов РС, тормозящих перемещение молекул воды. При определенных термодинамических условиях имеет место динамическое равновесие между испаряющимися и конденсируемыми молекулами. Внутри частиц РС имеет место также непрерывный обмен молекул воды между отдельными категориями поглощенной влаги, приводящий к термодинамическому равновесию внутри самой жидкости. Удаление части молекул (например, капиллярно поглощенной воды) приводит к новому термодинамическому равновесию внутри поглощенной влаги и паром. Тепловой перенос молекул воды позволяет «компенсировать» убыль капиллярно-пленочной влаги за счет внутриклеточной и осмотической воды. Перенос жидкости и пара определяется стремлением молекул воды перейти из области с большей концентрацией в зону с их меньшим содержанием до установления одинаковой концентрации во всем объеме тела. Это - энтропийный эффект, связанный с возрастанием энтропии.

Имеется несколько гипотез процесса структурообразования формованного РС. Они были созданы на основе достижений науки того времени, при котором они предлагались. Для их обоснования применялись основные положения теорий структурообразования из смежных областей и предложенных для других материалов. В большинстве теорий структурообразования РС фигурируют термины, заимствованные из физики твердого тела, физико-химии дисперсных систем, коллоидной химии гидрофобных материалов. Все они основываются на предположении, что имеется поверхность раздела фаз между твердым телом (клетчатка) и жидкостью. Это вынуждало авторов вводить в разрабатываемые ими модели структурообразования параметры, не имеющие четкого физического смысла. Например, перенесенные из физики твердого тела термины «микро- и макродефекты структуры» не могут быть распространены на системы РС, хотя для кристаллической решетки - упорядоченной совокупности атомов, ионов, молекул - это общепризнано.

Для систем, состоящих из совокупности ассоциатов макромолекул, не имеющих границы раздела (за исключением минеральных включений твердых частиц), понятие «дефект» структуры теряет физический смысл. Сцепление между отдельными макромолекулами и их надмолекулярными структурами происходит через молекулярные (в основном, водородные) связи. Пространство между ассоциатами и внутри них заполнено паровой и жидкой средами. Под «дефектами» структуры в этом случае необходимо понимать отсутствие молекулярных контактов между отдельными элементами коагуляционной или компактно-коагуляционной структуры. В процессе набухания (увлажнения) их число уменьшается и сцепление между частицами снижается. В предельном случае получается вязкая суспензия.

Физика твердого тела разработана для однородных (идеальных и структурно-совершенных) материалов: чистых металлов, полупроводников и др. На такой структурно-неоднородный материал, каким является РС, теоретические положения механики сплошной среды не могут быть полностью распространены.

Структурообразование в формованных из РС системах при обезвоживании (при этом происходит и его усадка) определяется сложными формами взаимодействий и взаимным влиянием большого числа внутренних взаимодействий, а также совокупностью внешних факторов: температуры, давления, влажности и т. п.. Это - сложное физическое явление, которое зависит от комплекса причин, и учесть все виды взаимодействий в настоящее время с позиций молекулярной физики не представляется возможным. В связи с этим, по нашему мнению, структурообразование РС следует рассматривать с позиций термодинамики. Термодинамические методы универсальны в том смысле, что они правильно предсказывают конечный результат процесса, не рассматривая молекулярный механизм взаимодействия внутри самой системы.

До недавнего времени превалировала и считалась единственно верной капиллярная теория усадки фор-

мованного РС. Согласно этой теории в капиллярах материала на границе раздела жидкой и газообразной фаз создается отрицательное Лапласово давление. Оно стремится уплотнить и сблизить частицы материала. Анализ экспериментальных результатов многих исследований ставит под сомнение возможность применения такого понятия, как «поверхность раздела фаз» между твердыми компонентами ФРС и жидкостью или газом. На рис. 1 представлены результаты определения плотности формованного РС различными пикнометрическими жидкостями с размером молекул 0,3-0,7 нм [3]. На рисунке приведены графики для кварцевого песка (1) и желатина (2), которые соответственно представляют две предельные структуры: дисперсии - твердого тела и органического студня. РС (3) занимает промежуточное положение между ними, но он ближе по структуре к студням.

Согласно рис. 1 (изображена зависимость плотности $\rho_c \cdot 10^3$, кг/м³ песка (1), желатины (2) и РС при влагосодержании $u=1\%$ (3), 8% (3'), 13% (3'') от размера молекул пикнометрической жидкости d_0 , нм [3] (график 1)) плотность кварцевого песка, не имеющего внутренней пористости, в опытах с различными пикнометрическими жидкостями получена одинаковой. Для набухающих материалов - желатина (2) и РС (3) - значения плотности линейно возрастают с уменьшением размера молекулы, применяемой в экспериментах пикнометрической жидкости. В связи с этим истинной плотностью твердых компонентов (матрицы) набухшей системы следует принимать ее значения при гипотетическом «нулевом» размере молекулы пикнометрической жидкости. Эти значения существенно больше, чем полученные в опытах с одной пикнометрической жидкостью (например, ортоксилом).

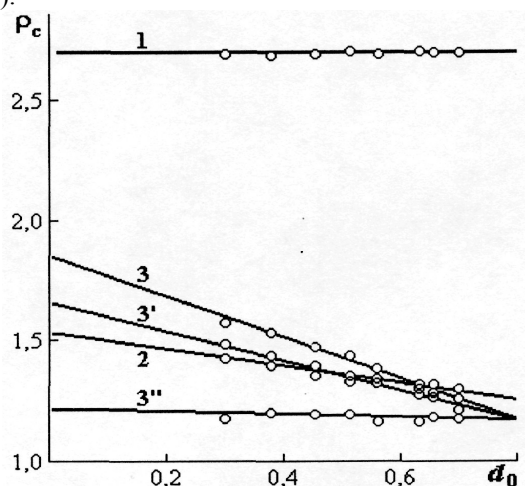


Рис. 1. Зависимость плотности $\rho_c \cdot 10^3$, кг/м³ от размера молекул пикнометрической жидкости d_0 , нм

На рисунке приведены также графики для РС различной влажности. Значение плотности РС влажности 1% (график 3) $1,84 \text{ г/см}^3$ (по справочным данным $\sim 1,56 \text{ г/см}^3$), а при влагосодержаниях 8% (график 3') и 13% (график 3'') соответственно $1,66$ и $1,22 \text{ г/см}^3$.

Согласно рис.1 значения плотности ФРС различной влажности линейно увеличиваются с уменьшени-

ем размера молекул пикнометрической жидкости, так как возрастает заполнение молекулами этой пикнометрической жидкости все более узких микрополостей между молекулами ВМС, составляющими органическую часть формованного РС. РС следует относить к числу систем, в которых обе «фазы» непрерывны и пронизывают друг друга. Твердое вещество смешано (растворено) с поглощенной жидкостью. Такие системы обычно называют биконтинуальными [4], и поэтому выделить «поверхность твердой фазы» РС не представляется возможным.

Все реальные природные материалы, как правило, представляют собой системы, в которых можно пространственно выделить структуры различных иерархий [5-8]. В связи с этим требуется пересмотр существующих теорий структурообразования измельченного РС в процессе обезвоживания на основе современных представлений неравновесной термодинамики и коллоидной химии гидрофильных материалов.

Введем для РС понятие «дисперсия высокомолекулярных соединений» (ДВС), заимствованное из современной коллоидной химии [4]. Тогда ДВС РС следует рассматривать как открытую многокомпонентную систему, представляющую собой иерархию статически распределенных структурных элементов различных уровней (таблица 2). Под иерархической системой понимается «ансамбль», который состоит из вложенных одна в другую взаимодействующих субъединиц. Не рассматривая взаимодействия между отдельными атомами, составляющими макромолекулы с различным массовыми числами и состава и образующими $i-1$ уровни субъединиц, перейдем к рассмотрению i -го уровня совокупности.

Элементарной субъединицей i -го уровня является ассоциат РС. Под ассоциатом понимается совокупность («клубок», сгусток) макромолекул различных химических соединений органического вещества РС. Они являются продуктом измельчения и объединены между собой межмолекулярными связями. Низшая структурная единица РС - ассоциат представляет собой пространственную матрицу, состоящую из достаточно большого количества макромолекул. Поэтому ассоциат можно выделить в самостоятельную локальную термодинамическую систему, находящуюся в квазиравновесном состоянии. Для ассоциата применимо понятие «условная удельная поверхность». Под условной удельной поверхностью понимается суммарная контрольная поверхность ассоциатов, отнесенная к единице массы сухого вещества РС. Как отмечалось, ассоциат не имеет поверхности. Но он имеет реальный, видимый электронно-микроскопическим или оптическим методом внешний контур сгустка границу, отделяющую ассоциат от внешней окружающей среды. Получаемые электронно-микроскопическим методом размеры ассоциатов РС, как отмечалось в работе [3], являются существенно искаженными по отношению к их диаметрам в водной среде. Значительные искажения их размеров возникают при приготовлении препаратов, а также вследствие усадки в процессе их глубокой вакуумной сушки и из-за воздействия потоков электронов.

Таблица 2

Иерархические уровни систем измельченного РС

Представители	Прибор или метод измерения
Ассоциат	Электронный микроскоп
Агрегат	Седиментометрический анализ
Частица	Мокрый ситовой анализ
Крошка, гранула	Штангенциркуль, ситовой анализ
Слой, формованное изделие	Штангенциркуль, рулетка

Особенностью рассматриваемых нами малых ассоциатов в формованных из растительного сырья продуктах является их неоднородность по составу. Он представляет собой совокупность достаточно большого количества взаимодействующих между собой химических группировок различной природы. Силы, поддерживающие нативную структуру ассоциатов, не позволяют отдельным макромолекулам смещаться слишком далеко от характерных для них усредненных положений. Глубина структурных перестроек ограничивается взаимодействием макромолекул ассоциата друг с другом и с молекулами воды. Ассоциат представляет отдельную изолированную систему, в которой процессы тепломассопереноса и усадки (набухания) при естественной сушке происходят с очень малыми скоростями. Это позволяет считать, что принцип локального равновесия применим для такой системы.

Под квазиравновесным процессом на каждом уровне понимается следующее. Пусть ассоциат контактирует с окружающими его свободными макропорами. Процесс удаления из него влаги происходит с малой скоростью в парогазовую среду этих пор. Макропоры контактируют между собой и образуют систему каналов, по которым пар переносится к геометрической поверхности агрегата и далее в окружающую среду. Условие локального квазиравновесия будет в том случае, если скорость убыли влаги из окружающих ассоциат макропор будет значительно меньше, чем скорость восстановления равновесного парциального давления пара между ним и парогазовой средой в самих макропорах. Подобная ситуация может иметь место и в иерархических структурах более высокого уровня.

Ассоциаты, объединяясь, образуют агрегаты, т. е. более крупные элементы структуры. Их размеры определяются седиментометрическим методом или с помощью оптического микроскопа. Пространственная структура агрегатов образуется за счет ван-дер-ваальсовых, гидрофобных взаимодействий и водородных связей между молекулами, входящими в эту совокупность.

Следующим иерархическим объединением является частица РС. С помощью «мокрого» ситового анализа можно экспериментально определить ее размер.

Более крупные уровни - крошка РС - получают путем механического воздействия на него и его формования. Размер частиц можно определить с помо-

щью стандартного набора сит (ситового анализа), а формованного РС - измерениями штангенциркулем.

Из частиц РС образуются иерархии более высоких уровней. Примером высших иерархических уровней является гранула (брикет). Это также отделенные термодинамические системы, у которых можно с помощью измерительных приборов определить размеры и, следовательно, ввести понятие геометрической поверхности. Так, при расчете интенсивности сушки гранулы количество удаляемой воды из материала за единицу времени относят к ее геометрической поверхности или слоя. При этом определяют количество выносимой влаги в окружающую среду в единицу времени через условную поверхность сохнущего тела, представляющую собой иерархию более высокого уровня по отношению к совокупности частиц, из которых оно состоит. В действительности, фактическая поверхность испарения значительно больше, чем геометрическая. Для ее определения необходимо рассматривать процессы на более низком иерархическом уровне.

Весь процесс структурообразования можно разделить на неравновесный, связанный с производством энтропии, и равновесный, для которого производство энтропии стремится к нулю. Неравновесная составляющая связана, прежде всего, с интенсивными потоками вещества и энергии, равновесная - с фазовыми превращениями. С этих позиций структурообразование представляется как процесс построения равновесных структур при наличии протекающих в них неравновесных процессов тепло- и массопереноса и физико-химических превращений. Они в указанных системах могут быть с некоторым приближением рассмотрены во времени с помощью удельных (отнесенных к единице массы) значений термодинамического потенциала Гиббса [4]. В связи с этим агрегация ассоциатов в более крупные образования обусловлена стремлением системы к минимуму удельной составляющей функции Гиббса $dS/d\tau = dS_e/d\tau + dS_i/d\tau$, где $dS_e/d\tau$ - поток энтропии, обусловленный обменом веществом и энергией между системой и окружающей средой; $dS_i/d\tau$ - полное производство энтропии за счет необратимых процессов (диффузии, теплопроводности и т. п.) внутри системы.

Согласно уравнению, описывающему энергию Гиббса, скорость изменения энтропии системы $dS/d\tau$ равняется скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой $dS_e/d\tau$ плюс скорость возникновения энтропии внутри системы $dS_i/d\tau$. Эти представления позволяют применять параметры равновесного состояния и соответствующие классические соотношения между ними для описания неравновесных систем. Основное допущение термодинамики неравновесных процессов состоит в том, что общая скорость обмена энтропии открытой системы равна.

Структурообразование ФРС возникает при усадке материала. В процессе усадки происходит переход от беспорядка к установлению порядка (определенной организации) элементов его структуры. Поэтому этот процесс сопровождается уменьшением общей

величины энтропии открытой системы $dS/d\tau < 0$ при обязательном условии $dS_i/d\tau > 0$.

Суммарная энтропия может уменьшаться только при условии того, что $dS_e/d\tau < 0$ и $dS_e/d\tau > dS_i/d\tau$.

Отток энтропии от системы во внешнюю среду должен превышать приток энтропии извне. В результате этого, величина баланса обмена энтропией между системой и средой является отрицательной за счет того, что в других участках внешней среды идет сопряженный процесс с увеличением энтропии (фазовый переход воды материала в пар и перенос его в окружающую среду). Таким образом, термодинамическая основа структурообразования ФРС как открытой системы состоит в оттоке из него энтропии в окружающую среду. Движущими силами процесса усадки при сушке является стремление каждого иерархического уровня системы перейти в новое квазиравновесное состояние. Эти термодинамические силы возникают при изменении во времени энтропии системы.

Если рассматривать дефекты структуры системы - РС с позиций термодинамики, то под этим термином следует понимать степень упорядоченности структуры, которая определяется её энтропией. Материал с большим содержанием «дефектов» обладает меньшей упорядоченностью, и соответственно у него выше значения внутренней энтропии. Для ее разрушения требуется приложить извне меньшее усилие, так как материал обладает малой прочностью. И наоборот, сформованное изделие без дефектов структуры имеет упорядоченное расположение слагающих его компонентов - более низкую энтропию системы - и соответственно он имеет большую прочность. Поэтому на его разрушение требуется затратить извне больше энергии.

Неоднородность в распределении химического состава, структуры, водных свойств, поглощенных ионов и т.д., а также любой динамической нагрузки в макротеле приводит к перераспределению их значений между элементами его структуры до тех пор, пока не будет достигнуто общее равновесие системы. Оно сохраняется столь долго, сколько данное тело будет изолировано от внешних воздействий [9]. Выравнивание неоднородностей в распределении энергии, импульса, массы, химической неоднородности, механической нагрузки на частицы, совокупность которых образует более высшие иерархические уровни, является процессом релаксации, а время, требуемое для достижения всей системой термодинамически равновесного состояния, - временем релаксации. Обычно рассматривают время релаксации каждого процесса в отдельности, например, механического воздействия.

Пространственные структуры различных иерархий существенно отличаются одна от другой по среднему масштабу размеров, массы, характерной энергии межструктурного взаимодействия и т. д. Поэтому различают разного типа процессы установления равновесия в макротеле, которые характеризуются неоднозначными временами релаксации. Следовательно, при прочих равных условиях, время релаксации находится в прямой зависимости от размера макротела. Этим можно объяснить зависимость прочности продукции от ее геометрических размеров. С увеличением размеров гранул прочность их снижается. Иногда в случаях измельченного растительного сырья при полном обезвоживании распадается на мелкие кусочки, обладающие высокой прочностью и твердостью. Основная причина в «самопроизвольной» потере целостности - неоднозначная релаксация неоднородных элементов структуры по объему материала.

Список литературы

1. Лыков А.В. Теория сушки / Лыков А.В.- М.: Энергия, 1968. - 471 с.
2. Лиштван И.И. Физико-химические свойства торфа, химическая и термическая его переработка / Лиштван И.И. / ХТТ, 1996. - № 3. -С. 3-23.
3. Гамаюнов Н.И. Сорбция в гидрофильных материалах / Гамаюнов Н.И., Гамаюнов С.Н. -Тверь: ТГТУ, 1997. - 160 с.
4. Шукин Е.Д. Коллоидная химия / Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. - М.: Высшая школа, 1992. - 414 с.
5. Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах / Хакен Г. -М.: Мир, 1985. - 419 с.
6. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов./ Гладышев Г.П./ М.: Наука, 1988. -287 с.
7. Николис Г. Динамика иерархических систем. Эволюционное представление / Пер. с англ. // Предисловие Б.Б. Кадомцева, Николис Г. -М.: Мир, 1989. -488 с.
8. Афанасьев А.Е. Оценка первичной структуры коллоидных капиллярно-пористых торфяных тел / Афанасьев А.Е. // Коллоидный журнал, 1993. -Т. 55. -№ 5. -С. 3-9.
9. Буланов Н.К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Буланов Н.К., Лундин А.Б. / М.: Химия, 1984. -336 с.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

ГОУ ВПО Томский политехнический университет

SUMMARY**V.V. Gurin, A.A. Popov, O.G. Tarbeev, A.M. Priests****Hierarchical model of structure of disperse system from vegetative raw material**

On the basis of technical, physical and chemical and structural characteristics, processes exchange of heat and weightier considered and structurizations of the crushed vegetative raw materials, their hierarchy on levels depending on structure of macromolecules taking into account their spatial arrangement, their ordered complexes - over the molecular structures and communications between them, and also sets of macromolecules and their complexes is resulted.

Hierarchy, disperse systems, structure vegetative raw material.