

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

© С. Г. Агаев¹, А. А. Байда¹, О. В. Георгиев²,
О. О. Майорова^{1*}, А. Г. Мозырев¹

¹ Тюменский индустриальный университет,
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38

² Тюменский завод производства масел, филиал ЛЛК-Интернешнл,
625520, г. Тюмень, поселок Богандинский, ул. Нефтяников, д. 9

*E-mail: majorovaoo@tyuiu.ru

Поступила в Редакцию 2 сентября 2019 г.

После доработки 12 декабря 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Изучены диэлектрические свойства льняного, подсолнечного, горчичного, рапсового и оливкового масел в интервале температур 25–70°C и в интервале частот электрического поля 25 Гц–1 МГц. По данным температурно-диэлектрической спектроскопии предложен механизм застывания растительных масел. Застывание масел интерпретируется как совокупность процессов кристаллизации триглицеридов насыщенных жирных кислот и процессов стеклования триглицеридов ненасыщенных жирных кислот. Температуру стеклования следует считать истинной температурой застывания, которая позволяет устанавливать низкотемпературный предел работоспособности растительных масел в качестве электроизоляционных жидкостей. Установлены линейные корреляции между физико-химическими, диэлектрическими свойствами и жирно-кислотным составом масел. Представленные данные могут быть использованы для оценки качества растительных масел, выявления фальсификатов и для получения масел со сбалансированным составом жирных кислот. Полученные данные также могут быть использованы при выборе масел в качестве олеохимического сырья и для разработки составов электроизоляционных жидкостей.

Ключевые слова: растительные масла; электроизоляционные масла; диэлектрическая спектроскопия; диэлектрическая проницаемость; диэлектрические потери; жирно-кислотный состав

DOI: 10.31857/S0044461820050163

Одним из методов определения физико-химических свойств и качества растительных масел является диэлектрическая спектроскопия, которая используется для оценки диэлектрических свойств растительных масел, применяемых в качестве электроизоляционных жидкостей, для определения качества жирных кислот и растительных масел, а также для выработки требований к их транспортировке и хранению [1–3]. Также этот метод можно использовать для установле-

ния взаимосвязи между диэлектрическими характеристиками масел и их физико-химическими свойствами. В то же время практически отсутствуют данные по взаимосвязи этих показателей и жирно-кислотного состава растительных масел, который фактически определяет их физико-химические свойства.

Следует отметить, что диэлектрическая спектроскопия в основном проводится в области положительных температур [4, 5], в области низких

температур аномалий диэлектрических свойств растительных масел не обнаружено и не установлен низкотемпературный предел их работоспособности [6]. Большинство исследований имеют ограничения по сочетанию температурных областей, диапазонов частот электрического поля и ассортимента растительных масел.

Цель работы — установление взаимосвязи между физико-химическими свойствами растительных масел, их жирно-кислотным составом и диэлектрическими характеристиками для широкого диапазона температур и частот электрического поля.

Экспериментальная часть

В качестве образцов выбраны коммерческие растительные масла: льняное, подсолнечное рафинированное и нерафинированное, горчичное, рапсовое и оливковое. Выбор масел основывался на их жирно-кислотном составе [7–9] — выбраны масла с разнообразным составом, содержащие триглицериды насыщенных, моно- и полиненасыщенных жирных кислот.

Жирно-кислотный состав масел определили методом газовой хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл-5000.2 (Йошкар-Ола, Россия), снабженном колонкой CPSiII 88 for FAME 100 м × 0.25 мм × 0.2 мкм. Колонка предназначена для разделения эфиров жирных кислот с длиной цепи до 37 атомов углерода. Содержание жирных кислот в маслах определяли по пику с автоматическим интегрированием их площади на компьютере с использованием специальной программы. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 1.0 мкл. Температурный режим от 140 до 240°C; скорость поднятия температуры составляла 2.00 град·мин⁻¹ при температуре до 190°C и 5.00 град·мин⁻¹ при температуре от 190 до 240°C. В качестве газа-носителя использовали гелий хроматографической чистоты. Использовался пламенно-ионизационный детектор.

Для масел определены следующие характеристики: плотность при 20°C по ASTM D1298-12b, кинематическая вязкость при 40 и 100°C по ASTM 445, температура застывания по ASTM D 97-87, показатель преломления при 20°C (рефрактометр ATAGO NR-2T, Япония), кислотное число по ASTM D 664 и цвет по ASTM D 6045-12. Индекс вязкости для масел рассчитывали по ASTM D 2270.

Диэлектрическую спектроскопию растительных масел проводили по методике [10, 11]. Установка для диэлектрической спектроскопии включает криостат (LOIP FT-311-80, Санкт-Петербург, Россия,), изме-

рительную ячейку, стакан из нержавеющей стали для термостатирования ячейки и измеритель LCR (E7-20, Минск, Беларусь). Диэлектрическая спектроскопия заключалась в измерении электрической емкости ячейки C_x и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ на частотах f 0.025, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 500, 1000 кГц. Измерения проводили в интервале температур 25÷–70°C через 5°, при необходимости через 1°. Температура в ячейке обеспечивалась с помощью криостата. Электрическую емкость и диэлектрические потери измеряли с помощью измерителя LCR при параллельной схеме замещения. Основным рабочим элементом служила измерительная ячейка, состоящая из системы коаксиальных электродов. Емкость пустой ячейки составляла 110 ± 0.5 пФ, внутренний диаметр внешнего электрода 36 мм, внешний диаметр внутреннего электрода 34 мм, высота рабочей части внутреннего измерительного электрода 58 мм, рабочий зазор между электродами 1 мм. Электроды изготовлены из нержавеющей стали, изоляция электродов обеспечивалась фторопластом. Для обеспечения постоянной емкости ячейки нижнее изолирующее кольцо имеет 3 выступа, диаметр которых совпадает с внутренним диаметром внешнего электрода. Исследуемый образец масла массой 12 г помещали в межэлектродное пространство ячейки. Диэлектрическую проницаемость рассчитывали по упрощенной формуле $\epsilon = C_x/C_0$, где C_x — емкость ячейки с образцом (пФ), C_0 — емкость пустой ячейки (пФ).

Обсуждение результатов

Общее содержание насыщенных жирных кислот (НЖК) в растительных маслах не превышает 15.77% (табл. 1), НЖК представлены в основном пальмитиновой и стеариновой кислотами, содержание миристиновой, арахидиновой, бегеновой и прочих кислот не превышает 1.62%.

Общее содержание ненасыщенных жирных кислот составляет от 84.23 до 92.55%. Мононенасыщенные жирные кислоты (МЖК) представлены в основном *цис*-9-олеиновой кислотой. Ее содержание изменяется в пределах от 17.41 в льняном масле до 68.00% в оливковом. *цис*-11-Олеиновая кислота содержится в горчичном, рапсовом и оливковом маслах, ее содержание не превышает 3%. В других маслах содержание этой кислоты не превышает 1%. Некоторое количество (до 1.5%) гондоиновой кислоты присутствует в горчичном и рапсовом маслах. В незначительных количествах в маслах присутствуют и другие кислоты. Полиненасыщенные жирные кислоты (ПЖК)

Таблица 1
Жирно-кислотный состав растительных масел

Жирные кислоты	Содержание жирных кислот в масле, %					
	нерафинированные масла				рафинированные масла	
	льняное	подсолнечное	горчичное	оливковое	подсолнечное	рапсовое
Насыщенные жирные кислоты						
Миристиновая C _{14:0}	0.05	0.70	0.07	0.04	0.10	0.16
Пальмитиновая C _{16:0}	5.87	8.69	3.73	11.56	6.40	4.64
Стеариновая C _{18:0}	3.94	4.36	2.54	3.50	3.51	2.15
Арахидиновая C _{20:0}	0.12	0.29	0.55	0.42	0.24	0.58
Бегеновая C _{22:0}	0.10	0.62	0.25	0.12	0.71	0.31
Лигноцериновая C _{24:0}	0.00	0.00	0.23	0.05	0.00	0.00
Прочие кислоты	0.08	0.00	0.09	0.07	0.07	0.13
$\Sigma C_{НЖК}$	10.15	14.67	7.45	15.77	11.02	7.97
Ненасыщенные жирные кислоты						
Мононенасыщенные жирные кислоты						
Пальмитолеиновая C _{16:1ω-9c}	0.08	0.22	0.17	0.85	0.11	0.21
Олеиновая <i>цис</i> -9 C _{18:1ω-9c}	17.41	31.19	46.94	68.00	28.03	58.54
Олеиновая <i>цис</i> -11 C _{18:1ω-11c}	0.81	0.74	2.09	2.33	0.80	3.03
Гондоиновая C _{20:1ω-11c}	0.00	0.15	1.47	0.24	0.13	1.13
Эруковая C _{22:1ω-9c}	0.05	0.03	0.59	0.00	0.00	0.20
Прочие кислоты	0.04	0.31	0.32	0.10	0.07	0.17
$\Sigma C_{МЖК}$	18.40	32.63	51.57	71.52	29.14	63.29
Полиненасыщенные жирные кислоты						
Линолевая C _{18:2ω-6c}	15.76	52.23	31.68	11.50	58.75	21.32
Линоленовая C _{18:3ω-3c}	55.40	0.10	9.05	0.71	0.06	7.04
Прочие кислоты	0.29	0.36	0.24	0.51	1.03	0.38
$\Sigma C_{ПЖК}$	71.45	52.70	40.97	12.72	59.83	28.74
$\Sigma(\Sigma C_{МЖК} + \Sigma C_{ПЖК})$	89.85	85.33	92.55	84.23	88.98	92.03
$\Sigma(\Sigma C_{НЖК} + \Sigma C_{МЖК} + \Sigma C_{ПЖК})$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

представлены в основном линолевой кислотой. Ее содержание изменяется в пределах от 11.5 в оливковом масле до 58.75% в подсолнечном рафинированном. В льняном, горчичном и рапсовом маслах присутствует линоленовая кислота. В незначительных количествах в маслах обнаружены линолезаидиновая, гамма-линоленовая, эйкозадиеновая, арахидиновая, эйкозапентаеновая и докозагексаеновая кислоты. Распределение кислот в составе исследуемых масел находится в известных пределах [12–14].

Относительная плотность ρ_{20} и показатель преломления n_D^{20} исследованных растительных масел изменяются в узком интервале их значений (табл. 2).

В широком интервале значений при 40°C изменяется кинематическая вязкость масел. Более существенно изменяется индекс вязкости масел. Низкие значения кислотных чисел имеют рафинированные масла — подсолнечное и рапсовое. Кислотные числа остальных масел изменяются в пределах от 0.229 (оливковое масло) до 1.376 мг КОН/г (горчичное масло). Цвет масел изменяется в зависимости от степени их очистки, цвет рафинированных масел не превышает 0.5 ед. ASTM.

Температура застывания t_3 масел изменяется в интервале –12÷–20°C (табл. 2). Более высокие значения t_3 имеют масла с повышенным содержанием тригли-

Таблица 2
Физико-химические свойства растительных масел

Показатель	Нерафинированные масла				Рафинированные масла	
	льняное	подсолнечное	горчичное	оливковое	подсолнечное	рапсовое
Плотность ρ_{20} , кг·м ⁻³	928.3	918.4	917.8	912.5	918.9	916.2
Кинематическая вязкость ν_{100} , мм ² ·с ⁻¹	6.86	7.819	7.88	8.35	7.79	8.17
Кинематическая вязкость ν_{40} , мм ² ·с ⁻¹	25.35	32.93	33.47	38.22	32.49	35.65
Индекс вязкости VI	253	221	220	203	224	214
Температура застывания t_3 , °С	-16	-16	-20	-12	-14	-20
Показатель преломления n_D^{20}	1.4820	1.4745	1.4741	1.4699	1.4749	1.4735
Кислотное число, мг КОН/г	0.614	0.434	1.376	0.229	0.058	0.136
Цвет на колориметре, ед.	2.0	2.0	2.5	2.0	0.5	0.5

церидов насыщенных жирных кислот — оливковое и нерафинированное подсолнечное. Самые низкие температуры застывания имеют масла с самым низким содержанием триглицеридов насыщенных жирных кислот — горчичное и рапсовое. Отмеченные закономерности нарушаются для масел — льняного, рафинированного и нерафинированного подсолнечного. Нерафинированное подсолнечное масло, имеющее самое высокое содержание насыщенных жирных кислот из рассматриваемых трех масел, имеет такую же t_3 , как и льняное масло с более низким содержанием НЖК (табл. 1, 2). Рафинированное подсолнечное масло с относительно низким содержанием насыщенных жирных кислот имеет температуру застывания

выше, чем нерафинированное масло с более высоким содержанием НЖК. Причиной такой аномалии может быть различное соотношение содержания в этих двух маслах моно- и полиненасыщенных жирных кислот, которые хорошо растворяют триглицериды насыщенных жирных кислот. Возможно, также при рафинировании растительного масла из него удаляются другие компоненты, которые хорошо растворяют триглицериды насыщенных жирных кислот.

Физико-химические показатели свойств масел (табл. 2) обнаруживают взаимосвязь в виде линейных уравнений (табл. 3). С высокой степенью аппроксимации установлена взаимосвязь между показателями плотности, вязкости, индекса вязкости растительных

Таблица 3
Корреляционные уравнения взаимозависимости физико-химических свойств растительных масел и их зависимости от жирно-кислотного состава*

№ уравнения	Функция	R^2
1	$\rho_{20} = 1324.637n_D^{20} - 1034.913$	0.995
2	$VI = 4205.261n_D^{20} - 5979.488$	0.991
3	$VI = 3.178\rho_{20} - 2697.467$	0.999
4	$\nu_{40} = -1081.091n_D^{20} + 1627.429$	0.979
5	$\nu_{40} = -0.820\rho_{20} + 785.970$	0.992
6	$\nu_{100} = -128.095n_D^{20} + 196.728$	0.965
7	$\nu_{100} = -0.098\rho_{20} + 97.404$	0.986
8	$\rho_{20} = 3.683(\sum C_{ПЖК}/\sum C_{МЖК}) + 913.171$	0.920
9	$n_D^{20} = 0.00273(\sum C_{ПЖК}/\sum C_{МЖК}) + 1.47073$	0.892
10	$VI = 11.754(\sum C_{ПЖК}/\sum C_{МЖК}) + 204.911$	0.926

* Физико-химические свойства масел: ρ_{20} — плотность, кг·м⁻³; n_D^{20} — показатель преломления; VI — индекс вязкости; ν_{40} и ν_{100} — кинематическая вязкость, мм²·с; $\sum C_{ПЖК}/\sum C_{МЖК}$ — соотношение триглицеридов полиненасыщенных и мононенасыщенных жирных кислот в маслах.

масел и их показателями преломления. Установлены и другие взаимозависимости (табл. 3, уравнения 3, 5, 7). Корреляционные уравнения могут быть использованы для расчета неизвестных показателей физико-химических свойств по известным показателям этих масел.

Высокая достоверность аппроксимации установлена для зависимостей плотности, показателя преломления и индекса вязкости масел от соотношения ($\sum C_{ПЖК}/\sum C_{МЖК}$) триглицеридов полиненасыщенных и мононенасыщенных жирных кислот в маслах (табл. 3, уравнения 8–10). Возрастание плотности и показателя преломления растительных масел, очевидно, связано с ростом соотношения триглицеридов полиненасыщенных и мононенасыщенных жирных кислот (табл. 3, уравнения 8, 9), что объясняется различным соотношением углерода и водорода в составе масел. Увеличение индекса вязкости масел с ростом соотношения ($\sum C_{ПЖК}/\sum C_{МЖК}$) триглицеридов полиненасыщенных и мононенасыщенных жирных кислот (табл. 3, уравнение 10) свидетельствует о более высоком индексе вязкости триглицеридов полиненасыщенных жирных кислот по сравнению с триглицеридами мононенасыщенных жирных кислот.

В качестве примера в интервале температур $-70 \div 25^\circ\text{C}$ представлены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты электрического поля (рис. 1, а, б). Аналогичные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты получены и для других масел.

Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от частоты электрического поля f для всех растительных масел в широкой области температур

и в интервале частот $f = 70\text{--}150$ кГц имеют максимум диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$. В этой же области частот на зависимостях диэлектрической проницаемости ϵ от частоты электрического поля f происходит падение диэлектрической проницаемости. Такое сочетание зависимостей ϵ и $\text{tg}\delta$ от частоты электрического поля свидетельствует о диэлектрической релаксации в маслах. Особенностью диэлектрической релаксации является отсутствие смещения максимума диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ в зависимости от температуры, свидетельствующее о резонансных диэлектрических потерях [15] как результат электронно-релаксационной поляризации триглицеридов жирных кислот.

Область резонансных диэлектрических потерь определена как область характеристических частот. Для льняного масла при температурах от -25 до -43°C на частоте 1 МГц кроме электронно-релаксационной поляризации обнаруживается также и дипольно-релаксационная поляризация, свидетельствующая о релаксационных диэлектрических потерях (рис. 2). Подобная поляризация, характеризующаяся смещением $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ в область более высоких частот, обнаружена для подсолнечного и рапсового масел в интервале частот 0.5–5 МГц и в интервале температур $-50 \div 90^\circ\text{C}$ [16]. Для соевого масла дипольно-релаксационная поляризация обнаружена на частоте около 10 МГц [17], в области от 10 МГц до 7 ГГц и в области температур от 25 до 10°C обнаружена дипольно-релаксационная поляризация и для кокосового, арахисового, соевого, подсолнечного, пальмового и оливкового масел [18].

С учетом достоверности аппроксимации корреляционных уравнений (табл. 4) в качестве характеристических принимаются частоты электрического

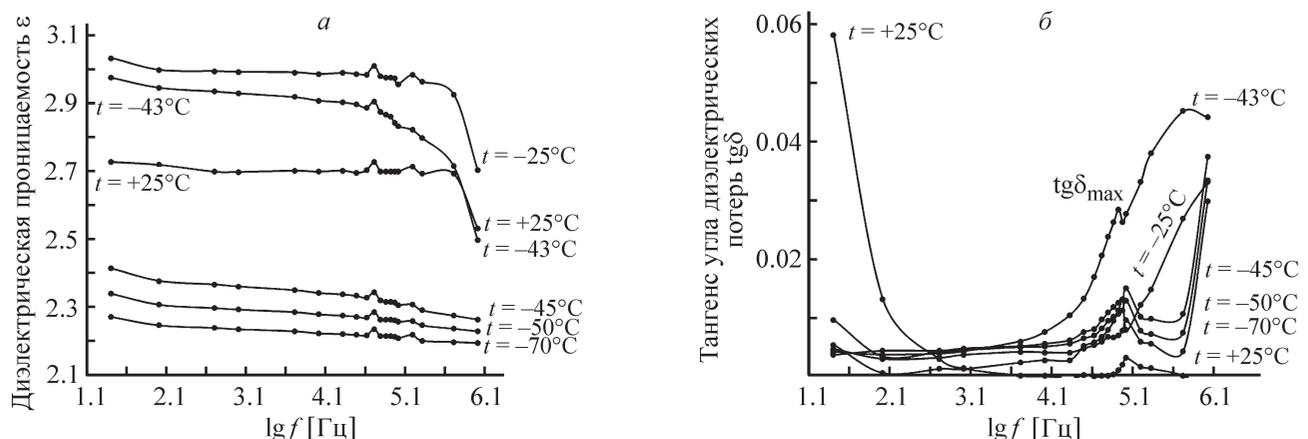


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) льняного масла от частоты электрического поля при различных температурах.

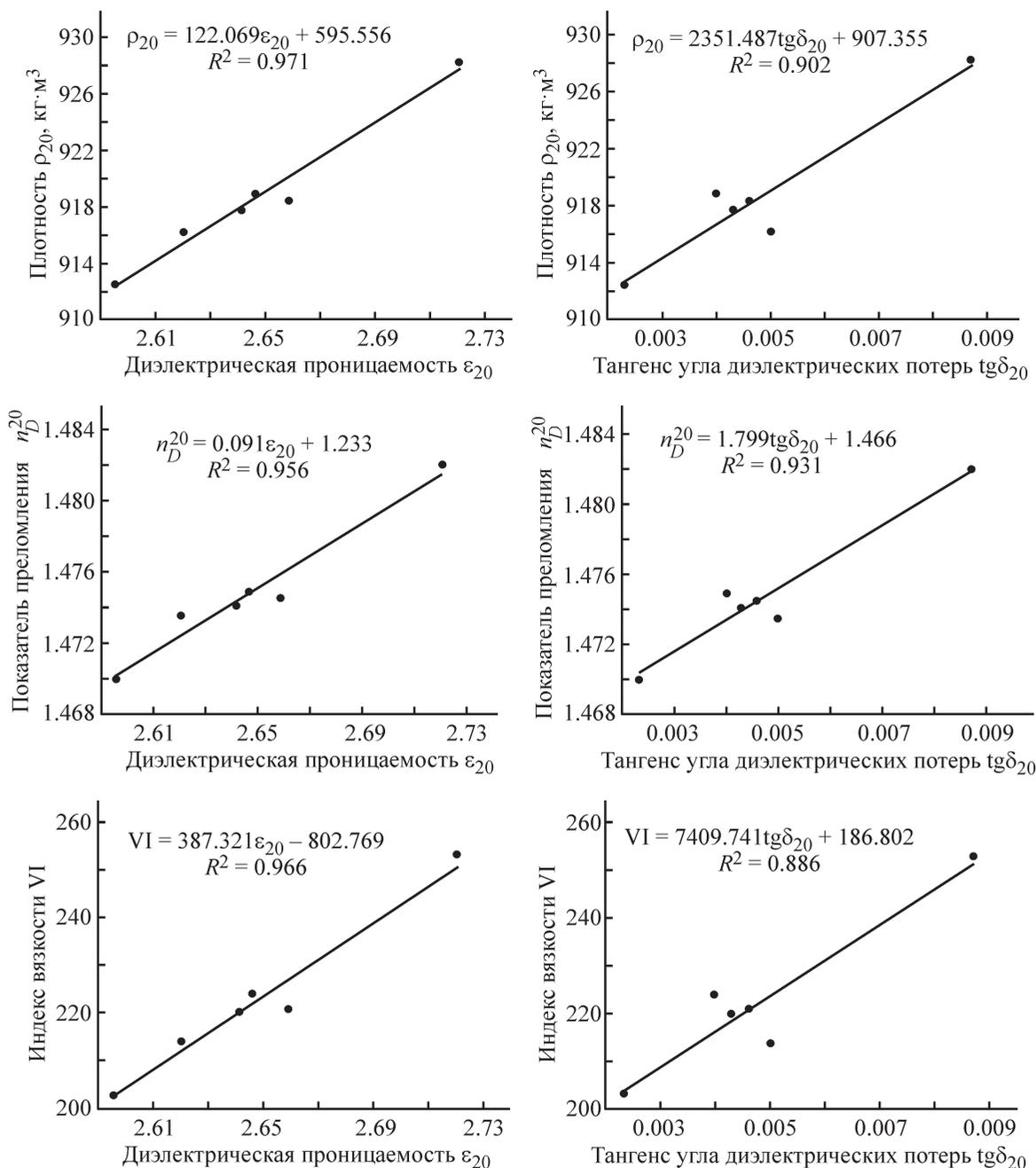


Рис. 2. Зависимости физико-химических свойств масел от их диэлектрических характеристик на частоте 90 кГц.

поля в интервале $f = 80\text{--}90$ кГц. В качестве примера на рис. 2 для частоты электрического поля 90 кГц представлены корреляционные зависимости, связывающие диэлектрические характеристики масел и их физико-химические свойства. С ростом диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь показатель преломления, индекс вязкости и плотность растительных масел возрастают.

На зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры $\epsilon(t)$ (рис. 3) можно выделить три об-

ласти температур с частичным перекрытием: область относительно высоких (до -28°C), средних (от -14 до -45°C) и низких (от -25 до -70°C) температур.

Область высоких температур характеризуется некоторым ростом значений диэлектрической проницаемости при понижении температуры. В области низких температур диэлектрическая проницаемость практически не зависит от температуры. В области средних температур обнаружено резкое падение диэлектрической проницаемости. Зависимости $\text{tg}\delta(t)$

Таблица 4

Достоверность аппроксимации R^2 корреляционных уравнений вида $y = a \pm bx$, связывающих при 20°C физико-химические свойства растительных масел y и их диэлектрические характеристики x (ε_{20} , $\text{tg}\delta_{20}$) в диапазоне частот электрического поля 70–150 кГц

Физико-химическое свойство y	R^2 на частоте f , кГц				
	70	80	90	100	150
Для зависимости вида $y = a \pm b\varepsilon_{20}$					
Плотность ρ_{20} , кг·м ⁻³	0.964	0.969	0.971	0.910	0.952
Показатель преломления n_D^{20}	0.947	0.954	0.956	0.882	0.933
Индекс вязкости VI	0.960	0.964	0.966	0.902	0.946
Для зависимости вида $y = a \pm \text{btg}\delta_{20}$					
Плотность ρ_{20} , кг·м ⁻³	0.899	0.903	0.902	0.572	0.885
Показатель преломления n_D^{20}	0.921	0.933	0.931	0.541	0.900
Индекс вязкости VI	0.885	0.889	0.886	0.556	0.865

Таблица 5

Температуры фазовых переходов в растительных маслах по данным диэлектрической спектроскопии на частоте 90 кГц

Показатель	Нерафинированные масла				Рафинированные масла	
	льняное	подсол- нечное	горчич- ное	оливко- вое	подсол- нечное	рапсо- вое
Температура застывания t_3 , °C	-16	-16	-20	-12	-14	-20
Температура начала фазового перехода $t_{\varepsilon(t)}^{\text{н.фп}}$ по $\varepsilon(t)$, °C	-43	-39	-35	-22	-41	-31
Температура стеклования $t_c = t_{\text{tg}\delta_{\text{max}}}$ по $\text{tg}\delta(t)$, °C	-43	-39	-35	-23	-42	-31
Температура конца фазового перехода $t_{\varepsilon(t)}^{\text{к.фп}}$ по $\varepsilon(t)$, °C	-45	-43	-38	-25	-45	-33
Область структурного застывания $\Delta t_{c,3} = t_c - t_3$	27	23	15	11	28	11

для всех растительных масел аналогичны. В области средних температур от -14 до -45°C обнаружены максимумы диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$, свидетельствующие о процессах диэлектрической релаксации (рис. 4). Такое сочетание зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(t)$ и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(t)$ для растительных масел (рис. 3, 4) можно интерпретировать с учетом данных для минеральных масел [19] и нефтяных парафинов [20].

В минеральных маслах такой характер зависимостей [19] связывается с процессами стеклования. Следовательно, можно предположить, что диэлектрические эффекты в растительных маслах определяются процессами стеклования. Это следует также из данных по кристаллизации парафинов [20]. Общим для растительных и нефтяных масел является то, что они представляют собой смесь кристаллизующихся и стеклющихся компонентов. В минеральных маслах стеклющиеся компоненты — это парафина-

феновые и алкилароматические углеводороды, а кристаллизующимися компонентами являются твердые парафины. В растительных маслах, очевидно, стеклющимися компонентами являются моно- и полиненасыщенные триглицериды жирных кислот, а кристаллизующимися — триглицериды насыщенных жирных кислот.

Таблица 6

Корреляционные уравнения зависимости температуры стеклования растительных масел от содержания в них триглицеридов жирных кислот

Функция	R^2
$t_c = 0.378C_{18:1} - 51.268$	0.941
$t_c = 0.348C_{\text{МЖК}} - 50.969$	0.924
$t_c = -0.348C_{\text{ПЖК}} - 20.043$	0.969
$t_c = 3.580(C_{\text{МЖК}}/C_{\text{ПЖК}}) - 41.733$	0.916

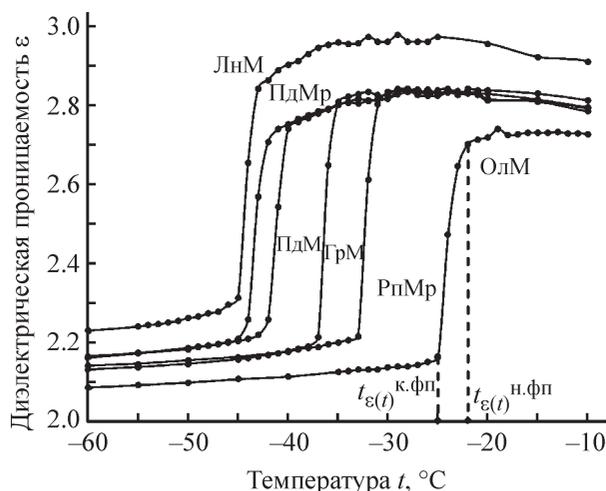


Рис. 3. Зависимости диэлектрической проницаемости растительных масел от температуры на частоте электрического поля 90 кГц.

Нерафинированные масла: ЛнМ — льняное, ПдМ — подсолнечное, ГрМ — горчичное, ОлМ — оливковое; рафинированные масла: ПдМр — подсолнечное, РпМр — рапсовое.

По данным диэлектрической спектроскопии на частоте 90 кГц для всех масел были определены температуры начала $t_{\varepsilon(t)}^{н.фп}$, конца $t_{\varepsilon(t)}^{к.фп}$ фазовых переходов (рис. 3) и температуры стеклования $t_{\text{tg}\delta\text{max}} = t_c$ (рис. 4) (табл. 5).

Установлена корреляционная связь температур фазовых переходов и температур стеклования с жирно-кислотным составом масел. Максимальная степень достоверности аппроксимации ($R^2 = 0.916-0.969$) получена для температуры стеклования растительных масел (табл. 6).

Увеличение содержания мононенасыщенных жирных кислот и снижение содержания полиненасыщенных жирных кислот в маслах приводит к смещению температуры стеклования в область более высоких температур. Температуры стеклования (табл. 5) значительно ниже температур застывания растительных масел, что объясняется образованием коагуляционных структур при кристаллизации триглицеридов насыщенных жирных кислот. По аналогии с минеральными маслами [19] область температур между температурой застывания и стеклования определяется как область структурного застывания. При известных температурах стеклования t_c и застывания t_3 (табл. 2, 5) область структурного застывания растительных масел определена как разность этих температур $\Delta t_{c,3} = t_c - t_3$ (табл. 5). Область структурного застывания масел расширяется с увеличением содержания полиненасыщенных жирных

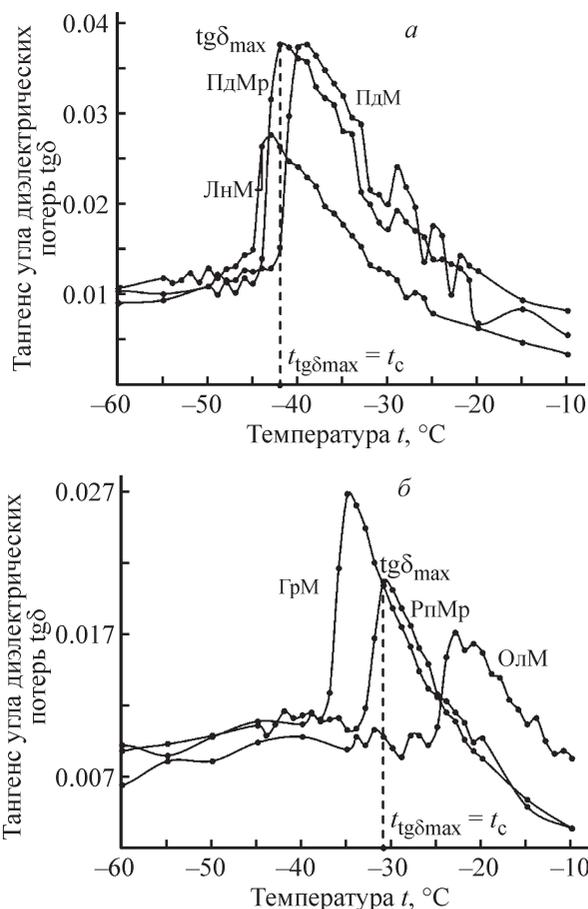


Рис. 4. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь растительных масел от температуры на частоте электрического поля 90 кГц.

Нерафинированные масла: ЛнМ — льняное (а), ПдМ — подсолнечное (а), ГрМ — горчичное (б), ОлМ — оливковое (б); рафинированные масла: ПдМр — подсолнечное (а), РпМр — рапсовое (б).

кислот и уменьшением содержания мононенасыщенных жирных кислот. Температуру стеклования следует считать истинной температурой застывания, которая позволяет устанавливать низкотемпературный предел работоспособности растительных масел, используемых в качестве электроизоляционных жидкостей.

Выводы

Установлена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками растительных масел. С увеличением плотности растительных масел их вязкость возрастает. С увеличением плотности и вязкости масел возрастает их показатель преломления. Обнаружено влияние жирно-кислотного состава масел на их физико-химические характеристики.

С увеличением соотношения триглицеридов поли- и мононенасыщенных жирных кислот плотность, показатель преломления и индекс вязкости растительных масел возрастают. Показано, что с увеличением содержания триглицеридов насыщенных жирных кислот в маслах в общем их температура застывания возрастает. С ростом показателя преломления, индекса вязкости и плотности возрастают диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери растительных масел. Во всех растительных маслах обнаружена электронно-релаксационная поляризация. В льняном масле обнаружена дипольно-релаксационная поляризация.

Предложен механизм застывания растительных масел, который интерпретируется как совокупность процессов кристаллизации триглицеридов насыщенных жирных кислот и процессов стеклования триглицеридов ненасыщенных жирных кислот. Определены температуры стеклования растительных масел. С увеличением содержания триглицеридов полиненасыщенных жирных кислот в маслах и уменьшением содержания триглицеридов мононенасыщенных жирных кислот температура стеклования масел смещается в область более низких температур. Температуру стеклования предложено считать истинной температурой застывания, которая позволяет устанавливать низкотемпературный предел работоспособности растительных масел в качестве электроизоляционных жидкостей. По разнице температур стеклования и температур застывания масел определена область структурного застывания. Показано, что диэлектрическая спектроскопия может быть использована для оценки качества растительных масел, выявления фальсификатов и для разработки масел со сбалансированным составом жирных кислот. Полученные данные могут быть использованы при выборе масел в качестве олеохимического сырья и для разработки составов электроизоляционных жидкостей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Агаев Славик Гамид оглы, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8671-6389>

Байда Александр Александрович, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4142-6847>

Георгиев Олег Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3540-5871>

Майорова Ольга Олеговна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5514-4624>

Мозырев Андрей Геннадьевич, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6769-3927>

Список литературы

- [1] Shah Z. H., Tahir Q. A. Dielectric properties of vegetable oils // J. Sci. Res. 2011. V. 3. N 3. P. 481–492. <https://doi.org/10.3329/jsr.v3i3.7049>
- [2] Corach J., Sorichetti P. A., Romano S. D. Electrical properties of vegetable oils between 20 Hz and 2 MHz // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V 39. N 16. P. 8754–8758. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.036>
- [3] Mohamad N. A., Azis N., Jasni J., Ab Kadir M. Z. A., Yunus R., Ishak M.T., Yaakub Z. Investigation on the dielectric, physical and chemical properties of palm oil and coconut oil under open thermal ageing condition // J. Electrical Eng. Technol. 2016. N 3. V. 11. P. 690–698. <https://doi.org/10.5370/JEET.2016.11.3.690>
- [4] Azmi K., Ahmad A., Kamarol M. Study of dielectric properties of a potential RBD palm oil and RBD soybean oil mixture as insulating liquid in transformer // J. Electrical Eng. Technol. 2015. V. 10. N 5. P. 2105–2119. <https://doi.org/10.5370/JEET.2015.10.5.2105>
- [5] Angeline D. R. P., Valantina S. R., Kumar V. M. Empirical models to correlate the basic physical and chemical indices of modified rice bran and mustard oil // Int. J. Food Properties. 2017. V. 20. N 11. P. 2805–2816. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1252921>
- [6] Turky G. M., El-Adly R. A. Study of phase separation and anomalous molecular behavior of Jojoba oil using dielectric spectroscopy // J. Molec. Liquids. 2017. N 242. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.126>
- [7] Ragni L., Iaccheri E., Cevoli C., Berardinelli A., Bendini A., Toschi T. G. A capacitive technique to assess water content in extra virgin olive oils // J. Food Eng. 2013. V. 116. N 1. P. 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.031>
- [8] Kumar D., Singh A., Tarsikka P. S. Interrelationship between viscosity and electrical properties for edible oils // J. Food Sci. Technol.-Mysore. 2013. V. 50. N 3. P. 549–554. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0346-8>
- [9] Prevc T., Cigic B., Vidrih R., Ulrih N. P., Segatin N. Correlation of basic oil quality indices and electrical properties of model vegetable oil systems // J. Agricultural Food Chem. 2013. V. 61. N 47. P. 11355–11362. <https://doi.org/10.1021/jf402943b>
- [10] Байда А. А., Рудакова А. В., Агаев С. Г. Диэлектрическая спектроскопия аминспиртов и полиэтиленполиаминов // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 2. С. 243–247. <https://doi.org/10.1134/s0036024413020076>

- [Baida A. A., Rudakova A. V., Agaev S. G. Dielectric spectroscopy of aminoalcohols and polyethylenepolyamines // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. N 2. P. 240–244. <https://doi.org/10.1134/s0036024413020076>].
- [11] Байда А. А., Рудакова А. В., Агаев С. Г. Частотно-диэлектрическая спектроскопия одноатомных спиртов // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 4. С. 659–663. <https://doi.org/10.1134/s0036024413040031> [Baida A. A., Rudakova A. V., Agaev S. G. Dielectric spectroscopy of monatomic alcohols // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. N 4. P. 645–648. <https://doi.org/10.1134/s0036024413040031>].
- [12] Mattson F. H., Lutton E. S. The specific distribution of fatty acids in the glycerides of animal and vegetable fats // J. Biol. Chem. 1958. N 4. V. 233. P. 868–871.
- [13] Foster R. Culinary oils and their health effects // J. Compilation. British Nutrition Foundation Nutrition Bull. 2009. N 34. P. 4–47.
- [14] Sakhno L. O. Variability in the fatty acid composition of rapeseed oil: Classical breeding and biotechnology // Cytology and Genetics. 2010. N 6. V. 44. P. 389–397.
- [15] Сканава Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1949. С. 337–362.
- [16] Ulrych J., Mentlik V. Dielectric properties of sunflower, rapeseed and commonly used mineral oil // 17th Int. scientific conf. on electric power engineering (EPE). Prague, Czech Republic, 2016. P. 347–350.
- [17] Yang J., Zhao K. S., He Y. J. Quality evaluation of frying oil deterioration by dielectric spectroscopy // J. Food Eng. 2016. V. 180. N 47. P. 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.02.012>
- [18] Sonkamble A. A., Sonsale R. P., Kanshette M. S., Kabara K. B., Wananje K. H., Kumbharkhane A. C., Sarode A. V. Relaxation dynamics and thermophysical properties of vegetable oils using time-domain reflectometry // Eur. Biophys. J. Biophys. Lett. 2017. V. 46. N 3. P. 283–291. <https://doi.org/10.1007/s00249-016-1165-7>
- [19] Агаев С. Г., Шевелева М. Г., Шаброва Л. А. Особенности фазовых переходов в углеводородах остаточных масел // ХТТМ. 1990. Т. 26. № 11. С. 600–603. <https://doi.org/10.1007/bf00725905>
- [20] Агаев С. Г., Дерюгина О. П. Температурно-диэлектрическая спектроскопия парафиновых углеводородов // Изв. вузов. Нефть и газ. 1991. № 8. С. 45–49.
-