

А.М. Осинцев, В.И. Брагинский, Д.С. Бабурчин, А.Н. Пирогов

ДИНАМИЧЕСКИЙ ФОРМОГРАФ ДЛЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Разработано устройство для исследования реологических свойств вязкоупругих сред. Устройство сочетает преимущества таких приборов, как Formograph и динамический реометр, позволяя не только определять момент гелеобразования, но и оценивать соотношения между вязкими и упругими свойствами среды.

Динамическая реология, вязкоупругие среды, датчики смещения и механического напряжения.

Введение

Объективный контроль вязкоупругих свойств гелеобразных веществ является необходимым фактором в производстве многих пищевых продуктов. Одним из примеров служит контроль гелеобразования в молоке при производстве сыров. Существуют различные способы такого контроля [1], но большинство из них, прямо или косвенно, связаны с наблюдением изменения реологических параметров среды в процессе гелеобразования. В данной статье мы остановимся лишь на нескольких методах, основанных на непосредственном механическом взаимодействии измерительного устройства с коагулирующей средой.

Одним из первых достаточно простых приборов, позволяющих непосредственно наблюдать и записывать изменение реологических характеристик при гелеобразовании в молоке стал Formagraph (Foss Electric, Hillerød, Denmark). Этот прибор широко использовался в конце XX века [2, 3] и благодаря своей простоте и надежности конструкции продолжает использоваться даже сегодня, когда появились более совершенные методы [4, 5].

Формаграф представляет собой небольшой маятник, обычно в форме петли, опущенный в кювету с коагулирующей жидкостью. Кювета совершает возвратно-поступательное движение, увлекая за собой маятник. Однако пока вязкость жидкости невелика, амплитуда колебаний маятника пренебрежимо мала. По мере образования структуры в жидкости воздействие на маятник усиливается и амплитуда его колебаний возрастает. Амплитуда колебаний записывается в течение всего процесса, позволяя сохранять и анализировать данные (в первых вариантах прибора запись производилась на фотопленку). Типичная зависимость размаха колебаний маятника от времени при коагуляции молока показана на рис. 1.

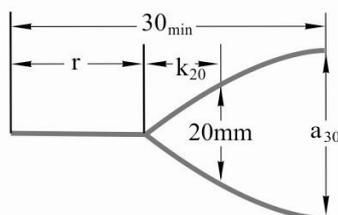
ENZYMЕ ADDITION

Рис. 1. Диаграмма сычужного свертывания молока, полученная с помощью Formagraph [2]

Как видно из рис. 1, анализ формы графика позволяет не только определить время коагуляции (r), но и ввести объективные параметры, характеризующие кинетику образования и прочность сгустка (k_{20} , a_{30}).

Одним из самых распространенных реологических методов наблюдения структурообразования в пищевых продуктах на сегодняшний день является метод динамической реологии [6–8]. Он заключается в том, что образец подвергается сдвиговой синусоидальной деформации ε небольшой амплитуды $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$. Возникающее при этом в образце напряжение сдвига θ совпадает с деформацией по частоте, но отличается по фазе колебаний $\theta = \theta_0 \sin(\omega t + \delta)$. Разность фаз колебаний δ определяется вязкоупругими свойствами образца. Так, для абсолютно упругого материала деформация и напряжение колеблются в одной фазе. Для абсолютно вязкого материала сдвиг фаз между напряжением и деформацией составляет $\pi/2$. Для вязкоупругих материалов сдвиг фаз принимает промежуточные значения. Так как сдвиг фаз между деформацией и напряжением обусловлен потерями на преодоление сил сопротивления, он характеризует потери механической энергии. Величина тангенса угла потерь

$\text{tg} \delta = \frac{G''}{G'}$ определяется отношением двух динамических модулей: модуля потерь и модуля упругости.

Физический смысл этих величин заключается в том, что модуль упругости определяет количество сохраненной энергии за каждый период колебаний. Модуль потерь определяет энергию, рассеянную за период в виде тепла. Изучение зависимости динамических модулей от времени в течение технологических процессов дает важную информацию о структурных изменениях сгустка и физико-химических факторах, лежащих в основе этих процессов. Тангенс угла потерь является важной физической величиной, характеризующей скорость релаксации связей в геле.

Целью данного исследования является разработка способа исследования гелеобразования в пищевых продуктах, сочетающего в себе простоту устройства Formagraph и информативность динамической реологии. Прибор, в основе которого лежит этот способ, мы условно назвали «динамическим формаграфом», чтобы подчеркнуть связь с двумя рассмотренными выше методами.

Объект и методы исследования

Объектом исследования являлся лабораторный прототип динамического формографа, устройство которого описано ниже. В качестве «эталонов» для градуировки, настройки и проверки работоспособности прибора использовались: упругие элементы в виде стальных пружин с известной жесткостью; вязкие элементы в виде растительного масла и глицерина; вязкоупругие элементы в виде водных растворов желатина.

Лабораторный стенд

Неподвижный зонд 3 (в виде шарика или пересекающихся пластинок) связан с датчиком механического напряжения 4. Датчик напряжения регистрирует силу $F(t)$, действующую на зонд со стороны среды, перемещающейся относительно зонда по закону $X(t)$.

Сосуд 2 может совершать вертикальные синусоидальные колебания заданной частоты ($0,1 \div 10,0$ Гц) и амплитуды ($0,5 \div 6,0$ мм). Его положение определяется датчиком 5 и задается шаговым двигателем с редуктором и кривошипом 6. Управление шаговым двигателем осуществляется блоком 7.

Сигналы с датчиков перемещения корзины и механического напряжения, испытываемого зондом, преобразуются и усиливаются блоком 8. Блоки усилителей-преобразователей 8 и управления шаговым двигателем 7 подключены к одному источнику питания 9.

Низкоуровневые функции аналого-цифрового преобразования сигналов и программной реализации USB для связи с персональным компьютером 10 осуществляются аппаратным комплексом 10 (NATIONAL INSTRUMENTS ELVIS II+).

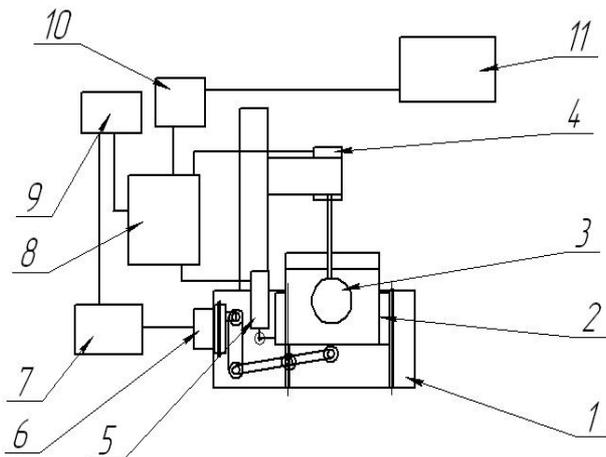


Рис. 2. Блок-схема лабораторной установки (описание в тексте статьи)

Датчик положения корзины представляет собой дифференциальный трансформатор (LVDT – linear variable differential transformer). Градуировочная кривая, снятая с датчика через усилитель при ходе корзины ± 6 мм, показана на рис. 3.

Как видно из рис. 3, характеристику датчика можно считать практически линейной при амплитуде смещения корзины до 3 мм.

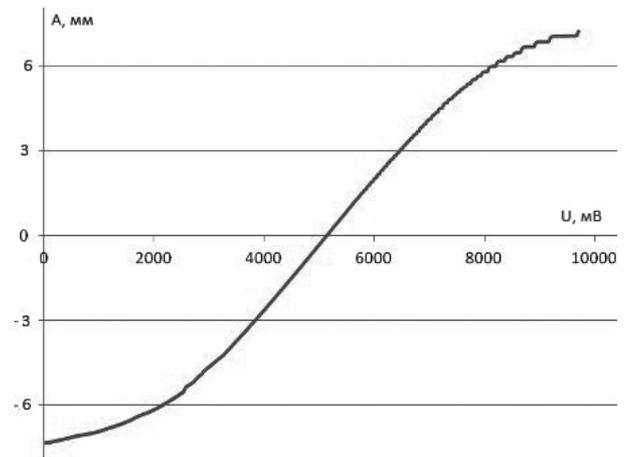


Рис. 3. Амплитудная характеристика датчика смещения корзины

Датчик напряжения собран на основе тензометрических датчиков для настольных лабораторных весов и имеет чувствительность примерно $0,1$ мН. На рис. 4 представлен градуировочный график зависимости силы, действующей на зонд со стороны прикрепленной к корзине тонкой стальной пружинки жесткостью 5 Н/м.

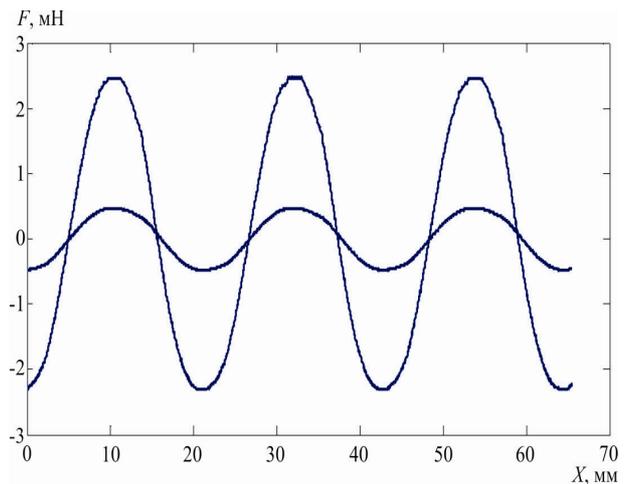


Рис. 4. Зависимость силы, действующей на зонд, для упругой вынуждающей силы

Шаговый двигатель с редуктором взят от принтера EPSON LX, кривошипная пара изготовлена самостоятельно с возможностью регулировки хода корзины. Блок управления шаговым двигателем представлен драйвером для униполярных шаговых двигателей на микросхеме KP561TM2 с регулируемым генератором П-образных импульсов на KP1006BI1.

Усилитель-преобразователь служит для согласования уровней сигналов с датчиков с аппаратным комплексом NATIONAL INSTRUMENTS ELVIS II+.

На персональный компьютер установлены драйверы аппаратного комплекса NATIONAL INSTRUMENTS ELVIS II+ и программа LabVIEW 8.5, с помощью которой непосредственно и производится обработка и запись оцифрованного аналогового сигнала.

Математическая модель установки

Первый опыт построения установки для измерения динамических характеристик сгустков на основе линейного возвратно-поступательного движения зонда в виде шарика был осуществлен несколько ранее [9]. Однако предыдущая версия установки требовала либо компенсации достаточно большой выталкивающей силы, либо учета сил инерции при движении шарика. Новая установка лишена этих недостатков, так как зонд в ней неподвижен. Рассмотрим упрощенную модель процесса, учитывая, что датчик напряжения, к которому прикреплен шарик не идеально твердый, а является упругим элементом с жесткостью k_0 .

Пусть на подвешенный на пружине жесткостью k_0 шарик массой m , уравновешенный в жидкости ($mg = F_A$), действует вынуждающая сила со стороны возвратно-поступательно движущейся относительно шарика вязкоупругой среды. Если x – координата шарика; X – координата, характеризующая смещение среды; k – константа, характеризующая упругость среды; α – константа, характеризующая вязкость среды, то уравнение движения шарика, при условии неразрушения шариком упругих связей среды (случай малых смещений), уравнение движения шарика может быть представлено следующим образом:

$$-k_0x - k(x - X) - \alpha(v - V) = m \frac{d^2x}{dt^2},$$

где $x - X$ – смещение шарика относительно среды, а $v - V$ – относительная скорость шарика $\left(v = \frac{dx}{dt}; V = \frac{dX}{dt} \right)$.

Пусть возвратно-поступательное движение среды представляет собой гармонические колебания с амплитудой A и циклической частотой Ω :

$$X = A \cdot \sin \Omega t; \quad V = A\omega \cdot \cos \Omega t. \quad (1)$$

Тогда уравнение движения шарика примет вид:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + (\omega_0^2 + \omega^2)x = A \cdot (\omega^2 \sin \Omega t + \Omega \beta \cos \Omega t), \quad (2)$$

где $\beta = \frac{\alpha}{m}$; $\omega_0^2 = \frac{k_0}{m}$; $\omega^2 = \frac{k}{m}$.

Уравнение (2) можно решить, выбрав подходящие начальные условия, например, $x(0) = 0$ и $v(0) = 0$. Однако очевидно, что общим решением этого уравнения является сумма затухающих собственных колебаний и вынужденных колебаний. Собственные колебания, являющиеся решением однородного уравнения типа (2), затухают за время порядка $\tau = \frac{1}{\beta} = \frac{m}{\alpha}$. Например, в случае ламинарного

движения шарика в жидкости с вязкостью η , $\alpha = 6\pi\eta R$, где R – радиус шарика. Для шарика радиусом 2 см в глицерине при 20 °С

$$\tau = \frac{m}{6\pi\eta R} = \frac{2\rho R^2}{9\eta} \approx \frac{2 \cdot 1200 \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{9 \cdot 1,5} \approx 0,07 \text{ с.}$$

То есть при частоте колебаний, равной 0,1 Гц, затухание собственных колебаний происходит за время порядка одного периода колебаний. Таким образом, имеет смысл записать решение уравнения (2) для больших времен ($t \gg \tau$) в виде вынужденных колебаний.

Вынужденные колебания представляют собой частное решение уравнения (2), которое может быть представлено в форме суммы синуса и косинуса, изменяющихся с частотой вынуждающей силы:

$$x = P \cdot \sin \Omega t + Q \cdot \cos \Omega t. \quad (3)$$

Подставляя это решение в дифференциальное уравнение (2), получим следующую систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} P \cdot (\omega_0^2 + \omega^2 - \Omega^2) - Q \cdot \Omega \beta = A\omega^2 \\ P \cdot \Omega \beta + Q \cdot (\omega_0^2 + \omega^2 - \Omega^2) = A\Omega \beta \end{cases}$$

Решением этой системы будет:

$$P = A \cdot \frac{\omega^2(\omega_0^2 + \omega^2 - \Omega^2) + \Omega^2\beta^2}{(\omega_0^2 + \omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2\beta^2}, \quad (4)$$

$$Q = A \cdot \frac{\Omega\beta(\omega_0^2 - \Omega^2)}{(\omega_0^2 + \omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2\beta^2}.$$

В соответствии с правилами тригонометрии решение (3) можно записать в виде синуса со сдвигом фаз:

$$x = P \cdot \sin \Omega t + Q \cdot \cos \Omega t = S \cdot \sin(\Omega t + \varphi), \quad (5)$$

где $S = \sqrt{P^2 + Q^2}$ – амплитуда смещения шарика, а

$\varphi = \text{arctg} \frac{Q}{P}$ – сдвиг фазы вынужденных колебаний шарика по отношению к колебаниям среды (1).

Как видно из решения, в нашем случае сдвиг составляет:

$$\varphi = \text{arctg} \left(\frac{\Omega\beta(\omega_0^2 - \Omega^2)}{\omega^2(\omega_0^2 + \omega^2 - \Omega^2) + \Omega^2\beta^2} \right). \quad (6)$$

Очевидно, что в случае чисто упругой вынуждающей силы $\omega \neq 0$, $\beta = 0$, а $\varphi = 0$, то есть механическое напряжение на зонде совпадает по фазе с вынуждающей силой. Такой вывод полностью согласуется с данными, приведенными на рис. 4.

В случае же чисто вязкой вынуждающей силы $\omega = 0$, $\beta \neq 0$, а $\varphi = \text{arctg} \left(\frac{\omega_0^2 - \Omega^2}{\Omega\beta} \right)$. Что не соответствует, однозначно, «классическому» значению $\varphi = \pi/2$.

Результаты и выводы

Последнюю формулу для сдвига фаз между смещением среды и механическим напряжением, возникающем на зонде, можно представить в следующей форме:

$$\varphi = \arctg\left(\frac{k_0 x_{\max} - m\Omega^2 x_{\max}}{\alpha\Omega x_{\max}}\right) = \arctg\left(\frac{F_{\max} - ma_{\max}}{F_c}\right),$$

где F_{\max} – максимальная сила механического напряжения, возникающего на зонде; ma_{\max} – максимальная сила инерции, действующая на зонд; F_c – часть вязкой силы, действующей на зонд из-за его собственного движения. Совершенно очевидно, что в случае стремления жесткости измерительной пружины к бесконечности, смещение зонда стремится к нулю, а сдвиг фаз к «классическому» значению $\varphi = \pi/2$.

Оценим параметры для нашей установки. Для глицерина, например, при 20 °С, при радиусе шарика зонда $R = 2$ см, его массе 30 г, частоте 0,3 Гц и амплитуде сдвига корзины $X_{\max} = 5$ мм, $\Omega = 1,9$ с⁻¹ и $F_{\max} = 3$ мН. Оценка жесткости тензометрического подвеса дала величину $k_0 \geq 10^5$ Н/м. Откуда: $x_{\max} \leq 3 \cdot 10^{-5}$ мм. Тогда $F_c = 6\pi\eta R\Omega x_{\max} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ мН; $ma_{\max} = m\Omega^2 x_{\max} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ мН. Таким образом, в нашей установке для чисто вязких жидкостей реализуется «классический» сдвиг фаз между смещением среды и механическим напряжением, равным $\pi/2$.

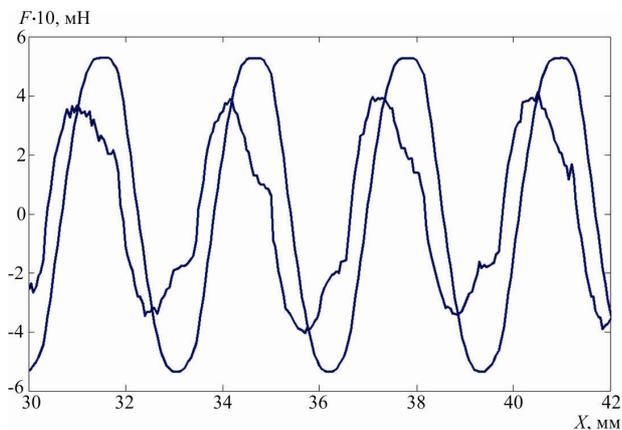


Рис. 5. Зависимость силы, действующей на зонд, для вязкой вынуждающей силы

В качестве подтверждения полученного выше вывода на рис. 5 представлены графики зависимости смещения среды X и силы механического напряжения F от времени для растительного масла. Так как вязкость масла примерно в 10 раз меньше, чем у глицерина, F_{\max} составляет около 0,3 мН, что находится вблизи предела чувствительности установки.

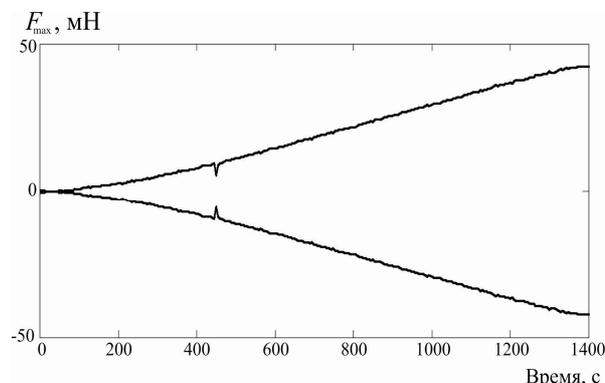


Рис. 6. Зависимость амплитуды силы, действующей на зонд, в растворе желатина от времени

Несмотря на малую амплитуду сигнала, соответствующего механическому напряжению на зонде, и тот факт, что при амплитуде смещения корзины, равной 5 мм, датчик смещения работает в нелинейном режиме (рис. 3), хорошо видно, что максимальной силе механического напряжения примерно соответствует нулевое значение сдвига корзины (то есть ее максимальная скорость). Таким образом, сдвиг фаз, действительно, соответствует примерно четверти периода.

На рис. 6 показана работа установки в режиме формографа при гелеобразовании в растворе желатина. Видно, что зависимость амплитуды механического напряжения, приложенного к зонду, качественно соответствует сигналу, представленному на рис. 1. Анализируя рисунок, можно заметить, например, что в районе 460 с вблизи зонда произошло локальное разрушение (расслоение) сгустка.

В заключение отметим, что проведенные исследования подтверждают возможность использования разработанного прибора как для определения момента начала структурообразования в коллоидных растворах, так и для исследования динамических характеристик вязкоупругих сред.

Список литературы

1. Lucey, J.A. Formation and Physical Properties of Milk Protein Gels / J. A. Lucey // Journal of Dairy Science. – 2002. – Vol. 85. – P. 281–294.
2. McMahon, D.J. Evaluation of Formagraph for Comparing Rennet Solutions / D.J. McMahon, R.J. Brown // Journal of Dairy Science. – 1982. – Vol. 65. – P. 1639–1642.
3. Farah, Z. Rennet coagulation properties of camel milk / Z. Farah, M.R. Bachmann // Milchwissenschaft. – 1987. – Vol. 42. – P. 689–692.
4. Effects of different storage conditions, the farm and the stage of lactation on renneting parameters of goat milk investigated using the Formagraph method / M. Pazzola, F. Balia, M.L. Dettori et al. // Journal of Dairy Research. – 2011. – Vol. 78. – P. 343–348.

5. Genetic analysis of rennet coagulation time, curd-firming rate, and curd firmness assessed over an extended testing period using mechanical and near-infrared instruments / A. Cecchinato, C. Cipolat-Gotet, J. Casellas et al. // Journal of Dairy Science. – 2013. – Vol. 96. – P. 50–62.

6. Методы мониторинга гелеобразования в молоке / А.М. Осинцев, В.И. Брагинский, Л.А. Остроумов и др. // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – № 9. – С. 60–63.

7. Tunick, M.H. Small-strain dynamic rheology of food protein networks / M.H. Tunick // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2011. – Vol. 59. – P. 1481–1486.

8. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins / Zh. Pang, H. Deeth, P. Sopade et al. // Food Hydrocolloids. – 2014. – Vol. 35. – P. 484–493.

9. Контроль образования молочно-белкового сгустка методом малоамплитудных динамических колебаний / А.В. Шилов, А.Н. Пирогов, А.М. Осинцев, Л.М. Захарова // Молочная промышленность. – 2009. – № 10. – С. 63–64.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел/факс: (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

A.M. Osintsev, V.I. Braginsky, D.S. Baburchin, A.N. Pirogov

DYNAMIC FORMOGRAPH FOR RHEOLOGICAL RESEARCH IN THE FOOD-PROCESSING INDUSTRY

A device for investigation of rheologic properties of viscoelastic foodstuff media is developed. The device combines advantages of such devices as Formograph and dynamic rheometer, allowing both to define the gelation time and to estimate relations between viscous and elastic properties of foodstuff media.

Dynamic rheology, viscoelastic media, strain and strength transducers.

FSBEI HVE «Kemerovo Institute of Food Science and Technology»,
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056 Russia.
Phone/fax: +7(3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

Дата поступления: 17.12.2013

