Комбинированное реологическое и трибологическое исследование различных видов шоколада

Трибологическое поведение смазывающих систем зависит от различных факторов, таких как свойства сопрягаемых поверхностей и смазки, причем последняя определяется ее собственными реологическими характеристиками. Это исследование посвящено сочетанию реологических свойств смазочного материала - в данном случае шоколада - с трибологическим поведением трибосистемы и распределением частиц по размерам.

1 Введение

Понимание влияния структурных факторов на пищу при ее пероральной обработке важно для оценки и оптимизации сенсорного восприятия пищи во время ее приема, жевания и глотания. Сенсорное восприятие пищи во время перорального приема может быть изображено с помощью трибологических и реологических измерений. Трибология, в частности, рассматривает взаимодействие, происходящее во время формирования и обработки болюса, тогда как реологические меры позволяют сделать выводы о том, как пищевые продукты ведут себя при глотании. Во время пероральной обработки пищи язык прижимается к небу и перемещается относительно последнего (см. Рис. 1). Трибосистема смазывается смесью пищи и слюны, которая называется болюс. Понимание того, как трибологическое поведение и реологические свойства дополняют друг друга, может стать ключом к всестороннему пониманию процесса пероральной обработки пищевых продуктов.

2 Образцы шоколада

Шоколадные массы различаются по своему составу и соответствующему процессу производства, например, рафинирование на роликовой или шаровой мельнице. Они представляют собой высококонцентрированные полидисперсные суспензии, обычно состоящие из частиц какао и сахара, масла какао, молочного жира, частиц молока, эмульгаторов и ароматизаторов и дополнительных ингредиентов.

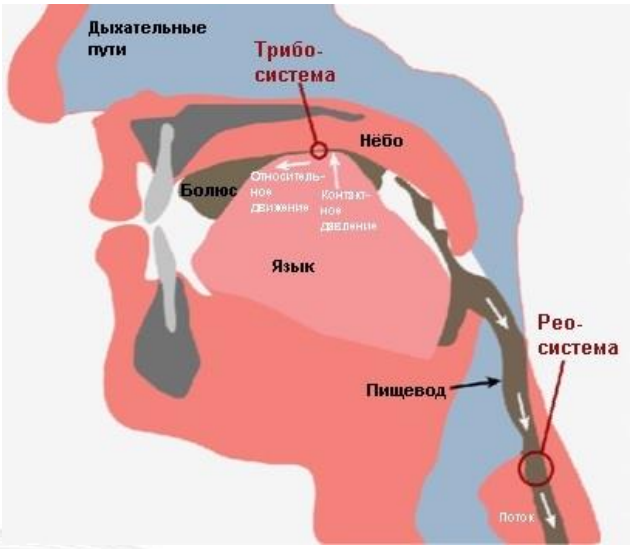

Рисунок 1: Обработка пищи перорально: потребление пищи, представленное трибосистемой с языком / болюсом / небом, и глотание, представленное реосистемой.

Для этого исследования использовались три коммерчески доступных образца шоколада и одно какао-масло. Образцы и их содержание жира приведены в таблице 1. В случае темного шоколада с начинкой жировая часть состоит из масла какао, жира пальмового масла, кокосового жира и осветленного масла. Жировые части других образцов состоят из масла какао.

Образец	Содержание жира [w/w-%]
Цельный молочный шоколад	38
99% какао-шоколад	51
Темный шоколад с начинкой	47
Какао-масло	100

Таблица 1: Содержание жира в образцах шоколада и какао-масла

3 Условия испытнаия

Взаимодействующие твердые вещества называются пробами, а жидкие шоколадные массы и какао-масло называются образцами.

3.1 Трибологические условия измерений

Трибологические тесты проводились на трибометре MCR от Anton Paar, оборудованном трибологической ячейкой с температурной системой Пельтье. Была использована конфигурация «шарик на трех штифтах», как показано на рисунке 2. Кроме того, был использован температурный кожух, управляемый Пельтье.

В рамках этого исследования трибопара язык / нёбо (см. Рисунок 1) моделировалась стеклянным шариком (натриево-кальциевое стекло диаметром 12,7 мм), прижатым к штифтам полидиметилсилоксана (PDMS) (см. Рисунок 2). Штифты PDMS изготовлены из Sylgard 184 (Dow Corning) в соотношении с отвердителем 8:1, отвержденного в печи в течение 1 часа при T = 70 °C.

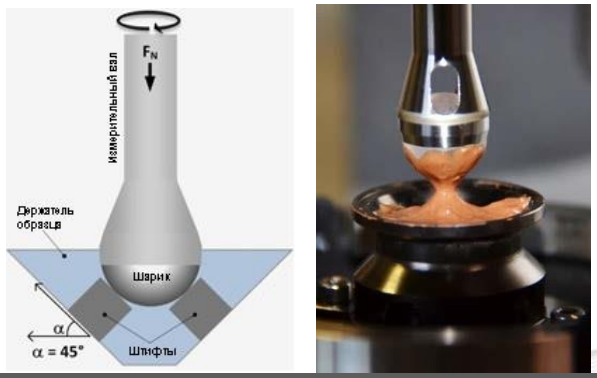

Рисунок 2: Схема тестовой конфигурации «шарик на трех штифтах» (слева) и изображение установки, заполненной образцом шоколада (справа).

3.2 Реологические условия измерений

Реологические измерения проводились на модульном компактном реометре (MCR) от Anton Paar с температурной системой Пельтье (PTD) и измерительной системой CC27.

3.3 Измерение размера частиц

Распределение частиц по размерам образцов шоколада измеряли с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Anton Paar PSA 1190 L.

4 Проведение эксперимента

4.1 Трибологические измерения

Поверхности языка и неба относительно мягкие, и испытываемые там контактные давления находятся в диапазоне от 3 до 27 кПа. Здесь такие условия мягкого контакта моделируются с использованием сравнительно мягкого образца PDMS и с применением низкой нормальной силы, равной 1 Н. Трибологические испытания проводятся в четыре этапа.

1. Измерительный вал опускается до тех пор, пока поверхность стеклянного шарика не коснется штифтов PDMS. Это достигается путем опускания измерительного вала до тех пор, пока не будет обнаружена нормальная сила 0,5 Н. Такая низкая нормальная силовая нагрузка позволяет избежать шоковой нагрузки или резких ударов по поверхности образца.
2. Нагрузка увеличивается до испытательной в 1 Н. Затем система выдерживается при испытательной нагрузке в течение 5 минут, чтобы обеспечить частичное ослабление напряжений, возникающих при контакте, путем приложения испытательной нагрузки.
3. Скорость скольжения увеличивается логарифмически с 10^{-5} мм / с до 103 мм / с (80 точек данных, логарифмически уменьшая длительность точки измерения с 10 с до 1 с).
4. Скорость скольжения увеличивается логарифмически с 10^{-5} мм / с до 103 мм / с (80 точек данных, логарифмически уменьшая длительность точки измерения с 10 с до 1 с).

Эта процедура повторяется три раза с разрывом контакта между каждым прогоном. Повторение процедуры позволяет запустить трибосистему. Каждое повторение называется прогоном. В течение всего теста образец остается в держателе образца. Измерения проводились в двойном определении, используя новый набор образцов PDMS для каждого повторения.

4.2 Реологические измерения

Реологические измерения проводились в режиме контроля скорости сдвига. Эти измерения определяют кривые вязкости соответствующих образцов. Данные были интерпретированы для получения значений предела текучести путем подгонки измерений к модели Кассона. Процедура измерения включает в себя пять этапов.

Доказательство воспроизводимости дается дублирующими измерениями.

1. Заполнение образца в цилиндр и опускание боба.
2. 5 мин. ожидания.
3. Предварительный сдвиг в течение 30 с при 1 $с^{-1}$.
4. 5 мин. ожидания.
5. Изменение скорости сдвига от 3 * 10^{-2} $с^{-1}$ до 100 $с^{-1}$ (22 точки данных, логарифмическое уменьшение длительности точки измерения с 60 с до 2 с).

4.3 Измерение размера частиц

Измерения распределения частиц по размерам проводились в жидком режиме. Поэтому образцы шоколада были расплавлены и диспергированы в подсолнечном масле перед измерением. Насос и мешалка работали на минимальной скорости. Для оценки использовалось среднее из двух измерений и модели Фраунгофера.

5 Результаты и Выводы

Расширенные кривые Штрибека можно разделить на статический и динамический режимы трения. Точка перехода указывает, сколько силы требуется, чтобы преодолеть статическое трение и привести систему в движение. Минимальное усилие, требуемое здесь, является отрывным, или ограничивающей силой, и соответствующее трение известно как ограничивающее трение системы. Как только система приводится в движение, кривая Штрибека может быть дополнительно разделена на граничный, смешанный и гидродинамический режимы смазывания.

5.1 Предельное трение и предел текучести

На рисунке 4 расстояние скольжения нанесено на график относительно значений крутящего момента. Расстояние скольжения рассчитывается по углу отклонения и радиусу стеклянного шарика. На графике предельное трение обозначено как точка перегиба кривой. До достижения предельного трения трибосистема в основном подвергается деформации. Наибольшее значение для предельного трения трибосистемы наблюдается для цельного молочного шоколада. Возможное объяснение - сложная структура в образце, возможно, из-за стерических взаимодействий частиц, которые необходимо разрушить, прежде чем система будет приведена в движение. Максимальное предельное трение хорошо коррелирует с определениями пределов текучести, поскольку предел текучести цельного молочного шоколада также является самой высокой точкой (см. Таблицу 2). Одинаковый порядок ограничения трения и предела текучести наблюдается для 99% какао-шоколада и темного шоколада с начинкой.

Образец	Точка течения [Pa]
Цельный молочный шоколад	16
99% какао-шоколад	11.5
Темный шоколад с начинкой	1.4
Какао-масло	Не обнаружена

Таблица 2: Точка текучести образцов от подгонки к модели Кассона (значения представляют собой средние значения из повторных измерений кривой вязкости).

Для масла какао отклонение от непрерывного увеличения расстояния скольжения происходит при самых низких силах трения. Это может быть связано с тем, что масло какао не содержит частиц и, следовательно, не существует структуры, которая могла бы противодействовать началу макроскопического движения в соответствии с отсутствием предела текучести.

В отличие от других образцов, темный шоколад с начинкой демонстрирует резкое увеличение расстояния скольжения (см. Рисунок 3).

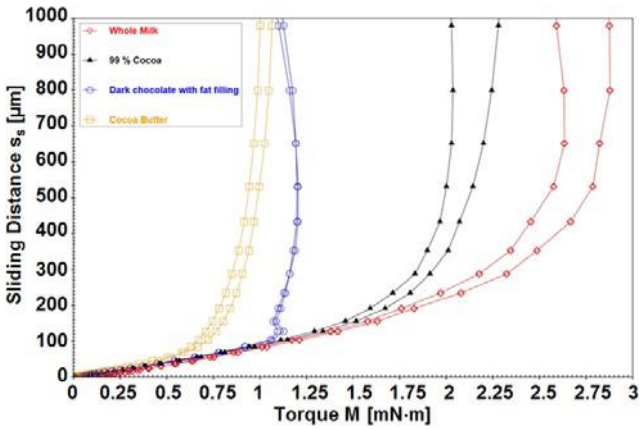

Рисунок 3: Расстояние скольжения, построенное в зависимости от крутящего момента трибосистемы стекло / шоколад / PDMS при T = 37 ° C (график Лин-Лин, 3-й прогон).

В самом начале резкого увеличения, приблизительно при 1,1 мН * м, кривая показывает излом. Интересно, что расстояние скольжения, покрытое этим изломом, составляет приблизительно 50 мкм. Это находится в диапазоне размеров более крупных частиц, которые были обнаружены только в темном шоколаде с начинкой. Можно попробовать обсудить, связано ли это конкретное поведение с наличием более крупных частиц в темном шоколаде с начинкой, поскольку более крупные частицы могут противодействовать началу макроскопического движения трибосистемы.

Распределение частиц по размерам образцов шоколада показано на рис. 4. Широта распределений отличается: темный шоколад имеет самое широкое распределение; 99% какао имеет самый узкий. Темный шоколад показывает самые большие частицы с d90 на 26 мкм

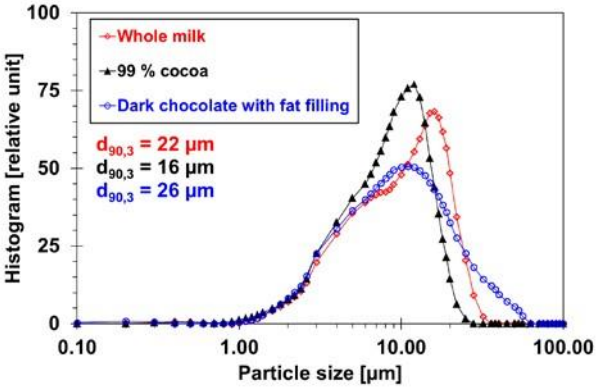

Рисунок 4: Распределение по размерам частиц образцов шоколада.

5.2 Динамическое трение и вязкость

Результаты линейного изменения скорости скольжения в виде расширенных кривых Штрибека показаны на рисунке 5. Трибосистема с образцом шоколада из цельного молока показывает самое высокое сопротивление трения во всем диапазоне скоростей скольжения. В режиме промежуточной скорости скольжения цельный молочный шоколад и 99% какао-шоколад демонстрируют отчетливо различающиеся характеристики трения, тогда как в гидродинамическом режиме кривые показывают сходные тенденции (увеличивающиеся почти параллельно скорости скольжения).

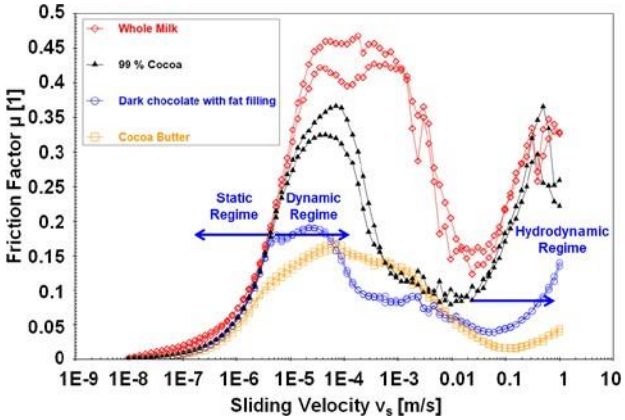

Рисунок 5: Расширенные кривые Штрибека для трибосистем стекло / шоколад / PDMS при T = 37 ° C (линейный график, 3-й прогон). Соответствующие режимы трения отмечены для темного шоколада с системой заполнения жиров.

В отличие от 99% какао-шоколада, кривые Штрибека для цельного молочного шоколада показывают проскальзывание при промежуточных скоростях скольжения.

Какао-масло дает самое низкое трение, за исключением промежуточного диапазона скоростей скольжения, где коэффициент трения с темным шоколадом с начинкой еще ниже. Это не может быть соотнесено с различиями в вязкости образца, поскольку какао-масло демонстрирует самую низкую вязкость во всем диапазоне скоростей сдвига (см. Рисунок 6). 99% какао-шоколад и темный шоколад с начинкой имеют одинаковое содержание жира (51% и 47% соответственно). Однако вязкость 99% какао-шоколада явно выше. Одним из возможных объяснений может быть еще более широкое распределение частиц по размеру темного шоколада с начинкой. В случае широкого распределения частиц по размерам мелкие частицы могут заполнять пустоты между более крупными частицами и, таким образом, обеспечивать более высокую максимальную фракцию упаковки (эффект Фарриса). Это, опять же, дает более низкую вязкость суспензии.

Авторы предлагают два возможных объяснения наблюдаемого трибологического поведения:

- Одним из возможных объяснений может быть рост структурных областей в образце темного шоколада с начинкой, скользящим друг против друга, что приводит к снижению коэффициентов трения.
- Другим возможным объяснением могут быть сферические частицы какао, катящиеся друг против друга с эффектом уменьшения коэффициента трения (как в шарикоподшипниках).

При более высоких скоростях скольжения трибосистемы переходят в режим гидродинамического трения (см. Рис. 4). В гидродинамическом режиме трения, как и ожидалось, на фрикционное поведение влияет вязкость образца. С увеличением вязкости образца переход в гидродинамический режим происходит при меньшей скорости скольжения, при v_s ≈ 30 мм/с для цельного молока и 99% какао-шоколада, при v_s ≈ 80 мм/с для темного шоколада с толстой начинкой и v_s ≈ 200 мм/с для какао-масла Значения коэффициента трения при скоростях скольжения, превышающих 200 мм/с, следуют той же тенденции, что и значения их вязкости (см. Рисунок 5 и Рисунок 6)

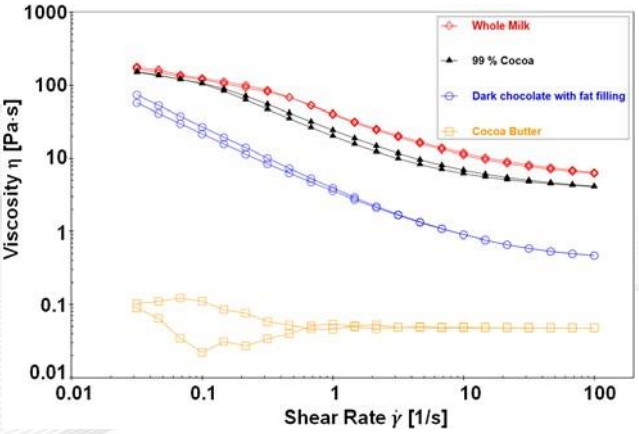

Рисунок 6: Кривые вязкости образцов расплавленного шоколада при T = 37 ° C (измерение с контролем скорости сдвига).

5 Заключение

Итак, показано, что объединение результатов трибологических и реологических тестов обеспечивает всестороннее понимание поведения трибосистем. При очень низких скоростях скольжения, а также в гидродинамическом режиме могут быть обнаружены взаимосвязи между реологическими свойствами образца расплавленного шоколада и его трибологическим поведением. Далее, существуют различные режимы расширенных кривых Штрибека, а именно в пределах промежуточного диапазона скоростей скольжения, где трибологические измерения позволяют получить дополнительную информацию о поведении системы в дополнение к отдельным реологическим данным. Можно выделить следующие моменты:

- Даже если есть сходства с точки зрения распределения размера частиц и реологического поведения, трибологическое поведение может отличаться. Это позволяет получить дополнительную информацию посредством трибологических исследований.
- Полидисперсность играет роль в реологическом поведении образцов шоколада (эффект Фарриса).

Помимо этого, расширенные кривые Штрибека позволяют оценить фрикционное поведение при переходе от статического трения к динамическому.

Представленные выше методы в настоящее время используются как для контроля качества, так и для исследований и разработок продуктов питания и напитков. Еще более глубокое понимание процесса обработки пищи при пероральном приеме может быть достигнуто путем сочетания трибологических измерений и характеристик вкусовых ощущений с реологическими измерениями. Поскольку известно, что частицы какао являются абразивными, могут быть возможные применения, представляющие интерес для машиностроения, такие как рафинеры или насосы.

Со структурной точки зрения, было бы интересно исследовать влияние стерических и межфазных взаимодействий твердых и жидких ингредиентов шоколадных масс и составляющих их поверхностей.

Этот отчет касается только взаимодействия самого образца пищи. Можно расширить область этого исследования, приняв во внимание дополнительные факторы влияния, добавлением таких компонентов, как слюна, для имитации условий, приближенных к реальным.