

文章编号:1009-038X(2004)03-0027-03

辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变性质(I)

胡飞¹ 孟繁世²

(1. 华南理工大学 食品与生物工程学院, 广东 广州 510640; 2. 山东鲁南制药股份有限公司, 山东 临沂 276006)

摘 要: 通过合成不同取代度的辛烯基琥珀酸淀粉酯, 采用旋转粘度计研究了不同产品淀粉糊的流变特性。结果表明, 所有淀粉样品糊均呈现假塑性流体特征, 取代度越大的样品, 其糊的表现粘度越高, 触变性相应减弱。

关键词: 辛烯基琥珀酸淀粉酯; 流变性; 粘度

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

Rheological Properties of Starch Octenyl Succinate Anhydride

HU Fei¹, MENG Fan-shi²

(1. College of Food & Biological Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Nunan pharmaceutical corporation Ltd., Linyi 276006, China)

Abstract: Starch octenyl succinate anhydride (SSOS) with different degree of substitution was synthesized. The rheological properties of the starch products were studied by rotary viscosimeter. The results showed that the starch pastes are of pseudoplastic characteristics. The apparent viscosity of the pastes increased with the increase in the degree of substitution, and showed shear-thinning nature and lower thixotropy.

Key words: starch octenyl succinate anhydride; rheological properties; viscosity

烯基琥珀酸淀粉酯属酯类淀粉, 它是以原淀粉或淀粉衍生物为原料, 与不同长度碳链的烯基琥珀酸酐(简称 ASA)经酯化反应而得到的产物。辛烯基琥珀酸淀粉酯(SSOS)是允许用于食品中的烯基淀粉酯, 其中文俗称纯胶。与传统的变性淀粉不同, 烯基琥珀酸淀粉同时在淀粉分子链上引入了亲水和亲油两性基团, 使其具有某些独特的性能, 拓宽了应用范围。目前, 国内因受原材料限制等诸多因素影响, 这种淀粉酯一直未能实现大规模工业化生产。我国从1988年就开始从美国进口纯胶, 作为阿

拉伯胶的替代品, 价格较为昂贵^[1]。

流变学是研究物质在外力作用下发生形变和流动的科学, 主要研究剪切应力、剪切速率以及时间之间的关系。研究流体的流变性时, 按照剪切应力和剪切速率的关系, 可以把流体分为牛顿型流体和非牛顿型流体。非牛顿流体中又分为时间依赖性流体和非时间依赖性流体。非时间依赖性流体的流变行为与时间无关, 其中假塑性流体的表现粘度随剪切速率的不断增加而降低, 即发生“剪切稀化”, 而胀塑性流体的情形则刚好相反。对于时间不依赖

收稿日期: 2003-09-17; 修回日期: 2003-11-11。

基金项目: 华南理工大学自然科学基金项目(321-E52780)资助课题。

作者简介: 胡飞(1972-), 男, 湖北荆州人, 讲师, 工学博士。

性的假塑性流体和胀塑性流体,可以用幂定律来表示其剪切应力和剪切速率的关系^[2]。

淀粉一般是先制成糊再使用,糊的性质非常重要。研究淀粉糊的流变性质及其它理化性质意义重大,以便适应各种用途的使用要求。作者采用旋转粘度计分别研究了不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变特性。

1 材料与方法

1.1 实验原料

玉米淀粉:广东顺德粮油工贸有限公司提供;不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯:实验室制备,在碱性条件下,辛烯基琥珀酸酐与淀粉作用,通过调节反应条件,制备出取代度大小不同的系列产品。

1.2 实验仪器

Model DV-I 型 Brookfield 旋转粘度计:美国产;79-3 型恒温磁力搅拌器:上海司乐仪器厂产品;AEL-200 电子分析天平:陕西衡器厂产品;HH-2 数显型恒温水浴锅:江苏金坛市富华电器有限公司产品;AD-4712 型水分测定仪:日本岛津公司产品。

1.3 实验方法

准确称取玉米淀粉及不同取代度的辛烯基琥珀酸淀粉酯样品,用蒸馏水将它们配成质量浓度为 8 g/dL 的溶液,搅拌使之充分分散,然后在沸水浴中加热糊化 5 min。取适量样品在 25 ℃ 下用旋转粘度计测量流变参数,得出流变模型。

2 结果及讨论

2.1 不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变模型

将不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯配成 8 g/dL 的淀粉糊,用旋转粘度计进行测试。它们在 25 ℃ 下剪切应力和剪切速率的关系见图 1。

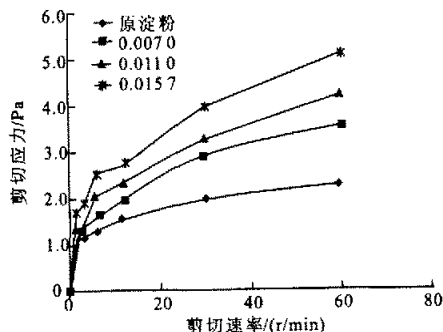


图 1 不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变特性

Fig.1 Rheological properties of different SSOS products

由图 1 可见,辛烯基琥珀酸淀粉糊的流变曲线

是经过原点、且不同程度地凸向剪切应力轴的曲线,可以判断出它们均属于非牛顿流体。剪切应力随剪切速率的增大而增大,具有假塑性流体特征。当剪切速率相同时,剪切应力随取代度的增大而增加。根据流变曲线的形状,用幂定律 $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^m$ 来描述辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变曲线。

通过一元非线性回归,得出所有样品的 k, m 值及相关系数 R^2 。由表 1 可以看出,采用幂定律来描述时,相关系数在 0.968 8~0.984 3 之间,表明幂定律可以对辛烯基琥珀酸淀粉糊的流变特性曲线进行较好的拟合。

表 1 不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变特性

取代度	稠度系数 $k/$ ($\text{Pa} \cdot \text{min}^m$)	流动 系数 m	相关 系数 R^2
0	0.961 3	0.205 4	0.968 8
0.007 0	0.986 0	0.308 1	0.984 3
0.011 0	1.132 2	0.312 3	0.979 1
0.015 7	1.430 3	0.332 5	0.977 6

表 1 中的数据同时还表明,稠度系数 k 随着酯化基团取代度的增加而增大,流动系数 m 值的变化情况也与此类似,且所有样品的 m 值都小于 1,更好地表明酯化前后玉米淀粉糊均为假塑性流体。

2.2 取代度对辛烯基琥珀酸淀粉酯表观粘度的影响

温度为 25 ℃、质量浓度为 8 g/dL 的上述 4 个不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯在不同的剪切速率下与表观粘度的关系见图 2。

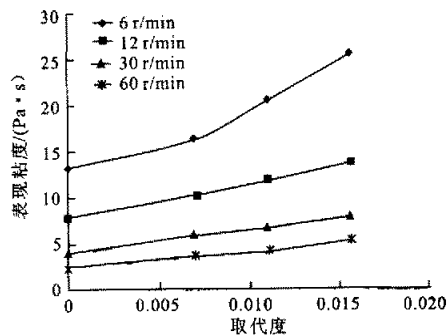


图 2 不同取代度对辛烯基琥珀酸淀粉酯表观粘度的影响

Fig.2 Effect of different DS on apparent viscosity of SSOS

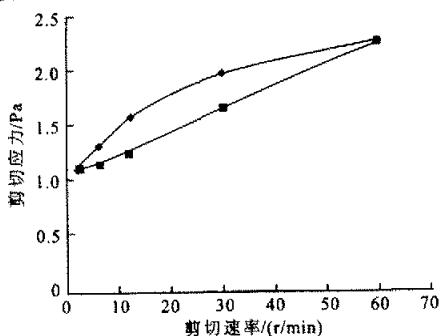
由图 2 可见,辛烯基琥珀酸淀粉糊的表观粘度随着剪切速率的升高而降低,具有剪切变稀现象。从图中还可看出,淀粉经辛烯基琥珀酸酐酯化后,表观粘度比玉米淀粉增大了。取代度对辛烯基琥珀酸淀粉糊的表观粘度有较大的影响,在相同的剪切

速率下,随着取代度的增大,淀粉糊的表现粘度值显著增加。这是由于淀粉样品分子引入大分子酯化基团后,支链增多,空间结构复杂化,取代度越大,分子支链段也越多,对流动产生的粘性阻力相应增大。因此,取代度的增加引起了表现粘度的增大。

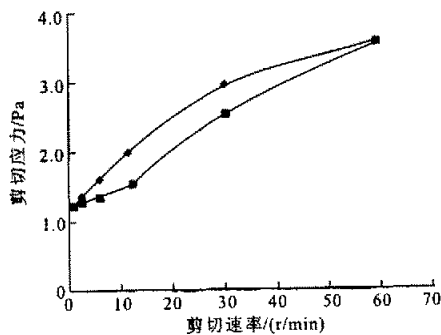
2.3 辛烯基琥珀酸淀粉酯的触变性

随着剪切速率逐渐增大,当到达预定的最大剪切速率($\gamma_{\max}=60 \text{ r/min}$)后,再将剪切速率逐渐降低至起点,由此测定辛烯基琥珀酸淀粉酯的触变性。如果剪切应力的上行曲线与下行曲线间存在滞后,有滞后圈产生,表明样品具有触变性。滞后圈的大小可表示触变性的强弱,面积越大触变性越大,反之越小。图3表示质量浓度为 8 g/dL ,温度为 25°C 时不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯的触变性。

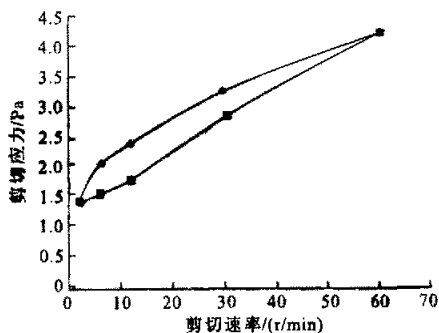
图3表明,在 25°C 时, 8 g/dL 的玉米淀粉和不同取代度的辛烯基琥珀酸淀粉酯溶液具有触变性,且随着取代度的增加,触变性有所减小,但不明显。



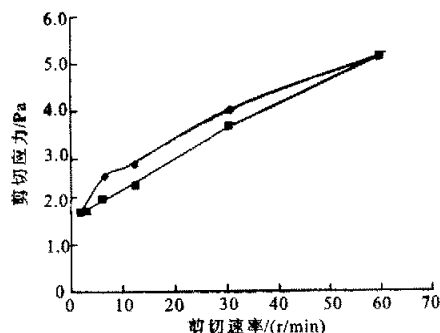
(a) 玉米淀粉的触变性



(b) 取代度 0.0070 的辛烯基琥珀酸淀粉酯的触变性



(c) 取代度 0.0110 的辛烯基琥珀酸淀粉酯的触变性



(d) 取代度 0.0157 的辛烯基琥珀酸淀粉酯的触变性

图3 辛烯基琥珀酸淀粉酯的触变性

Fig.3 Thixotropy of SSOS with different DS

3 结论

考察了辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变性质,并结合流变学理论对实验结果进行了研究。实验证明:

1) 不同取代程度的辛烯基琥珀酸淀粉酯均呈现假塑性流体特征,符合幂定律 $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^m$, 其中 k , m 为常数。辛烯基琥珀酸淀粉糊的粘度随着剪切速率的升高而降低,具有剪切变稀现象。取代度对辛烯基琥珀酸淀粉糊的表现粘度有较大的影响,在相同的剪切速率下,随着取代度的增大,淀粉糊的表现粘度值增加。

2) 在 25°C 、 8 g/dL 的玉米淀粉和辛烯基琥珀酸淀粉糊溶液具有触变性,随着取代度的增大,触变性有所减少,但不明显。

参考文献:

- [1] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州:华南理工大学出版社,1992.
- [2] 陈克复. 食品流变学及其测量[M]. 北京:轻工业出版社,1989.
- [3] 李国选. 烯基琥珀酸淀粉酯的制备[J]. 淀粉与淀粉糖,1993,(2):44-46.
- [4] 郑茂强. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备工艺研究[J]. 食品科技,2002,(8):28-29.
- [5] Shinji Tamaki. Structural change of maize starch granules by ball-mill treatment[J]. Starch,1988,50: 342-348.

(责任编辑:朱明)