

谷朊粉/淀粉/甘油混合体系的流变行为与力学性能*

张其斌 宋义虎** 郑 强**

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 研究了甘油增塑谷朊粉/淀粉混合体系的动态流变行为与单轴拉伸力学性能,考察了淀粉与水含量的影响.研究表明,含水量 10% 的混合体系储能模量(G')随淀粉含量增大而增大,并在 100℃ 出现橡胶平台.增塑谷朊粉在 30℃ 呈现凝胶特性,在 80℃ 出现交联网络结构.淀粉粒子可与小麦蛋白质形成复杂相互作用,阻碍蛋白质链段运动,导致模量与强度增加,断裂伸长率降低.含水量为 20% 与 25% 时,水份在淀粉粒子与蛋白质网络间起稀释和润滑作用,拉伸强度与断裂伸长率随淀粉含量的增高而降低.

关键词 谷朊粉, 淀粉, 流变学, 单轴拉伸

作为绿色可再生资源,植物蛋白质如小麦蛋白、大豆蛋白、玉米蛋白及其他豆类蛋白等用于制备可降解高分子材料的研究引起广泛关注^[1~2].小麦是最重要的粮食作物之一,生产量远远多于其他植物蛋白质. Dean 和 Duxbury 等^[3]采用植物蛋白质和小麦面粉(主要成分为淀粉与蛋白质)制备可食性生物塑料(edible bioplastic, EBP). EBP 可用于制作餐具与食品包装容器,弃后也可用作动物饲料而实现零废弃.

在不加增塑剂时,蛋白质与淀粉的加工性能差,难以成型.采用适当的增塑剂能改变生物大分子的三维空间结构,降低分子间作用力,增加自由体积与分子链能动性,从而提高材料优异的加工性、延展性与弹性.小麦蛋白质具有较强亲水性,含水量对蛋白质的玻璃化转变和生物活性有决定性影响^[4~6].水的沸点较低,长期放置易挥发,因而水增塑的 EBP 性能不稳定.然而,将水与其它亲水性增塑剂共同使用,是调节 EBP 加工性能和力学性能的有效方法.甘油沸点较高,性能稳定,对许多生物大分子均具优良的增塑作用^[7~9],是小麦蛋白质塑料最常用的增塑剂之一.

研究发现,淀粉、蛋白质种类、模压温度和含水量对 EBP 力学性能和流变特性有较大影响.然而,鉴于目前基本都采用高温模压法制备 EBP,对冷压方法制备 EBP 涉及较少的状况,研究冷压法制备 EBP 体系有助于探明温度、含水量、淀粉含

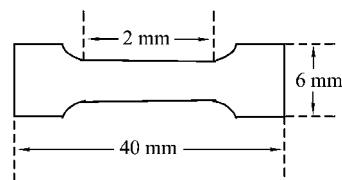
量对 EBP 形成过程的影响.需要指出,涉及 EBP 流变行为的研究报道更不多见,而流变行为无论对于其制备还是其最终性能都有着重要关联.本文以谷朊粉(主要成分为麦谷蛋白和麦醇溶蛋白)、淀粉、甘油为原料,采用冷压法制备 EBP,借助动态流变学方法与力学性能分析方法,考察淀粉和水份对甘油增塑谷朊粉/淀粉体系的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试样制备

谷朊粉(蛋白质含量 $\geq 75\%$),小麦淀粉(白度 ≥ 95 ,细度为 100 目),均为上海旺味食品有限公司生产.甘油(分析纯),为杭州试剂有限公司生产.

将谷朊粉、小麦淀粉、甘油分别按质量比 21/0/9、18/3/9、15/6/9、12/9/9 比例混合均匀,置于小型三辊研磨机(SG-65,秦皇岛市抚宁轻化机械厂)中室温下混炼 15 min,将混合物辊压成 2 mm 厚的长片形片材.将片材裁成直径 25 mm 的圆形样片,用于流变行为测试;将片材裁成 6 mm $\times$ 40 mm 的哑铃形样条,用于力学性能测试.哑铃形样条形状如示意图所示.



* 2007-04-23 收稿, 2007-06-07 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50473039)和高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20040335077)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: s-yh0411@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn

将试样置于相对湿度(RH)分别为 0%、55%、75% 的干燥器中,平衡 48 h,获得含水量分别为 10%、20%、25% 的试样。

1.2 测试与表征

采用先进流变扩展系统(ARES 2/ARES-9A,美国 TA 公司)进行动态流变测试。动态温度扫描的温度范围为 30 ~ 115℃,频率为 1 rad/s,应变为 0.1%;动态频率扫描的应变为 0.1%,温度为 30℃。测试前将暴露在空气中的试样表面涂一层石蜡油,以防止水份挥发。采用平行板模式,应变值的选取足以确保测试在线性粘弹范围进行。

采用万能试验机(SANS CMT4204,深圳新三思公司)进行单轴拉伸性能测试。拉伸速率为 20 mm/min,温度为 30℃。测试前在试样条表面涂一层石蜡油,以防止水份挥发。

2 结果与讨论

2.1 流变特性

2.1.1 温度依赖性 通常,蛋白质在水分存在下可通过二硫键、氢键、范德华力以及疏水作用等而形成网络结构^[10]。塑化淀粉的制备通常在 110 ~ 150℃ 进行,以削弱淀粉分子间的氢键作用,降低玻璃化转变温度(T_g),在分解前实现微晶的熔融,从而使淀粉具备热塑性加工性能^[11,12]。相反,在常温下混炼制备谷朥粉/淀粉/甘油体系时,淀粉没有发生塑化,以颗粒状态分散于增塑蛋白质网络中。图 1 给出了谷朥粉/淀粉/甘油共混体系动态储能模量(G')、损耗正切($\tan\delta$)随温度的变化。由图 1(a)可见,随淀粉含量增加 G' 逐渐增大,表明淀粉颗粒以填料形式存在于蛋白质网络中,起补强作用。温度低于 90℃ 时, G' 随温度升高而降低,反映了共混体系的玻璃化转变或软化^[13~15]。 G' 在 97 ~ 110℃ 范围出现橡胶平台,且随淀粉含量增大,出现橡胶平台的温度向高温偏移(如图 1a 中箭头方向所示)。Salvado 等^[16~18] 发现,淀粉可在一定温度下发生凝胶化,使生面团的 G' 随温度升高而显著增大。显然,在谷朥粉/淀粉/甘油体系中,水份主要存在于甘油富集相,淀粉粒子仅起填料作用,且在升温过程中不发生凝胶化。由图 1(b)可见,共混物在温度低于 90℃ 时呈现一定程度的弹性($\tan\delta < 1$),而淀粉含量增加使 $\tan\delta$ 值减小,表明淀粉羟基与蛋白质分子间相互作用使蛋白质分子链段运动变困难。对于不含淀粉的样品, $\tan\delta$ 曲线在 57℃ 附近出现峰值,对应增塑

蛋白质的玻璃化转变。对于谷朥粉/淀粉/甘油体系, $\tan\delta$ 曲线在 50℃ 和 65℃ 出现两个峰,分别对应增塑蛋白质以及淀粉粒子表面吸附蛋白质的玻璃化转变。

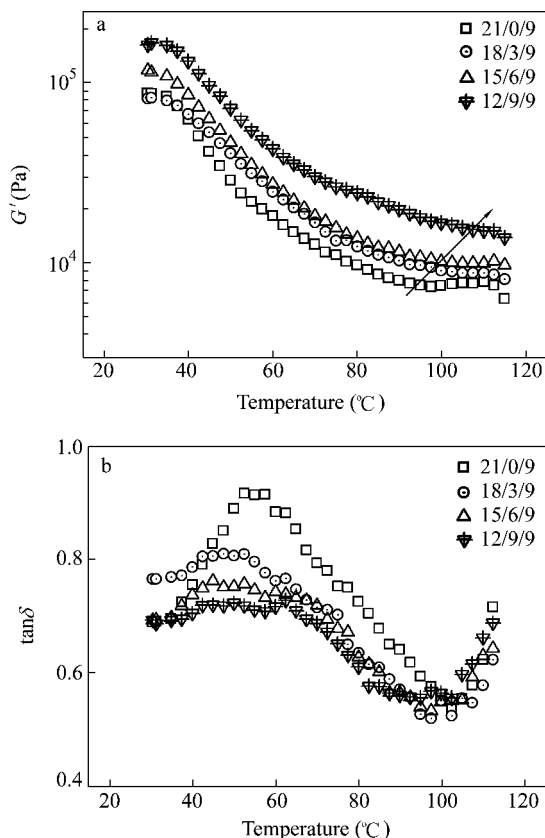


图 1 The temperature dependence of (a) the dynamic storage modulus (G') and (b) loss tangent ($\tan\delta$) for 10% moisture gluten/starch/glycerol mixtures

2.1.2 频率依赖性 图 2 给出 30℃ 和 80℃ 时共混体系 G' 与 $\tan\delta$ 的频率(ω)依赖性。在所研究的 ω 范围内, $\tan\delta < 1$,表明体系具有类固态性质。在低 ω 区域($\omega < 0.3 \text{ rad s}^{-1}$),谷朥粉/甘油混合物的流变行为不符合线性粘弹理论。30℃ 时, $G' \propto \omega^{0.31}$,表明体系呈现凝胶特性。在谷朥粉/淀粉/甘油体系中,随淀粉含量增大,低 ω 区域 G' 逐渐出现“第二平台”特征,表明淀粉粒子与蛋白质分子间存在较强的物理相互作用,体系内部存在附加“物理网络结构”^[19]。淀粉与蛋白质相互作用导致低 ω 区域 $\tan\delta$ 随淀粉含量增高而降低,这意味着蛋白质链段松弛受到抑制。80℃ 时,低 ω 区域体系的 G' 与 ω 无关,而呈现显著的橡胶平台特征,表明由于二硫键交联,体系内部出现化学网络结构^[20,21],且随淀粉含量的增大,橡胶平台模量增

大.

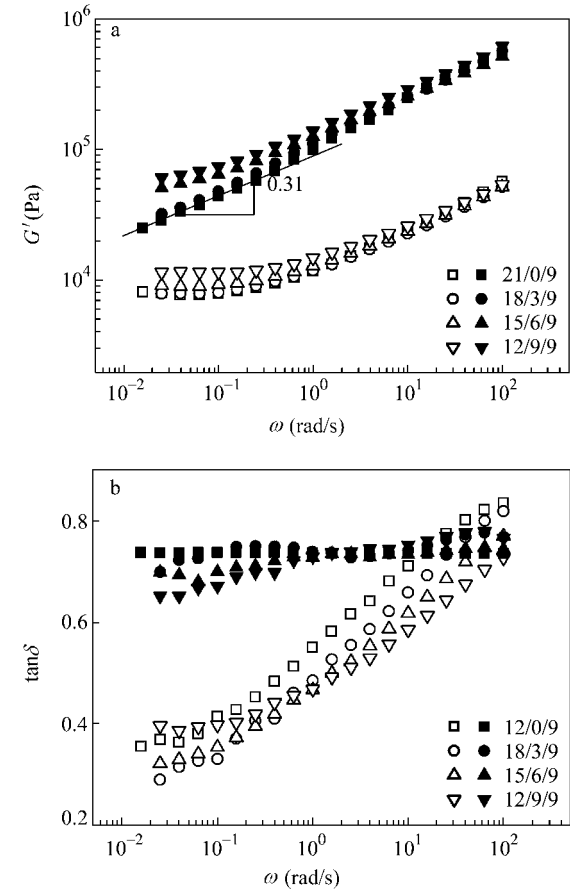


图 2 10% 水分谷朊粉/甘油混合物的 (a) 动态储能模量 G' 和 (b) 损耗角正切 $\tan \delta$ 随频率 ω 的变化 (实线为 30℃, 虚线为 80℃)

2.2 力学性能

图 3 给出了不同含水量共混体系的应力-应变曲线。可见,当含水量为 10% 与 20% 时,体系呈现屈服行为,谷朊粉/甘油混合物的屈服应变为 8% ~ 16%,而增大淀粉含量导致屈服应变降低。通常,蛋白质网络的屈服行为与氢键、疏水相互作用的破坏有关,而谷朊粉/淀粉/甘油混合物的屈服行为还与淀粉和蛋白质相互作用的破坏有关。屈服前,形变受有效网络链段控制,应力随应变而迅速增大。而屈服后,形变主要取决于蛋白质分子链以及淀粉粒子的滑移,且随应力增加,趋势明显减缓。当含水量为 25% 时,体系未出现屈服,应力随应变而缓慢增大。

当含水量较低 (10%) 时,水分子主要存在于甘油富集相中,淀粉粒子起填料作用,弹性模量随淀粉含量增加而显著增大。这与含水量同为 10% 样品的流变测试结果一致。然而,较强的淀粉与蛋

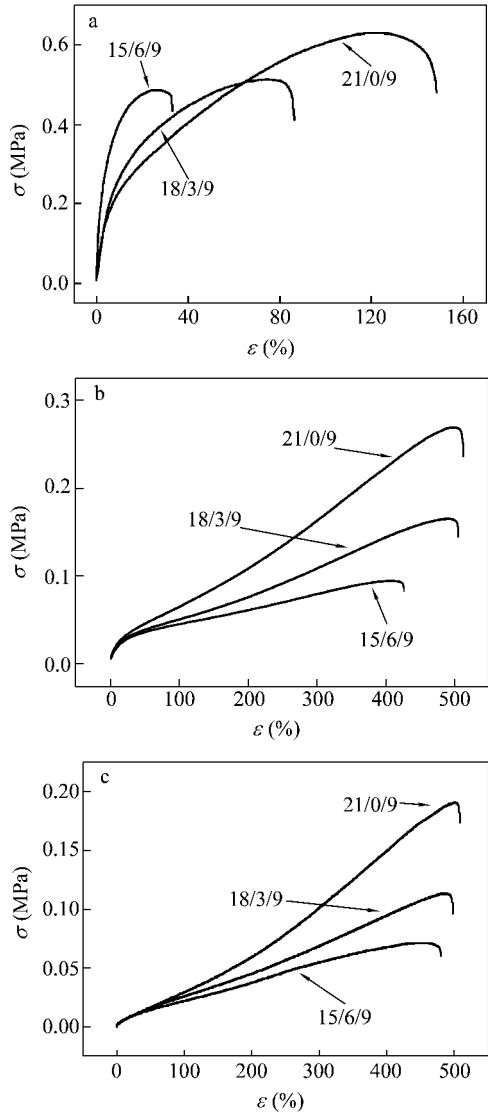


图 3 谷朊粉/淀粉/甘油混合物在 30℃ 下,含水量分别为 (a) 10%, (b) 20% 和 (c) 25% 时的应力-应变曲线

白质相互作用致使蛋白质分子链的运动性明显降低,含淀粉样品呈现脆性断裂特征,且同应变下应力值随淀粉含量增大而升高。当含水量较高时 (20%、25%),淀粉的加入未显著改变小应变弹性模量以及断裂伸长率,但却使大应变下拉伸应力显著降低。由此可见,过量水分在淀粉粒子与蛋白质网络间起着润滑作用,降低分子间作用力。表 1

Table 1 Tensile strength σ_b and elongation at break ϵ_b for gluten/starch/glycerol mixtures at 30℃

Sample	10% Moisture		20% Moisture		25% Moisture	
	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
21/0/9	0.625	142	0.255	507	0.192	506
18/3/9	0.514	82	0.165	501	0.114	500
15/6/9	0.485	32	0.095	419	0.072	476

列出含水量对复合体系拉伸强度与断裂伸长率的影响.

综上所述,谷朮粉/淀粉/甘油混合体系动态储能模量(G')随淀粉含量增高而增大.在升温过程中出现橡胶平台,且出现此平台的温度向高温移动,表明体系内部存在二硫键交联网络结构.当含水量较低(10%)时,水分子主要存在于甘油富

集相,弹性模量随淀粉含量增加而显著增大.当含水量较高时(20%、25%),淀粉的加入不显著改变小应变弹性模量以及断裂伸长率,但却使大应变下拉伸应力显著降低.过量水分在淀粉粒子与蛋白质网络间起着润滑作用,降低分子间作用力,致使强度下降.

REFERENCES

1 Park H J, Chinnan M S. J Food Engin, 1995, 25 :497 ~ 507

2 Woerdeman D L, Veraverbeke W S, Pamas R S. Biomacromolecules, 2004, 5 :1262 ~ 1269

3 Dean D, Duxbury. Food Proc, 1989, 50(11) :56 ~ 58

4 Ringe D, Pesko G A. Biophy Chem, 2003, 105 :667 ~ 680

5 Zavodszky P, Kardos J, Svingor A, Pestsko G A. Proc Natl Acad Sci USA, 1998, 95 :7406 ~ 7411

6 Feher M N, Cavanagh J. Nature, 1999, 400 :289 ~ 293

7 Anglès M N, Dufresne A. Macromolecules, 2001, 34 :2921 ~ 2931

8 Zhang J, Wang S, Jan J. Polymer, 2001, 42 :2569 ~ 2578

9 Wu Q, Zhang L. J Appl Polym Sci, 2001, 82 :3373 ~ 3380

10 Song Y H, Zheng Q. Trends Food Sci Techn, 2007, 18 :132 ~ 138

11 Ma Xiaofei (马晓飞), Yu Jiugao (于九皋). Acta Polym Sin (高分子学报), 2004, (4) :483 ~ 489

12 Jiang Wenbo (姜闻博), Qiao Xiuying (乔秀颖), Tang Zhongzhu (唐忠柱), Sun Kang (孙康). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (1) :97 ~ 101

13 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymer. New York :John Wiley and Sons, 1980. 33 ~ 55

14 Kalichevsky M T, Jaroszkiewicz E M, Blanshard J M V. Biomacromolecules, 1992, 14 :267 ~ 273

15 Di G L, Guilbert S. J Agric Food Chem, 1999, 47 :1254 ~ 1261

16 Salvador A, Sanz T, Fiszman S M. Food Hydro, 2006, 20 :780 ~ 786

17 Lai L S, Kokini J. Biotechn Progress, 1991, 7 :251 ~ 266

18 Olkku J, Rha C. Food Chem, 1978, 3 :293 ~ 311

19 Uthayakumaran S, Newberry M, Phan T N, Tanner R. Rheol Acta, 2002, 41 :162 ~ 172

20 Zheng Qiang (郑强), Yang Bibo (杨碧波), Wu Gang (吴刚). Chem J Chinese Universitie (高等学校化学学报), 1999, 20 :1483 ~ 1390

21 Zheng Qiang (郑强), Osamu A (荒木修), Masuda T (升田利史郎). Chem J Chinese Universitie (高等学校化学学报), 1998, 19 :1339 ~ 1342

RHEOLOGICAL BEHAVIORS AND MECHANICAL PROPERTIES OF GLUTEN-STARCH-GLYCEROL COMPOSITES

ZHANG Qibin, SONG Yihu, ZHENG Qiang

(Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education,

Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Recently the preparation of biodegradable materials using proteins from wheat, soy and corn has been widely studied due to their excellent cohesive, viscoelastic and gas barrier properties. The present work mainly focuses on the influences of starch and moisture contents on the dynamic rheological behavior and uniaxial extensional deformation of glycerol plasticized gluten-starch composites.

Wheat gluten, wheat starch and glycerol, compounds with weight ratio of 21:0:9, 18:3:9, 15:6:9, and 12:9:9, respectively, were prepared by using a three-roll mixer. The compounds were molded into rectangle- or dumbbell-shaped samples of 2 mm in thickness and 6 mm in width at room temperature. The dynamic behaviors of the mixtures were investigated using an Advanced Rheometric Expansion System (ARES) at 0.1% strain and 30°C. The tensile test was performed on a universal testing machine with an extension rate of 20 mm min⁻¹.

The results showed that the dynamic storage modulus (G') of the composite increased with increasing starch fraction. The plasticized gluten forms a crosslinking network at 80°C due to chemical reaction. The results of temperature scan revealed a “rubber plateau” at temperatures above 100°C. The starch gelatinization was not observed upon heating the composites. It indicates that moisture mainly exists in the glycerol-rich region, and the starch granules act as inert fillers. The dynamic frequency sweep shows that the composites exhibit gel-like behavior at 30°C. A marked “second plateau” appears in the low frequency region, which reveals strong physical interactions between the starch particles and the protein matrix. The interactions between polar groups in starch and protein both lead to the formation of a physical network additional to the chemical crosslinked protein network.

The results of uniaxial extensional deformation tests show that the tensile strength and the elongation at break decrease with increasing the starch fraction in samples with 10% moisture. On the other hand, opposite results were observed in the composites containing 20% and 25% moisture, which could be ascribed to the dilution and lubrication between the starch granule and the gluten network by moisture.

Key words Gluten, Starch, Dynamic rheological behavior, Extensional deformation, Moisture