

蔗糖酯和尿素对淀粉改性的协效作用^{*}

程 飞¹ 王佳丽² 吴正哇³ 吴 潇¹ 朱谱新^{1**}

(¹四川大学纺织研究所 成都 610065) (²四川丝绸科学研究院 成都 610031)

(³成都纺织高等专科学校 成都 611731)

摘 要 蔗糖酯是一种对环境无害的表面活性剂,含有与淀粉相容的极性头.将不同比例蔗糖硬脂酸酯加入到玉米淀粉或 20% 尿素增塑的玉米淀粉中,在热水中煮浆后浇铸成膜.采用 X-射线衍射法表征淀粉膜的结晶结构,并测定了浆膜在不同相对湿度下的吸湿性以及浆膜的拉伸性能.结果表明,蔗糖酯可与淀粉形成 V-型包合配合物,并影响淀粉的 B-型结晶,因此改变淀粉的吸湿性和力学性能.添加 0.5% 蔗糖酯使淀粉的吸湿率提高,随着蔗糖酯进一步增加,淀粉的吸湿率下降.含尿素 20% 的淀粉混合物中添加不同比例的蔗糖酯,对淀粉材料的结晶度、结晶形态,以及吸湿率和力学性能产生了不同的影响.蔗糖酯与尿素对淀粉材料改性具有协效作用.含蔗糖酯 0.5% 的尿素增塑淀粉膜显示出非晶特征,且具有较高的断裂伸长.

关键词 淀粉,蔗糖酯,尿素,增塑,包合配合

淀粉天然高分子含 2 种组分:由 α -葡聚糖通过 α -D-(1,4) 糖苷键连接而成的直链淀粉,以及由 α -D-(1,6) 连接的支链淀粉^[1].由于其大分子链上的葡萄糖残基的半刚性特点,以及淀粉分子之间的强氢键作用,使得淀粉膜硬脆性高,当受到机械作用时容易粉化.采用极性小分子增塑剂对淀粉进行增塑改性,可以降低淀粉膜的玻璃化温度^[2],提高其断裂伸长^[3],是高性能淀粉物理改性的一种常用方法^[4].常用的甘油、尿素等极性增塑剂是强亲水性物质,在淀粉基质中具有保水的功能^[5],所以增塑淀粉材料比一般淀粉材料更能适应干燥的气候环境,延缓淀粉材料中的水份挥发,保证在气候变化中材料的质量稳定.

另一方面,直链淀粉或支链淀粉的直链部分以单螺旋与脂质物包合配合^[6],可以形成 V-型结晶^[7],V-型结晶的形成可以抑制淀粉的退减或老化^[8],或抑制 B-型结晶^[9].尽管淀粉 V-型结晶仍然会增加淀粉的硬脆性,但适度的 V-型结晶可抑制淀粉老化,如果使其总的结晶度减小并稳定,也有利于提高淀粉材料的机械性能^[9].以此为出发点,寻找一种与淀粉化学结构具有相似性(以提高混合物的相容性)的脂质物,与淀粉形成包合配合物;同时添加常规淀粉增塑剂,改善淀粉材料的应用性能,可能为新型淀粉浆料的产品研发开

辟一种新途径.本文以蔗糖硬脂酸酯(图 1)为脂质物,以尿素为增塑剂研究对淀粉改性的有效性.

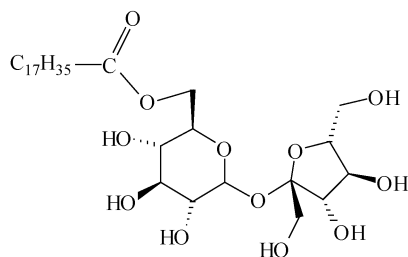


Fig. 1 The molecular structure of sucrose monostearate (SS)

1 实验部分

1.1 实验药品

玉米淀粉,西安国维淀粉有限责任公司,含水量 12.7%,直链淀粉含量 24.5%.蔗糖酯(SS)采用蔗糖硬脂酸酯(HLB 值 11),为硬脂酸单酯 57%、双酯 30% 和 13% 多酯及游离蔗糖的混合物,杭州瑞霖化工有限公司.

1.2 浆膜的制备

配制浓度为 3% (质量比) 的淀粉乳,添加蔗糖酯基于淀粉或增塑淀粉干重 0 ~ 5%;对于增塑淀粉,尿素为淀粉干重的 20%.将混合浆液升温至 98℃,保温 60 min,将煮好的浆液取 60 mL 铺膜,倒入水平玻璃槽内,自然干燥成膜.得到的膜

* 2012-02-16 收稿,2012-04-17 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA03Z344)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:zhupxscu@163.com

厚度 0.7 ~ 1.0 mm. 将淀粉浆膜放入保干器中置于饱和 CuCl₂ 溶液之上, RH 68% 和 20℃ 保存, 供进一步测试用.

1.3 X-射线衍射分析

将淀粉浆膜样品在保干器中于 20℃, RH 68% 条件下密封一周时间达到平衡吸湿后, 采用广角 X-射线衍射仪(日本 D/maxIII A)测定, 记录 2θ 角 5° ~ 40° 的衍射强度, λ = 0.154 nm, 扫描间隔 0.03° 分辨率. 样品重复测定两次, 取平均值. 采用 Origin 绘图软件中分峰面积法, 分别计算特征衍射峰对应的相对结晶度和晶粒尺寸. 在 Origin 绘图软件中绘制 XRD 谱图, 首先积分得到“Mathematical Area”总面积; 采用 Gaussian 峰形进行“Fit Multiple Peaks”操作, 其结果自动给出分峰图, 并给出每一个单峰的面积、峰中心 2θ、半峰宽和高度值; 相对结晶度为单峰面积与总面积之比, 以 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ 计算该晶面法向尺寸, 代表其晶粒尺寸, 其中 θ 为半峰宽, 以弧度表示.

1.4 浆膜的平衡吸湿率

将淀粉浆膜放在以 P₂O₅ 作干燥剂的保干器中干燥 1 周, 取 3 ~ 4 mg 干燥样品准确称重, 在 20℃ 下用饱和盐溶液调节的相对湿度(RH)下平衡 1 周. 所用的饱和盐溶液有 LiCl (RH 11%); MgCl₂ (RH 33%); K₂CO₃ (RH 44%); CuCl₂ (RH 68%); NaCl (RH 75%); (NH₄)₂SO₄ (RH 80%). 平衡以后精确称量其重量, 计算平衡吸湿率.

1.5 浆膜的断裂强力及伸长率测试

将浆膜用裁刀剪条 10 mm × 200 mm, 用 CH-10-AT 型百分台式测厚仪(上海六菱仪器厂)对薄膜测 10 个点的厚度, 计算平均值. 然后将浆膜放在 RH 68% 的保干器中, 在常温下平衡 2 天. 用山东莱州电子仪器有限公司电子全自动强力试验仪(型号 YG061F), 测试其拉伸性能, 每个样品测 10 次, 计算平均值和标准偏差.

2 结果与讨论

2.1 混合膜的结晶结构

蔗糖硬脂酸酯(SS)为非离子表面活性剂, 含有硬脂酸疏水链和较大的蔗糖亲水基, 在蔗糖的伯碳原子上容易发生单取代或双取代酯化反应, 如图 1 所示. 如果将其添加在淀粉材料中, 预测其疏水基可进入直链淀粉单螺旋, 形成 V-型包合配

合^[6,7,10], 但是可能受到较大的亲水基立体结构的影响^[11]. 蔗糖基的多个羟基可与淀粉分子氢键结合^[12], 对淀粉起到增塑作用.

淀粉中加入 SS, 如图 2 所示. 图中曲线 a 为纯淀粉 XRD 谱图, 表现出淀粉双螺旋的 B-型结晶特征峰^[13] 2θ = 5.5°, 2θ = 16.9° 和单螺旋 V-型结晶特征峰^[7] 2θ = 19.5° 的混晶结构. 淀粉中添加 1% SS, 如图 2 中曲线 b, 淀粉双螺旋的 B-型结晶特征峰 2θ = 5.5° 消失, 特征峰 2θ = 16.9° 减弱. 淀粉中蔗糖酯添加量 3% 时, 如图 2 中曲线 c, 淀粉 B-型结晶的特征峰基本上消失, 出现 6₁-单螺旋 V_h-型结晶^[11] 的特征峰 2θ = 12.4°, 并且 2θ = 19.5° 淀粉包合配合物特征峰变得明显. SS 添加量进一步增加到 5%, 如图 2 曲线 d, 在 2θ = 12.4° 和 2θ = 19.5° 的 V_h-型结晶峰愈加明显.

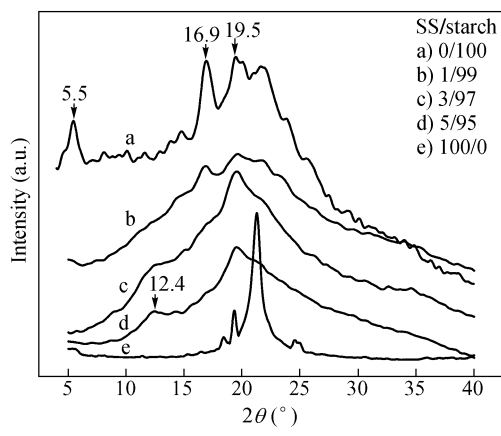


Fig. 2 XRD patterns of starch films with different contents of sucrose stearate

图 3 表明在增塑剂尿素 20% 含量的情况下, 添加蔗糖酯对淀粉结晶的影响. 将图 3 曲线 a 与图 2 曲线 a 对照可见, 尿素可降低淀粉的 B-型结晶程度. 体系中添加少量的 SS, 如图 3 曲线 b 的体系含 SS 0.5%, XRD 图谱显示出非晶特征. SS 浓度在 1% 或以上, 使淀粉混合膜的结晶峰发生了变化, 2θ = 19.5° 的 V-型结晶特征峰变得明显.

为了较清楚地分析淀粉材料结晶情况, 对图 2 和图 3 进行分峰, 例如对图 3 曲线 d 进行分峰分析, 如图 4 所示. 分别计算 B-型结晶和 V-型结晶的特征峰 2θ = 16.9° 和 2θ = 19.5° 所对应的相对结晶度和晶粒尺寸, 结果见表 1.

无增塑剂淀粉膜随着 SS 含量的增加, 2θ = 16.9° 对应的 B-型结晶相对结晶度减少, 晶粒尺寸先变小后增加. 这意味着少量 SS 妨碍淀粉

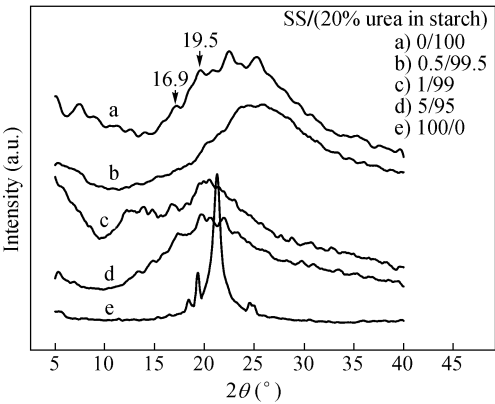


Fig. 3 XRD patterns of plasticized starch films with 20% urea and different contents of sucrose stearate

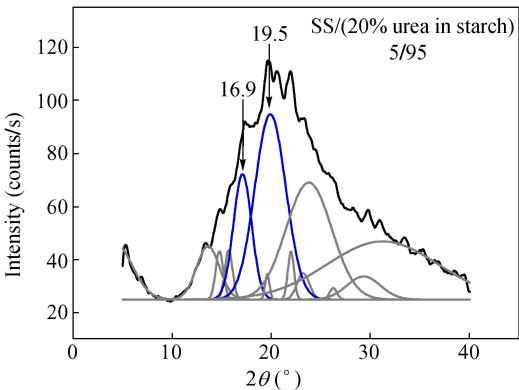


Fig. 4 Multipieaks fitting for the XRD pattern of the plasticized starch film with 5% sucrose stearate

Table 1 Crystalline characteristics of starch blended films

Urea (%)	SS (%)	Relative crystallinity (%)		Crystallite size (nm)	
		2θ = 16.9°	2θ = 19.5°	2θ = 16.9°	2θ = 19.5°
0	0	1.68	2.42	0.14	0.10
	1	1.59	3.75	0.09	0.05
	3	1.50	9.70	0.07	0.03
	5	0.16	16.04	0.11	0.02
20	0	0.85	0.72	0.05	0.13
	0.5	0.02	0.10	0.28	0.09
	1	1.12	7.14	0.17	0.05
	5	5.42	13.94	0.08	0.05

B-型结晶,在较多 SS 的情况下该效应减弱. 纯淀粉膜有少量 V-型结晶,属于天然脂质物的贡献^[1],随着 SS 加入,2θ = 19.5°所对应的相对结晶度大幅度增加,表明 SS 的加入促进了直链淀粉形成单螺旋和 V-型结晶. 但是,其晶粒尺寸保持减小的趋势,这与我们前期采用硬脂酸和硬脂酸钠与淀粉包合配合的研究结果^[9]刚好相反,这个现象可能是由于 SS 的极性头较大,且含有多个羟基,能够与淀粉有较多的氢键结合,使得 V-型结

晶堆积位错,妨碍其微结晶有规律地堆砌,使得晶粒尺寸下降^[14].

另一方面,与纯淀粉相比,含尿素 20% 的增塑淀粉样品中 B-型和 V-型结晶度都减小,可能是由于尿素与淀粉的氢键取代了淀粉分子之间的氢键^[15],妨碍了淀粉结晶;其 B-型结晶晶粒尺寸减小而 V-型的晶粒增大,前者可能是尿素与淀粉膜中的水份以氢键结合,减少了淀粉 B-型结晶必须的水^[16],不利于结晶增大,而 V-型结晶受到水份的影响较小^[6].

随着增塑淀粉中加入 SS,B-型和 V-型结晶度都是先减小,随后快速增加,特别是 V-型结晶度增加幅度更大;其晶粒尺寸对 B-型是初期增大,然后逐渐减小,对 V-型是前期减小,超过 1% 蔗糖酯后晶粒尺寸趋于稳定. 对于含有尿素和 SS 的淀粉体系,B-型和 V-型的混晶结构趋势增强,其相对结晶度和晶粒尺寸的变化反映出淀粉本体中复杂的分子间相互作用,受到 SS 和尿素的双重影响. 0.5% SS 与 20% 尿素对抑制淀粉结晶产生了最大的协同作用;而在 20% 尿素和 ≥1% SS 用量的条件下,SS 对于淀粉 V-型和 B-型结晶的作用有相同的趋势:增加其相对结晶度并减小其晶粒尺寸. 在尿素存在下 SS 对淀粉 B-型结晶的影响与无尿素的情况明显不同,也不同于淀粉/硬脂酸(钠)体系中脂质物基本不影响淀粉 B-型结晶的现象^[9]. 这可能是由于在淀粉/SS/尿素体系中,较高含量的 SS 必然增加 V-型结晶的相对结晶度,但是 SS 极性头与淀粉的相互作用造成淀粉结晶的缺陷,影响晶体生长^[14],使 V-型结晶增长受到限制,在降低体系自由能的驱动力作用下,这些 V-型结晶小晶粒相对聚集,排斥未与 SS 包合配合的淀粉分子;这些淀粉大分子链段在尿素作用下有较高的活动能力,因此,相对聚集形成较大相对结晶度和较小晶粒尺寸的 B-型结晶. 这个推测还需要进一步的实验来证明.

2.2 淀粉混合膜的吸湿性

SS 在淀粉基质中可能有 2 种存在状态:其硬脂酸疏水链可与直链淀粉包合配合,其亲水蔗糖基可与淀粉^[12]或水发生氢键作用,或者在淀粉膜表面吸附或在淀粉材料中形成聚集体^[9]. SS 与直链淀粉相互作用,促使直链淀粉形成内部有疏水空腔的单螺旋结构,以接纳疏水的脂质链形成包合配合体^[1,8,9]. 其结果,当 SS 含量很小时,其疏水链包合在淀粉大分子螺旋内,亲水基团露在螺

旋外^[6],这种结构有利于吸湿.若蔗糖酯亲水基与淀粉氢键结合,淀粉的羟基将被封闭,可能会降低吸湿率.若蔗糖酯在淀粉膜表面吸附,也会降低淀粉膜的吸湿速率.此外,淀粉结晶度增大也会降低其吸湿性^[17].

表 2 列出了淀粉和尿素增塑淀粉分别与 SS 混合浆膜在不同相对湿度下的吸湿率.由表 2 可知,所有样品膜的吸湿率随着相对湿度的增加而增加,在 RH 11% 时最低,在 RH 80% 时最高.对于未增塑淀粉,当 SS 含量为 0.5% 时,其吸湿率在所有相对湿度下都高于相同条件下空白淀粉

膜,说明淀粉与 SS 包合配合后释放出羟基,提高了淀粉与水分子结合的能力.但是,当淀粉中 SS 含量达到 1%,其吸湿性低于 0.5% SS 含量的淀粉膜.由表 1 可知,含 SS 0.5% 和 1% 淀粉膜的 V-型结晶度分别为 3.75% 和 9.70%,淀粉的晶区增加可能是淀粉膜吸湿性减小的主要原因.当 SS 浓度达到 5% 时,淀粉膜的吸湿率最低,从表 1 可见淀粉膜的 V-型结晶度由纯淀粉的 2.42% 增加到含 5% SS 的 16.04%,淀粉非晶区减少也使得淀粉膜的吸湿率降低;也可能是由于 SS 含量较高时赋予了淀粉膜一定的疏水性.

Table 2 Moisture adsorptions of starch films containing different contents of SS with or without urea

RH (%)	Starch + SS (%)				Starch + Urea 20% + SS (%)			
	0	0.5	1	5	0	0.5	1	5
11	6.09	6.47	6.38	6.19	8.17	9.74	10.43	9.31
33	6.80	7.13	6.82	6.25	10.85	11.29	11.24	10.73
44	9.07	10.38	9.86	8.70	10.66	11.68	11.95	11.34
68	10.67	12.54	11.27	9.61	15.93	16.64	16.82	15.75
75	14.21	16.08	14.72	11.48	18.22	19.43	18.31	17.89
80	14.97	16.56	15.83	12.28	19.10	20.34	21.18	19.62

另一方面对于无 SS 而尿素含量为 20% 增塑淀粉膜,在所有相对湿度下吸湿率高于空白淀粉膜.这是因为淀粉的羟基和尿素分子对混合材料吸湿率的共同贡献^[15].当加入 SS 以后,与含有相同含量 SS 的未增塑淀粉膜(表 2 左侧)逐一对比,尿素/SS/淀粉混合膜的吸湿率都较高,这和 Rodriguez 等^[18]对于甘油增塑淀粉和 Tween20, Span80 或卵磷脂混合体系的测定水汽透过量的结果相似.这主要是因为尿素的吸湿作用.

2.3 混合膜的拉伸性能

淀粉增塑以及淀粉和脂质物包合配合均会改变淀粉的结晶结构,因此影响其力学性能.图 5,图 6 分别表示在尿素增塑前后不同 SS 含量的淀粉膜的断裂强度和断裂伸长率.

由图 5 可知,淀粉增塑前,断裂强度最高的是蔗糖酯含量 0.5% 的样品;而增塑后膜的断裂强度普遍大幅度降低,强度最高的样品含蔗糖酯 1%.由图 6 可知,淀粉膜的断裂伸长在增塑后普遍增加一倍以上,增塑前后伸长率最大的样品均含蔗糖酯 0.5%.

从目前已知的研究成果来看,对淀粉增塑是改善淀粉材料力学性能的必要方法,其目的主要

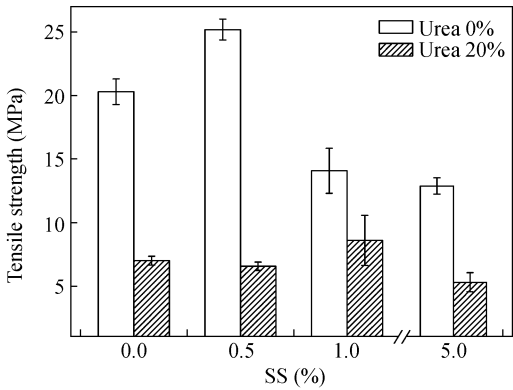


Fig. 5 Tensile strengths of starch films containing different contents of sucrose stearate with or without urea

是提高淀粉材料的断裂伸长率.我们的实验结果表明,含尿素 20% 和蔗糖酯 0.5% 的淀粉膜在本文实验条件下具有最小的相对结晶度和较小的晶粒尺寸,因此将增加晶区/非晶区之间的连接分子链,有利于提高刚性链淀粉材料的断裂伸长,改善其机械性能^[19].

3 结论

对于未增塑淀粉,蔗糖酯可降低其 B-型结晶度和晶粒尺寸,增加直链淀粉单螺旋的 V-型结晶

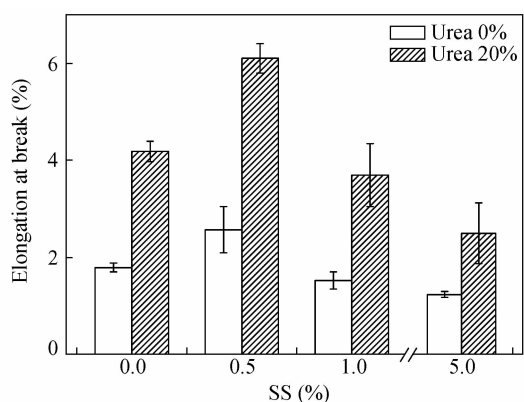


Fig. 6 Elongations at break of starch films containing different contents of sucrose stearate with or without urea

度,降低 V-型晶粒尺寸.淀粉中添加 20% 尿素以后,蔗糖酯含量为 0.5% 的样品具有最低的 B-型和 V-型结晶度,表现出尿素和蔗糖酯抑制结晶的

协效作用;但是随着蔗糖酯含量进一步增加,则会促进这两种结晶的结晶度迅速增加,B-型结晶晶粒尺寸有所增加,V-型晶粒尺寸逐步减小.

混合膜的吸湿率在添加尿素后急剧增加,且随着环境相对湿度的增加而增大.在同一相对湿度下,0.5% 蔗糖酯使未增塑淀粉吸湿率达到最大值,吸湿率随着进一步增加蔗糖酯而降低.20% 尿素和蔗糖酯同时作用的淀粉膜具有比较复杂的影响:在蔗糖酯含量 0.5% 和 1% 时,其混合膜的吸湿率均高于相同环境湿度下无蔗糖酯的尿素增塑膜,但是,5% 蔗糖酯含量的增塑淀粉膜的吸湿率与同条件下无蔗糖酯的增塑膜相当.少量添加蔗糖酯,可提高增塑前后淀粉膜的断裂伸长.在本文实验条件下,20% 尿素与 0.5% 蔗糖酯可使淀粉膜得到最高的断裂伸长率,对应于最低的混合膜结晶度,显示了改善淀粉硬脆性的协效作用.

REFERENCES

- 1 Tester R F, Karkalas J, Qi X. *J Cereal Sci*, 2004, 39 (2): 151 ~ 165
- 2 Ma Xiaofei (马晓飞), Yu Jiugao (于九皋). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (2): 240 ~ 245
- 3 Yu J H, Wang J L, Wu X, Zhu P X. *Starch/Stärke*, 2008, 60: 257 ~ 262
- 4 Wang Xiuli (汪秀丽), Zhang Yurong (张玉荣), Wang Yuzhong (王玉忠). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (1): 24 ~ 37
- 5 Godbillot L, Dole P, Joly C, Rogé B, Mathlouthi M. *Food Chemistry*, 2006, 96: 380 ~ 386
- 6 Putseys J A, Lamberts L, Delcour J A. *J Cereal Sci*, 2010, 51: 38 ~ 247
- 7 Hernández-Hernández E, Ávila-Orta C A, Hsiao B S, Castro-Rosas J, Gallegos-Infante J A, Morales-Castro J, Ochoa-Martínez L A, Gómez-Aldapa C A. *J Cereal Sci*, 2011, 54: 69 ~ 75
- 8 Tang M C, Copeland L. *Carbohydr Polym*, 2007, 67: 80 ~ 85
- 9 Wu X, Chen Y, Lv X C, Du Z L, Zhu P X. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 3782 ~ 3791
- 10 Kida T, Minabe T, Nakano S, Akashi M. *Langmuir*, 2008, 24 (17): 9227 ~ 9229
- 11 Tozuka Y, Takeshita A, Nagae A, Wongmekiat A, Moribe K, Oguchi T, Yamamoto K. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2006, 54 (8): 1097 ~ 1101
- 12 Parvin F, Khan M A, Saadat A H M, Khan M A H, Islam J M M, Ahmed M, Gafur M A. *J Polym Environ*, 2011, 19: 1013 ~ 1022
- 13 Lopez - Rubio A, Flanagan B M, Gilbert E P, Gidley M J. *Biopolymers*, 2008, 89 (9): 761 ~ 768
- 14 Wen Huiying (温慧颖), Meng Yanfeng (蒙延峰), Jiang Shichun (蒋世春), An Lijia (安立佳). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (2): 107 ~ 115
- 15 Ma X F, Yu J G, Feng J. *Polym Int*, 2004, 53: 1780 ~ 1785
- 16 Nishiyama Y, Putaux J L, Montesanti N, Hazemann J L, Rochas C. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 76 ~ 87
- 17 Shogren R L, Fanta G F, Felker F C. *Carbohydr Polym*, 2006, 64: 444 ~ 451
- 18 Rodríguez M, Osés J, Ziani K, Maté J I. *Food Research International*, 2006, 39: 840 ~ 846
- 19 van Soest J J G, Hulleman S H D, de Wit D, Vliegenthart J F G. *Carbohydr Polym*, 1996, 29: 225 ~ 232

SYNERGISTIC EFFECTS OF SUCROSE STEARATE AND UREA ON MODIFICATION OF STARCH

Fei Cheng¹, Jia-li Wang², Zheng-qi Wu³, Xiao Wu¹, Pu-xin Zhu¹

(¹ Textile Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Sichuan Research Institute of Silk Industry, Chengdu 610031) (³ Chengdu Textile College, Chengdu 611731)

Abstract Sucrose stearate (SS) is an environmentally sound surfactant with a polar head compatible with starch. Different proportions of SS was blended with corn starch or plasticized corn starch with 20% urea. The mixture was pasted with hot water and cast into films. The crystal structure of the films was characterized by using X-ray diffraction, and the moisture adsorption and the tensile performance were tested. The results indicated that SS interacted with amylose to form a V-type inclusion complex and had influences on the B-type crystallization of starch. Therefore the moisture adsorption and the tensile performance of starch films changed with their SS content. The moisture adsorption of the starch film increased upon adding a small amount of SS (say, 0.5%), and then decreased with further increase of the content of SS. After adding SS into the plasticized starch with urea 20 wt%, the crystallinity, crystal size, moisture adsorption and tensile property of the starch films changed with the SS content in a complicated manner. SS and urea showed a synergistic effect of modification on starch materials. The starch film plasticized with 20 wt% urea and combined with 0.5 wt% sucrose stearate showed an amorphous feature of X-ray diffraction and higher elongation at break.

Keywords Starch, Sucrose stearate, Urea, Plasticization, Inclusion complex