

# 淀粉糊浆的流变力学性质研究\*

张 渭 滨

(华侨大学电气技术系,泉州 362011)

**摘要** 通过研究淀粉糊浆的流变力学性质,发现粘滞系数与切变速度有幂律关系,幂律指数  $m$  约为  $-0.55$ ,并论述淀粉加工过程中影响粘滞系数的诸因素.

**关键词** 淀粉,粘滞系数,起始切变,流变性质

**分类号** O 357

淀粉是很多食品的基本原料,其流变力学性质对淀粉加工工艺过程有很重要的影响. 对于其切变应力  $\tau$  与切变速度  $\dot{\gamma}$  的关系(或者粘滞系数  $\eta$  与切变速度  $\dot{\gamma}$  的关系),已有不少的研究. 由于淀粉的流变力学性质与它的种类、浓度、温度和加工条件均有关系,因此定量地描述它们之间的关系仍有困难. 至今尚有不少问题未解决,对这些问题的深入研究仍有很大的实际意义<sup>[1-6]</sup>. 天然的淀粉是由直径为  $2\sim 100\ \mu\text{m}$ ,其形状大致为球形的无定形颗粒构成的粉状物. 这些颗粒的大小、形状、尺寸分布与谷物种类有关. 它是一种天然的聚合物,密度约为  $1\ 500\ \text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,主要含两种多糖酶,即直链淀粉(amylose)和支链淀粉(amylopectin). 直链淀粉的分子量为  $10^6$ ,支链淀粉的分子量最高可达  $5\times 10^6$ . 各种谷物这两种多糖所含比例不同,比如在典型的淀粉中其直链淀粉约占  $20\%$ . 本文研究商用小麦淀粉(直链淀粉占  $21\%$ )的粘滞系数与切变速度,质量分数、测试温度的关系,并讨论影响其流变力学性质的主要因素.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

按照 AFNOR 标准方法制备样品<sup>[3]</sup>,把  $100\ \text{g}$  淀粉按一定浓度配成掺水混合物并迅速加热至  $96\ ^\circ\text{C}$ ,同时用一可调速的搅拌器搅拌混合物. 搅拌器叶片转速为  $750\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,搅拌时间为  $10\ \text{min}$ . 搅搓后的样品在  $96\ ^\circ\text{C}$  下放置  $30\ \text{min}$ . 然后把待测样品(取  $2\ \text{mL}$ )迅速置入粘滞计样品室,它能在  $1\ \text{min}$  内迅速降到测试温度. 样品加热时置于一个基本密闭的圆筒形烧杯中,以免水分蒸发而改变浓度.

### 1.2 温度控制

利用 RTE-210 恒温水箱控制粘滞计样品室的温度. 样品室和恒温水箱外水循环系统都经过严格绝热,使整个实验的温度保持稳定,其波动小于  $\pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ .

\* 本文 1994-04-25 收到,福建省自然科学基金和国家教委留学生基金资助项目

### 1.3 粘滞系数测量

利用 Walss-Brookfield 圆锥平面粘滞计(配备 0.8°和 3.0°两个圆锥)测量粘滞系数  $\eta$ . 其中,0.8°圆锥最低切速为  $2.25 \text{ s}^{-1}$ ;3.0°圆锥最低切速为  $0.6 \text{ s}^{-1}$ ,其对应频率均为  $0.005 \text{ Hz}$ .

## 2 实验结果

### 2.1 流动曲线——切变应力与切变速度的幂律关系

图 1 (a),(b)示出了质量分数为 0.02 的样品在不同测试温度下的流动曲线. 这种曲线说明淀粉糊浆具有典型的剪切稀化行为(臆塑性行为). 切变应力  $\tau$ ,粘滞系数  $\eta$  与切变速度  $\dot{\gamma}$  具

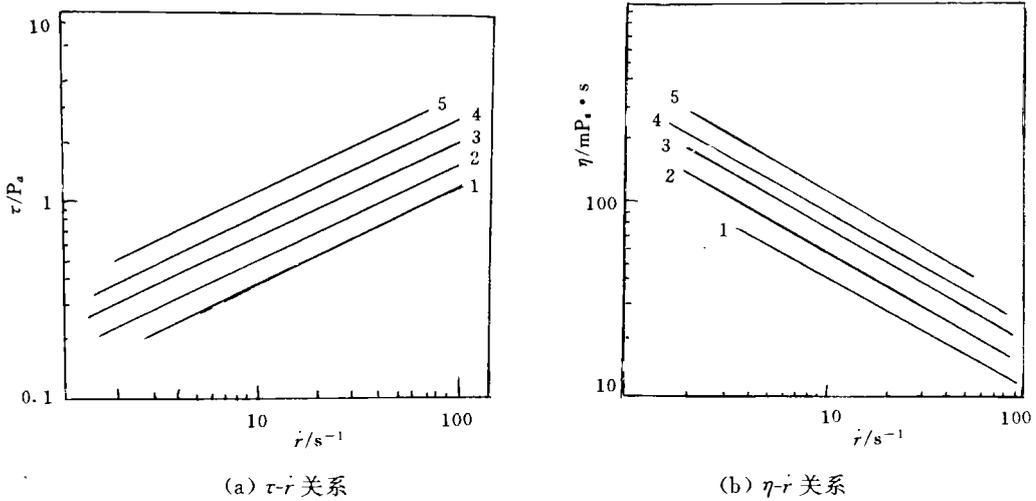


图 1  $w$  为 0.02 样品的流动曲线图

1—70°C;2—60°C;3—50°C;4—40°C;5—30°C

有幂律关系,即  $\tau = k\dot{\gamma}^\alpha = k\dot{\gamma}^m$ ,指数  $m$  称为臆塑性常数. 表 1 列出了不同测试温度( $t$ )下的  $k$  值与  $\alpha$  值.

表 1  $w$  为 0.02 的样品在不同测试温度下的  $k, \alpha$  值

$t/^\circ\text{C}$	70	60	50	40	30	25
$k/\text{mPa}$	130	185	250	310	350	380
$\alpha$	0.46	0.45	0.44	0.45	0.45	0.46

而在较高质量分数下( $w > 0.044$ ),发现  $\tau$ - $\dot{\gamma}$  的关系是一种准线性关系,即在较大和较小的切速区域内,其曲线斜率不同( $\alpha$  不同),且转折点为  $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ . 图 2(a),(b)示出了质量分数为 0.05 时的样品在不同测试温度下的流动曲线,表 2 则列出在不同温度下的  $k$  值及  $\alpha$  值,括弧中的  $k$  值及  $\alpha$  值对应较低切速区的数值( $\dot{\gamma} < 6 \text{ s}^{-1}$ ).

表 2  $w$  为 0.05 时的样品在不同测试温度下的  $k, \alpha$  值

$t/^\circ\text{C}$	70	60	50	40
$k/\text{mPa}$	1 500(700)	1 950(870)	2 400(1 020)	3 700(2 030)
$\alpha$	0.47(0.30)	0.46(0.29)	0.45(0.29)	0.45(0.28)

### 2.2 不同浓度的流动曲线参数变化

在不同样品浓度下,流动曲线均有相同的规律. 本实验测试了13种不同质量分数的样品,发现除质量分数较低的样品( $w=0.015$ 及 $w=0.018$ )外,均具有相同的 $\alpha$ 值. 对于较高质量分数的样品,则有准线性关系的流动曲线;对于更高质量分数的样品( $w=0.065$ 和 $w=0.07$ ),有单一线性关系,且 $\alpha$ 值与准流动曲线关系中低切速区域中的 $\alpha$ 值相同.

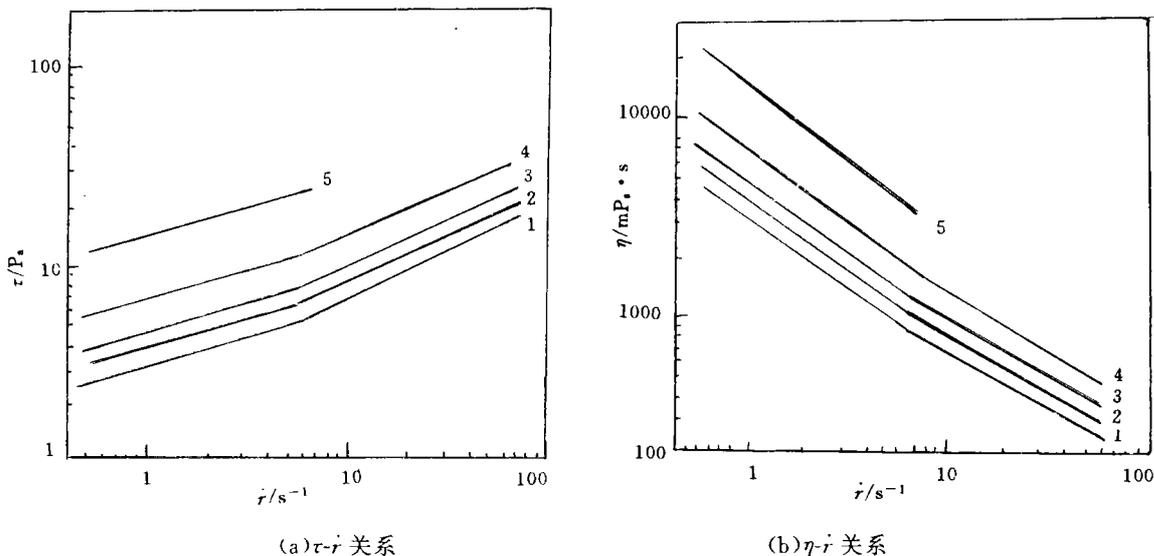


图2  $w$  为 0.05% 样品的流动曲线图

1—70 °C; 2—60 °C; 3—50 °C; 4—40 °C; 5—30 °C

表3列出测试温度为60 °C时,不同质量分数样品的各种参数. 表中粘滞系数 $\eta$ 为 $\dot{\gamma}=10\text{ s}^{-1}$ 下的粘滞系数,而中等质量分数样品(0.04~0.06)准线性关系的转折点均在 $\dot{\gamma}=6\text{ s}^{-1}$ 处.

表3 不同质量分数样品在测试温度为60 °C时的流动曲线参数

$w$	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.045	0.050	0.055	0.060	0.065	0.070
$\alpha$	0.45	0.44	0.45	0.46	0.47 (0.30)	0.46 (0.33)	0.45 (0.29)	0.46 (0.31)	0.45 (0.32)	0.30	0.27
$m$	-0.55	-0.56	-0.55	-0.54	-0.53 (-0.70)	-0.54 (-0.67)	-0.55 (-0.71)	-0.54 (-0.69)	-0.55 (-0.68)	-0.70	-0.73
$\eta$ (mPa·s)	70	78	120	170	380	705	820	910	1 240	1 850	2 300

图3给出了测试温度为60 °C和30 °C时的 $\ln\eta-\ln w$ 关系. 可以看出,粘滞系数与样品浓度的关系为 $\eta=A w^\beta$ . 从图中可看出,不同的切变速度下具有相同的指数 $\beta$ ,但在较低的切变速度或较低的测试温度(两种情况均有较大的 $\eta$ 值)时, $\ln\eta-\ln w$ 曲线具有准线性关系,且基本上在 $w$ 为0.04处发生转折. 在低质量分数区域, $\beta \approx 2.8$ ,而在高质量分数区域, $\beta \approx 6.0$ .

### 2.3 关于起始切变

切变应力 $\tau$ 与切变速度 $\dot{\gamma}$ 及粘滞系数间有 $\eta=\tau/\dot{\gamma}$ . 对流体而言,当 $\dot{\gamma}$ 趋于零时, $\tau$ 也趋于零,这时 $\eta$ 值为有限值. 当塑性出现时, $\dot{\gamma}$ 趋于零而 $\tau$ 不趋于零,这时 $\eta$ 趋于无穷大. 也就是说

当  $\dot{\gamma}$  趋于零时,  $\tau$  趋于一个确定值, 这个值称为塑变值, 或者称为起始切变  $\tau_0$ . 实验中发现当样品质量分数增加到一定程度或一定质量分数下测试温度降到某一温度时, 都可能出现起始切变. 图 4 为不同质量分数及不同测试温度下的  $\dot{\gamma}-\tau$  图.

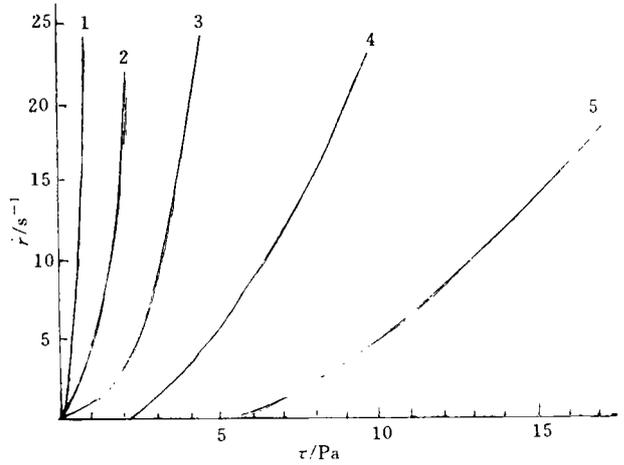
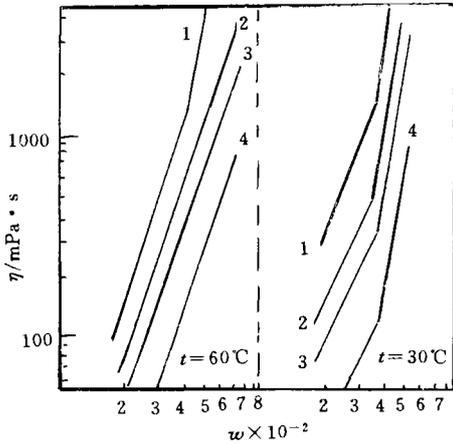


图 3 不同切变速率下的  $\ln \eta - \ln \omega$  关系

图 4 不同实验条件的  $\sigma - \dot{\gamma}$  关系

1— $1 \text{ s}^{-1}$ ; 2— $5 \text{ s}^{-1}$ ;  
3— $10 \text{ s}^{-1}$ ; 4— $60 \text{ s}^{-1}$

1— $W$  为 0.025,  $t$  为  $70^\circ\text{C}$ ; 2— $W$  为 0.025,  $t$  为  $30^\circ\text{C}$ ;  
3— $W$  为 0.0355,  $t$  为  $30^\circ\text{C}$ ; 4— $W$  为 0.050,  $t$  为  $70^\circ\text{C}$ ;  
5— $W$  为 0.050,  $t$  为  $40^\circ\text{C}$

曲线 1~3 这三种情况, 没有出现塑变(起始切变为零); 对于曲线 4~5 的情况, 则出现起始切变. 前者  $\tau_0$  约为 2 Pa, 后者  $\tau_0$  约为 5.5 Pa.

### 3 讨论

#### 3.1 关于 $\eta$ 与 $\dot{\gamma}$ 的幂律关系

对此, 近年来已有不少报道, 我们也研究了在胶体胶凝过程中, 幂指数由胶凝开始时的零, 逐步变化为胶凝点的  $m = -0.5^{(7)}$ . 在淀粉糊浆的  $\eta$  测试中,  $m$  基本上不变化 ( $m \approx -0.55$ ). 只有在低质量分数下,  $m$  值较接近牛顿流体的情况 ( $\omega = 0.015, m \approx -0.20, \omega = 0.08, m \approx -0.35$ ). 随着质量分数的增加,  $m$  基本上为  $-0.55$ ; 当  $\omega > 0.04$  时, 高切速区域和低切速区域出现不同的  $m$  值. 至于淀粉和溶胶的这方面性质, 则取决于其微观结构经历形变后, 恢复时间  $t$  与测试仪器的切变速度之间的关系. 牛顿流体 ( $\eta$  与  $\dot{\gamma}$  无关) 的条件是  $t \ll 1/\omega$  ( $\omega$  为测试仪器的角速度), 当  $\omega$  较小时,  $t$  较小, 流变力学性质较接近牛顿流体性质; 一旦浓度增加, 一方面  $t$  较大, 另一方面浓度较大时, 直链淀粉母液较易发生胶凝导致  $t$  增大, 则非牛顿流体现象更明显. 此外在低  $\dot{\gamma}$  区域,  $t \ll 1/\omega$  条件更得不到满足, 因而非牛顿现象尤为明显.

#### 3.2 影响淀粉糊浆流变力学性质的几个因素

淀粉加水混合物在加热过程中, 经过了两步过程: (1) 在  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  阶段, 发生有限的膨胀和少量的溶解; (2) 当加热到  $85 \sim 90^\circ\text{C}$  (伴以充分的搅拌) 时, 直链淀粉充分析出后溶于水, 且形成热的水溶液(母液); 而支链淀粉分子析出后则充分吸水而膨胀. 这种不溶于水的多孔膨胀颗粒及其碎片(支链淀粉分子), 保留有一定的刚性. 一般称母液为连续相, 连续相在一定条

件下会发生胶凝,而称膨胀的支链淀粉颗粒及其碎片为分离相. 淀粉糊浆的流变力学性质,主要取决于连续相的流变力学性质,分离相颗粒的刚性(与膨胀体积比关系极大)和两相之间的相互作用(粘附性). 所有这些,都与加工过程有关. 因此,影响淀粉的流变力学性质,其因素有加热速度、最后蒸煮温度、蒸煮时间、搅拌速度与时间、水质和 pH,以及谷物种类、样品浓度和测试温度等. 这些因素的综合作用,决定了直链淀粉的析出程度,支链淀粉的膨胀指数,以及它们之间相互作用的性质. AFNOR 描述了标准加工条件. 本文正是标准加工条件下,研究  $\eta$  与切变速度、样品浓度和测试温度之间的关系. 实验中采取快速测量的方法以减少时间的影响(如连续相的胶凝、分离相的沉淀等). 为了比较影响  $\eta$  值三个因素之间的关系,我们提取直链淀粉溶液并测试其流变力学性质. 发现在同等条件下,直链淀粉溶液的  $\eta$  较小. 同时,发现对  $\ln\eta-\ln\omega$  关系所获结果,与文〔6〕对支链淀粉糊浆的  $\ln\eta-\ln\omega$  关系非常相似(本文测得的指数  $\beta$  更大). 这说明对淀粉糊浆  $\eta$  影响最大的因素是连续相与分离相之间的相互作用.

为了更深入地研究影响  $\eta$  的各种因素,可通过改变加热速度、搅拌速度、蒸煮时间以及测量加工条件对直链淀粉溶解指数和支链淀粉颗粒膨胀指数的影响. 这些尚需作进一步的深入研究.

### 参 考 文 献

- 1 Christianson D D, Bagley E B. Apparent viscosities of dispersions of swollen cornstarch granules. *Cereal Chem.*, 1983, 60(2):116~120
- 2 Evans I D, Haisman D R. Rheology of gelatinised starch suspensions. *J. of Texture Studies*, 1979, (10): 347~370
- 3 Nantes J L D. Rheological Studies on starch—flow behaviour of wheat starch pastes. *Starch Stärke*, 1981, (33):415~420
- 4 Mervyn M, Morris V J, Oreord P D et al. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*, 1985, 135:271~281
- 5 Mervyn M, Morris V J, Ring S G. Gelation of amylose. *Carbohydrate Research*, 1985, 135:257~269
- 6 Ring S G, Colonna P, Panson K J et al. The gelation and crystallisation of amylopectin. *Carbohydrate Research*, 1987, 162:272~293
- 7 张渭滨. 明胶胶凝过程中的流变力学性质研究. *华侨大学学报(自然科学版)*, 1992, 13(1):46~53

## A Study on the Rheological Behavior of Starch Paste

Zhang Weibin

(Dept. of Electric Technique, Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** The rheological behavior of starch paste was studied in this paper. A power law relation was found to be existed between viscosity coefficient and shear rate, with a power law index around  $-0.55$ . A discussion was made on several factors influencing viscosity coefficient in the processing of starch paste.

**Keywords** starch, viscosity coefficient, initial shear, rheological property