

淀粉在挤出过程中的性质变化

陈崧哲 于九皋

(天津大学理学院化学系, 天津, 300072)

提要 淀粉作为一种重要的可再生资源, 有着很好的发展前景, 而挤出机在对淀粉进行的改性加工中发挥着重要作用。本文参考了近期的有关文献, 介绍了挤出机机械特性及共挤出物作用两方面因素对淀粉挤出物性质的影响及其大致机理。

关键词 可再生资源, 淀粉挤出物, 成核剂

随着人们环境保护意识的提高, 塑料废弃物所带来的环境污染越来越受到重视, 同时对环境降解塑料的要求也越来越迫切, 淀粉作为天然高分子, 恰好可满足生物降解性这一环境要求, 但淀粉是由直链淀粉与支链淀粉构成, 且以颗粒状态存在, 大分子之间作用力较强, 其粘流温度高于分解温度, 因此不能象普通塑料那样在通用设备上加工成型。若要使淀粉具有可加工性能, 则必须削弱大分子间的作用力, 在热力场、外力场和添加剂的作用下, 淀粉可以具有热塑性和可加工性。螺杆挤出机作为以压差为基础的多用途机器, 它的挤出过程可以满足上述条件。淀粉与小分子添加剂混合后, 由挤出机中于一定温度、压力和水含量条件下挤出, 即可转变成热塑性淀粉^[1]。热塑性淀粉的可生物降解性及可加工性能, 使其在生产可生物降解塑料和包装材料方面有着很大的应用潜力, 目前已有一些产品投入市场并占有了一席之地。此外, 用挤出法生产的淀粉类食品, 可以具有良好的松脆口感, 这也是食品加工开发中的新领域^[2]。

淀粉的性能在挤出过程中发生改变, 如被增塑、增韧等。有利的改变将会使淀粉材料变得适于或更适于加工和应用。因此, 对淀粉在挤出过程中的性质变化进行研究很有实际意义, 能够对加工条件、工艺的选择发挥指导性作用。目前, 国内外科研工作者在此方面已经做了很多工作, 探讨了挤出淀粉的性质变化、流变行为, 也对诸多影响因素, 如挤出条件、各种添加物等进行了实验研究^[3~13]。

1 淀粉在挤出过程中性质变化的研究

淀粉在挤出过程中所发生的性质变化受很多因素影响, 包括加工温度、剪切程度、含水量、添加剂等。所列的前 3 种因素主要由挤出机的整体机械系统及部件参数决定, 如挤出机整体温控压运转的稳定性、螺杆长径比、转速等。其它加工共存物(这里指除水以外的用量较少的助剂)对淀粉的影响主要取决于共存物与淀粉之间在挤出过程中所发生的物理、化学作用。

1.1 加工条件对淀粉挤出物性质的影响

挤出加工中, 被加工淀粉在出口前的状态决定着其是否能最终被加工为目的产品。而这种状态很大程度上取决于原本部分结晶的淀粉转变为均一的塑性体的程度和淀粉分子链降解的程度。

淀粉向塑性的转变和淀粉分子的降解均受机械剪切力、加热温度和时间以及体系含水量所影



陈崧哲 男, 1975 年生。1996 年毕业于天津大学化学系, 现为该系硕士研究生, 跟随于九皋教授从事降解塑料研究。

响,其中水是反应的参加者,而且是体系玻璃化转变温度的调节者。挤出温度由加热速率、剪切情况、螺杆和出口管的导热性及加工体系中挥发组分的凝结热所决定。淀粉在挤出过程中的受热情况对产品的质量影响很大^[14~16]。

由以上可以看出挤出条件对淀粉的性质有相当大的影响,而以上所列的条件又可具体化为加料含水量、操作温度、螺杆直径、转速和几何形状等。下面就挤出物的各个性质方面进行讨论。

1.1.1 膨胀率 Ryu 等人将小麦面粉在不同加工条件下挤出^[17],由实验结果得知出口直径为 3.18mm 时,加料含水量在 18%至 22%的上升,对膨胀率影响不明显,而当加料含水量从 22%升至 25%,挤出物的膨胀率显著上升。

当出口直径减小时,膨胀率上升,这是因为小的出口直径增加了压降。小麦面粉这种膨胀率变化规律与小麦淀粉相反,这可能是由于小麦面粉在挤出过程中蛋白质结构化造成的。Faubion 认为面粉中的类脂、蛋白质能够发挥两种促膨胀作用,与淀粉竞相吸收水分,阻碍热塑性淀粉熔体在离开挤出机出口时的膨胀,或使挤出物难以维持大的薄壁气室^[18]。

当出口温度高于 130℃时,淀粉挤出物的膨胀率略有下降,而面粉挤出物的膨胀率则由于蛋白质碎片的存在而随温度一同升高。这估计是由于蛋白质在温度升高时的变化增大了体系压力的原因。

螺杆的几何形状对膨胀率亦有影响,用具有高压缩比(compression ratio) 的螺杆生产出的挤出物膨胀率较高。这是因为当螺杆 CR 较高时,加工体系离开出口时就会承受较大的压降。

当螺杆转速从 100 r/min 升至 180r/min 时,挤出物的膨胀率有很大变化,转速从 100 r/min 升至 160r/min 时,膨胀率显著上升,而再升至 180r/min 时,膨胀率又剧烈下降。这可能是类脂的存在造成的。当螺杆转速高于 160r/min 时,类脂使得熔体与管壁发生界面分离,因此膨胀率下降。

1.1.2 体积密度 当出口直径较小时,体积密度随加料水含量的增加而增加,这是因水含量较高时,淀粉内的小气室壁难以维持其完整性。而当出口直径较大时,所观察到的结果是相反的。实验数据表明,出口直径和加料含水量一样会影响挤出物的结构性质。

加工温度对体积密度的影响;当加工温度在较低范围内上升时,面粉挤出物的体积密度会显著上升;而当加工温度超过某一值时,它的上升又会使体积密度大幅下降。这可能是因为 140℃以上时体系内的蛋白质发生了塑化的缘故。

具有低 CR 值的螺杆生产出的挤出物密度较低。而螺杆转速对体积密度没有显著影响。加料速度尽管不影响挤出物的径向膨胀率,但却使体积密度随之一同升高。

1.1.3 抗张强度 Ryu 的实验结果表明,在小麦面粉的挤出中其加料含水量和出口直径对挤出物抗张强度只有很小的作用,但有人报道了小麦淀粉挤出物的抗张强度受加料水含量的显著影响。过高的温度使被加工体系内出现大量的微细薄壁气室,正如所预料的那样,在这种条件下生产出的挤出物抗张强度会降低。

螺杆的 CR 值对挤出物的抗张强度有很大的影响。用 CR 值高的螺杆所得的挤出物有较高强度。螺杆的转速对强度影响不大。不同的加料速率对挤出物的强度有影响,加料速率与被加工体系在挤出机内的存留时间有关,当加料速率高于物料完全熟化所对应的速率时,提高加料速率则会减少熟化程度,挤出物的强度会增加。

1.2 某些添加剂对淀粉挤出物性质的影响

正象一些合成高分子材料的加工一样,淀粉加工过程中也往往要引入添加剂,如增塑剂、稳定剂、润滑剂等。下面阐述一下淀粉在某些添加剂的作用下进行挤出所发生的性质变化。

1.2.1 挤出物的结构性质 淀粉经由圆形的挤出机管嘴挤出, 所得到的是膨胀了的圆柱形挤出物。在加入不同物质, 如盐类、糖、蛋白质的情况下, 挤出物的膨胀程度或增或减, 但基本上都是圆柱形。而在 Sandeep Bhatnagar 等人向淀粉中加入滑石粉进行挤出的实验中^[19], 发现当滑石粉的加入量高于某一特定值时, 挤出物的形状发生了较大变化, 挤出物产生开裂, 呈现出类似爆米花状。在塑性挤出中, 这种变形称为波状变形, 发生在临界流速以上及 10^5 Pa 的剪切条件之下。带长短支链的低密度聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等大量的商业用高分子物质, 在一定条件下其挤出物流都会出现这种爆米花状变形。支链聚乙烯可以说是具波形形变高聚物的代表。据研究表明, 发生波形形变时所对应的临界流速, 随着被加工物分子量的提高或加工温度的下降, 都会呈现下降趋势。从此可以推断直链淀粉的临界流动速率比支链淀粉的高得多。直链淀粉在加入滑石粉后挤出, 挤出物的形态如表 1 所示。由表 1 可看出, 含较多支链成分的淀粉与滑石粉挤出时, 出现了大量波形变形, 并且我们可以使挤出速率达到临界流速; 对完全直链淀粉, 则很可能还达不到临界流速。要想解释滑石粉如何将临界流速提升, 还需要进行对不同螺杆转速和剪切条件下挤出现象的研究。

表 1 滑石粉对不同直链含量淀粉挤出物形状的影响

滑石粉含量/%	0% 直链淀粉	25% 直链淀粉	50% 直链淀粉	75% 直链淀粉
0	圆柱形	圆柱形	圆柱形	圆柱形
0.5	波状变形	波状变形	圆柱形	圆柱形
1.0	波状变形	爆米花状变形	圆柱形	圆柱形
2.0	爆米花状变形	爆米花状变形	圆柱形	圆柱形
5.0	爆米花状变形	爆米花状变形	圆柱形	圆柱形

SEM 表明, 淀粉的直接挤出物含有粒径很大的颗粒, 有的甚至与挤出直径相同, 当淀粉中滑石粉的含量从 0 增至 5% 时, 挤出物中颗粒数目增多, 粒径变小。而且颗粒壁变薄。

各种添加物对挤出物的孔隙率及开放孔封闭孔的百分率都有影响(见表 2)。这些参数与淀粉的直链成分多少和添加剂用量有关。以淀粉-滑石粉体系为例, 当直链成分从 0 增至 25% 时, 封闭孔隙占孔隙的比率及孔隙率均上升, 而在直链成分增至 50% 和 70% 的过程中, 上述两参数均下降。最大封闭孔隙百分比 28.7% 和最高孔隙率 96.8%, 是当直链成分占 25%, 滑石粉占 5% 时测得的。Takamine 等人报道将含 5% 蛋壳粉的 25% 直链谷类淀粉挤出, 测得其封闭孔占孔隙百分率和孔隙率分别为 12.8% 和 92.3%^[20]。我们可以推断蛋壳粉(CaCO_3)、滑石粉、玻璃珠、 NaHCO_3 等在挤出体系中起了成核剂的作用。这些添加物能改善淀粉挤出物的颗粒大小和交错区段(cross-section)的状态。其中 NaHCO_3 的作用机理是它具有较低的分解温度, 在挤出加工的条件下释放出 CO_2 。而滑石粉等添加物质的作用是由于它们在体系中担当了惰性成核中心的作用, 使体系中的水分在其周围形成气泡。它们本身的分解温度较高, 如 CaCO_3 在 825°C 时方可分解为 CaO 和 CO_2 , 而

表 2 某些添加剂对淀粉挤出物孔隙性质的影响

添加剂	无添加剂	CaCO_3	碾碎的玻璃珠	滑石
孔隙率/%	85.9	92.7	90.5	96.8
封闭孔占总孔隙的百分率(%)	3.7	13.1	10.3	28.7
开放孔占总孔隙的百分率(%)	96.3	86.9	89.7	71.3

滑石粉在 1500℃ 时才会分解,因此滑石粉、 CaCO_3 、玻璃珠在挤出加工的条件下,是不会发生化学组成变化的。当它们被微细化并良好地分散在淀粉挤出体系中时,必将为体系提供极多的成核中心,改善挤出物的内部结构。为证实滑石粉在挤出过程中没有发生分解,Bhatnagar 等人测定了 25% 直链淀粉在不同滑石粉百分比含量(其中含 0% 者为参比)情况下挤出前后的 pH 变化。我们知道,如果滑石粉在挤出过程中分解,将对 pH 值有向升高方向的贡献。但实验结果表明,含滑石粉的试样与不含者在挤出后 pH 值都有所升高,但升高值相差非常小,这就说明滑石在挤出过程中没有分解,它对淀粉挤出物结构的改善,应归功于其惰性成核中心作用。

1.2.2 挤出物物理性质的变化 伸长率和单位密度等物理性质直接或间接地体现着产品的织态结构。尽管人们通常认为高聚物的这两种性质彼此无直接关系,但单位密度因体现了材料纵向的膨胀性质(不为径向膨胀所反映)而显得更为重要。伸长率、单位密度都和体系中所含的成核剂有关。成核剂的加入,使挤出物中出现小而多的微孔,因而降低了膨胀率。在不同直链含量的淀粉的挤出物中都有此现象出现。从表 1 可看出,当含 0% 和 25% 直链的淀粉在加入 1% 以上滑石粉时出现爆米花状变形,膨胀率已混乱且无意义。对于含 50% 和 70% 直链淀粉来说,随着滑石粉含量从 0% 增至 5%,其膨胀率显著下降。即使膨胀率下降,单位密度却也随滑石粉含量的增加而呈下降趋势。在淀粉-滑石粉挤出体系中含 0.5% 至 5% 滑石粉的 0% 直链淀粉的单位密度较高,而含 0.5% 至 5% 滑石粉的 50% 直链淀粉挤出物的单位密度相对较低。

在加入少量成核剂的条件下,淀粉挤出物的颗粒越均匀,粒径越小,颗粒壁越薄,其单位密度就越小。这与向淀粉中加入 5% 以内的蛋壳粉时所得的结果相类似。但当蛋壳粉的加入量继续升高至 7.5% 以上时,蛋壳粉相对于淀粉的较高密度值,掩盖了颗粒壁变薄对单位密度的降低效应,从而导致了单位密度的微弱升高。由于滑石粉的密度与蛋壳粉相近,因此估计也会有类似现象出现。

一些成核剂的加入,还可以提高淀粉挤出物的弹性。直接以淀粉进行挤出,挤出物脆性相当强。Rosenquest 等人较早期的论文(1975)报道了一些惰性添加剂(如二氧化钛等)的加入能够使淀粉挤出物中的颗粒变小,且挤出物显得较“柔软”。他们认为惰性物质的加入使得生淀粉的强度和可拉伸性降低。挤出加工时,生淀粉团中的水分突然蒸为气态,这使淀粉颗粒发生了破裂,从而改变了淀粉的原结构,使挤出物的弹性增强。较早时人们还认为加入的惰性物质较强烈地结合了淀粉中的水分,阻止了淀粉的凝胶化。然而近期对含滑石粉的淀粉挤出物的研究却得出了与以上结论相抵触的结果,DSC 测试未发现凝胶化对应的峰形受到影响。另外,滑石粉含量增加时挤出物中封闭孔隙的百分率增加,这又说明颗粒并没有大量地破裂。Bhatnagar 等人认为滑石粉的存在提高了淀粉保留水分的能力,使其在挤出中难以膨胀,这可能是淀粉-滑石粉挤出时径向膨胀和单位密度减小的原因。但以上所列的有抵触的阐述孰是孰非,特别是滑石粉是否相对于其它惰性添加物有较大的特异性,还有待进行深层的研究。

未改性淀粉挤出物的物理性质与其内部水分的吸附-解吸平衡有很大关系。此平衡可以说决定着未改性淀粉的机械性能和形状稳定性。Onteniente 等人对淀粉挤出物的吸水-解吸平衡进行了研究^[21]。

将天然小麦淀粉与水和丙三醇共挤出为 350mm 宽,350μm 厚的薄片,而后将其热压成型为小袋[(20×13×4)cm]。在室内条件下,这些小袋几乎没有任何形状稳定性,3h 之内即硬化,变得很脆,而且在一周以内,它们就会扭曲,甚至在自身重力作用下就发生断裂。而另一方面,在 20℃,65% 相对湿度条件下,所制的容器却可以很好地保持形状,而且不会脆化。

以上的现象说明,由于所处环境空气湿度的不同,样品与周围的吸水-解吸平衡也发生着变化,

这就影响着挤出物的含水量,从而进一步影响其物理性质。

Onteniente 等人为了控制挤出产品与环境间的水交换,引入了一些润滑剂,所采用的有向日葵籽油、环氧化亚麻籽油、环氧化豆油。首先将 100g 润滑剂和 1.15Kg 丙三醇搅拌混合,得到一悬浮乳液,将乳液在 15min 内倾入正在搅拌的 10Kg 天然淀粉中。而后逐渐加入水,使得水占最终混合物的 16%。而后高速搅拌(3000r/min)两分钟。所得的混合物是均匀的,其组成是干淀粉 73%,丙三醇 10%,水 16%,润滑剂 1%。将所得的混合物挤出,在 140℃ 下以 300MPa 压力将挤出物压制成膜,用偏光显微镜进行观察,视野是完全黑暗的。TDA 表明挤出淀粉没有熔化吸热峰。而天然小麦淀粉是有熔化吸热峰的。以上两点均说明所得的挤出物是无定形的,原来淀粉中的颗粒已经被完全破坏了。

TGA 表明挤出物含水量为 14.5%,所以加工过程中的失水量为 $16\% \sim 14.45\% = 1.55\%$ 。在 20℃,相对湿度为 65%的条件下,通过定期称量挤出样品,即可确定挤出物中水分的散失情况。实验结果表明在 3 天内样品已达到了吸水-解吸的热力学平衡,并可知环氧化亚麻籽油对水分散失的阻碍作用强于环氧化豆油。

对于所采用的润滑添加剂之所以能阻碍水分交换,其原因可认为是环氧化豆油等在挤出物的表面形成了一层保护膜,这就防止了挤出物内部水分的挥发,从而使材料有很好的塑性,耐拉伸,脆性低。但如果加入过多的润滑剂($>2\%$),它们会在挤出物表面聚集成滴或呈现脉状,即在挤出过程中出现分凝现象(segregation)。

将含 2% 环氧化亚麻籽油的淀粉挤出物薄片制成($20 \times 13 \times 4$) cm 的小包装袋,实验结果表明这些包装袋在 40% 到 70% 的相对湿度条件下,3 个月以内不会发生扭曲变形。经比较可知,当配方为干淀粉 72%,丙三醇 10%,水 16%,环氧化亚麻籽油 2% 时,所得的小包装袋形状稳定性最好。当相对湿度维持在 80% 时,包装袋在 3 天内会膨大破裂;反过来说,在相对湿度为 30% 的情况下,它们会在 3 天内硬化,变得很脆。

以上现象说明,天然淀粉挤出物的许多物理性质与其吸水-释水平衡有重大关系。

1.2.3 挤出物的分子性质 淀粉在高温、高剪切条件下的挤出过程中,通常会发生结构降解。降解的具体情况受加工条件的影响很大,也与添加物有关。凝胶色谱分析表明,当滑石粉含量达 5% 时,含 25% 直链成分的淀粉降解程度最大,当添加物为蛋壳粉时亦有类似的结果。有人认为蛋壳粉的促降解作用源于其在挤出过程中对淀粉的研磨作用。这种解释对滑石粉是不适用的,因为滑石粉非常“软”,不可能有研磨效应。

2 结语

以上概略地阐述了淀粉在挤出过程中性质的转变及其影响因素。在挤出过程中,挤出机的机械特性以及助剂等共挤出物的作用都应纳入考虑范围,它们决定着淀粉在挤出过程中发生的物理、化学变化。通过适当的设计构想,并在实践中找出合理的挤出条件、配方,才能获得符合要求的挤出物,使淀粉产品更好地服务于人类。

3 参考文献

- 1 Kudla K, Cracow P T. Starch/Starke, 1992, 44:167
- 2 Chinnaswamy R, HANNA M A. Cereal Chem, 1988, 65:138
- 3 Lai Z S, Kokini J L. Biotechnol Prog, 1991, 7:251

4 Tang J, Ding CL·Cereal Chem, 1994,71;364

5 Machey K L, Ofoli R Y·Journal of Food Science, 1990, 55;417

6 Bastioli C, Belotti V, Rallis A· Rheologica Acta, 1994,33;307

7 Sandeep Bhatnagar, Milford A Hanna· Starch/Starke, 1997,49;12

8 Chinnaswamy ,R, Hanna M A, Zobel H F· Cereal Foods World, 1989,34(5) :415

9 Hsieh L, Peng I C, Huff H E· J Food Science, 1990, 55;224

10 Chinnaswamy R, Hanna M A· Food Microstructure, 1991, 10;229

11 Lai L S, Kokini J L· Journal of Rheology, 1990, 34;1245

12 Wang S S, Chiang W C, Yeh A I, Zhao B L, Kim I K· J·Food Science, 1989,54;1298

13 Wang S S· Starch/Starke, 1993, 45;388

14 Alvarez V B, Smith D F, Flegler S·Food Structure, 1991, 10;153

15 Xiaoge Zheng, Win-Chin Chiang, Show S Wang· Starch/Starke, 1995, 47;146

16 Zheng X, Wang S S· Journal of Food Science, 1994, 59;1137

17 Ryu G H, Wallker C E· Starch/Starke, 1995, 47;33

18 Faubion J M· Ph· D· Thesis, Kansas State University, Manhatan, K S, 1980

19 Sandeep Bhatnagar, Milford A Hanna· Starch/Starke, 1996,48 ;94

20 Takamine K, Bhatnagar S, Hanna M A·Cereal Chem, 1995,72;582

21 Jean Paul Onteniente, Florence Etienne, Gilbert Bureall et al· Starch/Starke, 1996,48;10

Property Modifications of Starch Extrudates

Chen Songzhe, Yu Jiugao

(*Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Summary In this paper, a review of the property modifications of starch extrudates is presented. The effects of both the extrusion conditions and the additives are discussed.

Key words Renewable raw material, Starch extrudate, Nucleating agent

由中国科学院长春应化所丁孟贤、何天白教授编著的《聚酰亚胺新型材料》一书,最近已由科学出版社出版。这是国内出版的一本专业书,全书系统地、全面地、并具有特色地介绍了聚酰亚胺这一类特种高分子材料。本书共分十章,包括聚酰亚胺化学概论、先进复合材料、气体分离膜、液晶显示取向排列剂、光敏聚酰亚胺、非线性光学材料、薄膜的激光精细功能化、薄膜的各向异性和相互补偿作用、杂化材料和聚酰亚胺商业产品介绍。

该书摘引了上千篇国内外文献与专利,除了介绍国际上的最新进展之外,还突出地综述了编著者多年来在聚酰亚胺方面取得的研究成果。在第一章里,较系统地总结了聚酰亚胺的种类、合成方法、聚合反应机理以及分解机理。从第三章至第十一章,编著者具体地讲述了聚酰亚胺的一些特殊应用及前景。这部分的资料,给有关技术人员提供了非常实用、有价值的信息。第二、九两章着重介绍了聚酰亚胺的复合材料、纳米泡沫材料和各种无机、金属杂化材料。在最后一章里,列出了有几种常用的聚酰亚胺商业产品,包括他们的产家、机械性能、电和热性能。在附录中,还列出了各种常用单体或化合物的英文缩写及其结构或名称,便于读者查阅。此书设有主题索引。

(摘自高分子快讯第二十期)