

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.05.005

基于双螺杆挤压技术的淀粉阿魏酸酯流变特性研究

Rheological properties of starch ferulic acid polymer prepared by twin-screw extrusion technology

聂卉 李玉玲 王海燕

NIE Hui LI Yu-ling WANG Hai-yan

(郑州工程技术学院, 河南 郑州 450044)

(Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou, Henan 450044, China)

摘要:利用双螺杆挤压技术制备淀粉阿魏酸酯,研究其流变性、剪切稀化及触变性变化规律,并建立流变模型。结果表明,淀粉阿魏酸酯糊化后,流体符合幂函数 Ostwald-de Waele 模型,呈假塑性流体特征;表观黏度增加,流动性降低,具有剪切稀化现象;触变性随样品浓度的增加而增大。

关键词:双螺杆挤压;淀粉阿魏酸酯;流变性;剪切稀化;触变性

Abstract: The starch ferulic acid polymer were prepared by twin-screw extrusion technology, and changes of were studied, including the rheological properties, shear thinning and thixotropy. The results showed that after gelatinization of starch ferulic acid polymer, the paste conformed to the power function Ostwald de Waele model, showing the characteristics of pseudoplastic fluid. With the apparent viscosity increased with increasing of fluidity, the paste obeyed the shear thinning. The thixotropy increased with the increase of sample concentration.

Keywords: twin-screw extrusion; starch ferulic acid polymer; rheological properties; shear thinning; thixotropy

淀粉是以二氧化碳和水为原料,以太阳光为能源,在植物组织中合成 α -D-葡萄糖脱水缩合而成的高分子化合物。天然淀粉来源丰富、价格经济,广泛应用于医药、化工、化妆品、食品等领域。其中,马铃薯淀粉(NPS)因具有良好的加工性能,成为食品领域中应用最为广泛的淀粉种类之一。阿魏酸(Ferulic Acid, FA)广泛存在于各类

蔬菜、水果、谷类等食物细胞壁中,是自然界存在较为广泛的酚酸^[1],能被人体吸收并代谢,具有抗氧化、抑菌、消炎、抗血栓和抗癌等多种生理功能,还可预防冠状动脉疾病,降低胆固醇、提高精子活力^[2],已被广泛应用于食品、化妆品和医药工业,用作食品保藏、抗老化剂、抗氧化剂^[3]。

目前,关于淀粉阿魏酸酯的研究较少。李爱军等^[3]利用化学方法合成了淀粉阿魏酸酯,该酯不易被淀粉酶水解,可改善原淀粉在上消化道中被分解的问题;通过接种人体结肠微生物发现,其在结肠中的释放能力较强,并能提高结肠中益生菌活力。Ou等^[4-5]以三氯化磷为溶剂制备玉米淀粉阿魏酸酯,发现仅有不到10%的淀粉阿魏酸酯可以逃避小肠水解,大部分在结肠中被微生物酶利用并释放;抗氧化活性明显提高。Sindhu等^[6]以吡啶为催化剂,以二甲基亚砜为溶剂,利用马铃薯淀粉与阿魏酸进行氯化物反应,制备了5%,25%,50%取代度的淀粉阿魏酸酯,并研究了其结构和物化特性;DDPH和ABTS试验发现该酯具有较强的清除自由基能力和预防结肠癌的作用。Wen等^[7]用N,N-羰基二咪唑(CDI)替代三氯化磷等有毒溶剂制备玉米淀粉阿魏酯,发现该酯的结晶结构由A型转变为V型,酯化后的抗氧化性增加。

双螺杆挤压技术(Twin screw extrusion, TSE)是利用机械力化学效应的典型方法,在极高温、强烈的剪切力、高频震荡力和摩擦力等机械力作用下,物料会产生物理、化学及结构性变化^[8]。基于此,项目组前期利用双螺杆挤压技术制备了淀粉阿魏酸酯。而淀粉及其聚合物通常以糊状形式应用,其流变特性直接影响食品尤其是乳状食品的厚度、平滑度、铺展性、可倾倒性、脆性和硬度等质构及加工性能^[9]。试验拟通过研究挤压对淀粉阿魏酸酯的流变特性、剪切稀化和触变特性影响,建立流动模型,掌握淀粉阿魏酸酯状态变量与结构组成的关系,以控

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(编号:20B550010,18A150050);郑州工程技术学院科技创新团队培育基金(编号:CXTD2018k3)

作者简介:聂卉(1978—),女,郑州工程技术学院讲师,博士。
E-mail: zzyqnh@126.com

收稿日期:2020-02-11

制产品质量、评估产品组织结构,旨在为进一步应用提供基础数据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

马铃薯淀粉:优级,水分含量 14.4%,纯度 99.5%,美国国民淀粉(化学)有限公司;

阿魏酸酯(FA):上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪 器 与 设 备

电子天平:Fabr-Nr 型,德国 Sartorius 公司;

双螺杆挤出机:Clextral K-MV-KT20 型,法国 Creust Loive 公司;

流变仪:R/S-SST 型,美国 Brookfield 公司。

1.3 淀 粉 阿 魏 酸 酯 的 制 备

马铃薯淀粉于 40.0 °C 下真空干燥至水分含量为 (10.0±0.2)%,与 FA 以一定比例混合,调节含水量,在设定的挤出温度和螺杆转速下,利用双螺杆挤出机制备淀粉阿魏酸酯,并于 4.0 °C 下贮藏 24.0 h。粉碎,过 100 目筛,醇洗 3 次,蒸馏水洗 3 次,洗去未反应的物质。40.0 °C 下真空干燥至恒重,用棕色螺纹瓶冷藏保存。以抗消化性能为指标,选择高(H-PS/FA)、中(M-PS/FA)、低(L-PS/FA)抗消性的淀粉阿魏酸酯为研究目标,以 NPS 和马铃薯原淀粉挤出物(EPS)为参照。各反应条件见表 1,六段式螺杆温度设定见表 2。

1.4 淀 粉 阿 魏 酸 酯 糊 的 配 制

配制质量浓度为 3.0%,6.0%,9.0%的淀粉阿魏酸酯,沸水浴搅拌糊化,30.0 °C 下保温 30.0 min 以平衡

表 1 试验因素水平设计

Table 1 Test design of factor level

水平	水分含量/ %	挤出温度/ °C	螺杆转速/ (r·min ⁻¹)	阿魏酸 含量/%
-α	25.0	100.0	170.0	0.5
-1	30.0	110.0	200.0	1.0
0	35.0	120.0	230.0	5.0
+1	40.0	130.0	260.0	10.0
+α	45.0	140.0	290.0	15.0

表 2 六段螺杆温度设定

Table 2 Six-stage screw temperatures °C

挤出温度	各段温度
100.0	36/51/67/75/90/100
110.0	36/51/75/90/100/110
120.0	36/51/76/95/110/120
130.0	36/67/99/103/120/130
140.0	36/67/99/112/130/140

体系。

1.5 流 变 性 与 剪 切 稀 化 模 型 的 建 立

设定剪切速率为 0.001 s⁻¹,60.0 s 内从 0 s⁻¹ 升至 600 s⁻¹[10]。对于非时间依赖型的假塑性流体和胀塑性流体,通常用幂定律来表示,剪切应力(τ)和剪切速率(γ)的流体曲线符合 Ostwald-de Waele 模型[11],可用来描述淀粉糊的流变性能[12]。

$$\tau = k\gamma^n, \tag{1}$$

式中:

τ——剪切应力,Pa·s;

k——稠度系数(表征流体浓度或稠度),Pa·sⁿ;

γ——剪切速率,s⁻¹;

n——流动行为指数(代表不同流体类型)。

k 值越大说明流体的黏度能力越强;n<1 为假塑性流体,n=1 为牛顿流体,n>1 为胀塑性流体。n 值越接近 1,说明该流体越接近于牛顿流体[13]。

1.6 触 变 性 的 测 定 与 模 型 建 立

设定剪切速率为 0.001 s⁻¹,60 s 内由 0 s⁻¹ 升至 600 s⁻¹ 保持 30 s,并在 60 s 内由 600 s⁻¹ 降至 0 s⁻¹[14]。

触变性的不同反映了链结构的差异。分子量越大,分子中支叉结构越多,滞后环面积越大。按式(2)计算触变环面积。

$$A_T = \frac{[\tau_{U(k-1)} - \tau_{D(k-1)}] + (\tau_{Uk} - \tau_{Dk})}{2} \gamma_a, \tag{2}$$

式中:

A_T——某一剪切速率时上、下行曲线形成的面积,Pa·s;

τ_{D(k-1)}、τ_{Dk}——下行曲线上相邻测量点间的剪切应力,Pa;

τ_{U(k-1)}、τ_{Uk}——上行曲线上相邻测量点间的剪切应力,Pa;

γ_a——上行和下行曲线相邻测量点间的平均差值,s⁻¹。

假定上行和下行两条曲线上相应两测量点间的剪切速率相同,则可计算为:

$$\gamma_a = \gamma_k - \gamma_{k-1}, \tag{3}$$

式中:

γ_k、γ_{k-1}——上行曲线和下行曲线相邻两个测量点的剪切速率,s⁻¹。

当计算样品触变性时(即某一时间范围内对样品内部结构破坏或重建的一阶导数),可用剪切速率的函数进行计算。如 Δγ≈Δt→0,则可在平均剪切速率下,即 Δt→0 条件下,将式(2)和式(3)变形为:

$$P_T = \frac{[\tau_{U(k-1)} - \tau_{U(k-1)}] + (\tau_{Uk} - \tau_{Dk})}{2} \gamma_p, \tag{4}$$

$$\gamma_a = \frac{\gamma_k - \gamma_{k-1}}{2}, \tag{5}$$

式中:

P_T ——一定体积样品在恒定剪切速率下的抗触变能力, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

γ_p ——剪切速率差的平均值, s^{-1} 。

1.7 数据处理

所有数据采用 Origin 9.0 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 挤压作用下淀粉阿魏酸的流动模型

由图1可知,所有样品的流变曲线均为一条经过原

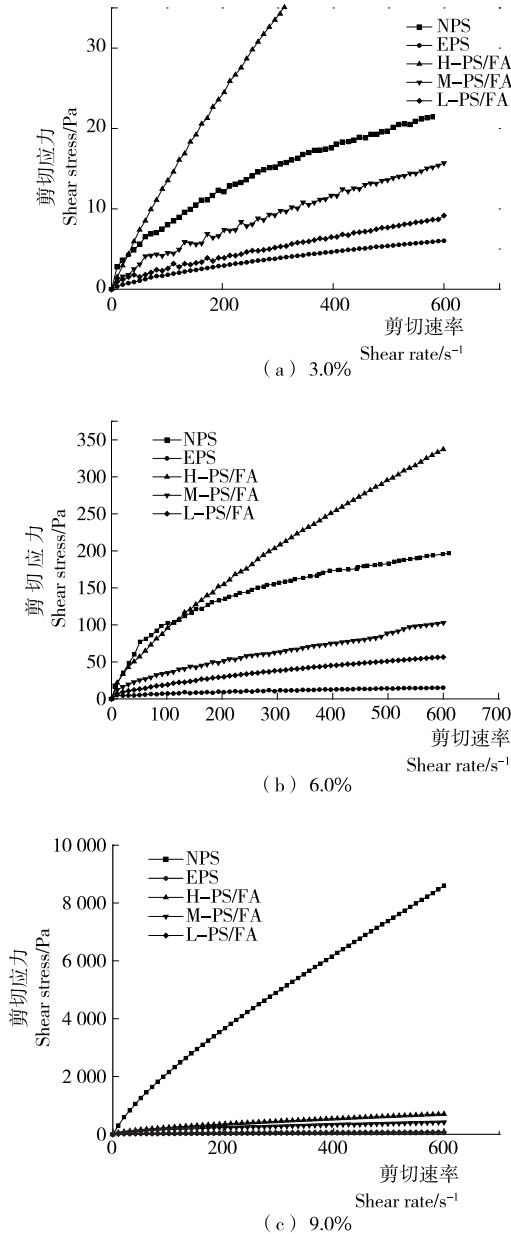


图1 剪切应力与剪切速率的流变曲线
Figure 1 Rheological curves of different content of samples

点呈抛物线凸向剪切应力轴的曲线。随着时间的延长,样品流变曲线逐渐趋于平缓,说明 NPS、EPS、L-PS/FA、M-PS/FA 与 H-PS/FA 及淀粉阿魏酸酯均属于非牛顿流体;剪切应力的增加速率均小于剪切速率的,说明具有假塑性流体特征^[15]。当剪切速率相同时,剪切应力随淀粉阿魏酸酯抗消性的增大而增大,浓度越高,变化越明显;同一剪切速率下,剪切应力随浓度的升高而增大。

根据流变模型 $\tau = k\gamma^n$ 对流变曲线进行拟合,得不同浓度下 NPS、EPS、L-PS/FA、M-PS/FA 与 H-PS/FA 的流变模型如表 3 所示。由表 3 可知,流动行为指数为 0.876 6~0.998 3,说明方程拟合度较高,可以表征流体行为。随着挤压反应的进行,稠度系数 k 大大增加,流动系数 n 不断减小;当浓度不断增加(如达到 9.0%)时, k 值仍不断增加,流动行为指数变小,说明此时聚合物黏度较大,流动性较差;随着浓度的增加,淀粉糊假塑性增加^[16]。这是因为自由运动的淀粉分子链在高浓度下受阻碍,增强其拓扑约束;同时由于强化而形成氢键或分子间的相互作用有助于提高一致性和假塑性行为。

表 3 不同浓度样品的流变模型

Table 3 Rheological model of different concentration

浓度	样品	Ostwald-de Waele 模型		
		$k/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	R^2
3.0%	NPS	0.346 0	0.703 1	0.977 9
	EPS	0.081 0	0.688 3	0.990 0
	L-PS/FA	0.039 4	0.864 9	0.997 0
	M-PS/FA	0.076 6	0.883 1	0.988 6
	H-PS/FA	0.090 0	0.902 6	0.983 1
6.0%	NPS	0.364 8	0.694 2	0.998 3
	EPS	0.124 1	0.804 7	0.993 7
	L-PS/FA	0.143 8	0.825 5	0.998 0
9.0%	M-PS/FA	0.211 0	0.803 2	0.993 3
	H-PS/FA	0.599 6	0.676 7	0.995 1
	NPS	27.273 0	0.275 1	0.972 0
	EPS	0.311 4	0.571 9	0.876 6
	L-PS/FA	11.724 0	0.358 0	0.975 7
	M-PS/FA	20.239 0	0.324 3	0.990 5
	H-PS/FA	29.617 0	0.297 2	0.995 0

2.2 挤压作用下淀粉阿魏酸的剪切稀化

由图 2 可知,表观黏度随剪切速率的增加先急剧下降后趋于平缓,具有剪切变稀现象。与 NPS 相比,EPS 的表观黏度降低,说明 TSE 对 EPS 的表面黏度影响较大;相同剪切速率下,NPS 与 EPS 的表观黏度均显著降低,说明随着 TSE 作用机械能的增加,分子链间相互作用降低,导致了淀粉随机链的分裂和解聚。

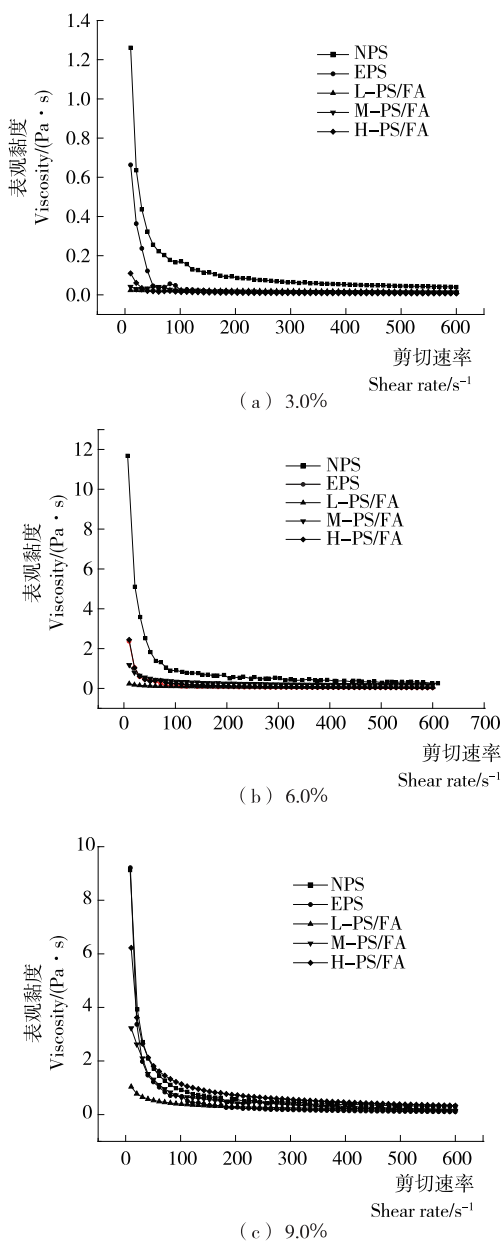


图 2 表观黏度随剪切速率的变化曲线

Figure 2 Apparent viscosity curves of samples

由图 2 还可知, L-PS/FA、M-PS/FA 与 H-PS/FA 的表观黏度随浓度的增加而增加, 其中剪切速率较低时的表观黏度变化更显著。这是由于低浓度时, 淀粉分子无规则存在于淀粉糊中, 随着浓度的增大, 分子间相互交叠和作用, 使得经 TSE 作用后的稠度系数增大。随着淀粉阿魏酸抗性的增加, 表观黏度大大增加, 最后趋于稳定。根据 Daniela 等^[17]理论, 低剪切作用下会发生多糖网状结构纠结和重新纠缠下的动态平衡; 而高剪切力作用下, 多糖网状结构的纠结受到更大阻碍, 并被高剪切力破坏, 随着剪切力的增加形成了多糖结构破坏状态的动态平衡。当高剪切力作用达一定程度时, 淀粉中分子会重新排布

并趋于平衡, 此时表观黏度维持为一个常数^[18]。

2.3 挤压作用下淀粉阿魏酸的触变性

由图 3 可知, 剪切应力的上行曲线与下行曲线间存在明显的滞后圈, 表明样品具有触变性。通过触变环的大小可以判断触变性强弱, 面积越大, 则触变性越大。

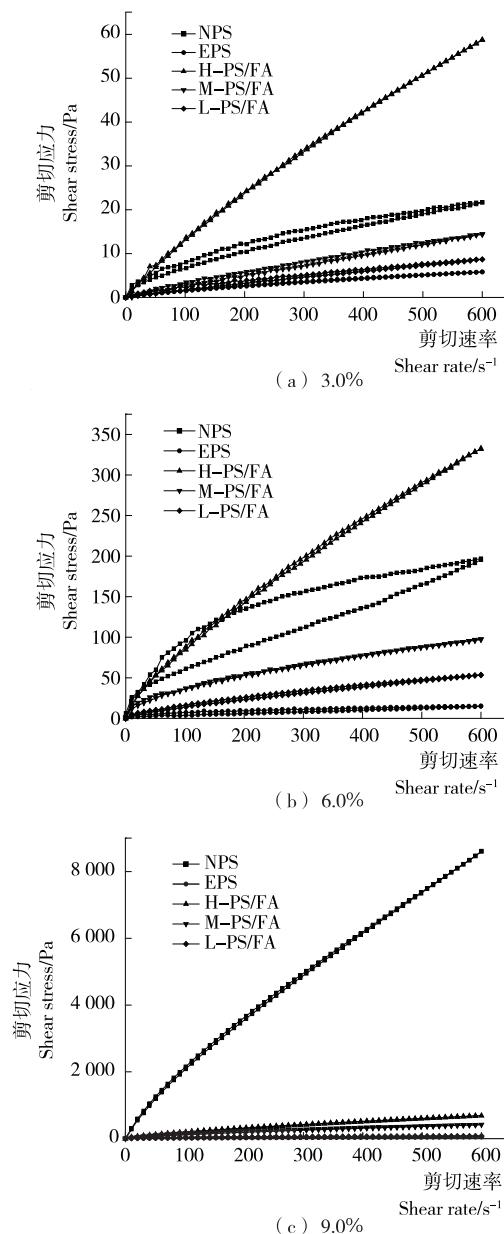


图 3 样品的触变曲线

Figure 3 Thixotropic curves of samples

由表 4 可知, 触变性随样品浓度的增加逐渐增大。这是因为高浓度分子链的过度作用与缠结会引起分子间更强的物理联系^[19], 触变性增强。NPS 具有较大的触变环面积, 经 TSE 作用后的触变环面积大大缩小, 其触变性产生归因于 TSE 破坏了淀粉中相邻的氢键, 逐渐形成

表4 Ostwald-de Waele 模型下各样品的触变环面积
Table 4 The thixotropic ring area of sample under the Ostwald-de Waele model

浓度/%	NPS	EPS	L-PS/FA	M-PS/FA	H-PS/FA
3.0	797	464	160	184	286
6.0	20 324	2 143	206	661	1 277
9.0	31 623	3 922	859	1 137	6 501

由—OH和—COOH 基团组成的三维网络^[20]。触变环面积随抗消性的增加逐渐增加,说明淀粉阿魏酸酯中能量发生了变化,推测是键能变化所致。

3 结论

研究了双螺杆挤压技术制备的淀粉阿魏酸酯的流变学特性。结果表明,淀粉阿魏酸酯表现出假塑性流体特征,符合幂定律 $\tau = k \cdot \gamma^n$;表观黏度先急剧下降后趋于平缓,具有剪切变稀现象;触变性随样品浓度的增加而增大。综上,双螺杆挤压改变了马铃薯淀粉内部的分子结构,可能减少了淀粉分子链支化,使其流动性降低。后续可对淀粉阿魏酸酯的溶解性、溶胀性等应用性能进行研究。

参考文献

- [1] LIU Ya-min, SHEN Ji-duo, XU Li-ping. Ferulic acid inhibits neuro-inflammation in mice exposed to chronic unpredictable mild stress[J]. *International Immunopharmacology*, 2017, 45: 128-134.
- [2] KUNIHIRO K, TOMOHIRO Y, AKIRA H. Modifying effects of ferulic acid on azoxy Methane induced colon carcinogenesis in F344 rats[J]. *Cancer Lett*, 2000, 157: 15-21.
- [3] 李爱军, 包惠燕, 丘立达, 等. 淀粉阿魏酸酯的基本特性研究[J]. *食品科学*, 2001(8): 29-32.
- [4] OU Shi-yi, LI Ai-jun, YANG Ai-hua. A study on synthesis of starch ferulate and its biological properties [J]. *Food Chemistry*, 2001, 74(1): 91-95.
- [5] OU Shi-yi, KWOK K C. Ferulic acid: Pharmaceutical functions, preparation and applications in foods[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, 84(11): 1 261-1 269.
- [6] SINDHU M, TEMILIA A. Physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution [J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(2): 579-589.
- [7] WEN Yu, YE Fa-yin, ZHU Jian-fei, et al. Corn starch ferulates with antioxidant properties prepared by *N*, *N'*-carbonyldiimidazole-mediated grafting procedure[J]. *Food Chemistry*, 2016, 208(1): 1-9.
- [8] ALI G. Inline rheological behaviour of dispersed water in a polyester matrix with a twin screw extruder[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2017, 58(5): 775-783.
- [9] ZHANG Bin, SELWAY N, SHELAT K J, et al. Tribology of swollen starch granule suspensions from maize and potato[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 155: 128-135.
- [10] RAO M A. Rheology of fluid, semisolid, and solid foods: Principles and applications[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013: 27-61.
- [11] SI Xin-hui, SHEN Ya-nan, LI Hao-zhe, et al. Effects of nonlinear velocity slip and temperature jump on pseudo-plastic power-law fluid over moving permeable surface in presence of magnetic field [J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2017, 38(3): 333-342.
- [12] CHEL-GUERRERO L, BARBOSA-MARTIN E, AMARTIN-EZ-ANTONIO A, et al. Some physico chemical and rheological properties of starch isolated from avocado seeds[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 86: 302-308.
- [13] MAKINDE O D. Irreversibility analysis for a gravity driven non-Newtonian liquid film along an inclined isothermal plate[J]. *Physica Scripta*, 2006, 74(6): 642-645.
- [14] BANKS W, GREENWOOD C T. The starch of the tuber and shoots of the sprouting potato[J]. *Biochemical Journal*, 1959, 73(2): 237-241.
- [15] YANG Fei, BICK A, SHANDALOV S, et al. Yield stress and rheological characteristics of activated sludge in an airlift membrane bioreactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 334(1): 83-90.
- [16] BEHROUZIAN F, RAZAVI S M A, KARAZHIYAN H. The effect of pH, salts and sugars on the rheological properties of cress seed (*Lepidium sativum*) gum[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2014, 48(12): 2 506-2 513.
- [17] DANIELA R, ANDREA B, LUCA V, et al. Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions[J]. *Polymer*, 2010, 51(9): 1 972-1 982.
- [18] AZAIEZ J. Linear stability of free shear flow of viscoelastic liquids[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 268(268): 37-69.
- [19] DEWAR R J, JOYCE M J. The thixotropic and rheopectic behaviour of maize starch and malt odextrin thickeners used in dysphagia therapy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(3): 296-305.
- [20] COHEN S H, BRAY M T, LIGHTBODY M L. Atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy[M]. New York: Plenum Press, 1994: 581-583.