

蜡质玉米淀粉的凝胶化性质及其在陶瓷凝固成型中的应用研究

宋贤良^{1,2}, 陈玲², 叶建东³

(1.华南农业大学食品学院, 广东 广州 510640; 2.华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640; 3.华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 本文对蜡质玉米淀粉的糊性质、流变特性和凝胶强度等凝胶化性质进行了详细研究。结果表明: 与普通玉米淀粉相比, 蜡质玉米淀粉易糊化, 热粘稳定性差, 冷粘稳定性好, 凝胶强度低; 蜡质玉米淀粉糊属假塑性流体, 且糊的表观粘度受淀粉浓度、温度和 pH 值的影响。利用蜡质玉米淀粉的凝胶化性质可实现 Al_2O_3 陶瓷的原位固化成型, 且成型的陶瓷坯体外观光洁、平整、无缺陷, 坯体的密度高、线收缩率低。

关键词: 蜡质玉米淀粉; 凝胶化性质; 陶瓷; 凝固成型

Study on Gelatination Properties of Waxy Maize Starch and Application in Consolidation Forming of Ceramics

SONG Xian-liang^{1,2}, CHEN Ling², YE Jian-dong³

(1.College of Food Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China; 2.College of Light Industry and Food, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3.College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract : The gelatination properties of waxy maize starch, including the paste properties, rheological behaviors and gel strength, were studied in this work. The results indicated that the gelatination of waxy maize starch was easier, and the pastes had worse heat viscosity stability, better cold viscosity stability and lower gel strength. The paste of waxy maize starch was a plasto-fluid, the apparent viscosity of the pastes was affected by the starch concentration, temperature and pH values. The in-situ consolidation forming of alumina ceramics was realized by utilizing the gelatination properties of waxy maize starch. The forming bodies were slippery, smooth and flawless, with the properties of high density and low linear shrinkage.

Key words: waxy maize starch; gelatination properties; ceramics; consolidation forming

中图分类号: TS235.1; TQ174.62

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)10-0050-04

蜡质玉米, 俗称粘苞米, 或糯玉米, 是农业部门培育的杂交品种, 属于特种玉米。蜡质玉米经湿磨后可得到蜡质玉米淀粉, 它是一种价格昂贵、用途广泛的特殊淀粉品种。一般的淀粉中有支链淀粉和直链淀粉两种成分, 分别占 60%~70% 和 30%~40%。而蜡质玉米淀粉中几乎 100% 是支链淀粉, 与普通玉米淀粉相比, 其糊性质具有很多的优点, 因此, 在食品、造纸和粘合剂行业中具有不可替代的商业价值^[1]。

淀粉往往是通过凝胶化以后才应用于在不同行业之

中, 而淀粉产品的性质又与淀粉的凝胶化性质有着密切的关系。因此对淀粉凝胶化过程及凝胶化性质的深入了解和研究是十分必要的。淀粉凝胶化是一个复杂的过程, 受很多因素的影响, 比如淀粉种类、淀粉浓度及凝胶化条件(温度、加热速率和搅拌速率)等都直接影响了淀粉的凝胶化性质^[2,3]。

我国蜡质玉米资源十分丰富, 但研究利用工作起步很晚, 多年来各地只零星种植一些品种, 直到 20 世纪 70 年代才开始蜡质玉米的育种工作。有关蜡质玉米淀粉

收稿日期: 2004-09-20

基金项目: 武器装备预研基金(51412020401JW1601)

作者简介: 宋贤良(1969-), 男, 讲师, 博士, 主要从事天然高分子的功能化研究。

凝胶化性质的研究报道就更少。本文主要研究了蜡质玉米淀粉的糊性质和流变特性，并利用其凝胶化性能将之应用于陶瓷材料的原位凝固成型中，拓宽了淀粉在材料领域中的新应用。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 原料

玉米淀粉 广东顺德顺峰淀粉厂；蜡质玉米淀粉 长春大成淀粉有限公司。

1.1.2 仪器

LVTDV-1 型旋转粘度计 美国 Brookfield 公司；Brabender Viscograph-E 粘度计 德国 Brabender 公司；PHS-2 型 PH 计 上海雷磁仪器厂；TA-XT2 型凝胶质构仪 英国 micro stable system；AG-1 万能电子拉力试验机 日本岛津公司。

1.2 方法

糊化性质：准确称取适量淀粉样品，加入蒸馏水配制成质量比浓度 5% 的淀粉乳 460g，混合均匀后置于布拉本德粘度计的测量杯中，从 27.5℃ 开始升温，升温速率为 1.5℃/min，转子转速 75r/min，升温到 95℃ 后保温 45min，再以 1.5℃/min 的速率冷却到 50℃，保温 45min，得到一条粘度随时间和温度而连续变化的布拉本德粘度曲线。

淀粉糊的流变特性采用 LVTDV-1 型旋转粘度计测定；凝胶强度和凝胶质构采用 TA-XT2 型凝胶质构仪测定。用阿基米德浸入法测定干燥后坯体的密度；采用三点弯曲法测量干坯强度，试样尺寸为 10mm × 20mm × 70mm。

2 结果与讨论

2.1 蜡质玉米淀粉的糊性质

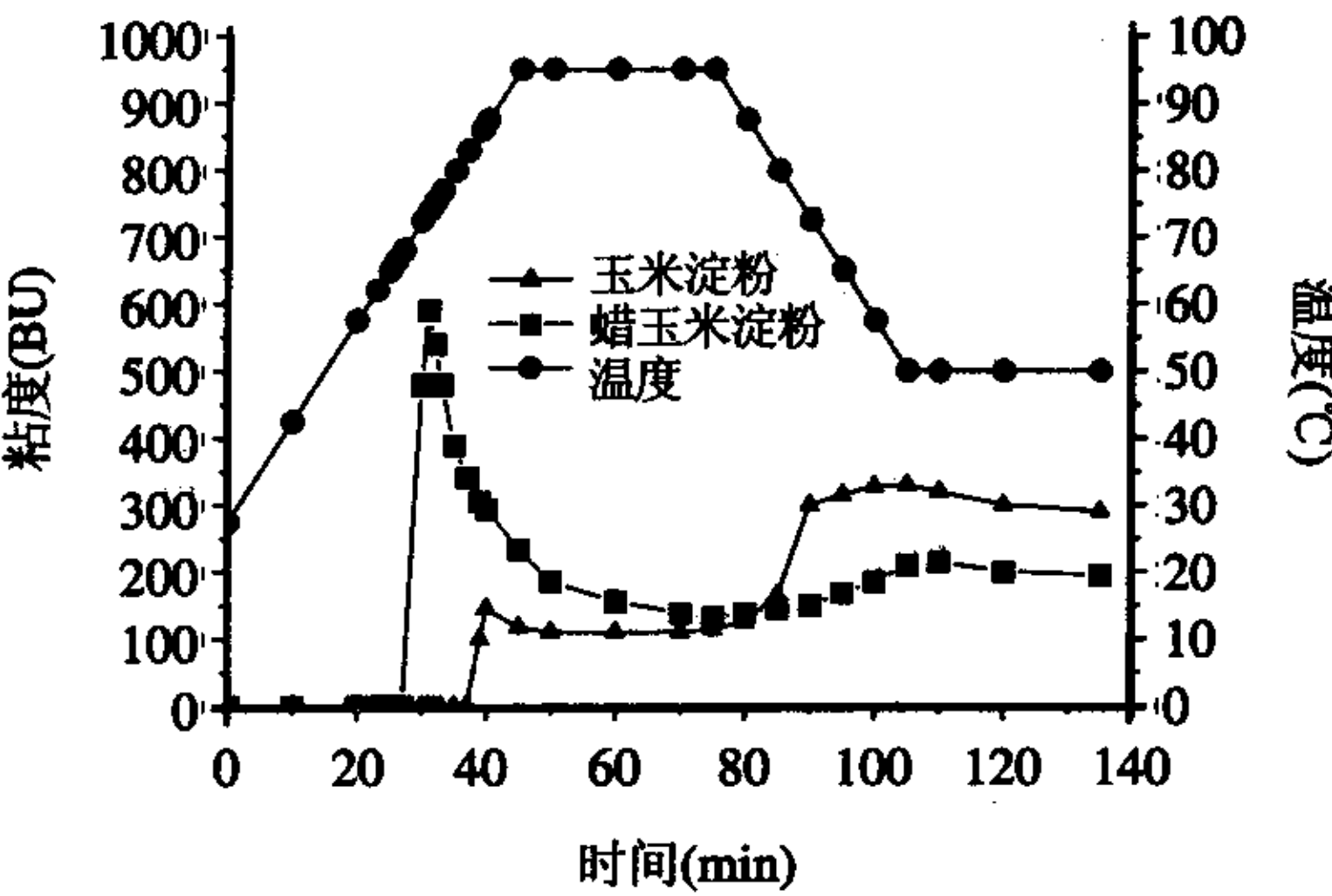


图1 玉米淀粉和蜡玉米淀粉的布拉本德曲线
Fig.1 Brabender viscosity curves of waxy maize starch

图 1 曲线表明，玉米和蜡质玉米淀粉糊化后，糊

性质存在较大差异。蜡质玉米淀粉较容易糊化，起糊温度为 68℃，玉米淀粉较难糊化，起糊温度较高，达到 83℃。但是 Brabender 粘度计测定的糊化温度要高于淀粉实际的糊化温度，因为只有相当数量的淀粉颗粒糊化后粘度才开始上升。当温度达到糊化温度后，粘度开始快速上升，直达到最高值，称为峰值粘度，也称为最高热粘度。对于相同浓度的淀粉乳，蜡质玉米淀粉的热粘度较高，为 600BU，玉米淀粉的热粘度较低，为 145BU。在 95℃ 继续保温 30min，蜡玉米淀粉糊粘度曲线下降快，而玉米淀粉糊粘度曲线较平稳，表明蜡质玉米淀粉糊的热粘度稳定性比玉米淀粉的差。在降温到 50℃ 的过程中，各淀粉糊的粘度再次上升，且粘度升高的程度表明其凝胶性的强弱。玉米淀粉粘度上升高，凝胶性较强，而蜡玉米淀粉的凝胶性较弱。在 50℃ 保温 30min，玉米淀粉糊的粘度曲线呈下降趋势，蜡玉米淀粉糊的粘度曲线相对平坦，表明蜡玉米淀粉糊的冷粘度稳定性较玉米淀粉的好。

2.2 蜡质玉米淀粉的流变特性

2.2.1 浓度对淀粉糊表观粘度的影响

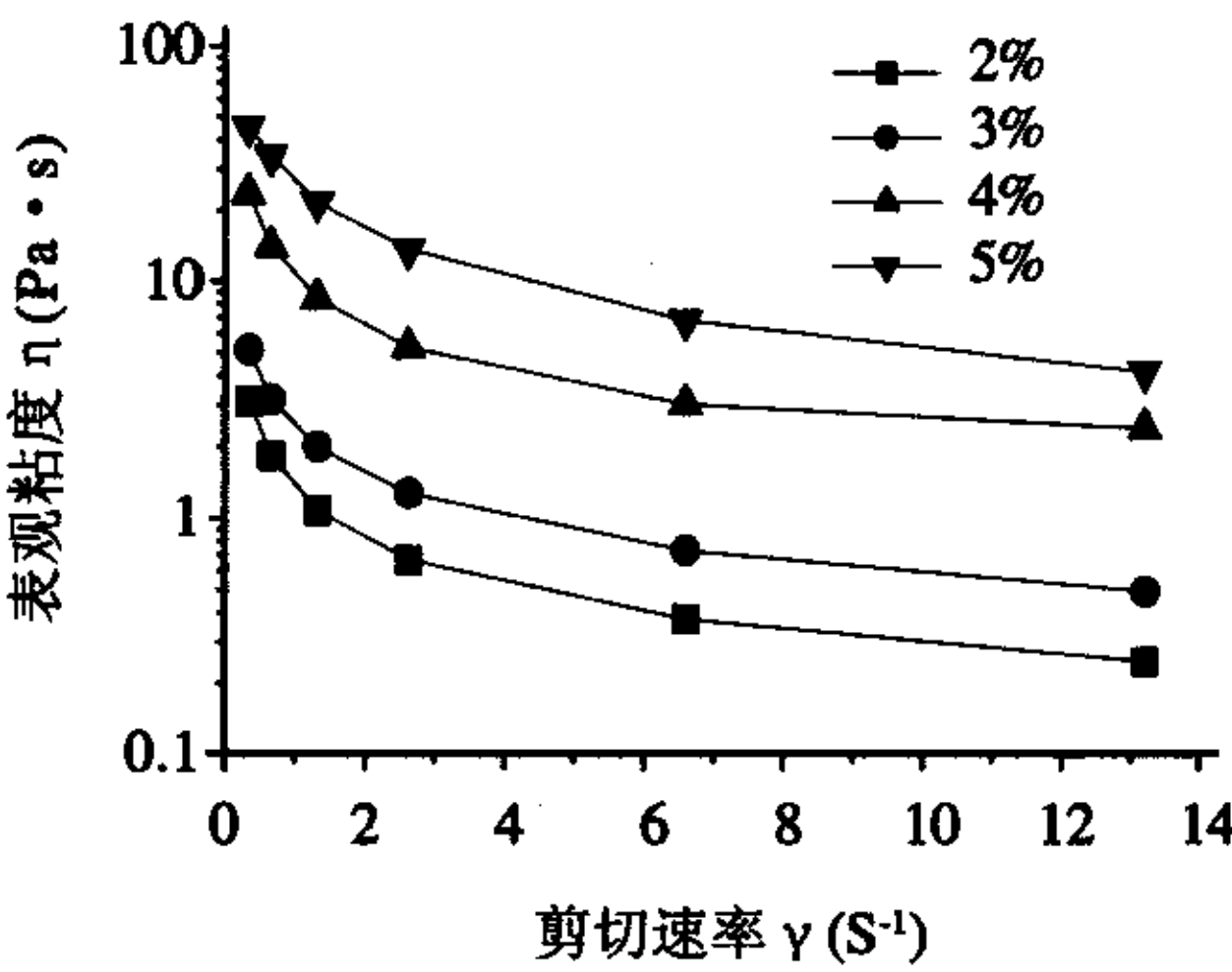


图2 不同浓度蜡质玉米淀粉的表观粘度与剪切速率的关系
Fig.2 Apparent viscosity versus stress rate for waxy maize starch with different concentration

由图 2 可知，温度一定时，不同浓度的蜡质玉米淀粉糊的表观粘度随剪切速率的增大而降低，这正是假塑性流体所特有的剪切稀化现象。其原因是大分子流体在静止时分子彼此缠结在一起，受剪切力作用时，缠结点被解开，分子或质点沿流动方向排列成线，流层间的剪切应力减小，从而使表观粘度下降，随着剪切速率的增大，上述排列趋于完善，粘度也随之下降。当剪切速率增大到某一数值后，分子间排列完毕，则表观粘度逐渐趋于稳定^[4]。对于假塑性流体，在加工时应考虑剪切稀化问题。

从图 3 可看出，淀粉糊的表观粘度随浓度的增加而增加。和普通玉米淀粉相比，蜡质玉米淀粉糊的表观粘度受浓度的影响大，粘度上升快。对图中曲线以方程 $\eta = A \cdot C^B$ 进行拟合，相关指数 R^2 在 0.970~0.998 之

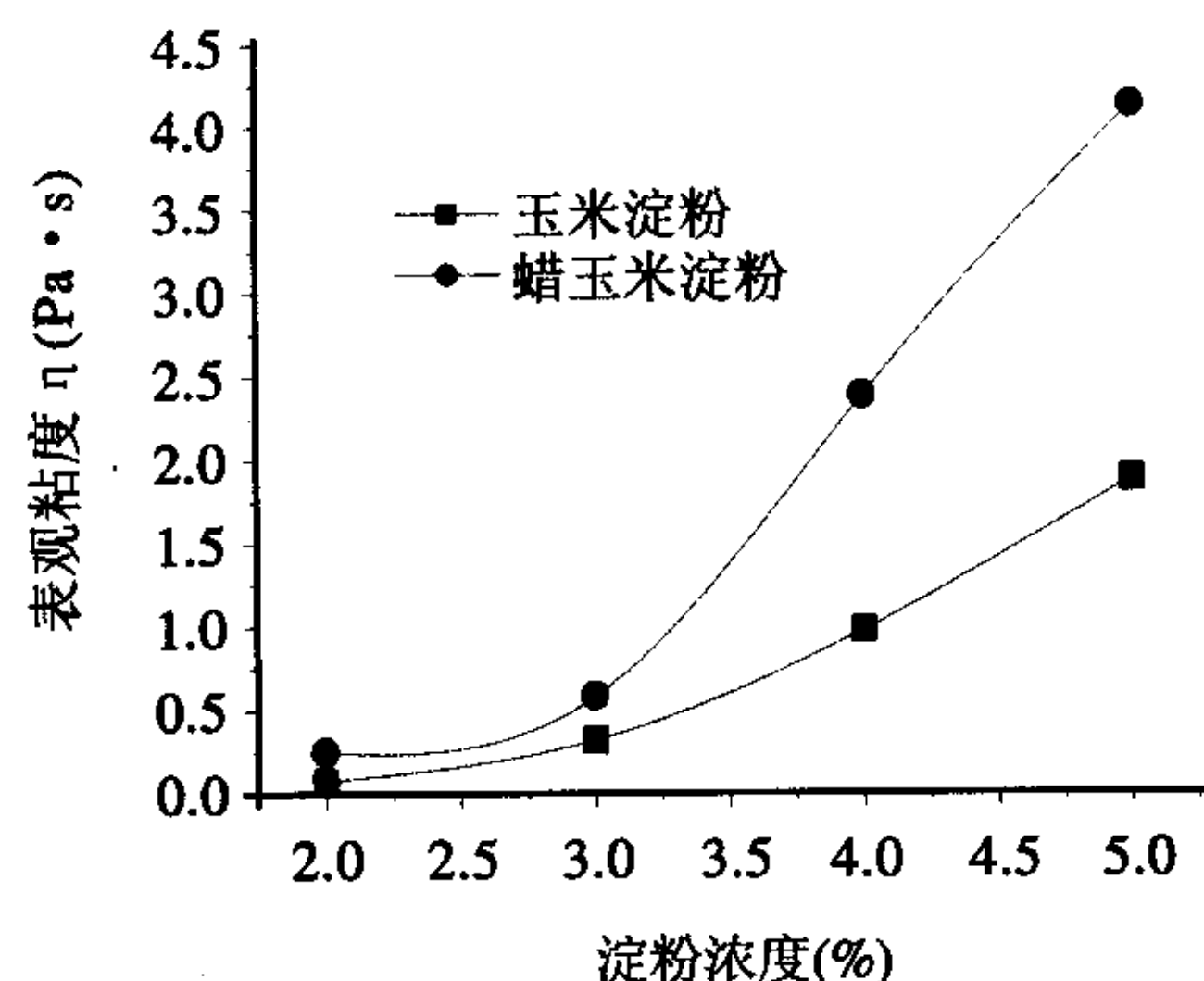


图3 淀粉浓度对表观粘度的影响

Fig.3 Effect of starch concentration on apparent viscosity

间, 拟合结果为:

$$\text{玉米淀粉} \quad \eta = 0.0630 \cdot C^{3.5800}$$

$$\text{蜡质玉米淀粉} \quad \eta = 0.0233 \cdot C^{3.2114}$$

2.2.2 温度对淀粉糊表观粘度的影响

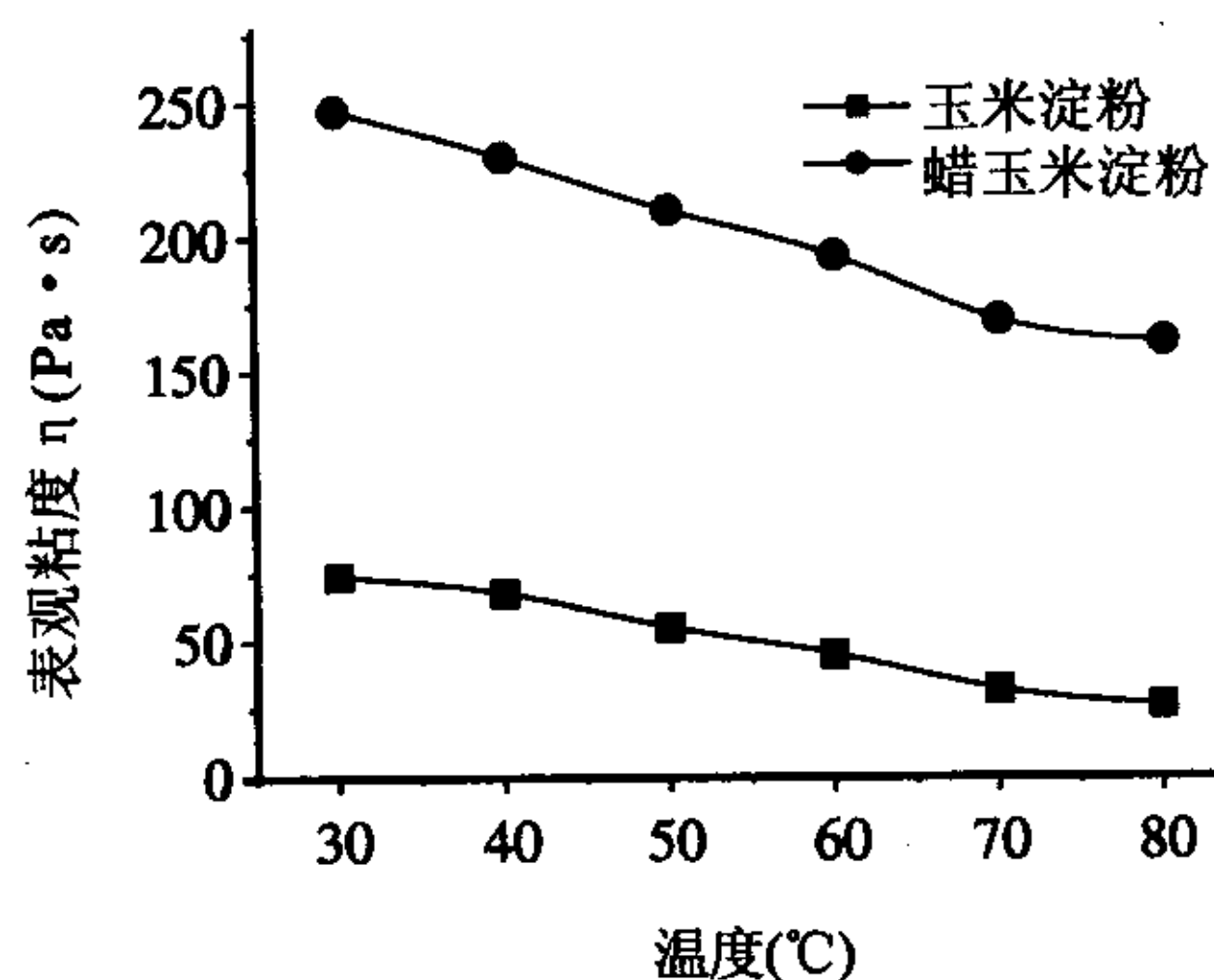


图4 温度对表观粘度的影响

Fig.4 Effect of temperature on apparent viscosity

图4是在一定剪切速率下, 3% 淀粉糊在不同温度下的表观粘度。随温度升高, 玉米淀粉和蜡玉米淀粉糊的表观粘度均降低。因为当液体温度升高, 促进了分子的运动, 使得分子间的相互作用增强, 液体的体积增大, 使每一分子平均占有的体积也增大, 从而导致整个体系的粘度降低^[5]。假设温度对表观粘度的影响可以用幂律方程来描述:

$$\eta = D \cdot T^E$$

式中, T 表示温度(°C), D 、 E 为常数。

通过对曲线进行拟合, 回归分析的相关指数 R^2 在 0.938~0.997 之间, 拟合结果如下:

$$\text{玉米淀粉} \quad \eta = 4945T^{-1.1722}$$

$$\text{蜡玉米淀粉} \quad \eta = 1202T^{-0.4544}$$

2.2.3 pH 值对淀粉糊表观粘度的影响

从图5可看出, 随剪切速率增大, 表观粘度呈下降趋势, 表明蜡玉米淀粉糊在不同 pH 值下都呈现剪切稀化的特性。低剪切速率时, 表观粘度随剪切速率的

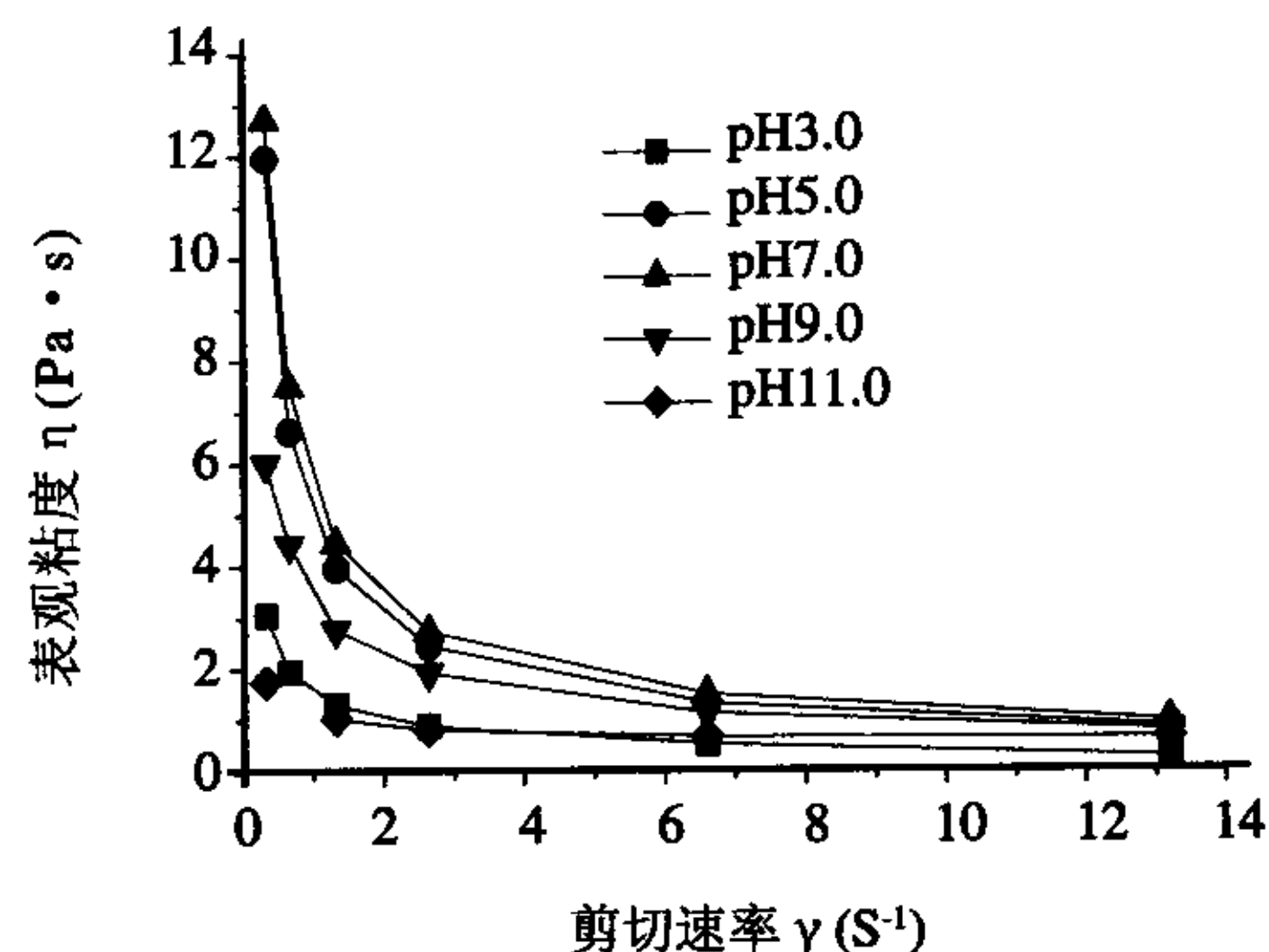


图5 不同 pH 值下蜡玉米淀粉表观粘度与剪切速率的关系

Fig.5 Apparent viscosity of waxy maize starch versus stress rate in different pH value

增大下降很快; 剪切速率较高时, 表观粘度下降缓慢。因为淀粉糊化后, 从淀粉粒中渗析出来的直链淀粉在冷却降温过程中以双螺旋的形式相互缠绕形成强大的凝胶化网络, 并在部分区域有序化形成微晶, 从而大大地限制了粒子的运动^[6]。当剪切速率较低时, 难以破坏这种相对稳定的结构, 因而糊的流动性差; 当剪切速率较高时, 足以破坏这种结构, 于是呈现较好的流动性。

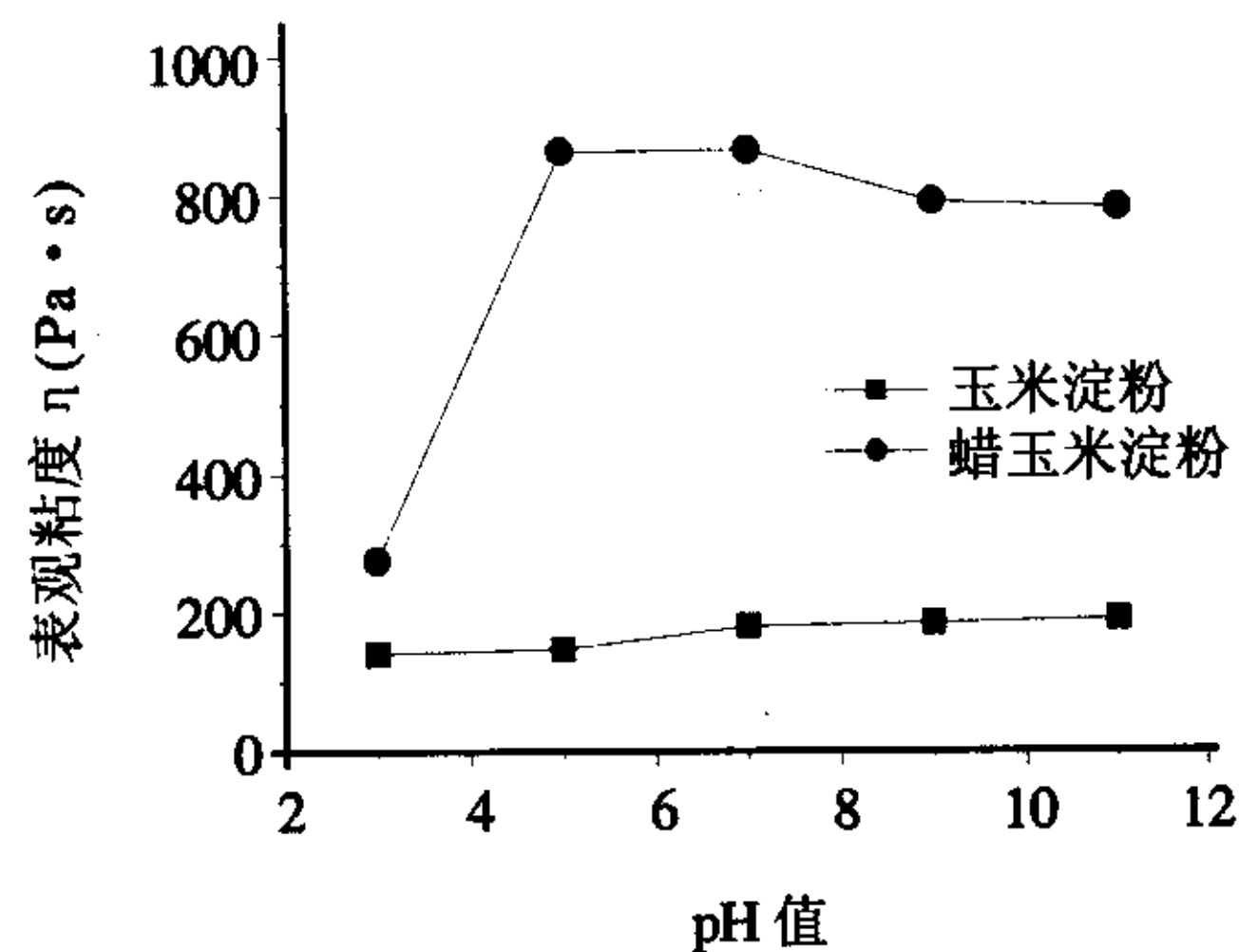


图6 pH 值对表观粘度的影响

Fig.6 Effect of pH value on apparent viscosity

图6表明玉米淀粉和蜡玉米淀粉糊的表观粘度随 pH 值的变化规律不同。玉米淀粉糊的表观粘度受 pH 值的影响较小; 对于蜡玉米淀粉糊, 当 pH 值小于 5.0 时, 表观粘度随 pH 值下降, 当 pH 大于 5.0 以后, 淀粉糊的表观粘度随 pH 值的变化不大。因为蜡玉米淀粉都是支叉结构, 在较低 pH 值下易受水解作用所致。

2.3 蜡质玉米淀粉的凝胶强度和凝胶质构

配制浓度为 15% 的淀粉乳, 完全糊化后在室温下放置 16h, 用质构仪测定其凝胶强度和凝胶质构, 结果见表 1。

从表 1 可看出, 玉米淀粉的凝胶强度大, 脆性大, 硬度和胶粘性也较高, 而粘性和内聚性低; 蜡质玉米淀粉则相反, 粘性、弹性和内聚性高, 硬度和胶粘性低, 且在相同的测试条件下, 质构仪检测不到其破裂强度,

表1 玉米淀粉和蜡玉米淀粉的凝胶质构和凝胶强度
Table 1 Gel texture and gel strength of maize starch and waxy maize starch

样品	硬度(g)	脆性(g)	粘性(g.s)	弹性	内聚性	胶粘性	凝胶强度(g/cm ²)
玉米淀粉	474.664	1.181	-27.509	0.977	0.728	345.383	156.311
蜡玉米淀粉	12.196	0.967	0.000	1.727	0.996	12.152	—

说明蜡质玉米淀粉的凝胶强度低。

2.4 蜡质玉米淀粉在陶瓷凝固成型中的应用

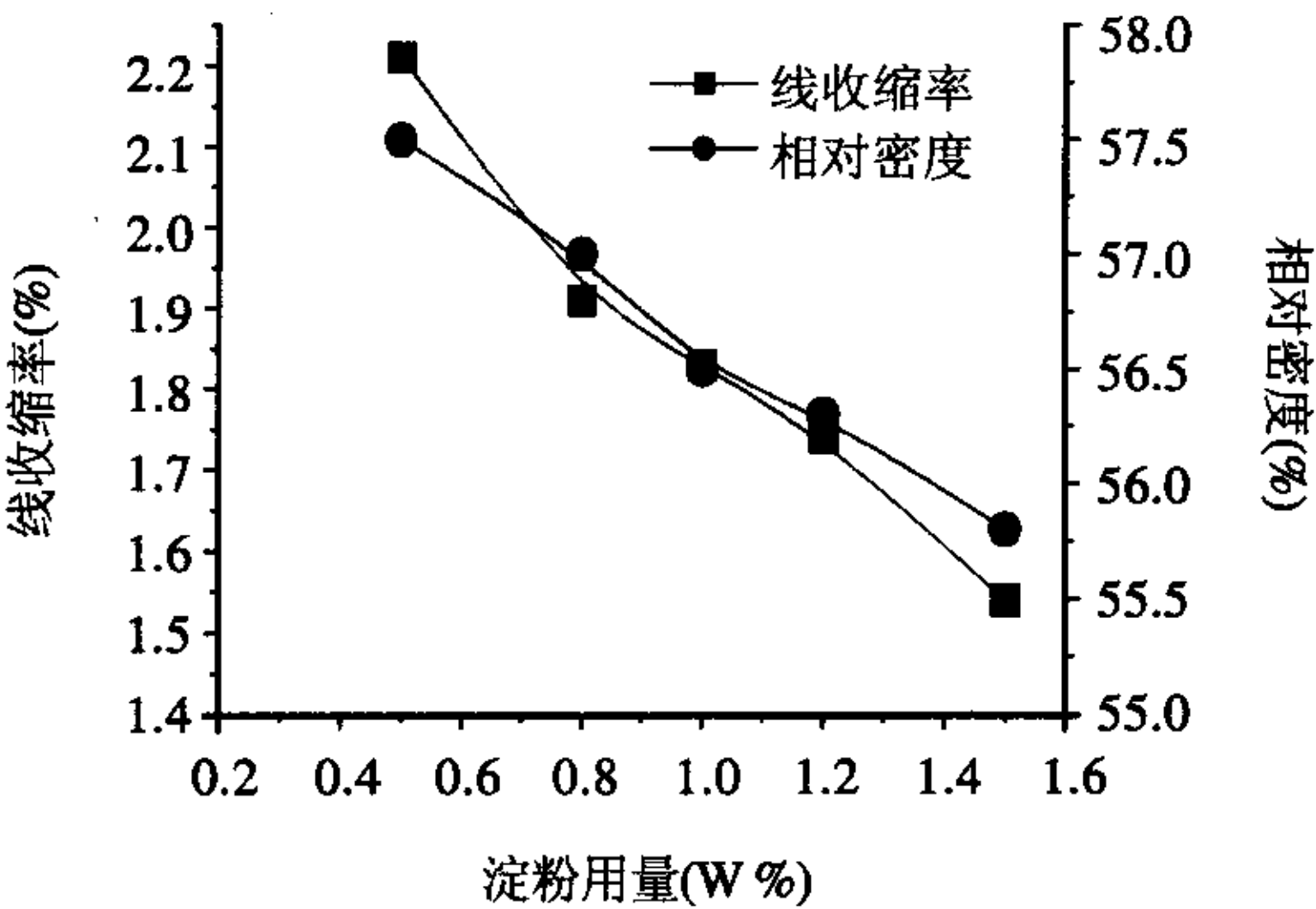


图7 蜡玉米淀粉用量对素坯线收缩率和相对密度的影响
Fig.7 Effect of waxy maize starch content on linear shrinkage and relative density of green body

图7是Al₂O₃固相体积分数为55%时，坯体固化、干燥后素坯的平均线收缩和相对密度与蜡玉米淀粉用量(以Al₂O₃的质量分数为基准)的关系曲线。结果表明：干燥后素坯的平均线收缩率和相对密度随蜡玉米淀粉用量的增加而减小。当淀粉用量为0.5%时，素坯的平均线收缩为2.2%，相对密度为57.5%；当蜡玉米淀粉用量增加到1.5%时，线收缩率仅为1.5%，相对密度为55.8%。

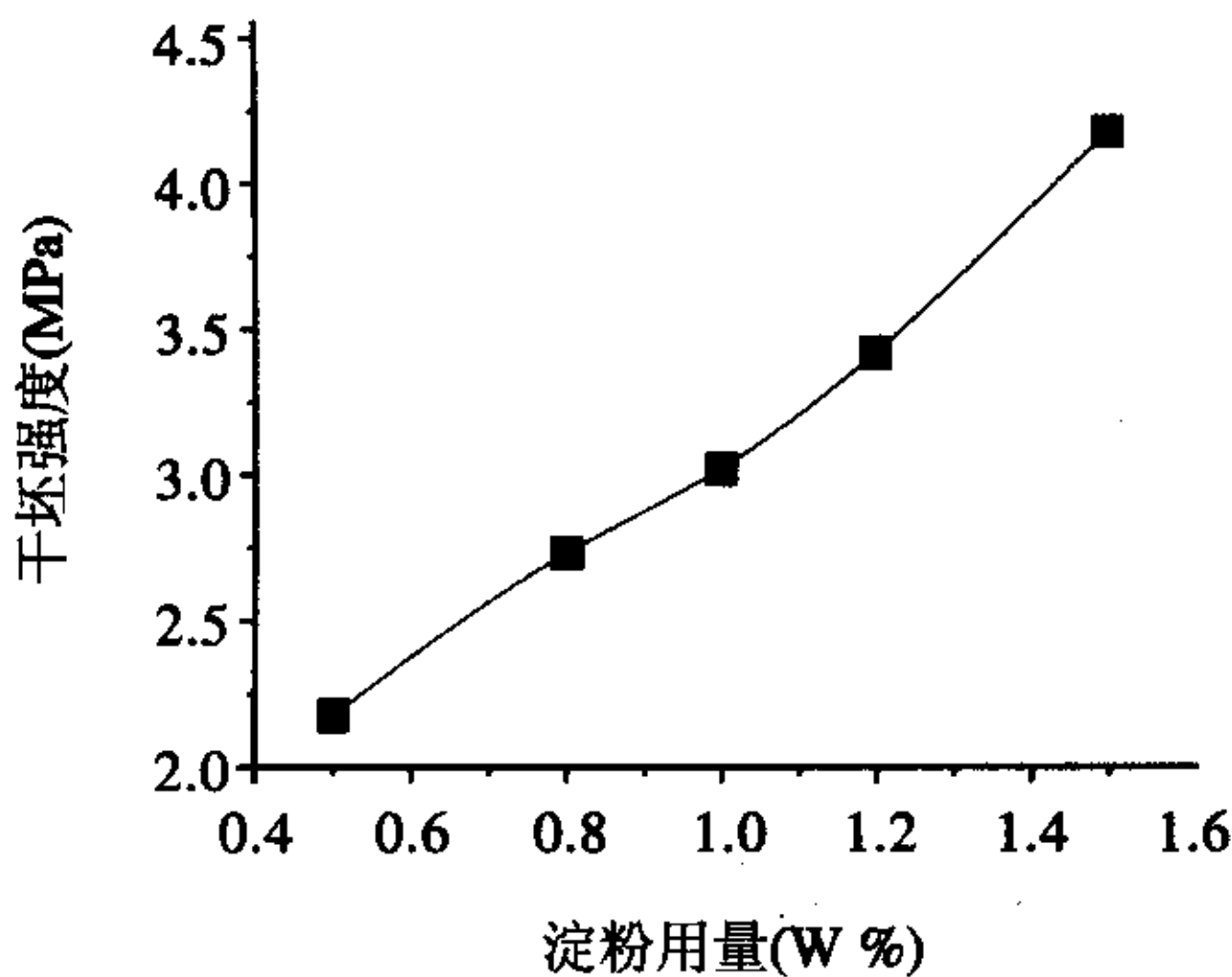


图8 蜡玉米淀粉用量对干坯强度的影响
Fig.8 Effect of waxy maize starch content on green body strength

从图8可看出，干坯强度随蜡玉米淀粉用量增加呈近线性增加。当蜡玉米淀粉用量为0.5%时，干坯强度为2.2MPa；当淀粉用量为1.5%时，干坯强度可提高到4.2MPa以上。因为淀粉用量增加，对坯体的粘结作用增强，使得干燥后素坯的强度提高。

利用蜡玉米淀粉的凝胶化特性固化成型的Al₂O₃陶

瓷坯体外观光滑、平整、无缺陷，线收缩低，坯体密度高，表明用蜡玉米淀粉作凝胶剂可实现高性能陶瓷近净尺寸原位凝固成型。

3 结 论

3.1 蜡质玉米淀粉糊性质与普通玉米淀粉相比具有较大差异。蜡质玉米淀粉的糊化温度低，糊化后，热粘度远高于玉米淀粉的热粘度，但热粘稳定性差，冷粘稳定性好。

3.2 蜡质玉米淀粉糊属假塑性流体，具有剪切稀化现象，且淀粉糊的表现粘度受浓度、温度和pH值的影响。淀粉浓度增加，糊的表现粘度不断增大；温度升高，糊的表现粘度呈下降趋势；pH值对表现粘度的影响是pH < 5.0时，糊的表现粘度下降，pH > 5.0后，表现粘度随pH值的变化不明显。

3.3 与普通玉米淀粉相比，蜡质玉米淀粉形成凝胶的能力弱，凝胶强度低，但粘性和弹性高。

3.4 利用蜡质玉米淀粉的凝胶化特性可实现Al₂O₃陶瓷的原位固化成型。成型的陶瓷坯体外表光洁性好，无缺陷，干坯的线收缩率低，仅为2%左右，坯体密度高，干坯强度也可达到4MPa以上。为拓宽淀粉在陶瓷材料领域中的新应用奠定了基础。

参考文献：

[1] 张钟, 刘正, 蔡治华, 等. 糯玉米交联淀粉的制备及性质研究[J]. 中国粮油学报, 2002, 17(2): 31-33.
[2] Q Dzuy Nguyen, C T B Jensen, P G Kristensen. Experimental and modeling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes[J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70: 165-171.
[3] J O Carnali, Y Zhou. An examination of the composite model for starch gels[J]. J Rheol, 1996, 40: 221-234.
[4] S Kim, J L Willett, C J Carriere, et al. Shear-thickening and shear-induced pattern formation in starch solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47: 347-356.
[5] 陈克复, 等, 编译. 食品流变学及其测量[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989. 215-217.
[6] H Fredriksson, J Stilverio, R Andersson, et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35: 119-134.