

高分子科学中的玻璃化转变理论在 谷物干燥及储存研究中的应用初探

刘木华 杨德勇
(中国农业大学)

摘 要: 玻璃化转变理论是高分子科学中的一个重要理论。该文对玻璃化转变理论在谷物干燥及储存研究中的应用进行了初步探讨。先分析研究了高分子生物物料的玻璃化转变温度与物质含水率的相关关系,再根据玻璃化转变理论中关于物质相态变化的分析,初步研究了谷物在干燥过程中物理状态变化的过程,并结合干燥动力学分析了谷物干燥特性;同时,依据谷物干燥及储存过程中物质成分的玻璃化转变特点探讨了品质变化的机理以及控制品质变化的方法。

关键词: 玻璃化转变; 玻璃化转变温度; 裂纹; 谷物品质

当前,谷物收获后加工由最初的着重高效率转向高品质和高效率并举。因此,谷物收获后品质的研究越来越受到重视,其中谷物干燥及储存品质更是国内外研究的热点。但是,目前谷物在干燥和储存过程中的品质变化机理、干燥及储存条件与品质的关系仍停留在浅显的试验研究阶段,尚无较合适的理论能加以解释和研究。近年来,人们注意到:食品和生物物料由于在干燥及冷冻过程中,会导致非晶态高分子成分的存在,因此其物质状态对温度和水分的变化很敏感^[1,2];随着水分和温度的变化,这些物质可以由玻璃态(glassy state)变化到橡胶态(rubby state),其中明显存在一个玻璃化转变区。最近,人们又对淀粉的玻璃态及玻璃化转变特性进行了研究^[3~6]。谷物是以淀粉、蛋白质等高分子物质为主要成分的生物物料。谷物的干燥和储存过程中存在水分和温度的变化,因此,可以认为在加工过程中谷物会发生物理状态的变化和玻璃化转变的现象(作者的初步试验已经证实了这点)。本文从这个全新的角度来探讨谷物在干燥和储存过程中干燥特性和物理状态变化的过程、品质变化的机理以及控制品质变化的方法。

1 高分子科学中的玻璃化转变理论

高分子物质有着与低分子物质不同的结构特

征,这使得高分子物质具有区别于低分子物质的性质。高分子物质一般存在非晶态成分,根据高分子物质的力学性能随温度变化的特征,可以把高分子物质划分为 3 种力学状态即玻璃态、橡胶态和粘流态。其中玻璃态与橡胶态之间的转变区称为玻璃化转变区。在玻璃态下,高分子物质内部的分子运动能量不足以克服主链内旋转的位垒,因此不足以激发起链段的运动即链段处于被冻结的状态。只有那些较小的运动单元如侧基、支链和小链节能运动。所以,高分子链不能实现从一种构象到另一种构象的转变,宏观力学性质和小分子的玻璃差不多,因此称为玻璃态。当其受力时形变与受力的大小成正比,外力除去后形变能立刻恢复,其力学性质称为虎克弹性。

当物料温度上升,分子热运动能量增加到一定阶段时分子能量足以克服内旋转的位垒,这时链段运动被激发,链段构象可改变,物质进入橡胶态。当受到力作用时分子链可以通过链段的构象改变来适应外力的作用。例如受到拉伸时,分子链可从卷曲状态变到伸展状态,因而表现在宏观上可以发生很大的变形。一旦外力除去,分子链又要通过单键的内旋转和链段运动恢复到原来的卷曲状态。由于在橡胶态下的变形是外力作用促使高分子主链发生旋转的过程,所以较小外力的情况下可发生大的变形。

玻璃态和橡胶态之间存在一个玻璃化转变区。在这个区间前后,模量将改变很大,有时甚至大 3~4 个数量级,同时许多物理性质如比热、膨胀系数也将发生急剧变化,其中力学性能尤为突出。因此,玻

收稿日期: 2000/04/20

刘木华, 讲师, 北京市海淀区清华东路 17 号 中国农业大学(东校区)机械工程学院 213 信箱, 100083

璃化转变是高分子物质的一个非常重要的性质。

温度继续上升,高分子物质可以表现出粘性流动的状态即粘流态。

2 谷物的玻璃化转变温度 (T_g) 及其测量

高分子物质由高弹态变化到玻璃态有一个时间历程,期间要经过一个玻璃化转变区。我们把物质从橡胶态向玻璃化转变区过渡时对应的温度称为玻璃化转变开始温度(T_{g1});玻璃化转变结束时(形成了玻璃态)所对应的温度称为玻璃化转变结束温度(T_{g2})。通常把玻璃化转变开始温度(T_{g1})作为玻璃化转变温度,也有人把 T_{g1} 和 T_{g2} 的中点称为玻璃化转变温度^[7]。

测量 T_g 的方法很多^[8],主要的有差热分析法(Differential Thermal Analysis)、差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry)、热机械法(Thermal Mechanical Analysis)、动态热机械法(Dynamic Mechanical Thermal Analysis)和核磁共振法(Nuclear Magnetic Resonance)。图1是作者通过DSC方法得到水稻(湿基含水率为9.8%)DSC曲线,曲线显示在60~90之间有两重的基线移动,说明存在多重的玻璃化转变温度。有必要进一步用动态热机械法(DMTA)验证。

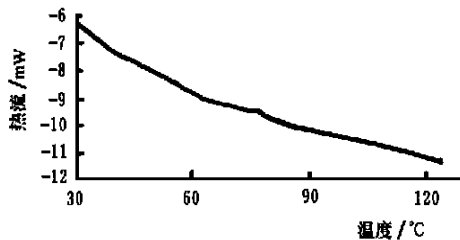


图1 水稻颗粒的DSC曲线

Fig 1 DSC themogram for rough rice kernels

碳水化合物和蛋白质的玻璃化转变温度是很高的^[2]。但食品和生物物料的另一主要成分是水,水的玻璃化温度很低(-135),它极大地降低了食品和生物物料的玻璃化转变温度。这是因为水的增塑作用降低了分子运动的粘度,提高了链段的活动性能。我们可通过玻璃化转变温度与物料含水率的关系曲线得到玻璃化转变温度曲线(图2)。从图中可以看出 T_g 随食品和生物物料的含水率的增加而减小。

3 利用玻璃化转变理论来研究谷物干燥过程及干燥特性的初步探讨

谷物的干燥特性可通过干燥特性曲线反映出

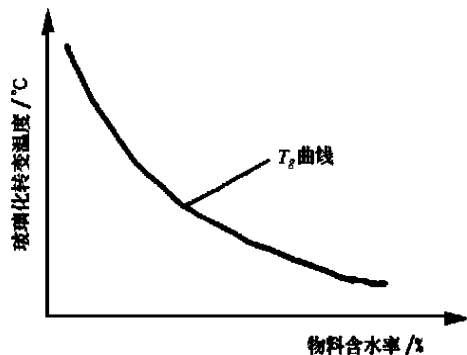


图2 物料含水率与 T_g 关系示意图

Fig 2 Relationship between moisture content of material and glass transition temperature

来。谷物干燥特性曲线是指干燥曲线、温度曲线及干燥速度曲线,它们一般都是通过试验数据得出。根据谷物干燥速度的变化可将干燥过程分为3个阶段:预热阶段、恒速干燥阶段和降速干燥阶段。

在上面的玻璃化转变温度曲线的讨论中,我们可以推断:谷物玻璃化转变温度随着谷物内部水分的降低而升高(参看图2)。谷物干燥时其含水率随着干燥时间的进行而减少,因此我们可以认为干燥过程中谷物的玻璃化转变温度随干燥时间的进行将逐渐升高(图3)。

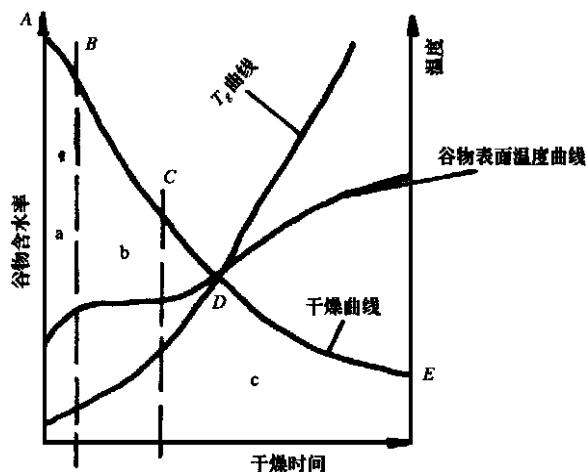


图3 谷物玻璃化转变温度曲线、干燥曲线和温度曲线

Fig 3 The curves of glass transition temperature, moisture content and surface temperature of rough rice during drying

在图3中,我们有玻璃化转变温度与干燥时间的关系曲线、干燥曲线和温度曲线。具体分析如下:

a 预热阶段(AB段)

在这个阶段,干燥介质供给谷物的热量主要用来提高谷物温度,只有一部分热量使水分蒸发。谷物

的大量失水并未开始,而且这个阶段时间很短,因此谷物含水率高。这样谷物的 T_g 很低,谷粒温度大于 T_g ,谷物力学状态表现为橡胶态(高弹态)。

b. 恒速干燥阶段(BC段)

干燥介质提供的热量正好等于水分蒸发所需要的热量时,干燥过程进入恒速干燥阶段。在此阶段,虽然谷物的总含水率不断下降,但表面保持湿润,谷粒温度仍大于 T_g ,其力学状态仍保持橡胶态。

c. 降速干燥阶段(CDE段)

在这个阶段,谷物干燥速度逐渐下降,温度逐渐上升。恒速阶段与降速阶段的交点C称为第一临界点。从C点以后,谷物表面水分蒸发速度大于内部水分的扩散速度,而且表面水分蒸发速度逐渐减小,这时,谷粒表面力学状态开始进入玻璃化转变区。当谷物表面水分蒸发现象停止时,谷物干燥过程到达第二临界点D,谷物水分的蒸发表面向谷物内部转移,这时谷物表面力学状态进入玻璃态即表面已形成玻璃态,并且逐层向里发展。可以认为,D点对应谷物玻璃化转变温度。图3中表明干燥过程中谷物含水率大于D点对应的含水率时,谷物状态为橡胶态,小于D点对应的含水率时,谷物为玻璃态。

4 应用玻璃化转变理论研究谷物干燥及储存品质变化机理的初步探讨

4.1 表面结壳

表面结壳是生物物料干燥中常有的现象。表面结壳是利还是弊取决于被干物料的最终产品使用质量。表面结壳使物料干燥去水的阻力增大,影响干燥速率;如果希望干燥中物料产生膨化,则表面结壳是有利的,因为它能加大物料内部的蒸汽压力,对膨化有促进作用。表面结壳的产生是由于物料干燥速度过大时,其表面水降到一定程度后,物料表面由高弹态迅速转变为玻璃态(玻璃化转变区很小,在图4中表现为CD段很短)。在这个过程中,物料内部水分来不及扩散到表面以补充失去的水分,最终结果是表面收缩成玻璃态而结壳。这时,只有保证玻璃态的表壳有较大的强度,才能使谷物表面不致产生裂纹。

4.2 裂纹和破碎

干燥后谷物产生裂纹和破碎既失去营养价值,又失去市场价值。裂纹和破碎都能用玻璃化转变理论来解释。谷物降速干燥一定时间后,因为表面首先开始进入玻璃化转变区,体积逐渐收缩而使表面产生拉应力,相应则内部产生压应力。因为玻璃态表面

的弹性模量大(小变形即能产生很大的应力),当拉应力超过谷物材料的极限强度时表面将产生裂纹。此时谷物内部进入玻璃化转变区的时间较慢,有较大的塑性,能承受较大的变形,一般不至于产生裂纹。

谷物在储存等过程中吸湿时,由于表面含水率增加,水的增塑作用使谷物表面逐渐过渡到橡胶态,体积膨胀而使表面产生压应力。此时尚未过渡到橡胶态的内部则产生拉应力。因为玻璃态物质的弹性模量比橡胶态物质的弹性模量大得多,所以表面的很小变形足够引起内部的很大拉应力,裂纹很容易在物料内部产生。如果裂纹从内部生长到表面则引起颗粒破碎。

当谷物在干燥后立即冷却时也容易产生裂纹。这其中可能有两种原因:如果谷物表面已经玻璃化,则因为玻璃态的谷物弹性模量大,急冷时,收缩产生很大拉应力易超过材料承受能力;如果谷物表面尚未玻璃化,在急冷时,表面因温度降到 T_g 以下而迅速形成玻璃化,因此易产生裂纹。

4.3 食味品质的变化

谷物的淀粉含量较多,淀粉是部分结晶的高分子物质,由线性无定形的直链淀粉分子(含有无定形区、过渡区和结晶区)与高度分支、部分结晶的支链淀粉分支组成。淀粉与水共热时,在较低温度下将发生无定形区的玻璃化转变。淀粉的结晶化是谷物食味变劣、质构变硬的主要原因,因为结晶化使淀粉的可溶性变差。淀粉结晶化发生在橡胶态,在 T_g 以下结晶不再发生。可以推断,谷物在玻璃化转变温度以上长时间储存对品质不利。对稻谷来说,淀粉与米饭的粘度和食味密切相关,因此淀粉的玻璃化转变与谷物的食味品质有很大的关系。

5 应用玻璃化转变理论研究控制谷物干燥及储存品质变化的初步探讨

5.1 谷物干燥中缓苏时机的选择

根据上面的讨论可知,干燥过程中谷物品质的变化(表面结壳、裂纹和破碎)是由于谷物各部分进入玻璃态的不一致、不均匀造成的。因此,使谷物颗粒各部分进入玻璃态的不一致性尽可能小是控制谷物干燥品质退化的一种手段。从图4中来看,选择在干燥时间或谷物水分接近D点前,采用减少谷物外部蒸发速度或停止干燥进行缓苏的措施可最大地保证干燥品质。

5.2 谷物储存条件的选择

谷物经过干燥处理后,一般要进行储存。谷物储存条件的选择是极为重要的参数。在 T_g 温度(对应一定的谷物含水率)以下,谷物各成分处于性质稳定的玻璃态,这时物质内部的结晶化、各种化学反应及其它的品质退化反应等的的能力都被抑制,对保持谷物品质极为有利。所以谷物储存温度应低于其对应的 T_g 。

6 结 论

用高分子科学中的玻璃化转变理论,研究谷物的玻璃化转变温度 T_g , 对选择谷物干燥及储存的操作参数、控制及保证谷物的干燥和储存品质有极其重要的意义。同时,结合玻璃化转变理论来探讨谷物的干燥过程,对谷物干燥机理和干燥特性的理论研究是一个重大的突破。

[参 考 文 献]

- [1] Alexander K, King C J. Factors governing surface morphology of spray-dried amorphous substances. *Drying Technology*, 1985, 3: 321
- [2] Y Roos and M Karel. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of Amorphous food models. *J Food Sci*, 1991, 56(1): 38~ 43
- [3] Akinori Mizuno and Masatake Itsuiki. Effect of crystallinity on the glass transition temperature of starch. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 98~ 103
- [4] Costas G Biliaderis. Structures and phase transition of starch in food systems. *Food Technology*, 1992, 6: 98~ 109
- [5] Ham J Thiewes and Peter A M Steenekens. The glass transition and the sub- T_g endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 32: 123~ 130
- [6] Y Vodovotz and P Chinachoti. Glass-rubbery transition and recrystallization during aging of wheat starch gels. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 446~ 453
- [7] Y Roos. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *J Food Sci*, 1987, 52(1): 146
- [8] 何曼君等. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1997

Study on Applying Glass-Transition Theory to Grain Drying and Storage

Liu Muhua Yang Deyong

(China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract: The prospect and preliminary study on applying glass transition theory to grain drying and storage were discussed in this paper. Based on the glass transition theory, the glass transition temperature of grain, the change of drying characteristics and physical state in the process of grain drying and storage were analyzed. The glass transition temperature decreased with increasing moisture content of biomaterial. The grain involves transition from a solid "glassy" to a liquid-like "rubby" state during drying. The reasons for quality changing and the methods of controlling the degradation of quality were also discussed.

Key words: glass transition; the glass transition temperature; fissuring; grain quality