

## 动态热机械分析

## 作者

Dr. Frederick J. Warren  
Dr. Paul G. Royall  
Dr. Peter R. Ellis  
Dr. Peter J. Butterworth

King's College London  
London, UK

Dr. Ben Perston

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT USA

## 采用动态热机械 分析仪表征淀粉 的水热行为

### 介绍

淀粉是人类日常食物中最基本的能量来源之一，在工业加工中也同样有广泛的应用，包括酿酒业、生物乙醇生产、造纸业以及可生物降解塑料的生产等<sup>1</sup>。

淀粉通常以颗粒形式存在于植物中，颗粒的直径从1到100微米，具有复杂的半结晶结构。淀粉一般由两种聚合物组分构成：直链淀粉，基本上由 $\alpha$ -1,4-葡萄糖线性分子链连接；支链淀粉，除了 $\alpha$ -1,4-葡萄糖分子相连外，还存在 $\alpha$ -1,6-葡萄糖分子支链点而形成支链。在淀粉颗粒中无规的和结晶的物质的相应的特征，以及颗粒中的结构排布，对于淀粉的行为和与相应的水热化处理具有重要的关系<sup>2</sup>。

无论是用于食品还是工业，淀粉结构最重要的改性之一发生在淀粉加工过程中，就是淀粉的糊化。当对含水淀粉进行加热，淀粉在50到70 °C的温度范围内会经历一个热转变，称为糊化。淀粉糊化是一个吸热转变过程，伴随有颗粒的快速膨胀和结晶区域的熔化。在不含水的情况下，淀粉结晶区则会在更高的温度发生一个熔化的相变，温度在150到170 °C。通常我们认为，含水淀粉颗粒的无规区域在受热时会发生膨胀，进而对晶片施加了结构应力，迫使结晶区在较低的温度发生熔融行为。

在糊化过程样品会形成“颗粒残余物”（膨胀的，高度水合化的淀粉颗粒的无规残余部分），大量的 $\alpha$ -葡萄糖物质可能进入到溶液中。这个显著的结构变化或许可以用来表征一个特定淀粉样品的糊化转变。然而，由于可溶性葡萄糖分子链和淀粉颗粒残余物造成的高度相分离使得分析变得复杂化。这种相分离使得采用传统的锥板或平板流变仪不适合对淀粉糊化进行研究，因为天然（不糊化）淀粉颗粒会沉降，造成沿剪切方向产生浓度梯度。因此，对于伴随有水热化作用的糊化之前和糊化过程中淀粉的流变特性，不可能得到可靠的评估结果。发生在淀粉糊化过程中的流变变化的了解对于工业应用领域非常重要，例如，在食品工业中采用淀粉作为填料来提供组织结构，还有利用淀粉具有的酶解物行为，用作潜在的预测物。

动态热机械分析技术是研究松弛行为的理想手段，常用于确定聚合物和其他无规材料，例如非晶的乳糖和复合物材料的玻璃化转变温度。DMA的工作原理是对样品施加一个交变力（应力），然后测量施加力导致的位移（应变）。从这些测量结果，可以计算出储能模量、损耗模量和相位角（ $\tan\delta$ ；等于损耗模量与储能模量之比）。相位角提供了材料的阻尼特性信息： $\tan\delta$ 对温度作图，可以观察到玻璃化转变，通常以峰的形式表现，因为材料在经过玻璃化转变时吸收了能量（在损耗模量上有一个临时性增加）。

虽然DMA有较多的优点，但是动力学分析技术的夹具不适合粉体和颗粒材料样品，因此DMA直到最近至今在这方面未能广泛应用。珀金埃尔默公司开发的DMA8000的试料夹可以用DMA直接地、重现地分析粉末类样品。试料夹能够装载约20-50毫克颗粒状或粉末状材料，样品放置在单片折叠不锈钢夹具中进行测试。试料夹由不锈钢制成，在整个仪器测试温度范围内显示机械性能惰性，因此任何观测到的转变都属于夹在试料夹里的材料在升温过程中的转变所致。测试过程中整体的力学响应来自试料夹，但信号中任何微小变化都是由夹持在试料夹里的材料引起。

对于许多应用场合来说，往往需要一个额外的变量，比如像食品和药品所用材料的淀粉糊化和其他转变，要求能在纯水或较为复杂的水成体系氛围中进行粉体

的DMA测试，因为只有这些条件才可以真实模拟许多粉体产品在水中或人体内的实际情况。在本应用论文中，我们探索了采用试料夹的DMA在浸没模式下来研究淀粉糊化等相关的结构转变，是一种非常有效而且实用的分析手段。

## 实验

小麦淀粉(Cerestar, cv. GL04)和豌豆淀粉(WT, r 和 lam)由T. 博格拉切娃教授和C. 赫德利教授（以前的John Innes Centre, Norwich, UK）赠送。WT的豌豆淀粉是一种野生的豌豆淀粉，含有约30%的直链淀粉和70%的支链淀粉（干粉质量比）。r变种豌豆淀粉在rugosa基因位点有一个突变，导致其淀粉有很高的直链淀粉含量（约70%），因为它降低了颗粒结合淀粉合成酶1的活性<sup>3</sup>。lam变种淀粉在low amylose基因位点有一个突变，只含有约10%的直链淀粉<sup>4</sup>。马铃薯淀粉由英国国家淀粉化学公司提供。糯米淀粉(cv. Remyrise)由P. 雷蒙特博士(联合利华, 英国)赠送，此淀粉基本上不含直链淀粉。普通玉米淀粉(cv. Globzeta)由（英国雷丁大学）I. 罗兰德教授赠送。

所有实验在装有水浴附件的珀金埃尔默DMA8000上进行。样品装在一个尺寸为30毫米\*14毫米的不锈钢制试料夹(珀金埃尔默，塞尔格林，英国，Part No. N5330323)当中。试料夹存在纵向凹槽使其能被轻易对折，开口边成约60度锐角以利于样品的装入。大约30毫克的淀粉精确称重后装入试料夹，样品有干粉，也有与50微升水混合的浆料。然后将试料夹对折，封边闭合形成一个约0.5毫米宽的三明治结构，再次称重，夹持到DMA中。单悬臂梁弯曲形变模式下装载试料夹，试料夹的一端夹在仪器夹具的固定支持端，另一端夹在驱动轴上。所有夹持都用一个转矩扳手紧固到力值等于5N。这意味着试料夹的一端保持不动，同时另一端由驱动轴施加一个振荡性的位移。这样试料夹在振荡弯曲运动中在水平面内外发生形变，进而使试料夹里夹的淀粉粉体（或浆料）发生水平方向的剪切形变。

样品浸入盛有约100毫升去离子水的水浴槽，然后以每分钟1 °C的升温速率从20°C加热到90°C（或者放置于干燥空气炉中用相同的加热条件加热），设置样品在1, 10和30赫兹条件下经历0.05毫米的动态形变。力自动控制在1牛到10牛之间，以确保目标位移能够达到。模量由真实测得的动态位移振幅计算得出。



图1. 装有流体浴附件的动态热机械分析仪  
DMA8000

## 结果与结论

在无水条件下，淀粉不会经历糊化转变。当淀粉以干粉的形式装入试料夹，放在一个标准的干燥空气炉中加热，在室温到90°C的温度范围内观察不到转变。

为了能够观察到糊化转变行为，淀粉以含水浆料的形式装入试料夹，然后用密封剂封住。当这个样品从室温加热到90°C时，在约为60°C的地方观察到一个小的转变，这接近于淀粉的糊化点。

随后，将一个干淀粉样品装入试料夹，浸入盛有约100毫升水的DMA8000流体浴附件中。淀粉样品接着从室温加热到90°C。虽然再次观察到糊化峰，但温度重复性较差。通过观察测试后的样品发现，试料夹中有空气泡形成，导致淀粉水合的不完整、不均匀。最后，以淀粉浆料的形式装入试料夹而不是干粉浸入流体浴进行测试，无论是测得的模量还是相位角都有较好的重现性。典型的测试结果如图2所示。

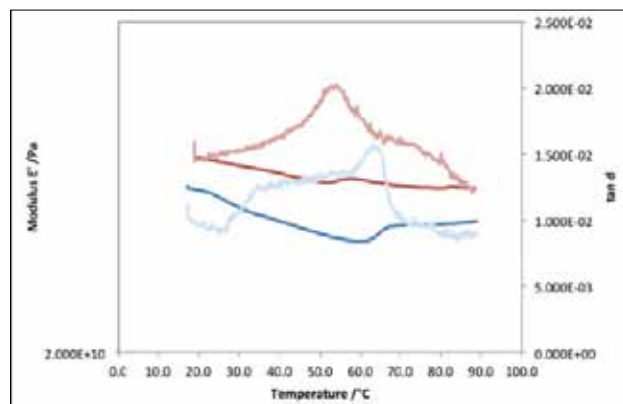


图2. 淀粉浆料装于试料夹用浸入模式DMA测试得到的Tanδ（玉米-淡蓝，小麦-淡红）以及模量（玉米-深蓝，小麦-深红）随温度变化曲线

DMA测得的试料夹中淀粉的模量与tan δ 图B上显示的峰，显然与糊化过程中淀粉的结构变化有关，这在DSC和偏光显微镜测试中同样能观察到（图3）。tan δ 的峰明显地与DSC测到的糊化起始温度，还有偏光显微镜观察到的一些颗粒胀大（和双折射现象消失）相一致（图3）。对于tan δ 没有观察到频率依赖性，因此可以确定这不是一个玻璃化转变松弛过程。对tan δ 峰较为合理解释是，该过程是由发生于糊化的第一阶段的淀粉对水的吸收和颗粒膨胀引起的。

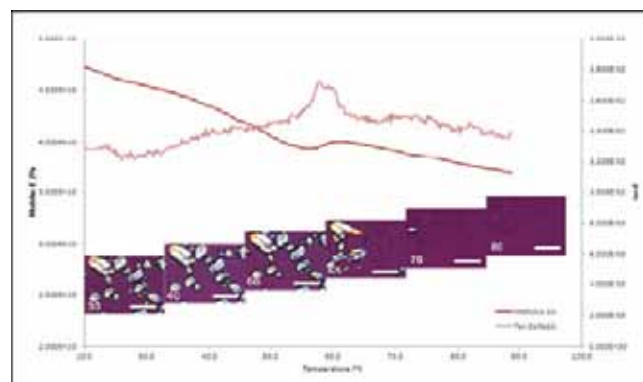


图3 马铃薯淀粉装于试料夹用浸入模式DMA加热测试得到的Tanδ（淡红）与模量（深红）的值。覆盖的是分散于水中的马铃薯淀粉的糊化过程的偏光显微镜图像。温度用摄氏度表示，标尺为100微米



观察到的模量峰峰温比 $\tan \delta$ 峰高5-6°C，温度与DSC糊化吸热峰相对应（表1和图4）。模量峰同样也显示没有频率依赖性。这个峰可能可以用糊化过程中发生的、几乎同时出现的无规区域松弛和结晶区熔化的共同作用结果来描述。

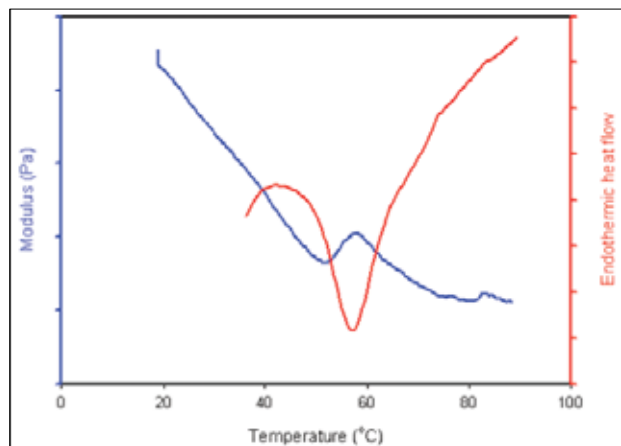


图4. 小麦淀粉装于试料夹用浸入模式DMA测试得到的模量（蓝色）值。叠加的红色曲线为含过量水的小麦淀粉用DSC测试得到的吸热热流曲线

用DMA观察到的淀粉糊化的峰的本质取决于所用淀粉的类型。直链淀粉含量非常低（<10%质量百分比）的淀粉具有较小的 $\tan \delta$ 峰和模量峰，体现出糊化过程中粘度的改变较小。这至少部分原因是因为浸入到溶液中的直链淀粉是增加水溶液相的粘度的因素之一。直链淀粉含量非常高（>60%质量百分比）的淀粉的测试没有出现峰，这是由于糊化过程中没有发生主要的结构变化。

更详细的讨论请参考沃伦等的文献（2012）<sup>5</sup>。

综上所述，DMA可以作为用于测试淀粉水热化作用引起的结构变化的一种工具。DMA能够准确测量与糊化起始点（ $\tan \delta$ ）和主要糊化转变（模量）相关的淀粉的结构变化。相比较其他测试方法（例如DSC），DMA方法显得更加灵活，不仅可以轻松应对较难处理的样品（可以装在试料夹中进行测试），而且还可控制样品所处环境。采用带有流体浴和湿度控制单元附件的珀金埃尔默DMA8000，可以在很宽的湿度范围内探索样品的动态力学行为，揭示其内在规律性问题，还可以将样品浸没在一系列的水性或非水性液体环境中进行测试。这种强大的灵活性和控制能力使得DMA8000成为一台得力的工具，可有效测试淀粉在特殊条件下的动态力学行为，而其他表征手段很难满足测试条件的要求。

表.1 淀粉糊化的 $\tan \delta$ 峰和模量峰峰温, 用30赫兹频率测试。					
数据以一种样品三次重复取平均值的方式可靠地获得, 值用三次重复取平均值的方法表示 (平方估计差)。此外的值取自单独读数。DSC的糊化起始点温度和峰顶温度也用三次重复取平均值表示 (平方估计差)。样品的直链淀粉含量 (质量百分比) 由碘结合的方法确定, 用三次重复取平均值表示 (平方估计差)。					
淀粉种类	Tan $\delta$ 峰温 (°C)	模量峰温 (°C)	DSC起始温度 (°C)	DSC峰顶温度 (°C)	直链淀粉含量 (%质量百分比)
小麦	52.8 (±2.0)	57.7 (±0.6)	49.3 (±0.2)	57.2 (±0.2)	22.8 (±0.3)
玉米	59.9 (±2.3)	65.9 (±2.0)	64.3 (±0.2)	70.0 (±0.0)	22.8 (±2.2)
糯米	58.5	66.3	57.3 (±0.1)	67.2 (±0.4)	1.2 (±0.1)
马铃薯	60.3 (±0.5)	64.4 (±2.0)	59.6 (±0.0)	65.0 (±0.0)	15.3 (±1.6)
R 豌豆	不确定	不确定	43.9 (±1.1)	70.0 (±2.9)	65.0 (±1.3)
Lam 豌豆	60.9 (±2.9)	68.8	62.8 (±0.1)	67.0 (±0.2)	7.0 (±0.1)
野生豌豆	53.9 (±1.3)	57.7 (±0.4)	52.9 (±0.1)	59.0 (±0.0)	31.9 (±0.3)
*N.D. 不确定					

## 参考文献

1. Jobling, S. (2004). Improving starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*, 7, 210-218.
2. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., and Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 85-112.
3. Lloyd, J.R., Hedley, C.L., Bull, V.J., and Ring, S.G. (1996). Determination of the effect of *r* and *rb* mutations on the structure of amylose and amylopectin in pea (*Pisum sativum* L.). *Carbohydrate Polymers*, 29, 45-49.
4. Wang, T.L., Bogracheva, T.Y., and Hedley, C.L. (1998). Starch: As simple as A, B, C? *Journal of Experimental Botany*, 49, 481-502.
5. Warren, F.J., Royall, P.G., Butterworth, P.J., and Ellis, P.R. (2012). Immersion mode material pocket dynamic mechanical analysis (IMP-DMA): a novel tool to study gelatinization of purified starches and starch-containing plant materials. *Carbohydrate Polymers under review*.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编：201203

电话：021-60645888

传真：021-60645999

[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。