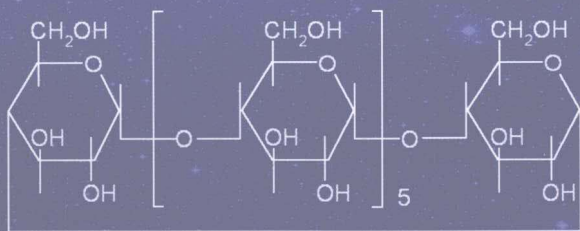


FEIJINGTAI GAOFENZI FEITI DE BOLIHUA ZHUANBIAN

非晶态高分子粉体的 玻璃化转变

理论 · 特性 · 应用

詹世平 李卓 刘华炜 编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

FEIJINGTAI GAOFENZI FENTI DE BOLIHUA ZHUANBIAN

非晶态高分子粉体的 玻璃化转变

理论·特性·应用

詹世平 李卓 刘华炜 编著



大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

非晶态高分子粉体的玻璃化转变：理论·特性·应用 / 詹世平, 李卓, 刘华炜编著. — 大连：大连理工大学出版社, 2012.10

ISBN 978-7-5611-7381-7

I. ①非… II. ①詹… ②李… ③刘… III. ①非晶态—高分子材料—粉体—玻璃化转变 IV. ①TB44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 248835 号

大连理工大学出版社出版

地址：大连市软件园路 80 号 邮政编码：116023

发行：0411 84706041 传真：0411-84707403 邮购：0411 84706041

E mail: dutp@dutp.cn URL <http://www.dutp.cn>

大连美跃彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸 147mm×210mm

印张：9

字数：190 千字

2012 年 10 月第 1 版

2012 年 10 月第 1 次印刷

责任编辑：孙楠

责任校对：吴若洋

封面设计：宋蕾

ISBN 978-7-5611-7381-7

定 价：38.00 元

前 言

在食品、饮料、医药、保健品、饲料、化肥等行业,广泛涉及非晶态高分子粉体产品(或中间产品)。这些产品保持良好的分散状态,对工艺操作和产品质量至关重要。粉体产品应具有良好的流动性,以便达到对其进行输送、贮存和加工的目的。食品粉体结块后会造成食用困难、口感下降,严重影响其使用性能。这些粉体产品的分散状态,不仅影响其工艺性能,而且影响产品的品质。研究非晶态高分子粉体的玻璃化转变特性,了解其凝聚状态,寻求保持其分散稳定性的方法,既有学术价值,又有实用意义。

本书较系统地介绍了非晶态高分子粉体的玻璃化转变理论和热分析方法,分析了非晶态高分子粉体的玻璃化转变过程,揭示了非晶态高分子粉体产品的结块机理,给出了典型非晶态粉体玻璃化转变特性的分析和应用实例。全书共分八章,第1章至第3章介绍非晶态高分子粉体玻璃化转变的基本原理与特性,第4章介绍非晶态高分子粉体玻璃化转变温度的测定方法,第5章介绍影响淀粉的玻璃化转变温度的主要因素及其作用效果,第6、7两章分别针对乳糖和脱脂乳粉的玻璃化转变特性进行了分析,第8章介绍了非晶态高分子粉体玻璃化转变的理论分析方法及应用实例。

本书内容主要涉及生物高分子材料、高分子物理和谷物食品等方面的知识,书中介绍了这个领域的最新研究成果,可为研究非

晶态高分子粉体材料人员提供参考,也可作为相关领域研究生的参考教材。

本书主要基于国家自然科学基金项目“非晶态高分子粉体分散稳定性的基本规律研究”的研究成果编写而成,参加本项目研究的研究生白巨娟、张苗苗、陈畅和本科生孙红艳、刘彦波、季明润等为本书介绍的部分研究成果做出了贡献,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中会有许多不尽如人意之处,恳请各位读者批评指正。

编著者

2012 年 5 月

目 录

1 概 述	1
2 非晶态高分子粉体	7
2.1 高分子凝聚态	7
2.2 非晶态高分子	9
2.3 非晶态高分子粉体	12
2.4 粉体的结构变化	14
3 非晶态高分子粉体的玻璃化转变特性	18
3.1 玻璃化转变理论	18
3.1.1 玻璃态、高弹态和黏流态	18
3.1.2 玻璃化转变理论	20
3.2 影响玻璃化转变温度的因素	28
3.2.1 化学结构对玻璃化转变温度的影响	28
3.2.2 分子量和分子量分布对 T_g 的影响	30
3.2.3 分子间相互作用的影响	30
3.2.4 共聚的影响	33
3.2.5 共混的影响	33
3.2.6 交联作用的影响	34
3.2.7 压力的影响	35
3.3 食品、医药粉体玻璃化转变的国内外研究进展	35
3.3.1 玻璃化转变在冷冻与干燥食品中的应用	36

3.3.2	淀粉玻璃化转变对食品品质的影响	37
3.3.3	微胶囊干燥	38
3.3.4	冰淇淋的冷冻保藏	38
3.3.5	玻璃化法超低温保存的原理和发展	39
3.3.6	玻璃化法在动物胚胎冻存中的作用	40
4	非晶态高分子粉体玻璃化转变温度的测定	45
4.1	玻璃化转变温度的测定方法	46
4.1.1	差热分析法	46
4.1.2	核磁共振法	47
4.1.3	反相色谱法	48
4.1.4	热机械性能法	49
4.1.5	差示扫描量热法	50
4.1.6	热膨胀法	59
4.2	非晶态高分子粉体物料及其性质	70
4.2.1	直链淀粉	72
4.2.2	支链淀粉	73
4.3	辅助性实验	74
4.3.1	含水量的测定	75
4.3.2	分子量的测定	75
4.3.3	结构分析	75
5	影响淀粉玻璃化转变温度的因素	78
5.1	含水量对淀粉玻璃化转变温度的影响	78
5.1.1	淀粉的含水量与玻璃化转变温度的测定	80
5.1.2	含水量对淀粉玻璃化特性的影响	83
5.2	分子量对淀粉玻璃化转变温度的影响	93

5.2.1	基本理论	94
5.2.2	应用黏度法测定淀粉的分子量	101
5.2.3	分子量对淀粉玻璃化转变温度的影响	110
5.3	共混对淀粉玻璃化转变温度的影响	116
5.3.1	基础理论	116
5.3.2	共混物相容性的实验研究	119
5.3.3	共混物玻璃化转变温度的实验测定	125
5.3.4	共混作用机理分析及其理论模型的建立	128
6	非晶态乳糖玻璃化转变	134
6.1	非晶态乳糖及其玻璃化转变特性	135
6.2	乳糖玻璃化特性定性分析	137
6.3	乳糖玻璃化特性实验测定	139
6.3.1	实验物料、实验设备和实验方法	139
6.3.2	乳糖结块指数的影响因素	142
7	脱脂乳粉的玻璃化特性	148
7.1	脱脂乳粉的形态学分析	149
7.1.1	光学显微镜观察	149
7.1.2	光学显微镜观察结果分析	150
7.2	吹气法测定脱脂乳粉的结块特性	153
7.2.1	吹气法实验原理及方法	153
7.2.2	吹气法实验结果分析	154
7.3	添加剂对脱脂乳粉结块的影响	159
7.3.1	添加剂的选用	159
7.3.2	添加剂对结块性能的影响	161
7.4	低结块程度脱脂乳粉的流变性能	163

7.4.1	实验原理和方法	163
7.4.2	实验结果分析	165
7.5	脱脂乳粉结块动力学研究	173
7.5.1	针刺力测定法实验设备与方法	173
7.5.2	脱脂乳粉结块动力学实验结果分析	174
7.6	脱脂乳粉中添加剂的影响	177
7.6.1	实验原理、设备与方法	177
7.6.2	实验结果分析	179
8	聚合物玻璃化转变特性理论计算	184
8.1	大分子蠕动及其影响因素的 Monte Carlo 模拟分析	184
8.1.1	Delphi 7.0 简介及其随机数发生器检验	185
8.1.2	大分子蠕动及其影响因素的 Monte Carlo 模拟 算法	188
8.1.3	模拟软件简介	194
8.1.4	大分子蠕动的影响因素分析	196
8.2	聚合物玻璃化转变温度理论计算	201
8.2.1	玻璃化转变温度理论计算研究进展	201
8.2.2	理论模型	203
8.2.3	玻璃化转变温度计算应用程序	205
8.3	淀粉玻璃化转变温度的计算	208
8.3.1	理论模型	208
8.3.2	方程系数的确定	209
8.3.3	理论值与实验值的比较	211
附录 A	高分子蠕动 Monte Carlo 模拟软件源程序	217
附录 B	聚合物玻璃化转变温度计算应用程序源程序	248

1

概 述

食品、医药、保健品等行业,广泛涉及非晶态高分子粉体产品。这些粉体产品应具有良好的流动性,其使用性能往往与其分散程度直接相关。例如各种各样的速溶食品、保健品以及调味品(如奶粉、果汁粉、蔬菜粉、肉粉、骨粉)结块后,就会造成食用困难、口感下降,人们已经意识到这是影响食品质量的一个十分突出的问题^[1-4];奶粉、面粉等粉体产品结块后会直接影响其功能的发挥,在确定生产工艺和贮存、运输条件时,必须予以足够重视^[5,6];有些粉体药品结块后,其药效会明显下降^[7,8],在包装贮存和确定有效期时,应予以充分考虑;一些工艺过程,如喷雾干燥^[9]、面粉加工^[10]和流化床反应器^[11]中的物料结块,会直接影响工艺过程的顺利进行。由此可见,粉体物料的结块,是一个与食品和医药等行业产品的生产和产品的质量直接相关的亟待解决的问题。

为了揭示高分子粉体产品不同的结块机理,将粉体分为晶态

和非晶态两大类。前者用现有的晶桥和液桥机理,可以得到很好的描述;后者需要应用玻璃化转变理论来做进一步研究。晶态粉体的结块与粉体的表面过程(吸附、固化)有关,因而强烈地依赖于表面状态(表面几何及表面物理、化学性能等);而非晶态粉体的结块主要与粉体的二级热力学转变有关,因而更主要取决于粉体的热性能(微观表现于分子的热运动),亦即更主要取决于粉体的整体性能,而不是表面性能(例如,在一定范围内,粉体的形状与粒径的影响不大^[12])。因而,晶态粉体结块往往是表面粘在一起,整体性能变化不大,而非晶态粉体结块主要是整体结构的完整性完全丧失后“溶合”在一起^[13]。

非晶态高分子粉体的形成可能是自然的(如淀粉、奶粉及其他脱水碳氢化合物等),也可能是由加工工艺决定的(如采用喷雾干燥、冷冻干燥等工艺加工时,由于不能完全结晶,从而部分地或全部地以亚稳态的非晶态形式析出),还可能是有意使其处于非晶态(如有些粉剂药在非晶态时其溶解度会明显增强^[7])。晶态高分子粉体与非晶态高分子粉体的结块机理有明显区别,晶态粉体在结块过程中会变得越来越硬(称之为硬团块),而非晶态粉体则越来越软(称之为软团块)^[14,15]。前者可以用晶桥和液桥机理描述,而后者可借助于非晶态高分子材料的玻璃化转变理论^[16]来说明。对于非晶态高分子粉体来说,都存在一个玻璃化转变温度 T_g ^[15]。在玻璃化转变温度 T_g 以下,粉体处于玻璃态,此时,由于温度低,分子链段的热运动不足以克服主链内旋转位垒,链段的运动处于“冻结”状态,只有侧基、链节、链长、链角等的局部运动。在宏观上表现为模量高($10^9 \sim 10^{10}$ Pa)、形变小(1%以下)和黏度大($10^{12} \sim 10^{16}$ Pa·s)^[16],粉

体具有足够的“刚度”保持原来的形态,因此结块倾向很小;在 T_g 以上,非晶态高分子粉体处于橡胶态,此时,链段运动已充分发展,整个链段发生振动和旋转运动,具有很大的“柔性”,宏观上表现为粉体的模量和黏性显著下降(如分别降至 $10^5 \sim 10^6$ Pa 和 $10^6 \sim 10^8$ Pa·s),变成“固体溶液”,粉体颗粒的内摩擦力不足以保持其总体结构的完整性而出现“塌陷”、“溶合”成为块状,处于黏弹性流动状态^[14]。按照玻璃化转变理论,非晶态高分子粉体的玻璃化转变,是一个二级热力学转变过程,是构象熵随温度变化的结果^[14]。随着温度的升高,非晶态高分子粉体就会通过这个转变“点”,由玻璃态转变为橡胶态。此时,其物理性质(例如分子自由体积、热容、热膨胀系数、介电常数和黏性等)会发生显著改变,这些物理性质的变化,往往成为测定玻璃化转变温度 T_g 的依据。

食品物性学是近几十年迅速发展起来的一门边缘学科,它以食品的物理化学性质和微观结构为研究对象,探索食品材料及其在加工过程中的变化特征、物理参数和规律,在食品质量评定、品质控制和工程设计中发挥越来越重要的作用。对食品加工和储藏过程中食品聚合物(非晶态高分子物质)玻璃化转变的研究和应用热潮更丰富了食品物性学这一学科。

如今,越来越多的食品科学家开始认识到玻璃化转变温度作为一个重要物性参数在食品品质控制方面的重要作用。基于高聚物玻璃化转变理论的非晶态粉体“软结块”机理不同于传统的液桥和晶桥机理,针对非晶态高分子粉体在微观结构上的特点,用玻璃化转变温度这一特征温度界定粉体内大分子运动状态的强弱,并以此解释一些粉体在露点以上,结块程度仍然随着温度的增加而

增大的特殊规律。通过对食品性质和结构进行研究可以解释和预测食品原料加工和产品储藏过程中出现的问题,预测食品的稳定性和安全性。因此国内外一些食品专家试图将合成高聚物的玻璃化转变理论引入谷物食品天然聚合物的研究中,深刻揭示食品天然聚合物的结构和功能性质之间的关系,为控制产品质量和储藏稳定性提供理论依据。

目前,已有大量的研究表明,谷物食品体系的一系列物理变化和化学变化都与其玻璃化转变有关^[16]。食品原料处在玻璃态时,可以认为是稳定的,但经过玻璃化转变后处于橡胶态,其流动性和机械性能都发生变化,食品加工的可行性和稳定性也随之变化。如处于橡胶态的含低分子糖的食品难以脱水,稳定性差;处于橡胶态的各类食品由于分子流动性增加,导致劣变速度(如酶反应速度、非酶褐变速度、氧化反应速度)增加;处在橡胶态的脱水食品会出现发黏、崩溃和结晶等问题。由于玻璃化转变是非晶态高分子粉体的固有特性,它与结块行为直接相关。因此借助合成高聚物的玻璃化转变理论和热分析方法,对非晶态高聚物的玻璃化转变过程进行描述和分析,对于揭示非晶态高分子粉体产品的结块机理有一定的理论意义和应用价值。

参考文献

- [1] Teunou E, Fitzpatrick J J. Effect of storage time and consolidation on food powder flowability[J]. Food Eng., 2000, 43(1): 97-101.

- [2] Teunou E, Fitzpatrick J J. Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability[J]. Food Eng. , 1999, 42(2): 109-116.
- [3] Teunou E, Fitzpatrick J J. Characterization of food powder flowability[J]. Food Eng. , 1999, 39(1): 31-37.
- [4] Rennie P R, Chen X D, Hargreaves C, et al. A study of the cohesion of dairy powders[J]. Food Eng. , 1999, 39(3): 277-284.
- [5] 李贤明. 复合肥料的结块因素分析及防结块技术[J]. 云南化工, 2001(28): 24-27.
- [6] 王保山. 淀粉的变质与贮存条件[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(3): 41-44.
- [7] Oesterberg T, Wadsn T. Physical state of L-histidine after freeze-drying and long-term storage[J]. European J. Pharm. Sci, 1999, 8(3): 301-308.
- [8] Craid D Q M, Royall P G, Kett V L, et al. The relevance of the amorphous state to pharmaceutical dosage forms: Glassy drugs and freeze-dried systems [J]. Inter. J. pharm, 1999, 179(2): 179-207.
- [9] Bhandari B R, Datta N, Howes T. Problems associated with spray drying of sugar-rich-foods[J]. Drying Technology, 1999, 17(2): 671-684.
- [10] Iqbal T, Fitzpatrick J J. Effect of storage conditions on the wall friction characteristics of three food powders

- [J]. Food Eng. ,2006,72(3):273-280.
- [11] Matveev Y I, Grimberg V Y. The thermal stability of biopolymers [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2000, 22(1):97-102.
- [12] Karmas R, Buera M P, Karel M. Influence of glass transition temperature on drying processes of fruit juices [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(5):637-643.
- [13] Reid D S, Kerr W, Hsu J. The glass transition in the freezing process [J]. Food Eng. , 1994, 22 (1-4): 483-494.
- [14] Eisenberg A. The Glassy State and the Glass Transition [M]// Physical Properties of Polymer. Washington, D. C. : American Chemical Society, 1994.
- [15] Roos Y H J, Korel M. Glass transitions in low moisture and frozen foods [J]. Progress in Food and Nutrition Science, 1999, 16(2):322-328.
- [16] Paterson A H J, Brooks G F, Bronlund J E, et al. Development of stickiness in amorphous lactose at constant $T-T_g$ levels [J]. International Dairy Journal, 2005, 15 (5):513-519.

2

非晶态高分子粉体

2.1 高分子凝聚态

凝聚态为物质的物理状态,是根据物质的分子运动在宏观力学性能上的表现来区分的,通常包括气态、液态和固态(或体),是物质的三态。相态是物质的热力学状态,是根据物质的结构特征和热力学性质来区分的,包括晶相、液相和气相(或态)。一般而言,气体为气相,液体为液相,但固体并不都是晶相,例如玻璃不能流动,具有一定的形状,属于固体,但从结构上讲,是一种过冷的液体,属于液相。除了上述物质的三态以外,“液晶”具有流动性,从物理状态而言为液体,但其结构上保存着晶体的一维或二维有序排列,属于兼有部分晶体和液体性质的过渡状态,称为液晶态。

高分子凝聚态是指由大量原子或分子以某种方式(结合力)聚集在一起,能够在自然界相对稳定存在的物质形态。从空间拓扑结构来看,固态材料的原子或分子的空间排列呈三维远程有序状;液态则只有近程有序,而无远程有序;气态既无近程有序,也无远程有序。与普通材料相比,高分子材料只有固、液两态而无气态(未曾加热到汽化已先行分解),但由于大分子链状分子结构的特殊性,其存在状态远比小分子材料更加丰富多彩,并更具特色。高分子凝聚态结构如图 2-1 所示。

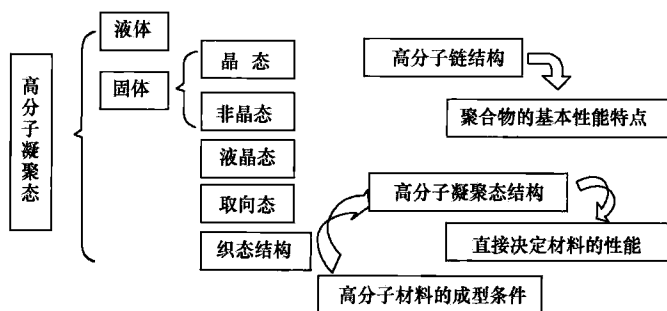


图 2-1 高分子凝聚态结构

高分子凝聚态结构也称超分子结构,其研究尺度大于分子链的尺度。主要研究分子链因单键内旋转和(或)环境条件(温度、受力情况)而引起分子链构象(Conformation)的变化和聚集状态的改变。在不同外部条件下,大分子链可能呈无规线团构象,也可能排列整齐,呈现伸展链、折叠链及螺旋链等构象。由此形成非晶态(包括玻璃态、高弹态)、结晶态(包括不同晶型及液晶态)和黏流态等聚集状态。在这些状态下,因分子运动形式、分子间作用力形式及相态间相互转变规律均与小分子物质不同,结构、形态有其独自