

小麦蛋白/聚乙烯醇共混液的流变性能研究

柳翠青, 马晓军

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 将小麦蛋白溶液与聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 按一定比例混合后, 用旋转流变仪测定共混液的流变学性能。并分析蛋白含量、共混液浓度及温度对共混液的非牛顿指数及结构黏度指数的影响。结果表明: 小麦蛋白与 PVA 的共混液属于剪切变稀型流体, 随着蛋白含量的增加及共混液浓度的增加, 非牛顿指数降低, 结构黏度指数上升, 使共混液的可纺性下降; 从温度对共混液流变性能的影响可以看出, 小麦蛋白与 PVA 刚混合时非牛顿指数较高, 但当放置一段时间后, 其非牛顿指数会下降, 即使提高共混液的温度也无法达到初始混合时的非牛顿指数值。且整体上, 随着温度的升高, 共混液的非牛顿指数升高, 结构黏度指数下降。

关键词: 食品加工的副产品加工与利用; 小麦蛋白; 聚乙烯醇; 共混; 非牛顿指数; 结构黏度指数

中图分类号: TS210.9

文献标识码: A

文章编号: 1674-2850(2015)09-0978-06

Rheological properties of blend spinning solution of wheat protein /PVA

LIU Cuiqing, MA Xiaojun

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: The wheat protein solution was mixed with a certain proportion of polyvinyl alcohol (PVA), and then its rheological properties were measured of blend solution using rotational rheometer. Protein content, spinning solution concentration and temperature's effects on the blend solution's non-Newtonian index and the structural viscosity index were studied. The results show that the blend solution of wheat protein/PVA belongs to shear thinning fluid, besides, with the increase of the concentration of solution and the increase of protein content, the non-Newtonian index decreases, and structural viscosity index rises, while the spinnability of the blend liquid drops. The effect of temperature on the rheological properties of the blend solution shows that the non-Newtonian index is higher when wheat protein and PVA is just mixed, but after a period of time, the non-Newtonian index declines, even improving the temperature of the blend solution, the non-Newtonian index is not up to that value. And on the whole, with the increasing of temperature, the non-Newtonian index of the blend solution increases, and structural viscosity index declines.

Key words: processing and utilization of by-product of food processing; wheat protein; polyvinyl alcohol; blending; non-Newtonian index; structural viscosity index

0 引言

谷朊粉亦称活性面筋, 主要来源是生产小麦淀粉时副产品, 其蛋白质含量达 75%以上, 主要是麦醇溶蛋白和麦谷蛋白^[1]。谷朊粉的基本用途是调整面粉的蛋白含量, 用于烘焙、面条制作等^[2]。最新用于制造业的研究中, 较多为膜^[3]或塑料^[4]制品的应用。由于小麦蛋白优良的黏性、弹性、延伸性、成膜性等, 使

作者简介: 柳翠青 (1988—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 谷物化学

通信联系人: 马晓军, 副教授, 主要研究方向: 谷物化学. E-mail: maxiaojun@jiangnan.edu.cn

其用于制造纤维成为可能。而 PVA 具有独特的成丝性且水溶, 将二者混合后可得到具有优良性能的纤维。

近年来, 植物蛋白纤维的研究逐渐增多, 像花生蛋白纤维、玉米醇溶蛋白纤维等, 特别是近几年研制成功的再生大豆蛋白纤维^[5-6]的出现, 其优良的性能深受人们喜爱。对于蛋白与 PVA 混合的流变性能的研究也已经展开, 如丁玲等^[7]研究了改性花生蛋白/PVA 共混体系的流变性能, 结果表明, 改性花生蛋白/PVA 共混体系为非牛顿流体, 其表观黏度随温度的增加而下降, 但随 PVA 含量的增加而显著增加, 改性花生蛋白的含量对表观黏度影响较小; 当温度较低时, 共混体系的剪切速率对其表观黏度影响较为显著; 共混体系的黏流活化能随剪切速率的增大而下降。苟明霞^[8]研究了羊毛角蛋白与 PVA 混合溶液的流变性能, 测定结果表明: 混合液为非牛顿液体, 混合液会出现剪切变稀现象, PVA 能很好地提高混合溶液的剪切黏度。在植物蛋白里, 小麦蛋白属于一种很便宜的植物蛋白, 研究将其应用到再生植物纤维的制作具有很好的前景。

小麦蛋白溶液与 PVA 混合后, 会改变二者各自的流变学性能, 而流变性能对其纺丝性能具有重要的影响^[9]。并且二者的比例、共混液的浓度以及温度等均会影响纺丝液的流变学性能。因此, 研究二者共混液的流变学性能很有必要^[10]。

1 实验

1.1 实验仪器与药品

药品: 谷朊粉[中纺汇泽生物科技(德州)有限公司]; 盐酸(分析纯); 氢氧化钠(分析纯); PVA (1750±50)。

仪器: AR 旋转流变仪(美国 TA 公司); 磁力搅拌器(德国 IKA); FE20 pH 计(德国 IKA); 高速搅拌机(上海弗鲁克机械有限公司)。

1.2 纺丝液的制备

1.2.1 小麦蛋白液与 PVA 溶液的制备

小麦蛋白液的制备^[11](略做修改): 配置 pH=12 的氢氧化钠溶液, 按固液比 1:10 将谷朊粉加入至氢氧化钠溶液中, 将上述混合溶液在高速搅拌机下搅拌至谷朊粉在溶液中分散均匀, 继续调整溶液 pH=12, 在 55℃ 下溶解 2.5 h 后, 4 500 r/min 离心 20 min, 上清液即为小麦蛋白溶液。通过凯氏定氮测得小麦蛋白溶液的质量分数为 8.17%。

PVA 溶液的制备: 将一定量的 PVA 与水混合后, 在 100℃ 的水浴中加热 2 h, 并不断搅拌至全部溶解, 即得 PVA 溶液。

1.2.2 共混液的制备

按小麦蛋白与 PVA 质量比 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 进行混合, 搅拌均匀后进行流变学性能测试。

1.3 测定方法

利用旋转流变仪分别在不同温度、不同小麦蛋白含量、不同共混液浓度下测定共混液的剪切应力及表观黏度随剪切速率的变化, 进而计算出非牛顿指数与结构黏度指数。

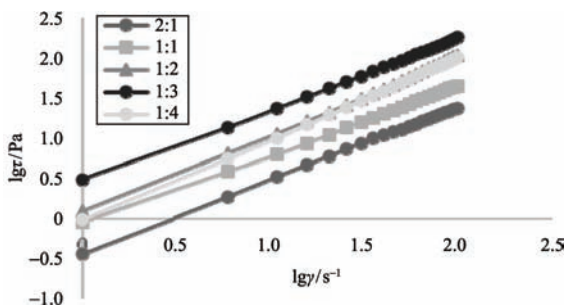
2 结果与讨论

2.1 小麦蛋白含量对共混流体流变性能的影响

非牛顿指数指流体与牛顿流体的偏离程度。图 1 为不同小麦蛋白含量对共混液非牛顿指数的影响。由图 1 可以看出, 在一定的剪切速率下, 随剪切速率的增加, $\lg \tau$ 随 $\lg \dot{\gamma}$ 的增加整体呈线性增加。由表 1

的非牛顿指数值可以看出，共混液的非牛顿指数值基本均小于1，说明共混液属于非牛顿流体。并且总体上，随小麦蛋白含量的增加非牛顿指数降低，虽然降低的过程有波动，这可能是由于加入过多的小麦蛋白后，溶液的黏度降低，达不到纺丝的要求。

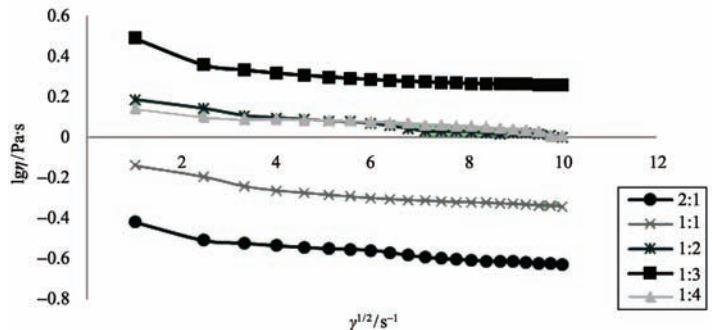
结构黏度指数可用于表征纺丝流体的结构化程度，是衡量纺丝流体可纺性好坏的重要尺度，其数值越小，流体的结构化程度越小，可纺性越好。图2为不同小麦蛋白含量对共混液结构黏度指数的影响。由图2可以看出，共混液的黏度随剪切速率的增加逐渐降低，说明共混液属于剪切变稀型流体。由表1可以看出，小麦蛋白含量越低，结构黏度指数越小，溶液的可纺性越好，表明小麦蛋白的加入会降低溶液的可纺性。这可能是由于小麦蛋白分子与PVA相容性不好，也有可能是由于随着小麦蛋白含量的增加，使PVA分子缠结几率增大，从而可纺性变差^[12]。但是，随剪切速率的增加，当其达到一定值时，结构黏度指数几乎保持不变，该点以后结构黏度指数受剪切速率的影响不大。



注：T=25℃，共混液浓度12%

图1 小麦蛋白含量对共混液非牛顿指数的影响

Fig. 1 Effects of wheat protein content on non-Newtonian index of blend solution



注：T=25℃，共混液浓度12%

图2 小麦蛋白含量对共混液结构黏度指数的影响

Fig. 2 Effects of wheat protein content on structure viscosity index of blend solution

表1 小麦蛋白含量对非牛顿指数和结构黏度指数的影响

Tab. 1 Effects of wheat protein content on non-Newtonian index and structure viscosity index of blend solution

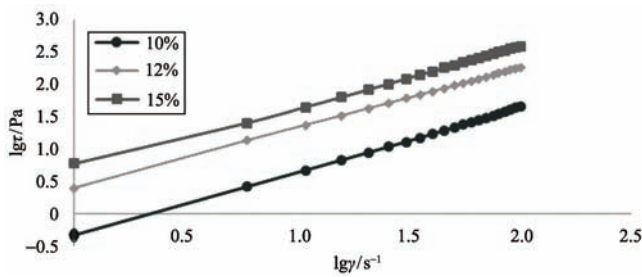
小麦蛋白:PVA (质量比)	非牛顿指数	结构黏度指数
2:1	0.903 8	1.94
1:1	0.863 2	1.89
1:2	0.986 1	1.84
1:3	0.895 2	1.75
1:4	1.020 6	1.28

注：T=25℃，剪切速率为1~100 rad/s

2.2 纺丝原液浓度对共混流体流变性能的影响

图3为共混液浓度对共混液非牛顿指数的影响。由图3可以看出，随剪切速率的增大，剪切应力也逐渐增大，并且在同一剪切速率下，浓度越高，所对应的剪切应力越大。由表2可以看出，共混液的非牛顿指数均小于1，说明共混液属于假塑性流体。在同一剪切速率下，共混液的浓度越大，共混液的黏度越大，且随共混液浓度的增大，非牛顿指数值逐渐降低，说明随共混液浓度的增大，其偏离牛顿流体的程度越大。

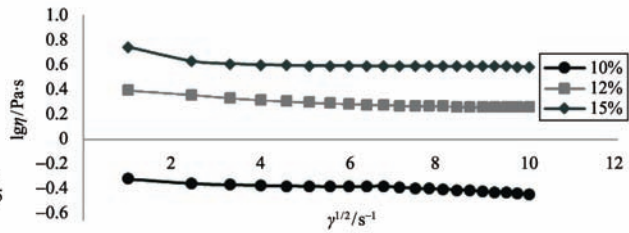
图4为共混液浓度对共混液结构黏度指数的影响。由表2可以看出，随共混液浓度的增大，其结构黏度指数逐渐增大，这可能是由于随浓度的增大，单位体积内的分子数目增多，小麦蛋白与PVA分子的缠结几率增大，从而阻碍了分子运动，所以结构黏度指数随浓度会增大。



注：T=25℃，小麦蛋白:PVA（质量比）=1:3

图 3 共混液浓度对共混液非牛顿指数的影响

Fig. 3 Effects of blend solution concentration on non-Newtonian index of blend solution



注：T=25℃，小麦蛋白:PVA（质量比）=1:3

图 4 共混液浓度对共混液结构黏度指数的影响

Fig. 4 Effects of blend solution concentration on structure viscosity index of blend solution

2.3 温度对共混流体流变性能的影响

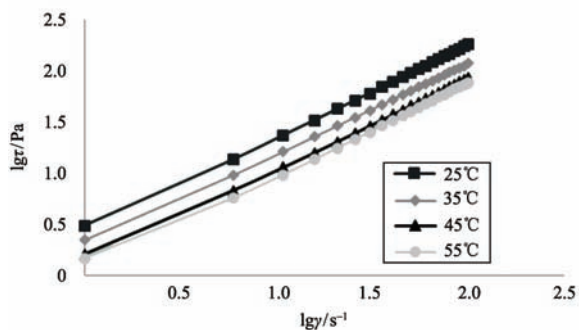
图 5、图 6 分别为温度对小麦蛋白:PVA（质量比）=1:3 共混液非牛顿指数和结构黏度指数的影响，其他比例的共混液与 1:3 时相似。由图 5 及表 3 可知，除少数值外，几乎所有的非牛顿指数均小于 1，说明共混液仍为假塑性流体。25℃时测定的非牛顿指数为小麦蛋白与 PVA 刚混合后立即测定的值，35~55℃为放置一段时间后测定的值。从数值可以看出，二者刚混合时的非牛顿指数均大于 35℃时的值，这说明共混液经过放置后由于小麦蛋白与 PVA 的相互缠结作用，会使溶液的黏度增大，使溶液偏离牛顿流体的程度更大。由 35~55℃，随温度的升高，共混液的非牛顿指数几乎均呈上升趋势，这是由于温度升高，分子运动加快，分子间距增大，分子间的缠结减少。由图 6 及表 4 可以看出，共混液的黏度仍随剪切速率的增大而降低，属于剪切变稀型流体。并且除了小麦蛋白:PVA（质量比）及 1:1 两组外，其他共混液的结构黏度指数均随温度的升高而降低，这是由于温度升高，分子运动加剧，分子间的缠结减少，溶液变稀，可纺性变好。且从表 4 横向看，随 PVA 含量的增加，结构黏度指数也逐渐降低，可纺性提高。小麦蛋白:PVA（质量比）=2:1 及 1:1 两组不符合此规律，可能是由于小麦蛋白含量过高，蛋白大分子的加入大大破坏了 PVA 原有的分子间作用，二者间的缠结增大而使蛋白凝胶。

表 2 共混液浓度对非牛顿指数和结构黏度指数的影响

Tab. 2 Effect of spinning solution concentration on non-Newtonian and structure viscosity index

共混液浓度/%	非牛顿指数	结构黏度指数
10	0.994 2	0.96
12	0.924 7	1.09
15	0.924 3	1.34

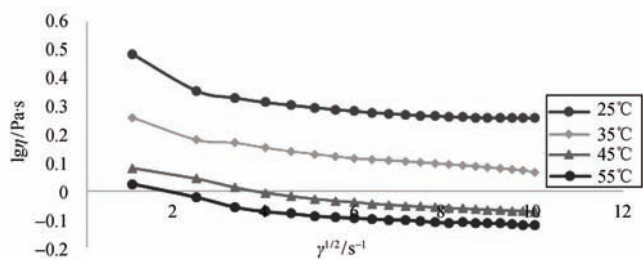
注：T=25℃，剪切速率为 1~100 rad/s



注：小麦蛋白:PVA（质量比）=1:3，纺丝液浓度 12%

图 5 温度对共混液非牛顿指数的影响

Fig. 5 Effects of temperature on non-Newtonian index of blend solution



注：小麦蛋白:PVA（质量比）=1:3，纺丝液浓度 12%

图 6 温度对共混液结构黏度指数的影响

Fig. 6 Effects of temperature on structure viscosity index of blend solution

表3 温度对共混液非牛顿指数的影响

Tab. 3 Effects of temperature on non-Newtonian index of blend solution

温度/℃	非牛顿指数 (小麦蛋白与 PVA 不同质量比)				
	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4
25	0.856 5	0.785 2	0.986 1	0.895 2	1.020 6
35	0.790 0	0.766 3	0.797 3	0.871 2	0.925 4
45	0.826 1	0.751 7	0.899 1	0.874 7	0.930 8
55	0.828 6	0.759 6	0.894 5	0.881 1	0.926 9

注: 25℃为小麦蛋白与 PVA 刚混合时测定的值, 35~55℃为共混液放置一段时间后测定的值, 剪切速率为 1~100 rad/s

表4 温度对共混液结构黏度指数的影响

Tab. 4 Effects of temperature on structure viscosity index of blend solution

温度/℃	结构黏度指数 (小麦蛋白与 PVA 不同质量比)				
	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4
25	2.81	3.99	2.74	1.75	1.28
35	3.80	3.42	1.84	1.69	1.21
45	3.58	5.04	1.46	1.51	1.15
55	3.55	4.90	1.24	1.28	0.75

注: 25℃为小麦蛋白与 PVA 刚混合时测定的值, 35~55℃为共混液放置一段时间后测定的值, 剪切速率为 1~100 rad/s

3 结论

1) 小麦蛋白与 PVA 共混液属于剪切变稀型流体, 非牛顿指数均小于 1. 且随蛋白含量的增加, 非牛顿指数降低, 结构黏度指数上升, 共混液的可纺性下降, 所以加入至 PVA 中的蛋白必须控制在一定量才能成丝。

2) 由共混液浓度对流变性的影响可以看出, 共混液的浓度不能过高, 过高时小麦蛋白与 PVA 间的分子间距变小, 缠结的机会增加, 可纺性将下降。

3) 由温度对共混液流变性能的影响可以看出, 小麦蛋白与 PVA 刚混合时非牛顿指数较高, 但当放置一段时间后, 其非牛顿指数会下降, 即使提高共混液的温度也无法达到初始值。且整体上, 随温度的升高, 共混液的非牛顿指数升高, 结构黏度指数下降, 可纺性提高。

[参考文献] (References)

- [1] 莫文敏, 曾庆孝. 蛋白质改性研究进展[J]. 食品科学, 2000, 21 (6): 6-10.
MO W M, ZENG Q X. Study on progress of protein modification methods[J]. Food Science, 2000, 21(6): 6-10. (in Chinese)
- [2] 张守文. 面粉品质改良剂的开发、创新、应用是一个永恒的课题[J]. 食品科技, 2001 (2): 38-42.
ZHANG S W. An eternal task of developing, innovating and applying of the flour quality[J]. Food Science and Technology, 2001(2): 38-42. (in Chinese)
- [3] WALL J S, BECKWITH A C. Relationship between structure and rheological properties of gluten proteins[J]. Cereal Sci. Today, 1969, 14(1): 16-18.
- [4] 严忠军, 卞科, 司建中. 谷朊粉应用概述[J]. 中国粮油学报, 2005, 20 (5): 16-20.
YAN Z J, BIAN K, SI J Z. Application of wheat gluten powder: a review[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2005, 20(5): 16-20. (in Chinese)
- [5] 淳于永祥, 赵瑾. 大豆分离蛋白改性的聚乙醇纤维: 中国, 01104271.0[P]. 2002-10-02.
CHUNYU Y X, ZHAO J. The polyvinyl alcohol fiber of soybean protein isolated: China, 01104271.0[P]. 2002-10-02. (in Chinese)

Chinese)

- [6] 张瑞文, 王惠平, 刘赤乾, 等. 一种大豆蛋白粘胶纤维的制造方法: 中国, 02138823.7[P]. 2004-01-28.
ZHANG R W, WANG H P, LIU C Q, et al. A method for manufacturing soybean protein viscose fiber: China, 02138823.7[P]. 2004-01-28. (in Chinese)
- [7] 丁玲, 闻荻江. 改性花生蛋白/PVA 共混体系的流变性能[J]. 合成纤维工业, 2009, 32 (2): 39-41.
DING L, WEN D J. Rheological behavior of modified peanut protein of /PVA blend system[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2009, 32(2): 39-41. (in Chinese)
- [8] 苟明霞. 羊毛角蛋白膜的制备及其结构性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011.
GOU M X. Preparation and study on the structure and properties of wool keratin films[D]. Suzhou: Suzhou University, 2011. (in Chinese)
- [9] 张瑞文, 刘赤乾, 程博闻, 等. 大豆蛋白/粘胶共混溶液的可纺性[J]. 纺织学报, 2006, 27 (6): 58-61.
ZHANG R W, LIU C Q, CHENG B W, et al. Spinnability of soybean protein/viscose blend solution[J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(6): 58-61. (in Chinese)
- [10] 顾国芳, 浦鸿汀. 聚物流变学基础[M]. 上海: 同济大学出版社, 2001.
GU G F, PU H T. The base of polymer rheology[M]. Shanghai: Tongji University Press, 2001. (in Chinese)
- [11] 潘丽军, 张黎黎, 姜绍通, 等. 小麦蛋白聚乙烯醇复合纳米纤维的制备及其表征[J]. 合成纤维, 2012, 41 (4): 15-18.
PAN L J, ZHANG L L, JIANG S T, et al. Preparation and characterization of wheat protein/PVA blend composite nanofibers[J]. Synthetic Fiber in China, 2012, 41(4): 15-18. (in Chinese)
- [12] 高波. 胶原蛋白/聚乙烯醇复合纤维的制备及结构性能研究[D]. 四川: 四川大学, 2006.
GAO B. Study and preparation of poly(vinylalcohol)/collagen composite fiber[D]. Sichuan: Sichuan University, 2006. (in Chinese)