

研究简报

褐藻酸钠胶体溶液及其乳状液 流变性质的研究

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COLLOIDAL SOLUTION AND EMULSION ADDED SODIUM ALGINATE

严伯奋 陈舜胜 Yan Bofen and Chen Shunsheng
(上海水产大学) (Shanghai Fisheries University)

流变学是研究物质流动和形变的一门科学。本文主要从流变学的角度研究和比较了褐藻酸钠胶体溶液及其乳状液的流变学特性。研究结果表明褐藻酸钠胶体溶液在不同温度下剪切应力与剪切速率之间的关系,呈现典型的假塑性,其粘度随着温度和剪切速率的增高而下降,温度对粘度的影响是随着剪切速率的增高而逐渐减弱,当剪切速率在 14.93 秒^{-1} 至 238.80 秒^{-1} 范围内,符合幂定律方程。其乳状液只有当应力上升至 4.21 帕达到其屈服值时,试样开始流动,呈现典型的塑性流体特性,以 σ 对 $\dot{\gamma}$ 作图,其上升和下降曲线间呈现滞后期,表示了乳状液试样流动速度的触变性,当剪切速率在 $\dot{\gamma} < 60 \text{ 秒}^{-1}$ 时遵从 Herschel-Bulkley's 方程的物体流动曲线。

实验材料、仪器与方法

1. 试剂和仪器 褐藻酸钠(食用级)试剂,由青岛第二海水养殖场提供,含水率为 13.60% ,粘度 390 厘泊(在 20°C 1% 浓度下测定)。 1% 胶液的配制:称取 11.60 克褐藻酸钠粉末于 1000 毫升去离子水中,调节 pH 为 7.0 ,搅拌溶解,放置 4 小时,静置脱泡,取其中层胶液供测定用。乳状液的配制:称取 2.78 克褐藻酸钠粉末溶解于 1162 毫升去离子水中,然后加入砂糖 200 克、奶粉 85 克、奶油 75 克,高速搅拌成乳状液,供测定用。主要仪器:选用西德 BRABENDER 公司生产的旋转式同轴圆筒流变仪。选用 A_1 系统, B 弹簧,内外筒半径分别为 2.70 厘米和 2.80 厘米,对应剪切因子 $\alpha_1 = 2.985$,应力因子 $\beta_1 = 0.1338$,计算常数 $K = 32.5$ (标准溶液校正)。

$$\text{剪切应力计算 } \sigma = \frac{B \cdot S \cdot K \cdot \alpha}{1000} \quad (1)$$

式中 σ 为剪切应力(帕), S 为仪器读数, B 为调节指数(1, 3, 10)。

$$\text{剪切速率计算 } \dot{\gamma} = n\alpha \quad (2)$$

式中 $\dot{\gamma}$ 为剪切速率(秒^{-1}), n 为转子转速(分^{-1})。

* 参加研究工作的还有上海贸易公司食品厂黄欣、厦门水产学院曹敏杰、上海水产大学研究生卞伟等同志,对此一并致谢。

收稿年月: 1986年6月; 1988年1月修改。

$$\text{粘度计算 } \eta = \frac{B \cdot S \cdot K}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

式中 η 为粘度(厘泊)。

2. 测量方法 取褐藻酸钠胶液或其乳状液,加测试液用量一次在 58 毫升 \pm 2 毫升,在 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时,在流变仪上测量,测量一定剪切速率下的剪切应力,并按式(3)计算粘度。为避免在测定时混入气泡,试样必须沿筒壁缓慢倾入,不宜用力搅拌试样。

实验结果和讨论

1. 1%褐藻酸钠胶液,在 20°C 时,在 60 秒内将剪切速率从零升至 1432.80 秒^{-1} ,然后再返回至零,以 σ 对 $\dot{\gamma}$ 作图,其上升和下降二条曲线重叠,表示了胶液在此剪切速率范围内无流动触变性,说明该胶液在常温下良好的稳定性。添加褐藻酸钠的乳状液,在 2 分钟内,当剪切速率从零增至 119.40 秒^{-1} ,然后再返回至零时,其流动曲线如图 1 所示,上升和下降的曲线间呈现滞后环,应力侧的凸部分表示了试样流动速度的触变性,这是 O/W 型乳状液,在剪切速率增加的情况下,油滴被分离、复原时呈现滞后现象的结果。

2. 褐藻酸钠胶液在不同温度下的剪切速率与剪切应力之间的关系,表现出典型的假塑性。如图 2 所示,其剪切应力随剪切速率的增加而急剧上升,但在相同的剪切速率条件下,随着温度的下降,曲线斜率增大,假塑性显著;随着温度的升高,假塑性逐步减弱,其牛顿流体特性趋于明显。添加褐藻酸钠的乳状液,如图 1 所示,只有当应力上升至 4.21 帕达到其屈服点时,试样才开始流动,其屈服值对乳状液来说,是一个重要的性质,它与乳状液的凝聚作用有关,其分散体属塑性流体,呈现塑性流体性质。

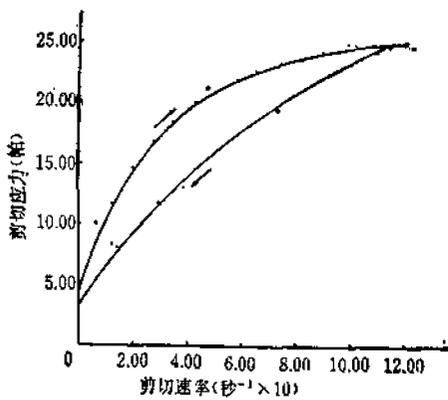


图 1 0.20%褐藻酸钠乳状液的流变曲线(20°C)

Fig. 1 Rheological curve for 0.20% emulsion of alginate (20°C)

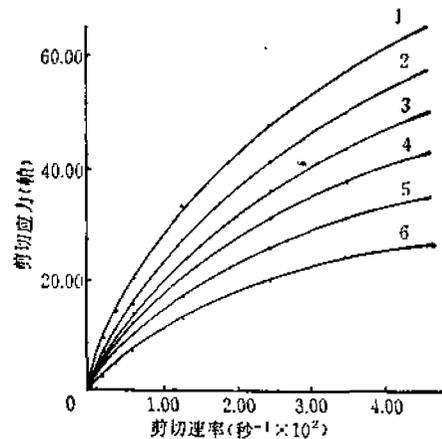


图 2 1.00%褐藻酸钠胶液在不同温度下剪切速率与剪切应力之间的关系

Fig. 2 Shear stress plotted against shear rate for 1.00% colloidal solution of alginate in different temperatures

(1) 20°C (2) 30°C (3) 40°C (4) 50°C (5) 60°C (6) 70°C

3. 关于褐藻酸钠胶液的粘度与温度的关系,总的来说,粘度是随着温度和剪切速率的增高而下降,并逐步趋近于平衡粘度 η_0 ,如图 3、图 4 所示。但在不同剪切速率的条件下,温度对粘度的影响是不同的,当剪切速率 $\dot{\gamma}$ 分别为 14.93 秒^{-1} 和 477.60 秒^{-1} 时,温度升高 10°C ,粘度下降分别为 57.0 厘泊和 12.7 厘泊,在低剪切情况下粘度下降率为高剪切情况下的 4.5 倍,说明温度对胶液粘度的影响是随着剪

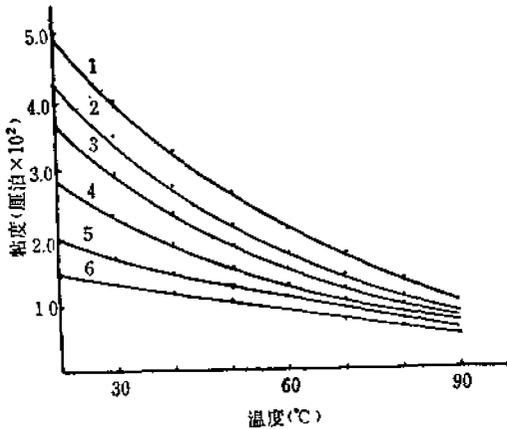


图3 1.00%褐藻酸钠胶液在不同剪切速率下温度对粘度的影响

Fig. 3 Viscosity plotted against temperature for 1.00% colloidal solution of alginate in different shear rates

- (1)14.93秒⁻¹ (2)29.86秒⁻¹ (3)89.70秒⁻¹
 (4)119.40秒⁻¹ (5)238.80秒⁻¹ (6)477.60秒⁻¹

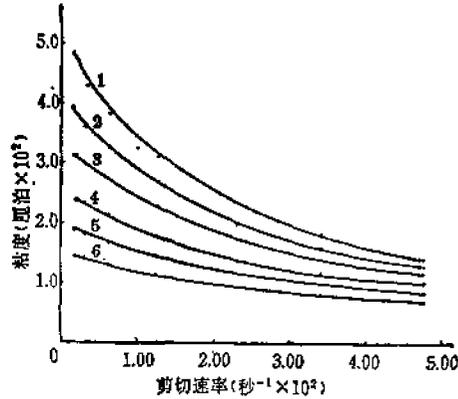


图4 1.00%褐藻酸钠胶液在不同温度下剪切速率对粘度的影响

Fig. 4 Viscosity plotted against shear rate for 1.00% colloidal solution of alginate in different temperatures

- (1)20°C (2)30°C (3)40°C (4)50°C
 (5)60°C (6)70°C

切速率的增高而逐渐减弱。

4. 褐藻酸钠胶液是典型的假塑性流体。以 $\lg\sigma$ 对 $\lg\dot{\tau}$ 作图, 在剪切速率为 14.93 秒⁻¹ 至 238.80 秒⁻¹ 范围内, 呈直线, 如图 5 所示, 符合幂定律方程。

$$\sigma - \sigma_y = K\dot{\tau}^n \tag{4}$$

式中 σ_y 为屈服应力(帕), K 和 n 为特性常数。

将(4)式取对数, 改写为

$$\lg(\sigma - \sigma_y) = n\lg\dot{\tau} + \lg K \tag{5}$$

附表 褐藻酸钠胶液在低剪切速率下与剪切应力的关系

Attached table Relationship between of colloidal solution of alginate at low shear rates and shear stress

| | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 剪切速率(秒 ⁻¹) | 0.15 | 0.30 | 0.60 | 1.20 | 1.79 | 2.99 |
| 剪切应力(帕) | 0.11 | 0.20 | 0.40 | 0.78 | 1.15 | 1.54 |

在低剪切速率下, 以 σ 对 $\dot{\tau}$ 作图, 用外推法求得 σ_y 值为零。这样, (5)式可简化为

$$\lg\sigma = n\lg\dot{\tau} + \lg K \tag{6}$$

按式(6)和图 5 可求得不同温度下的 n, K 值。 n, K 值是温度的函数, 随着温度的升高, n 值增大($n < 1$), K 值下降, 胶液的假塑性逐渐减弱。添加褐藻酸钠的乳状液, 呈现塑性流体特性。在 20°C 时以 $\lg(\sigma - \sigma_y)$ 对 $\lg\dot{\tau}$ 作图, 如图 6 所示, 只有当 $\dot{\tau} < 60$ 秒⁻¹ 时, 呈直线, 遵从 Herschel-Bulkley's 方程, 直线回归, 求得方程为:

$$\lg(\sigma - \sigma_y) = 0.58\lg\dot{\tau} + 0.26 \tag{7}$$

当 $p=0.01$ 时 F 检验 $F(557.7) \gg F_p(11.26)$ 回归显著。上式可写为

$$\sigma - 4.21 = 1.81\dot{\tau}^{0.58} \tag{8}$$

说明了褐藻酸钠乳状液, 只有当应力超过其屈服点 4.21 帕时($\dot{\tau} < 60$ 秒⁻¹ 时)式(8)才具有意义。

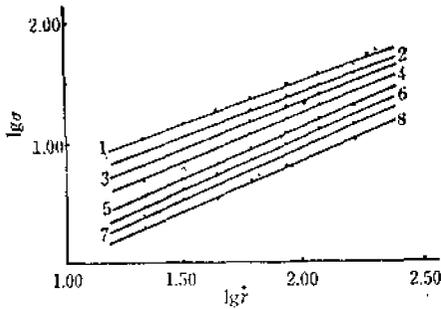


图5 1.00%褐藻酸钠胶液在不同温度下 $\lg\sigma$ 对 $\lg\dot{\tau}$ 之间关系($\dot{\tau}$ 在 14.93 秒^{-1} 至 238.80 秒^{-1} 范围内)
Fig. 5 $\lg\sigma$ plotted against $\lg\dot{\tau}$ for 1.00% colloidal solution of alginate in different temperatures (The shear rate was in the range of 14.93 Sec^{-1} to 238.80 Sec^{-1})

- (1) 20°C (2) 30°C (3) 40°C (4) 50°C
(5) 60°C (6) 70°C (7) 80°C (8) 90°C

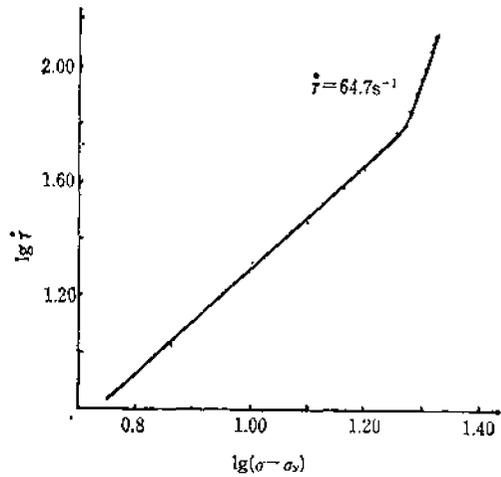


图6 0.20%褐藻酸钠乳状液 $\lg(\sigma - \sigma_y) \sim \lg\dot{\tau}$ 曲线(20°C)

Fig. 6 $\lg\dot{\tau}$ plotted against $\lg(\sigma - \sigma_y)$ for 0.20% emulsion of alginate (20°C)

研究结果还表明触变性大的褐藻酸钠乳状液, 具有较小的粘感, 利用该乳状液制备冰淇淋时, 比用明胶作稳定剂具有更为优越的性能, 其分散体系相对比较稳定, 在生产过程中, 不需要进行陈化, 可以省略陈化这道工序, 这无论从节能、缩短冰淇淋的生产周期、防止微生物的污染等均具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] 川田裕郎(陈惠钊译), 1981. 粘度. 计算出版社.
- [2] 陶小天(吴云鹏等译), 1980. 生物流变学. 科学出版社.
- [3] 浜田盛承、稻益敏二, 1978. マヨネーズのシオロミー的性质—I. 水产大学校研究报告, 26(3): 281-292.
- [4] Dickinson, E. and G. Stainsby, 1982. *Colloids in Food*, 380-381. New York.
- [5] Krumel, K. L and Sakar, N., 1975. Flow properties of gums useful to the food industry I. *Food Technol*, 29 (4): 36-44.
- [6] Malclom, C. B., 1982. *Food Texture and Viscosity*, 199-223. New York.
- [7] Mottram, F. J., 1961. Evaluation of pseudoplastic materials by cone penetrometers. *Lab. Prac.*, 10: 767-770.
- [8] Voisey, P. W. and J. M. Deman, 1976. *Applications of instruments for measuring food texture*, 142-242. In 'Rheology and texture in food quality'. Westport, Connecticut.
- [9] White, G. W., 1970. Rheology in food research. *J. Food Technol.*, 5: 1-52.

本 刊 启 事 (1989.1)

本刊1988年第12卷第3、第4期, 由于印刷方面的原因未能按时出版、发行。特向订户和读者致歉。