

基于自由体积理论分析面团膜中的水分扩散特性

赵学伟^{1,2}, 杨毅¹, 冯志强³, 赵琼³, 刘兴丽^{1,2}, 李望铭⁴, 张华^{1,2,*}

(1.郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001; 2.河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 河南 郑州 450001;
3.三全食品股份有限公司, 河南 郑州 450044; 4.郑州科技学院食品科学与工程学院, 河南 郑州 450064)

摘要: 以面团膜为对象, 采用动态水分吸附分析仪测定其在20、40 °C时9个相对湿度水平下的吸湿过程。采用Vrentas & Duda自由体积理论确定扩散系数与水分质量分数和温度的关系, 根据水分含量随时间的变化, 反演求解自由体积模型的参数。研究表明, 自由体积理论确定的扩散系数在大部分水分质量浓度范围内能够很好模拟面团膜对水分的吸湿过程, 但在低水分区域的预测值明显偏低, 为此, 在Vrentas & Duda模型中增加一个考虑水分含量的自由体积项, 以对该模型进行改进。随水分含量增加扩散系数表现出先略有降低、然后增大再快速增大3个阶段。最后, 从 β -转变和自由体积变化的角度深入讨论了在低水分含量时水分对扩散系数产生影响的机理。

关键词: 扩散; 自由体积理论; 吸湿; 玻璃化转变; β -转变; 面团

Analyzing Water Diffusion Properties in Dough Film Based on the Free Volume Theory

ZHAO Xuewei^{1,2}, YANG Yi¹, FENG Zhiqiang³, ZHAO Qiong³, LIU Xingli^{1,2}, LI Wangming⁴, ZHANG Hua^{1,2,*}

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou 450001, China;

3. Sanquan Foods Co. Ltd., Zhengzhou 450044, China;

4. College of Food Science and Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China)

Abstract: The water adsorption process by dough films at 20 and 40 °C was measured using a dynamic vapor sorption system under nine relative humidity (RH) levels. Water diffusivity was expressed as a function of water content and temperature according to the Vrentas & Duda free volume theory. The parameters of the free volume model were obtained by inversion of water content as a function of time. The results showed that the water diffusion coefficient determined based on the free volume theory could well simulate the water adsorption process by dough films at most water contents tested, but the predicted values were significantly lower than the actual ones at low water contents. Therefore, the Vrentas & Duda was improved by adding a free volume term as a function of water content. As the water content increased, the water diffusion coefficient slightly decreased initially, then increased, and finally increased rapidly. Finally, the mechanism of water diffusion at low water contents was discussed from the perspectives of β -transition and free volume changes.

Keywords: diffusion; free volume theory; adsorption; glass transition; β -transition; dough

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220815-161

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 16-0143-09

引文格式:

赵学伟, 杨毅, 冯志强, 等. 基于自由体积理论分析面团膜中的水分扩散特性[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 143-151.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220815-161. <http://www.spkx.net.cn>

ZHAO Xuewei, YANG Yi, FENG Zhiqiang, et al. Analyzing water diffusion properties in dough film based on the free volume theory[J]. Food Science, 2023, 44(16): 143-151. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220815-161. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-08-15

基金项目: NSFC-河南联合基金项目 (U2004147)

第一作者简介: 赵学伟 (1969—) (ORCID: 0000-0001-8055-0675), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品加工过程模拟。

E-mail: zhao_xuewei30@126.com

*通信作者简介: 张华 (1975—) (ORCID: 0000-0003-0564-035X), 男, 教授, 博士, 研究方向为速冻米面食品加工。

E-mail: zhh7510@126.com

对扩散特性研究是进行水分传质相关过程优化和品质控制的基础,扩散系数是表征扩散特性的主要物理量。近年来,动态水分吸附(dynamic vapor sorption, DVS)分析仪在研究水分扩散特性方面得到广泛应用。该法具有快速、准确等优点,但也存在局限性:由于气流速度相对较小,在样品尺寸较大时需要很长时间才能达到吸附平衡。

通常采用Fick第二扩散定律描述水分扩散过程,其实非Fick扩散在食品中也广泛存在。可以采用Langmuir扩散、黏弹性扩散、对数边界条件或分数阶偏微分方程等方法对非Fick扩散过程进行分析^[1],其中水分依赖性扩散系数是一种常见的方法。食品中关于扩散系数随水分含量变化的研究很多,但多数仅是给出变化趋势,并未建立两者之间的定量关系式^[2-5]。关于水分依赖性扩散系数的表示式,通常认为扩散系数是水分含量的指数函数^[6]。这种经验关系式往往对水分含量随时间变化的拟合较差,尤其在水分含量变化幅度较大时。因此,如何基于一定的理论假设建立扩散系数与水分含量之间的关系,就显得十分重要。

自由体积理论(free volume theory, FVT)认为物料体系内存在的自由体积是溶剂(本实验指水分)得以扩散的基础,一个体系内的自由体积越多,水分扩散越快。该理论基于溶剂和固相的自身特性表达扩散系数与水分含量的关系,具有较好的理论基础^[7]。自由体积扩散模型有多种形式,其中Vrentas & Duda自由体积理论(VD理论)^[8]在食品研究中的应用最广。黄秀玲等^[9]基于该理论综述了小分子溶剂在食品包装材料中的扩散及影响因素。Ribeiro等^[10]采用该模型在水分质量分数为0%时的极限形式研究聚糊精内的水分扩散。该模型还被用于模拟面包皮的水分吸湿^[11]、麦芽糊精及其与乳清蛋白或酪蛋白混合体系^[12]、花菜^[13]、蔗糖、海藻糖、麦芽糊精以及乳糖膜^[14-15]的干燥。

FVT的应用方式可分为两类:正向应用,既所有参数已知,据此计算扩散系数^[14]或进一步模拟水分传递过程^[13];反向应用求参数,即先求出不同水分含量时的扩散系数,然后拟合该值求出FVT参数的最优值^[10-11]。对于后一种情况,如何正确确定扩散系数与水分含量之间的关系很重要。规则区域法可以达到这个目的,但仅适用于干燥过程,且计算复杂^[12,15]。对于DVS测定结果,通常认为一个相对湿度(relative humidity, RH)步幅内扩散系数为定值,根据多步RH的DVS实验结果确定扩散系数与水分含量的关系^[10-11]。实际上,这仅是一个近似处理,如此求得的扩散系数只是一个表观值。直接将测得的水分含量与其预测值比较确定FVT参数,才是一个更为严谨的方法。

本研究以面团膜为研究对象,主要基于以下考虑:面团易做成膜状样品,便于后续的DVS测定;采用膜状样品,可以将实际上的三维传质问题简化为一维问题,便于后续的模拟计算,尤其在反演模拟求参数时,可以大大降低计算量。

基于上述分析,本研究首先采用DVS测定面团膜在20、40℃时9个RH水平下的水分吸湿过程,然后根据FVT所确定的扩散系数与水分含量、温度的关系,直接采用2个温度下的水分含量随时间变化的数据进行拟合;针对模拟结果的不足,对FVT模型进行适当改进。然后,从FVT角度分析扩散系数随水分含量变化的规律和机理。最后对低水分阶段的扩散机理进行深入讨论。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

金苑面粉 市购。

1.2 仪器与设备

Intrinsic型DVS分析仪 英国Hiden公司;电显千分尺 中国Syntek公司。

1.3 方法

1.3.1 扩散过程描述

如果认为水分的传质过程只有扩散,水分浓度梯度为传质动力,通常采用Fick第二扩散定律描述水分含量随位置和时间变化。对于膜状样品,如果膜的长、宽尺寸比厚度大得多,则可以简化为一维问题,见式(1)^[16]。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

式中: c 为水分质量浓度/(kg/m^3); t 为时间/s; D 为扩散系数/(m^2/s); x 为膜厚度方向上距中心线的距离/m。

对于一个具体的传递过程,如果物体与周围流体介质之间发生对流传质,则边界条件表示为式(2)。

$$-D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\pm l/2} = h_m (c_{v,\text{surf}} - c_{v,\text{air}}) \quad (2)$$

式中: l 为膜的厚度/m; h_m 为对流传质系数/(m/s),本研究采用前人针对DVS测得的对流传质系数($8 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$)^[17]; $c_{v,\text{air}}$ 为周围空气中水蒸气的质量浓度/(kg/m^3); $c_{v,\text{surf}}$ 为与食品表面水分含量处于平衡状态的水蒸气质量浓度/(kg/m^3)。

假设水蒸气是理想气体,则有 $P_v V = nRT$,其中, P_v 为水蒸气分压/Pa, V 为气体体积/ m^3 , n 为 V 体积内水蒸气的物质的量; R 为气体常数($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 为温度/K;则有 $c_v = \frac{nM}{V} = \frac{MP_v}{RT} = \frac{Ma_w P_{v,\text{sat}}}{RT}$,其中, M 为水分子摩尔质量($18 \text{ g}/\text{mol}$); a_w 为水分活度; $P_{v,\text{sat}}$ 为饱和蒸汽压/Pa。则式(2)转变为式(3),其中, RH_{air} 为周围空气的相对湿度/%; $a_{w,\text{surf}}$ 为与 $c_{v,\text{surf}}$ 达到平衡时的水分活度。

$$-D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\pm l/2} = \frac{h_m MP_{v,\text{sat}}}{RT} \left(a_{w,\text{surf}} - \frac{RH_{\text{air}}}{100} \right) \quad (3)$$

1.3.2 自扩散系数与互扩散系数的关系

Fick扩散方程中的扩散系数实际上是互扩散系数，FVT给出的是自扩散系数，对于双组分体系，两扩散系数之间存在如下关系（式（4））^[8]：

$$D = \frac{D_1 \omega_2 + D_2 \omega_1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln \omega_1} \right)_{T,P} \quad (4)$$

式中： D 为组分1、2的互扩散系数； D_1 、 D_2 分别为组分1（本研究指水）、2的自扩散系数； ω_1 、 ω_2 分别为组分1、2的质量分数/%； μ_1 为组分1的化学势。

对于大分子（ D_2 ）-溶剂（ D_1 ）体系，由于 D_1 比 D_2 大得多，Vrentas等^[8]指出在溶剂浓度接近0时，方程（4）可以近似表示为：

$$D = \frac{D_1 \omega_2}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln \omega_1} \right)_{T,P} \quad (5)$$

通常认为在溶剂浓度高时该式也适用。

水分的化学势 μ_1 可用式（6）表示，其中 μ_1^0 为纯水的化学势，代入式（5），同时考虑到 $\omega_2=1-\omega_1$ ，则得式（7）：

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_w \quad (6)$$

$$D = D_1 \omega_1 (1 - \omega_1) \left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} \quad (7)$$

引入参数 Q ，如式（8）所示，则有 $D=D_1 Q$ ，可以看出，互扩散系数是对自扩散系数进行热力学校正的结果， Q 为热力学因子。

$$Q = \omega_1 (1 - \omega_1) \left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} \quad (8)$$

如果 D_1 与水分含量、温度的关系已知， a_w 与水分质量分数的关系可由等温吸附模型确定，则对于一个恒温过程，可以由式（7）计算出一定温度和水分含量下的扩散系数 D 。本实验如无特殊强调，所说的扩散系数通常指互扩散系数。

1.3.3 基于FVT的自扩散系数

与传热不同，传质涉及到物质实体在介质中的空间移动，所以介质中一定要有空隙才能发生传质，这是FVT的基本假设。FVT扩散模型也有多种形式，主要介绍VD理论^[8]。不论是单组分还是混合体系，其体积包括3部分：分子实际占有体积、距分子较近但未被占有的间隙自由体积和距分子较远的孔自由体积。间隙自由体积内由于存在较高的斥力，不能用于传质；孔自由体积由于能垒较低可用于溶剂分子的扩散。因此，如无特殊说明，本实验中的自由体积均指孔自由体积。要发生扩散，还必须满足：孔的大小要达到扩散分子的大小，且扩散分子要有足够的能量。基于上述思想，Vrentas等^[8]就大分子体系内溶剂小分子的自扩散系数得出如下表达式：

$$D_1 = D_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \exp \left(-\frac{\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \zeta \hat{V}_2^*}{\hat{V}_{\text{FH}}/\gamma} \right) \quad (9)$$

式中： D_0 为指前因子/ (m^2/s) ； E 为溶剂分子克服与邻近分子之间的作用力所需要的能量/ (J/mol) ； \hat{V}_1^* 、 \hat{V}_2^* 分别为溶剂、大分子的孔自由体积临界值，即完成溶剂分子扩散跳跃所需孔自由体积的最小值； ζ 为溶剂分子的扩散跳跃单元与大分子的扩散跳跃单元的摩尔体积比； \hat{V}_{FH} 为体系的孔自由体积； γ 为重叠因子，用于校正同一个孔可以被邻近多个分子分享带来的影响； $\hat{V}_{\text{FH}}/\gamma$ 为溶剂、大分子内的自由体积 $\hat{V}_{\text{FH1}}/\gamma_1$ 、 $\hat{V}_{\text{FH2}}/\gamma_2$ 的质量加权平均（式（10）~（12））。

$$\frac{\hat{V}_{\text{FH}}}{\gamma} = \omega_1 \frac{\hat{V}_{\text{FH1}}}{\gamma_1} + \omega_2 \frac{\hat{V}_{\text{FH2}}}{\gamma_2} \quad (10)$$

$$\frac{\hat{V}_{\text{FH1}}}{\gamma_1} = \frac{K_{11}}{\gamma_1} (K_{21} + T - T_{g1}) \quad (11)$$

$$\frac{\hat{V}_{\text{FH2}}}{\gamma_2} = \frac{K_{12}}{\gamma_2} (K_{22} + T - T_{g2}) \quad T \geq T_{\text{gm}} \quad (12)$$

式中： T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{gm} 分别为溶剂、大分子、两者混合体系的玻璃化转变温度/ K ； K_{11}/γ_1 、 K_{21} 分别为溶剂的自由体积参数， K_{12}/γ_2 、 K_{22} 分别为大分子的自由体积参数。

对于一个恒温吸湿过程，水分含量逐渐增大，混合体系可能会经历从玻璃态到橡胶态的转变。处于橡胶态时，固相内的自由体积由式（13）计算。处于玻璃态时，由于玻璃态属于热力学非平衡状态，这就导致与同等条件下达到平衡态时相比多出一部分自由体积 $\hat{V}_{\text{FH2g}}/\gamma_2$ ，这部分被冻结的自由体积也会用于扩散，这时大分子内的总自由体积用式（14）计算^[7]。

$$\frac{\hat{V}_{\text{FH2}}}{\gamma_2} = \frac{K_{12}}{\gamma_2} (K_{22} + T - T_{g2}) + \frac{\hat{V}_{\text{FH2g}}}{\gamma_2} \quad T < T_{\text{gm}} \quad (13)$$

$$\hat{V}_{\text{FH2g}} = \hat{V}_2^0 (T_{\text{gm}}) (T - T_{\text{gm}}) (\alpha_{2g} - \alpha_2) \quad (14)$$

式中： α_{2g} 、 α_2 分别为玻璃态、橡胶态时体系的热膨胀系数/ K^{-1} ； $\hat{V}_2^0 (T_{\text{gm}})$ 为 T_{gm} 时大分子的比容/ (cm^3/g) ，可由式（15）计算，其中 $\hat{V}_2^0 (T_{g2})$ 为 T_{g2} 时大分子的比容/ (cm^3/g) 。通常认为 T_{gm} 与水分质量分数之间呈线性关系，即式（16），其中 A 为系数，可由实验数据求出。

$$\hat{V}_2^0 (T_{\text{gm}}) = \hat{V}_2^0 (T_{g2}) (1 - \alpha_2 (T_{g2} - T_{\text{gm}})) \quad (15)$$

$$T_{\text{gm}} = T_{g2} - A \omega_1 \quad (16)$$

式（7）、（9）~（15）中共有17个参数，将 K_{11}/γ_1 和 K_{12}/γ_2 看作复合参数，则独立的参数有15个。这些参数都是基于材料自身的物性。关于水的参数，其值相对恒定，不同文献的差别不大。对于食品大分子，由于组分复杂，相关实验测定数据又少，计算较为困难。在食品相关研究中，一般先求出不同水分含量时的扩散系数，然后反演拟合求出参数。

1.3.4 面团膜的制作

制作水分质量分数约40%的面团，放置约1 h，让面筋充分形成。取少量面团，用手碾成直径约4 mm的长条，放在光滑的塑料板上，用不锈钢棒沿长条的轴线方向往复辊压多次，使中间区域的面团在塑料板上形成一层很薄的膜。室温自然干燥，约1 h即可达到半干状态，将面团膜分割成约1 cm见方的小块，再自然干燥约3 h得到面团膜样品。

1.3.5 吸湿实验

采用Intrinsic型DVS分析仪进行测定。测定前用电显千分尺测定样品膜的长宽和厚度，本研究采用的面团膜样品厚度在96~99 μm之间。由于DVS样品盘不镂空，采用不锈钢丝自制一个三脚支架，放在DVS的样品盘上，将样品膜放在支架上，以保证样品两面的吸湿基本同步。在20、40 °C两个温度下测定，RH设定为0%，使样品在DVS测定腔内充分干燥，然后RH从0%开始以10%的步幅渐次升高到90%，平衡标准：连续5 min内样品质量的变化速率低于0.001%/min。每个实验重复1次，求平均值后进行后续的数据分析。

采用COMSOL5.4a (COMSOL Inc., Burlington, MA) 软件中的稀相传质模块，模拟水分扩散过程；采用其优化模块，反演确定模型参数，反演时采用蒙特卡洛优化算法，最优容差为0.001。优化的目标函数OF见式(17)：

$$OF = \sum_i^n (c_{\text{exp}} - c_{\text{num}})^2 \quad (17)$$

式中： n 为吸湿实验中 c - t 数据对的数量； c_{num} 、 c_{exp} 分别为 c 的模拟值、测定值。

2 结果与分析

2.1 吸湿等温模型

根据DVS数据计算不同时间点对应的水分含量，取最后10个数据的平均值作为平衡水分。20 °C时，在RH 0-10吸湿阶段没有达到真正平衡，其余各步基本达到平衡。采用Pegel提出的公式 $M(t) = \frac{M_0 + (M_E - M_0) \times t}{k + t}$

外推求RH0-10 (数据表示RH值范围0%~10%，下同) 段的平衡水分，其中 M_0 、 $M(t)$ 、 M_E 分别为吸湿开始时、 t 时、平衡时的水分含量； k 为拟合参数。可以采用Chung-Pfrost等温吸湿模型^[18]模拟水分活度与干基水分含量之间的关系，采用水分质量分数代替干基水分含量，见式(18)。此处理便于求 Q 值，式(18)变换可得式(19)，结合式(8)即可求出 Q ，其中 a 、 b 均为Chung-Pfrost模型拟合参数。面团膜的吸湿平衡水分及其模型拟合结果如图1所示。

$$a_w = \exp[-a \exp(-b\omega_1)] \quad (18)$$

$$\frac{\partial (\ln a_w)}{\partial \omega_1} = ab \exp(-b\omega_1) \quad (19)$$

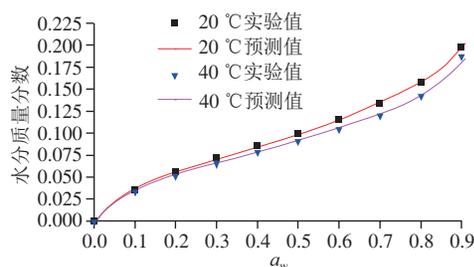


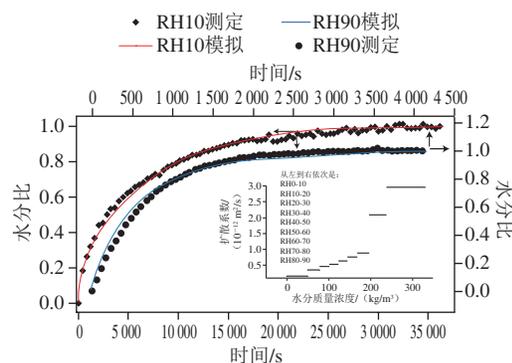
图1 两个温度下面团膜的吸湿平衡水分及其模拟结果

Fig. 1 Water absorption isotherms of dough film at two temperatures and its modeling results

面团膜的等温吸湿属于典型的Langmuir II型吸附。采用饱和盐水法40 °C下对杜伦小麦粉进行测定， a_w 为0.216时的平衡水分质量分数约为14% (干基)， a_w 为0.836时的平衡水分质量分数约为17.5%^[19]。与此相比，本研究测得的平衡水分质量分数在低RH时偏低，这可能归因于测定方法的差异。采用DVS测定时，尽管可以设定一个吸湿平衡标准，但吸湿并没有真正达到平衡；在低RH时，很低的水分扩散系数又会加重由此带来的影响。采用DVS法测得的杜伦小麦粗粉的平衡水分质量分数更低^[4]，同样是采用DVS法，面包皮^[11]、淀粉膜和面筋膜^[3]的吸湿平衡水分质量分数与本研究的结果基本一致。Chung-Pfrost模型的拟合参数为：20 °C时， $a=4.727$ 、 $b=19.327$ ；40 °C时， $a=4.933$ 、 $b=21.558$ 。

2.2 面团膜内的非Fick扩散

采用对流边界条件，认为每RH步幅吸湿过程中的扩散系数为定值，根据式(1)反演确定扩散系数。结果发现，在中等水分质量分数范围内的拟合度较高，但对RH0-10、RH80-90的拟合效果不佳，见图2。为了便于结果展示，对吸水量进行归一化处理，以水分比表示。可以看出，RH80-90吸湿过程中，对初始阶段的预测值偏高，对后段预测值偏低；而对于RH0-10的吸湿过程，初始段的预测值偏低而后段偏高。可能由于相同RH步幅，中等RH水平时水分差较小(图1)，这时恒定扩散系数假设带来的偏差不明显。



插图中给出每RH步幅的表观扩散系数。

图2 RH0-10及RH80-90的吸湿过程及其Fick模型拟合

Fig. 2 Water absorption process by dough film at different RH levels and its modeling resulting using the Fickian law

关于食品中水分的非Fick扩散，对于104 μm厚的淀粉膜在RH0-10内的吸湿，Fick第二定律对吸湿初始阶段的预测值偏高，而对后段的预测值偏低^[3]。软麦粉在RH60-65、RH60-75、RH60-85范围内的吸湿^[5]，以及面包皮在RH60-70范围内的吸湿^[11]，都观察到同样的现象。随水分含量增高扩散系数加速增大，在淀粉膜和面筋膜中也观察到类似的变化趋势^[11]，但本研究在高RH时D值更大，可能由于样品未熟化。

2.3 基于自由体积理论的水分扩散特性分析

2.3.1 FVT参数取值

纯水的参数主要来自文献[20]，文献[11-14]也采用此套参数。其中的 \hat{v}_1^* 值是采用基团贡献法求得； K_{11}/γ_1 、 K_{21} 值是根据在不同温度下水的黏度由Doolittle方程求得； E 、 D_0 值是根据纯水在不同温度下的自扩散系数，采用式(9)在 $\omega_2=0$ 时的形式回归求得。关于 \hat{v}_2^* 的取值，He Xiaoming等^[20]采用基团贡献法求得果糖、蔗糖和海藻糖的 \hat{v}_2^* 都在0.59左右，Van Der Sman等^[14]假设不同葡萄糖均聚物的自由体积参数都相等，均取 $\hat{v}_2^*=0.59$ ，本研究也采用该值。Meinders等^[11]将 \hat{v}_2^* 设定为0.8，实际上，25℃时干淀粉的比容为0.667 7 cm³/g^[21]，面筋的比容为0.740 7 cm³/g^[22]，根据 \hat{v}_2^* 的含义，其值应当更低。文献中没有找到关于淀粉热膨胀系数的数据，采用麦芽聚糖在橡胶态时的热膨胀系数值^[23]。

将前人采用DSC测定杜伦麦粗粉^[24]、动态力学热分析法^[25]以及差示扫描量热法^[26]测定小麦粉得到的玻璃化转变温度汇总于图3，以式(16)进行回归，得到 $T_{g2}=412.6$ K， $A=595.5$ K，与文献[11]中 $T_{g2}=415$ K较为接近，但A值相差较大。

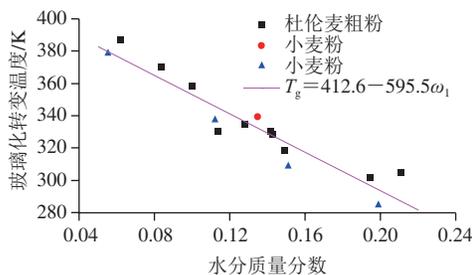


图3 小麦粉玻璃化转变温度汇总

Fig. 3 Glass transition temperatures for wheat flour reported in the literature

表1 FVT参数的取值

Table 1 Values of parameters of free volume theory

参数	取值	参考文献	参数	取值	参考文献
\hat{v}_1^*	0.91 cm ³ /g	[20]	\hat{v}_2^*	0.59 cm ³ /g	[20]
K_{11}/γ_1	1.945×10 ⁻³ cm ³ /(g·K)	[20]	K_{12}/γ_2	0.221×10 ⁻³ cm ³ /(g·K)	本研究
K_{21}	-19.73 K	[20]	K_{22}	141 K	本研究
T_{g1}	136 K	[27]	T_{g2}	412.6 K	[24-26]
D_0	1.39×10 ⁻⁷ m ² /s	[20]	$\hat{v}_2^0(T_{g2})$	1.1 cm ³ /g	[11]
E	1.98×10 ³ J/mol	[20]	A	595.5 K	[24-26]
ζ	0.81	本研究	a_2	2.88×10 ⁻⁴ K ⁻¹	[23]
			a_{2g}	0.75×10 ⁻⁴ K ⁻¹	本研究

可以采用WFL常数 C_1 、 C_2 ，由 $\gamma\hat{v}_2^*/K_{22}=2.303C_1C_2$ ， $K_{22}=C_2$ 计算出 K_{12}/γ_2 和 K_{22} 。WLF普适常数 $C_1=17$ K、 $C_2=51$ K可用于低分子糖，但对于食品大分子来说，其WLF常数与普适常数有很大差别^[10]。因此，本研究中将 K_{22} 和 K_{12}/γ_2 作为待估参数。 ζ 和 a_{2g} 也作为待估参数。其余各参数的取值汇总于表1，该表同时给出了待估参数的优化结果。

2.3.2 拟合效果描述

根据FVT在最优参数下对该过程的模拟结果如图4所示。可以看出，根据VD理论计算的扩散系数能够在大部分水分质量浓度范围内较好地模拟面团膜的吸湿过程，但在低水分区域（主要集中在RH0-10吸湿段），模型的预测值偏低，尤其是20℃时的吸湿。在高水分区域可能出现预测值偏高的现象。

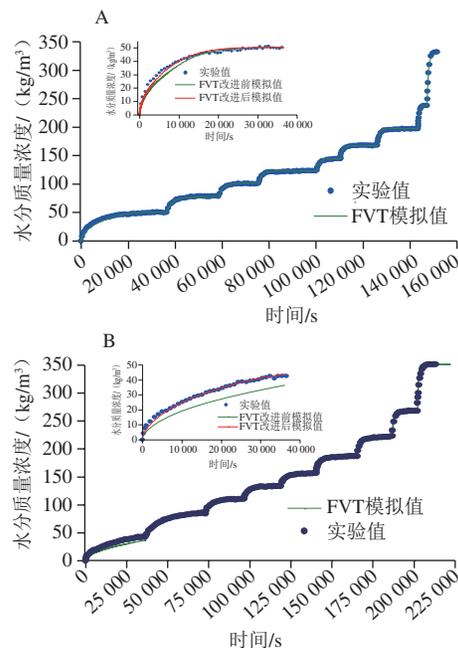


图4 面团膜在40 (A)、20℃ (B) 的吸湿及其基于FVT的模拟结果
Fig. 4 Water absorption by dough films at 40 (A) and 20℃ (B) and its modeling results based on the free volume theory

本研究针对面团膜求得 $K_{22}=141$ K，Meinders等^[11]拟合扩散系数求得 $K_{22}=149$ K，与本研究的结果十分接近。这时 $K_{22}-T_{g2}=-271.6$ K。面筋、淀粉的WLF常数 C_2 约为30 K^[22]，由此计算出的 $K_{22}-T_{g2}$ 值(-395、-540 K)比本研究低得多。Meinders等^[11]将这种不一致归因于体系中可能存在低分子糖，因为低分子糖的 $K_{22}-T_{g2}=-270$ K^[20]。

本研究求得 $K_{12}/\gamma_2=2.207\times 10^{-4}$ cm³/g，比前人根据淀粉和面筋的WLF常数^[22]估算出的 K_{12}/γ_2 值 1.4×10^{-3} cm³/g^[11]低。分析显示，根据该值计算出的自由体积明显太高，说明该参数的取值偏高。另外，关于食品体系的多项研究中，该值为 10^{-4} cm³/g数量级^[11-14]。本研究拟合求

得面团膜的热膨胀系数 $\alpha_{2g}=7.464 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 约为橡胶态时的1/4, 这个比值基本合理^[28], Meinders等^[11]假设 $\alpha_2=1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 为 α_{2g} 的10倍。

图4显示, FVT对2个温度下RH0-10吸湿段的预测值偏低。从FVT的角度看, 在低水分段又出现了另外的自由体积。如何计算这部分自由体积, 现有文献中没有相关论述。本研究提出用式(20)计算, 其中 ω^* 、 β 为待定系数。在式(13)中再加入该自由体积项, 拟合RH0-10段吸湿数据, 得到 ω^* 、 β 的优化值分别为0.037、0.019。改进后的拟合情况见图4插图。

$$\frac{V_{\text{FHP}}}{\gamma_2} = \beta (\omega - \omega^*) \quad (20)$$

2.3.3 扩散系数随水分含量的变化

为进一步了解水分在面团膜内的扩散过程, 以表1中的参数, 根据式(9)、(8)以及式(7)分别计算水分质量分数0.01~0.2时水分的自扩散系数 D_1 、热力学因子 Q 以及互扩散系数 D 的值, 40、20℃下的结果如图5所示。图中同时给出了面团膜在水分变化过程中如果始终处于热力学平衡时的自扩散系数。 Q 为热力学校正因子, 其曲线形状主要是由吸湿等温线的形状决定, 是偏心的钟形曲线。一般在 $0.01 < \omega < 0.1$ 范围内 Q 值大于1。 D 是 Q 对 D_1 校正的结果, 因此 D 与 D_1 的变化趋势类似, 分为3个阶段: 在水分很低时扩散系数随水分含量变化较小; 中间区域, 扩散系数随水分含量快速增大; 后期, 扩散系数增大更快(图中纵坐标采用的是对数坐标)。对于20℃, 橡胶态基本处于观察区域之外, 仅显示出2个阶段。由于玻璃体内挟裹有额外的自由体积, 实际的自扩散系数比热力学平衡的值大得多。温度高时扩散系数较大, 根据式(9), 温度升高从两个方面导致扩散系数增大, 一方面是提高水分子热运动的动能, 从而增大逃离现有空穴的几率; 另一方面, 提高温度可以增大体系内的自由体积。

总体来说, 水分在面团膜内的自扩散系数值在 $10^{-14} \sim 10^{-11}$ 数量级范围内。比较相关小麦胚乳($1.8 \times 10^{-10} \sim 1.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 水分含量20%~36%)^[29]、小麦淀粉($0.7 \times 10^{-11} \sim 2.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, 水分含量26%~37%)^[30]的研究结果, 根据图5中 D_1 的变化趋势, 考虑水分含量对 D_1 的影响, 大致可以判定这些结果与本研究的相差不大。

关于扩散系数随水分含量变化的趋势, 综合分析大致可以分为3类。第1类, 单调增大, 采用FVT的文献中多是如此^[11-14], 其他如淀粉膜和面筋膜^[4], D 值变幅一般较大。第2类, 钟形曲线, 如杜伦麦粗粉^[5]、淀粉颗粒^[2]。第3类, 先维持基本不变然后下降, 如小麦粉及其主要组分^[3]。后2种趋势所涉及的文献中均采用DVS测定水分吸附过程, 且 D 值变幅更小。如果在根据水分吸附数据推断 D 值时就认为 D 是水分含量的函数, 那么得到的

趋势线大概率是单调增大。本研究结果与第1类接近, 但在低水分区域略有不同。

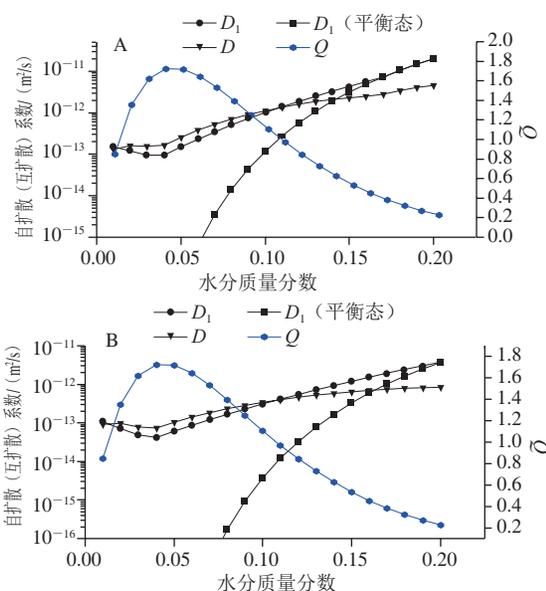


图5 40℃(A)和20℃(B)时自扩散系数、互扩散系数及热力学因子随水分质量分数的变化

Fig. 5 Variations in self-diffusivity coefficient, mutual diffusivity coefficient and thermodynamic factors with water content at 40 (A) and 20 °C (B)

水在面团膜内的扩散系数主要集中在 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ 数量级范围内, 与淀粉粒(30℃, 在 $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级)^[31]、面筋膜(25℃, $0.6 \times 10^{-13} \sim 7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$)^[4]的结果基本相当, 但高于小麦粉(在 $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级)和小麦淀粉(在 $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级)^[3], 而低于小麦粗粉(在 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级)^[5]、杜伦麦粗粉聚集体(在 $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级)^[32]。

2.3.4 自由体积随水分含量的变化

根据式(10)计算40、20℃时面团膜内的自由体积, 如图6所示, 由于体系的自由体积来自水和大分子, 以及相态变化所挟裹的自由体积。热力学平衡态时的自由体积来自水分和大分子的自由体积之和, 在水分质量分数大于0.025时该值主要来自水分。体系进入玻璃态时, 挟裹的自由体积开始出现, 相比于40、20℃时玻璃化转变对自由体积的贡献更大。极低水分含量时, 除玻璃化转变外, 出现另一相态转变, 导致自由体积的进一步增大。

面团膜内的总自由体积在 $0.035 \sim 0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间, 温度升高导致自由体积增大, 但水分含量变化带来的影响更大。由图6可以看出, 水分含量在很低水平时其变化对总自由体积的影响不大, 在玻璃态时影响较大, 在橡胶态时影响最大。根据文献[12]中的FVT参数计算发现, 40℃时水分质量分数从0.01增大到0.20时, 麦芽糊精及其与乳清蛋白或酪蛋白混合体系内的自由体积从 $0.0031 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增大到 $0.0627 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。与本研究的的结果较为接近。根据文献[11]中的FVT参数, 40℃时面包皮内

的自由体积由 $0.0783\text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.1261\text{ cm}^3/\text{g}$, 该值明显较大。Benczedi^[33]根据淀粉-水混合体系的平均场状态方程计算出了 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时无定型态淀粉中水分浓度与自由体积的对应值, 本实验结合Benczedi等^[34]给出的该体系中水分浓度与质量分数的对应值, 计算出不同质量分数时的自由体积, 发现在水分质量分数小于 0.043 时自由体积随水分质量分数减小几乎线性增大到 $0.016\text{ cm}^3/\text{g}$ (对应的水分质量分数为 0.0042), 在水分质量分数大于 0.043 时, 自由体积基本不变, 在 $0.001\text{ cm}^3/\text{g}$ 到 $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 之间, FVT难以解释这种现象, 但这个临界值 0.043 与本研究 $\omega^*=0.037$ 比较接近。麦芽聚糖中自由孔的大小在水分质量分数约为 0.07 时出现最小值^[23]。另有研究显示, 孔的大小与麦芽聚糖的比容成正比^[35], 则可以推论出自由体积在低水分区域内随水分含量的减小而增大, 这与本研究的观察结果一致。

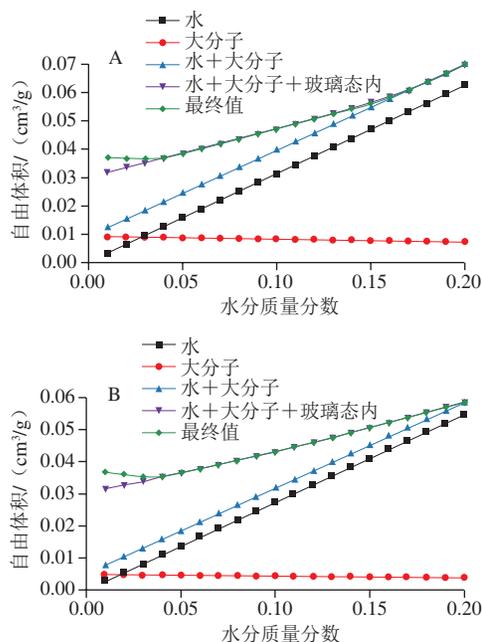


图6 40 °C (A)和20 °C (B)时面团膜内的总自由体积随水分质量分数的变化及其分解

Fig. 6 Changes in total free volume in dough films with water content and its decomposition at 40 (A) and 20 °C (B)

3 讨论

3.1 低水分含量时的水分扩散系数变化特点

结果显示, 扩散系数随水分含量降低而降低, 达到一定程度后略有升高。将前人关于食品体系中水分扩散系数变化的相关数据汇总, 见图7, 涉及淀粉粒^[31]、面包皮^[11]、淀粉膜^[4]、直链淀粉^[36]和麦芽糖^[37-38]。图中同时给出本研究所得面团膜在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时的扩散系数。相关研究^[11,37-38]显示, 在低水分区域, 随水分含量降低有一个

D 值减速降低甚至升高的阶段。由于计算策略的不同, 可以在RH0-10范围内求出多个 D 值, 从而观察到这种现象, Meinders等^[11]测定了RH0-5内的 D 值, 也观察到了这种现象。Marousis等^[39]采用干燥法测定淀粉粉体的表观扩散系数, D 值较大, 变幅却较小, 见图7插图。在水分质量分数低于 0.05 时, 仍能观察到 D 值随水分含量减小而增大的趋势。另外, 采用核磁共振成像技术测定直连淀粉中水的扩散系数, 在水分质量分数大于约 0.24 时, 扩散系数加速增大; 而对于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的面团膜, 在水分质量分数大于约 0.17 也有类似现象; 对于淀粉膜也有类似现象, 对于麦芽糖, 此现象于更低的水分含量时出现, 见图7。

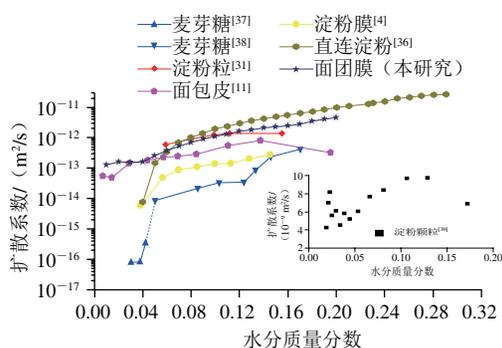


图7 不同食品材料中的水分扩散系数随其质量分数的变化汇总
Fig. 7 Variation in water diffusivity with water content for different food materials reported in the literature

3.2 低水分时体系变化

对于大分子体系, 温度或水分含量的变化除引起玻璃化转变外, 还可能引起多种相态转变, 包括 β -转变、 γ -转变等。根据图3可以判定在图7中面团膜在水分质量分数小于约 0.04 的区域不可能发生玻璃化转变, 因为体系此时已经处于玻璃态。湿基水分质量分数5%的糊化蜡质玉米淀粉在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 发生 β -转变^[40], 干基水分质量分数5%的豌豆子叶在 $5\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 间发生 β -松弛^[41]。本研究是在 $20、40\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行, 结合前面推断的水分质量分数临界值 $\omega^*=0.037$, 推断面团膜在低水分区域发生了 β -转变。多糖中葡萄糖残基C-5位置上羟甲基的旋转^[42]或单体单元围绕糖苷键的旋转^[43]是产生 β -松弛的原因。

3.3 从 β -转变到自由体积、水分扩散分析

水分子在玻璃态葡萄糖内通过2种方式实现扩散^[44]: 1) 跳到邻近水分子的位置; 2) 葡萄糖分子发生旋转, 腾出位置, 水分子跳至该空位。有研究证实对于聚碳酸酯玻璃体, β -松弛可能与WLF自由体积有关^[45]。前面提到 β -松弛的分子根源是某些侧链或结构单元的旋转, 这些“旋转”也确能产生自由体积^[46], 这将利于扩散发生。实际上, β -转变也是一种相态转变, 与玻璃化转变一样, 也没有达到热力学平衡, 同样会挟裹一定的自由体积。

Preda等^[47]根据 β -松弛时间与扩散系数线性相关,认为 β -松弛决定水分在聚酰胺内的扩散。通过比较扩散特性时间(分子完成一次随机跳跃的用时)与松弛时间也可用于推断松弛与扩散的关系。关于低水分面粉或面团的 β -松弛时间鲜见报道,采用水分质量分数5.4%淀粉的松弛时间 τ 约为 5×10^{-8} s^[48],假定扩散特征时间与松弛时间相等,结合本研究40 °C低水分时的扩散系数约为 8×10^{-14} m²/s,计算水分子在面团膜内的跳跃步长 $l = \sqrt{6D\tau}$ 约为0.15 nm。平移被冻结的葡萄糖玻璃体中水分子的跳跃步长约为0.35 nm^[44]。与这些结果相比,本研究得到的扩散步长明显偏低。上面估算扩散特征时间时采用淀粉的 β -松弛时间可能比面团膜体系的实际值低,因为面团膜体系中除淀粉外还含有蛋白质,含水量为6%的弹性蛋白在27 °C时的 β -松弛时间在 10^{-6} s数量级上^[49],比淀粉大。

4 结 论

VD理论对面团膜在低水分区的模拟结果偏低,改进后的模型能够较好模拟面团膜的整个吸湿过程,反演求得自由体积参数值基本合理。模拟分析显示,水分扩散系数随水分质量分数增大而增大,且变幅较大,但与以往的研究结果不同之处在于,这个变化过程分为3个阶段:第1个阶段,扩散系数略有减小;在第2、3阶段,扩散系数增大,来自水分的自由体积增多是主要因素;对于第1、2阶段,玻璃化转变所挟裹的自由体积会部分补偿水分含量较低而损失的自由体积。对低水分段水分扩散机理的深入分析显示,面团膜在第1阶段还可能发生了 β -转变,由此带来另外的自由体积及扩散系数的进一步增大。采用不同于以往的确定扩散系数与水分含量关系的计算策略,得以揭示出扩散系数随水分含量变化呈现出3个阶段这一特征。

参考文献:

- ZHAO X W, ZHANG H, LI W M, et al. Langmuir-diffusion model: its modification and further application to glutinous rice flour particles[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2020, 43: e13470. DOI:10.1111/jfpe.13470.
- VAGENAS G K, KARATHANOSV T. Prediction of moisture diffusivity in granular materials, with special applications to foods[J]. *Blotechnology Progress*, 1991, 7: 419-426. DOI:10.1002/pol.1977.180150302.
- OLIVER L, MEINDERS M B J. Dynamic water vapour sorption in gluten and starch films[J]. *Journal of Cereal Science*, 2011, 54(3): 409-416. DOI:10.1016/j.jcs.2011.08.005.
- MURRIETA-PAZOA I, GALET L, PATRY S, et al. Evolution of particle structure during water sorption observed on different size fractions of durum wheat semolina[J]. *Powder Technology*, 2014, 255: 66-73. DOI:10.1016/j.powtec.2013.10.049.
- ROMAN-GUTIERREZ A D, MABILLE F, GUILBERT S, et al. Contribution of specific flour components to water vapor adsorption properties of wheat flours[J]. *Cereal Chemistry*, 2003, 80(5): 558-563. DOI:10.1094/CCHEM.2003.80.5.558.
- GUILLARD V, BROYART B, GUILBERT S, et al. Moisture diffusivity and transfer modelling in a dry biscuit[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 64: 81-87. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2003.09.014.
- RAMESH N, DAVIS P K, ZIELINSKI J M, et al. Application of free-volume theory to self diffusion of solvents in polymers below the glass transition temperature: a review[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49: 1629-1644. DOI:10.1002/polb.22366.
- VRENTAS S, DUDA J L. Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1977: 15: 403-416. DOI:10.1002/pol.1977.180150302.
- 黄秀玲, 王志伟. 食品用聚烯烃的自由体积对迁移物扩散系数的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(4): 19-22. DOI:10.3321/j.issn:1000-7555.2008.04.005.
- RIBEIRO C, ZIMERI J E, YILDIZ E, et al. Estimation of effective diffusivities and glass transition temperature of polydextrose as a function of moisture content[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51: 273-280. DOI:10.1016/S0144-8617(02)00182-0.
- MEINDERS M B J, VAN VLIET T. Modeling water sorption dynamics of cellular solid food systems using free volume theory[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23: 2234-2242. DOI:10.1016/j.foodhyd.2009.05.007.
- SIEMONS I, BOOM R M, VAN DER SMAN R G M, et al. Moisture diffusivity in concentrated and dry protein-carbohydrate films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 97: 105219. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105219.
- JIN X, VAN DER SMAN R G M, VAN BOXTEL A J B. Evaluation of the free volume theory to predict moisture transport and quality changes during broccoli drying[J]. *Drying Technology*, 2011, 29: 1963-1971. DOI:10.1080/07373937.2011.596298.
- VAN DER SMAN R G M, JIN X, MEINDERS M B J. A paradigm shift in drying of food materials via free-volume concepts[J]. *Drying Technology*, 2013, 31: 1817-1825. DOI:10.1080/07373937.2013.829089.
- PERDANA J, VAN DER SMAN R G M, FOX M B, et al. Measuring and modelling of diffusivities in carbohydrate-rich matrices during thin film drying[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 122: 38-47. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.08.033.
- CRANK J. *The mathematics of diffusion*[M]. Oxford: Clarendon, UK, 1975: 47-64.
- THORELL A, WADS L. Determination of external mass transfer coefficients in dynamic sorption (DVS) measurements[J]. *Drying Technology*, 2018, 36(3): 332-340. DOI:10.1080/07373937.2017.1331239.
- 张华, 赵学伟, 白艳红, 等. 糯米粉的水分等温解吸及孔特性[J]. *食品科学*, 2017, 38(7): 88-95. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201707015.
- CHUMA A, OGAWAT, KOBAYASHI T, et al. Moisture sorption isotherm of durum wheat flour[J]. *Food Science Technology Research*, 2012, 18(5): 617-622. DOI:10.3136/fstr.18.617.
- HE X M, FOWLER A, TONER M. Water activity and mobility in solutions of glycerol and small molecular weight sugars: Implication for cryo- and lyopreservation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100: 74702. DOI:10.1063/1.2336304.
- BENCZEDI D, TOMKA I, ESCHER F. Thermodynamics of amorphous starch-water systems[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 3055-3061. DOI:10.1021/ma970143e.

- [22] MATVEEV Y I, SLADE L, LEVINE H. Determination of the main technological parameters of food substances by means of the additive contribution method[J]. *Food Hydrocolloids*, 1999, 13: 381-388. DOI:10.1016/S0268-005X(99)00023-5.
- [23] TOWNROW S, ROUSSENOVA M, GIARDIELLO M-I, et al. Specific volume-hole volume correlations in amorphous carbohydrates-effect of temperature, molecular weight, and water content[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114: 1568-1578. DOI:10.1021/jp908462k.
- [24] CUQ B, ICARD-VERNIERE C. Characterisation of glass transition of durum wheat semolina using modulated differential scanning calorimetry[J]. *Journal of Cereal Science*, 2001, 33: 213-221. DOI:10.1006/jcsc.2000.0357.
- [25] PEREIRA M, OLIVEIRA J C. Measurement of glass transition in native wheat flour by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2000, 35: 183-192. DOI:10.1046/j.1365-2621.2000.00289.x.
- [26] THANATUKSON P, KAWAI K, KAJIWARA K, et al. Effects of ball-milling on the glass transition of wheat flour constituents[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2009, 89: 430-435. DOI:10.1002/jsfa.3463.
- [27] YUE Y, ANGEL C A. Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses[J]. *Nature*, 2004, 427: 717-720. DOI:10.1038/nature02295.
- [28] BRANDRUP J, IMMERGUT E H, GRULKE E A, et al. *Polymer handbook*[M]. 4th ed. Hoboken, N J: John Wiley & Sons, 2005: 595-601.
- [29] CALLAGHAN P T, JOLLEY K W, LELIEVRE J. Diffusion of water in the endosperm tissue of wheat grains as studied by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance[J]. *Biophysical Journal*, 1979, 28: 133-142. DOI:10.1016/S0006-3495(79)85164-4.
- [30] TOPGAARD D, SODERMAN O. Self-diffusion of nonfreezing water in porous carbohydrate polymer systems studied with nuclear magnetic resonance[J]. *Biophysical Journal*, 2002, 83: 3596-3606. DOI:10.1016/S0006-3495(02)75360-5.
- [31] CRAMER W D, HANSON T P, TSAO G T. Water vapor sorption in starch granules[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 1969, B3(4): 611-622. DOI:10.1080/00222346908217110.
- [32] OULAHNA D, HEBRARD A, CUQ B, et al. Agglomeration of durum wheat semolina: thermodynamic approaches for hydration properties measurements[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109: 619-626. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2011.10.003.
- [33] BENCZEDI D. Estimation of the free volume of starch-water barriers[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1999, 10: 21-24. DOI:10.1016/S0924-2244(99)00018-7.
- [34] BENCZEDI D, TOMKA, ESCHER F. Thermodynamics of amorphous starch-water systems.2. Concentration fluctuations[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 3062-3074. DOI:10.1021/ma960950y.
- [35] TOWNROW S, KILBURN D, ALAM A, et al. Molecular packing in amorphous carbohydrate matrixes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111: 12643-12648. DOI:10.1021/jp074884l.
- [36] HOPKINSON R A L, JONES S, BLACK D M, et al. Fickian and case II diffusion of water into amylose: a stray field NMR study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 34: 3-7. DOI:10.1016/s0144-8617(97)00106-9.
- [37] TROMP R H, PARKER R, RING S G. Water diffusion in glasses of carbohydrates[J]. *Carbohydrate Research*, 1997, 303: 199-205. DOI:10.1021/jp202663r.
- [38] PARKER R, RING S G. Diffusion in maltose-water mixtures at temperatures close to the glass transition[J]. *Carbohydrate Research*, 1995, 273: 147-155. DOI:10.1016/0008-6215(95)00120-I.
- [39] MAROUSIS S N, KARATHANOS V T, SARAVACOS G D. Effect of physical structure of starch materials on water diffusivity[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1991, 15: 183-195. DOI:10.1111/j.1745-4549.1991.tb00165.x.
- [40] POIRIER-BRULEZ F, ROUDAUT G, CHAMPION D, et al. Influence of sucrose and water content on molecular mobility in starch-based glasses as assessed through structure and secondary relaxation[J]. *Biopolymers*, 2006, 81: 63-73. DOI:10.1002/bip.20358.
- [41] BALLESTEROS D, WALTERS C. Detailed characterization of mechanical properties and molecular mobility within dry seed glasses: relevance to the physiology of dry biological systems[J]. *The Plant Journal*, 2011, 68: 607-619. DOI:10.1111/j.1365-313X.2011.04711.x.
- [42] KAMINSKI K, KAMINSHA E, NGAI K L, et al. Identifying the origins of two secondary relaxations in polysaccharides[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113: 10088-10096. DOI:10.1021/jp809760t.
- [43] NISHINARI K, SHIBUYA N, KAINUMA K. Dielectric relaxation in solid dextran and pullulan[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1985, 186: 433-438. DOI:10.1002/macp.1985.021860221.
- [44] MOLINERO V, GODDARD III W A. Microscopic mechanism of water diffusion in glucose glasses[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95: 45701. DOI:10.1103/PhysRevLett.95.04570.
- [45] WYZGOSKI M G, YEH G S-Y. Relation between free volume and the low-temperature "beta" transition in glassy polycarbonate[J]. *Polymer Journal*, 1973, 4: 29-34. DOI:10.1295/polymj.4.29.
- [46] KAMALOVA D I, PETROVA S A, REMIZOV A B. Conformational probes in glassy polymers: free volume and relaxation transitions (FT-IR spectroscopy)[P]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5507: 327-332. DOI:10.1117/12.570006.
- [47] PREDA F M, ALEGRIA A, BOCAHUT A, et al. Investigation of water diffusion mechanisms in relation to polymer relaxations in polyamides[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 5730-5741. DOI:10.1021/acs.macromol.5b01295.
- [48] HIEW T N, HUANG R, POPOV I, et al. A Study of moisture sorption and dielectric processes of starch and sodium starch glycolate[J]. *Pharmaceutical Research*, 2017, 34: 2675-2688. DOI:10.1007/s11095-017-2252-x.
- [49] PANAGOPOULOU A, KYRITSIS A, VODINA M, et al. Dynamics of uncrystallized water and protein in hydrated elastin studied by thermal and dielectric techniques[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2013, 1834: 977-988. DOI:10.1016/j.bbapap.2013.03.015.