

# 不同酰基改性淀粉结构及热稳定性研究

张书艳<sup>1</sup>, 李琳<sup>1,2</sup>, 李冰<sup>1</sup>, 朱杰<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 东莞理工学院化学工程与能源技术学院, 广东东莞 523808)

**摘要:** 本文用不同链长酸酐对 G50 玉米淀粉进行化学改性获得酯化淀粉。利用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱、X-射线衍射仪、小角 X-射线散射仪及热失重分析表征酯化淀粉的表面形貌、分子结构、结晶结构、有序微区结构以及热性能。结果表明, 酸酐碳链越长, 取代反应程度越低; 酯化淀粉颗粒呈碎片状, 丁酸酯淀粉 (DS=1.38) 和己酸酯淀粉 (DS=1.37) 易聚集成团; 酯化淀粉整体呈现无定型态, 高取代度乙酸酯淀粉内部有序微区破坏程度最大, 取代度相近时, 酸酐碳链越长, 对应的酯化淀粉存在周期性长程有序结构; 相比于原淀粉, 酯化淀粉的热稳定性得到增强, 且当酸酐添加量相同时, 随着酸酐碳链的增加, 酯化淀粉的热稳定性增强程度呈下降趋势。以上结果可为完善酯化淀粉应用提供参考。

**关键词:** 酯化淀粉; 酸酐; 链长; 取代度; 结构差异

文章编号: 1673-9078(2017)5-129-134

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.021

## Multi-scale Structural Features and Thermal Stabilities of Acylated Starch with Different Acyl Groups

ZHANG Shu-yan<sup>1</sup>, LI Lin<sup>1,2</sup>, LI Bing<sup>1</sup>, ZHU Jie<sup>2</sup>

(1. Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (2. School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

**Abstract:** G50 corn starch was chemically modified using acid anhydrides with different chain lengths to yield starch esters in this study. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), small angle X-ray scattering (SAXS), and thermogravimetry (TG) techniques were used to characterize the surface morphology, chemical structure, crystalline structure, ordered microdomain structure, and thermal properties of the starch esters. The results indicated that adding anhydride with a longer chain length could lead to a weaker esterification reaction. The starch particles were fragmented into small pieces after esterification reaction, and the butyrate starch (degree of substitution (DS)=1.38) and caproate starch (DS=1.37) tended to aggregate into clusters. All the starch esters presented an amorphous state. The highest degree of damage to the ordered microdomain was found in acetate starch with a high DS. With a similar DS, the starch esters obtained from the anhydride with a long chain length had periodic long-range ordered structures within the starch particles. Compared with the original starch, the starch ester showed enhanced thermal stability. Additionally, when the amount of added acid anhydride was same, the degree of enhancement of thermal stability of the starch ester samples showed a downward trend with increasing chain length of acid anhydride. These results could provide a reference for improvements in the application of starch esterification.

**Key words:** starch ester; anhydride; chain length; structural discrepancy

石油基塑料应用范围十分广泛, 但随着能源危机及环境污染问题日益严重, 发展生物可降解材料已受

收稿日期: 2016-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31401586、21376095)

作者简介: 张书艳 (1990-), 女, 硕士, 主要从事多糖结构修饰与功能材料研究

通讯作者: 朱杰 (1986-), 男, 博士, 主要从事多糖结构修饰与功能材料研究

到多方面重视<sup>[1,2]</sup>。淀粉作为一种来源广泛、价格低廉、再生周期短且可生物降解的天然聚合物, 已成为目前最具发展潜力的天然可降解材料之一<sup>[3]</sup>。由于淀粉是亲水性大分子, 存在吸湿性大、剪切阻力大、耐热性差、易热裂解及回生等方面的不足<sup>[4]</sup>, 对淀粉结构进行酯化、交联、羟丙基化等化学修饰可赋予淀粉更多性能以满足不同需求<sup>[5]</sup>。酯化淀粉作为常见的化学改性淀粉, 已被广泛应用于纺织、造纸和生物医药等领

域<sup>[6]</sup>, 相比于原淀粉, 酯化淀粉的成膜性、热稳定性和疏水性得到增强, 淀粉基生物可降解材料的使用性能得到改善<sup>[7,8]</sup>。有研究者发现酯化反应破坏原淀粉的结晶结构, 但也导致淀粉形成新的结晶区域, 同时淀粉的疏水性和热稳定性增强<sup>[9]</sup>。在制备淀粉基膜材方面, 高取代度乙酸酐、丁酸酐淀粉与低密度聚乙烯混合制备膜材的热性能以及相容性都得到加强<sup>[10]</sup>; 利用葡聚糖和醋酸酐、丁酸酐混合酯化得到的酯化淀粉取代度越高, 制备的膜材抗张强度增大, 丁酸酐可增强膜材的延展性<sup>[11]</sup>。

改性淀粉及其制品是由淀粉分子依靠分子内/间相互作用形成的聚集体, 包括分子结构、结晶结构、微区结构在内的多尺度结构决定了其对应的功能性质。因此, 通过调控淀粉结构可以针对性地获得符合需求的改性淀粉。目前, 对酯化淀粉的研究主要针对单一酸酐或不同酸酐合成酯化淀粉的结构特征与性能, 而进一步对比研究酸酐链长差异对酯化淀粉微(宏)观结构和热性能的不同影响规律较少。本研究在前期研究<sup>[8]</sup>基础上以不同链长酸酐(乙酸酐、丁酸酐和己酸酐)对 G50 玉米淀粉进行改性获得疏水性酯化淀粉, 较系统地研究酸酐链长、取代度对酯化淀粉结晶结构、微区结构及热稳定性的影响规律, 以期为扩大酯化淀粉的应用提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

材料: G50 玉米淀粉(直链淀粉含量为 50%), 澳大利亚 Penford 公司; 乙酸酐、丁酸酐、己酸酐(分析纯), 上海市阿拉丁试剂; 吡啶(分析纯), 天津市大茂化学试剂。

### 1.2 主要仪器设备

快速水分测定仪(DHS20-1 型), 德国 Sartorius 公司; 扫描式电子显微镜(EVO18 型 SEM), 德国 ZEISS 公司; 傅里叶红外光谱仪(Tensor 37 型 FTIR), 德国 Bruker 公司; X-射线衍射仪(X'Pert PRO 型 XRD), 荷兰 Panalytical 公司; 热重分析仪(Pyris 1 型 TGA), 美国 PerkinElmer 公司; 小角/广角 X 射线散射仪(SAXS), 奥地利 Anton Paar 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 酯化淀粉的合成

利用快速水分测定仪测定 G50 淀粉的水分(保证水分含量在 14%以下), 依据 Sangeeta<sup>[10]</sup>酯化淀粉的

合成方法, 并按淀粉(干基)与酸酐分别为 1:1.5、1:3 和 1:5(m/V)的添加量以期获得不同取代度的酯化淀粉, 其中酯化淀粉的取代度由 Huang<sup>[12]</sup>的方法测定。

#### 1.3.2 表观形貌观察

利用双面碳导电胶将样品粉末固定在金属样品台上, 进行真空喷金处理后, 在扫描电子显微镜下观察其表观形貌, 工作电压为 20 kV。

#### 1.3.3 分子结构分析

将酯化淀粉粉末置于傅里叶红外光谱的 ATR 附件上, 用压头压紧, 使之与晶体表面紧密接触。以空气为背景, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围为  $600\text{ cm}^{-1}$  至  $4000\text{ cm}^{-1}$ , 扫描 32 次。

#### 1.3.4 结晶结构分析

将样品平铺于玻璃样品板上, 并置于 X-射线衍射仪的载物台上, 采用 Cu-K $\alpha$  射线源( $\lambda=0.1542\text{ nm}$ ), 测试电压 40 kV, 电流 40 mA, 测试  $2\theta$  范围为  $5\sim 40^\circ$ , 扫描步长为  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $0.1^\circ/\text{s}$ 。

#### 1.3.5 微区结构分析

取一定量的样品置于离心管中, 加入一定量的乙醇进行溶胀(原淀粉加水溶胀), 通过 SAXSess 散射系统进行检测。采用 Cu-K $\alpha$  为光源( $\lambda=0.1542\text{ nm}$ ), 工作电压 40 kV、电流 50 mA, 测试时间为 10 min。经归一化和消模糊处理后, 利用 SAXSquent 3.0 软件将二维信号积分转换为关于散射矢量的模  $q$  的一维函数  $I(q)$ , 从而得到  $I(q)\sim q$  散射图谱( $2\theta$  为散射角)。 $q$  定义为:

$$q = |\vec{q}| = (4\pi \sin \theta) / \lambda$$

#### 1.3.6 热稳定性分析

取一定量的样品置于热重分析仪的样品盘中, 设置升温程序为:  $30\sim 505^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 吹扫气体为氮气, 流速为  $20\text{ mL}/\text{min}$ 。将所得的 TG 曲线进行一阶求导得到 DTG 曲线, 并利用软件标示热失重速率曲线的 Onset, Peak, End 温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同酯化淀粉的微观形貌

图 1 为原淀粉和改变酸酐种类以及添加量得到不同取代度酯化淀粉的扫描电镜图谱, 取代度测定结果如表 1 所示。

由 DS 值比较可知, 同等比例情况下, 酸酐分子量越小, 酯化淀粉 DS 值越大, 说明随着酸酐链长的增加, 酯化反应的难度增加。由图观察可知, 经过酯化反应后, 相比于原淀粉, 酯化淀粉的表面形貌均发

生不同程度的变化, 颗粒表面明显变得粗糙, 出现不同尺寸的孔洞, 且随着取代度的增加, 淀粉完整度明显下降, 主要呈现团聚体形态, 同时出现部分碎片。比较取代度相近的乙酸酯淀粉 (DS=1.32)、丁酸酯淀粉 (DS=1.38)、己酸酯淀粉 (DS=1.37) 可知, 丁酸酯淀粉和己酸酯淀粉酸酐易聚集成团, 形成类似熔融聚集体结构, 有研究表明, 玉米淀粉和马铃薯淀粉经过取代反应会导致淀粉颗粒熔融<sup>[13]</sup>。以上结果表明, 酯化反应过程中 G50 淀粉的羟基被不同程度取代, 引入的酰基破坏淀粉颗粒形貌并改变内部结构, 促进了酯化反应的进行, 同时促使淀粉颗粒碎片化, 且随着酸酐链长的增加, 空间位阻效应逐渐增大, 对淀粉颗粒结构的影响减弱。

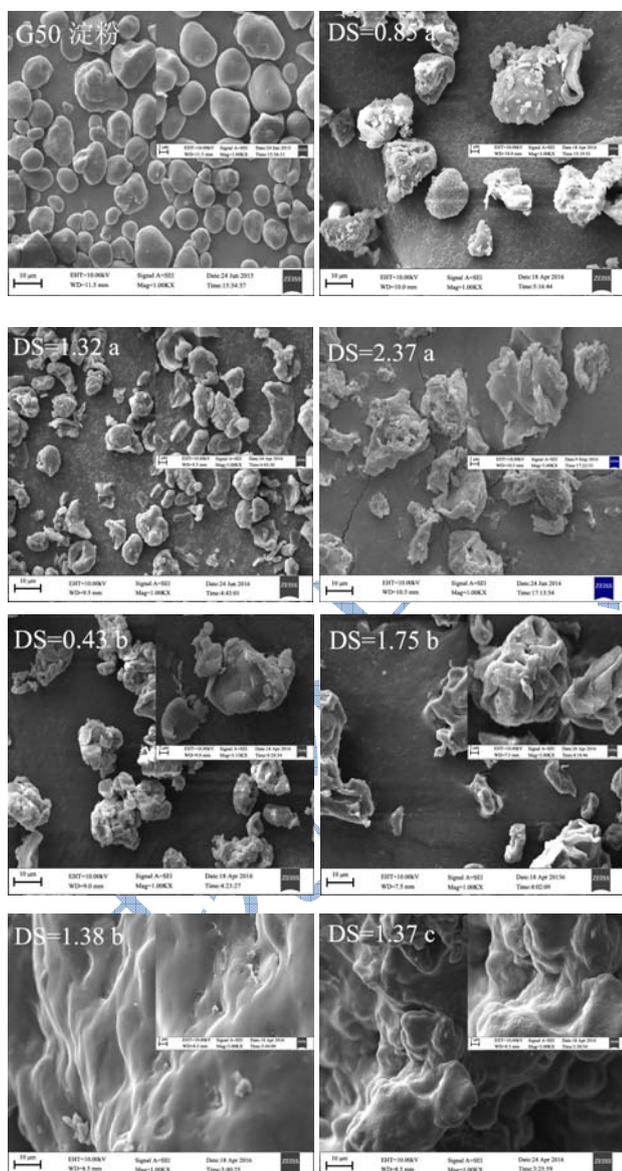


图1 G50 淀粉及不同酯化淀粉放大 1000 倍的 SEM 谱图  
Fig.1 SEM photographs of G50 starch and different starch esters (magnified 1000×)

注: 右上角为放大 3000 倍; a 表示乙酸酯淀粉; b 表示丁酸酯淀粉; c 表示己酸酯淀粉。

表 1 不同酰基酯化淀粉的取代度

Table 1 Degrees of substitution (DS) of starch esters acylated with different acyl groups

酸酐	淀粉/酸酐(m/V)	取代度(DS)
乙酸酐	1:1.5	0.85±0.02
	1:3	1.32±0.04
	1:5	2.37±0.02
丁酸酐	1:1.5	0.43±0.03
	1:3	1.75±0.05
	1:5	1.38±0.05
己酸酐	1:5	1.37±0.08

## 2.2 不同酯化淀粉的分子官能团结构

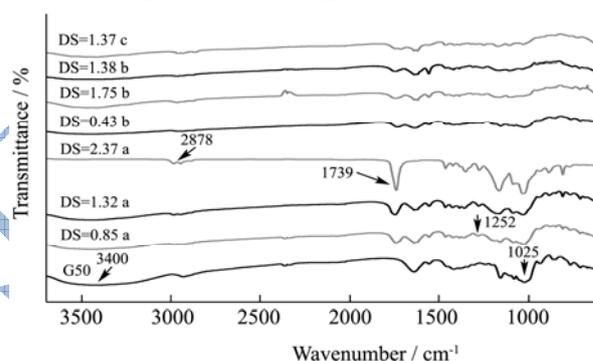


图 2 G50 淀粉及不同酯化淀粉的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of G50 starch and different starch esters

注: a 表示乙酸酯淀粉; b 表示丁酸酯淀粉; c 表示己酸酯淀粉。

图 2 为衰减全反射 (ATR) 模式下测试得到的不同酸酐酯化淀粉的红外光谱图。由图可知, 3400  $\text{cm}^{-1}$  处宽泛的特征峰为淀粉分子中的 -OH 伸缩振动峰, 1025  $\text{cm}^{-1}$  为葡萄糖环中 C-O-C 键的伸缩振动峰<sup>[14]</sup>。淀粉经过不同酸酐酯化后, -OH 特征峰减弱的同时形成新的特征峰, 其中 2878  $\text{cm}^{-1}$  (如图箭头所示) 为酸酐中甲基的伸缩振动, 1739  $\text{cm}^{-1}$  为引入酰基中 C=O 键的伸缩振动, 1252  $\text{cm}^{-1}$  为酯基中 C-O 键的伸缩振动<sup>[15,16]</sup>。

由图可知, 不同链长酸酐的酯化淀粉, 随着取代度的增大, C=O、C-O-C 键的特征峰逐渐增强, 同时, -OH 的伸缩振动峰逐渐减弱, 这表明淀粉链上的羟基逐渐被取代, 淀粉分子间/内的氢键作用减弱; 当三种酸酐添加量比例均为 1:5 (m/V) 时, 丁酸酯淀粉、己酸酯淀粉中 C=O 键的特征峰和葡萄糖环 C-O-C 键的伸缩振动峰明显弱于乙酸酯淀粉, 表明前两者的酯化反应程度弱于后者。随着酸酐侧链长度的增加, 空间

位阻效应逐渐增大, 降低了酸酐与淀粉链上羟基的接触几率, 阻碍酯化反应的进行。

### 2.3 不同酯化淀粉的结晶结构

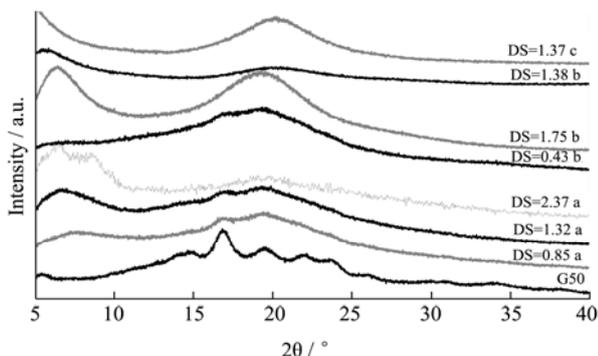


图3 G50 淀粉及不同酯化淀粉的 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of G50 starch and different starch esters

由图3可知, G50 淀粉在  $2\theta$  为  $14.9^\circ$ 、 $17.1^\circ$  和  $19.6^\circ$  存在较强衍射峰, 在  $2\theta$  为  $5.6^\circ$ 、 $22.3^\circ$  和  $24.2^\circ$  有较弱衍射峰, 属于 B-型晶体<sup>[17]</sup>。经过酯化反应后, 随着酸酐链长的增加和取代度的增大, 原淀粉的特征衍射峰逐渐消失, 所有酯化淀粉在  $19.6^\circ$  附近呈现弥散衍射峰。其中, 对于乙酸酯淀粉而言, DS=0.85、1.32 的酯化淀粉在  $17.1^\circ$  保留弱的衍射峰, 同时在  $7^\circ$  附近形成宽泛的衍射峰, DS 为 2.37 时, 在  $9.5^\circ$  处产生弱衍射峰; 随着取代度的增大, 丁酸酯淀粉在  $17.1^\circ$  的弱衍射峰消失, 而在  $7^\circ$  附近逐渐形成新的宽泛衍射峰 (DS=0.43 无此衍射峰)。

以上结果表明, 酯化淀粉整体呈现无定型状态, 其中存在部分有序结构。在酯化反应过程中, 淀粉分子链间、链内氢键作用减弱, 淀粉结晶结构被破坏。在已有的研究中, 当取代度较低 (DS=0.13) 时, 酯化淀粉结晶结构并未发生变化, 酯化反应主要发生在无定型区<sup>[18]</sup>; 酯化反应程度增大 (DS=0.81) 时, 酯化淀粉结晶峰型改变, 表明反应也发生在结晶区<sup>[19]</sup>。因此可推断, 本研究中不同酸酐酯化反应均发生在结晶区和无定型区。对于不同链长的酸酐而言, 乙酸酐对淀粉结晶结构的影响相对较弱, 且在酯化反应后更易形成新的有序结构, 而丁酸酐和己酸酐虽然产生更大的空间位阻而导致取代度较低, 但添加量较多会对淀粉结晶结构产生更大影响。

### 2.4 不同酯化淀粉的微区结构

图4为原淀粉及不同酸酐酯化淀粉的小角 X 射线散射图谱。其中, a 图中乙酸酯和丁酸酯淀粉的酸酐添加量比例为 1:1.5 和 1:3 (m/V), b 图中三种酯化淀粉

的酸酐添加量比例均为 1:5 (m/V)。小角散射信号来自淀粉颗粒内有序微区 (包含结晶结构) 与无定型区域的电子云密度差异<sup>[20]</sup>, 由图 4a 可知, 经过酯化反应后, 原淀粉在  $0.67 \text{ nm}^{-1}$  的散射峰消失, 且不同取代度的乙酸酯和丁酸酯淀粉在  $0.25 < q < 3.5 \text{ nm}^{-1}$  范围内散射信号强度存在差异。根据 Wolf-Bragg 公式  $d=2\pi/q$ <sup>[21]</sup>, 表明原淀粉中周期性半结晶层 ( $d=9.4 \text{ nm}$ ) 结构被破坏, 且酯化淀粉在实空间尺度  $d=1.8\sim 25 \text{ nm}$  范围内酯化淀粉分子结构存在差异。另外, 低取代度的丁酸酯淀粉 (DS=0.43) 的散射强度高于乙酸酯淀粉 (DS=0.85), 且两种酯化淀粉低取代度散射强度均比中取代度高, 说明低取代度丁酸酯淀粉内部有序部分与无定形区域的差异最大。结合 2.3 结果可推测, 酯化反应取代度越大, 对原淀粉结晶结构和无定型结构的影响越大, 说明内部整体结构被破坏程度越高, 导致有序微区与无定型区域之间的差异减小。此外, 当取代度较小时, 丁酸酯淀粉 (DS=0.43) 在  $q=0.7 \text{ nm}^{-1}$  附近仍保留了微弱的散射峰 (如图 a 箭头所示), 即丁酸酯淀粉存在更加完整的长程有序结构, 因此散射强度更强。以上结果说明酸酐分子量越大, 同等反应条件下酯化淀粉的取代度越小, 且对更大尺度的长程有序结构的影响越小。

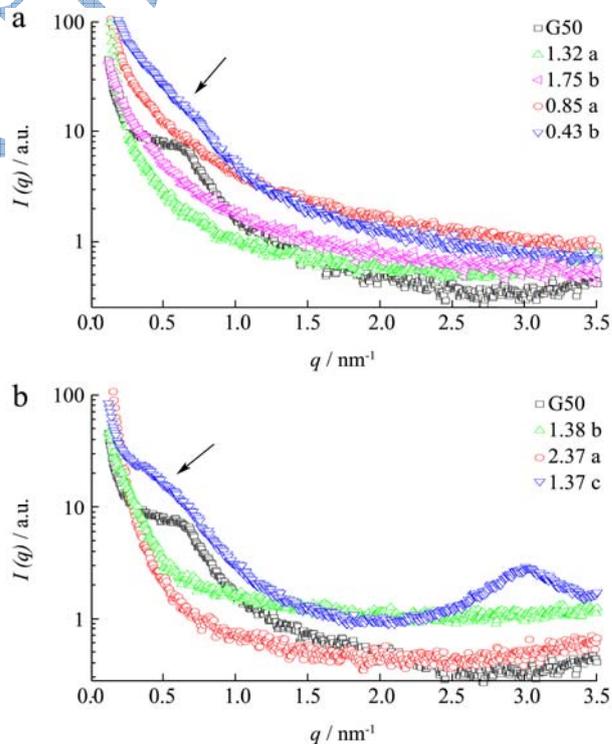


图4 G50 淀粉及不同酯化淀粉的 SAXS 图谱

Fig.4 SAXS plots of G50 starch and different starch esters

由图 4b 可以看出, 当三种酸酐添加量比例相同时, 在  $q=0.25\sim 3.5 \text{ nm}^{-1}$  范围内散射信号强度顺序为: 乙酸酯淀粉 < 丁酸酯淀粉 < 己酸酯淀粉。其中, 己酸酯

淀粉在  $q=0.7 \text{ nm}^{-1}$  (如箭头所示) 处仍然存在较明显的宽泛散射峰, 表明还存在  $d=8.9 \text{ nm}$  的周期性有序结构, 进一步说明酸酐的分子量越大, 对更大尺度的长程有序结构影响越小。

### 2.5 不同酯化淀粉的热稳定性

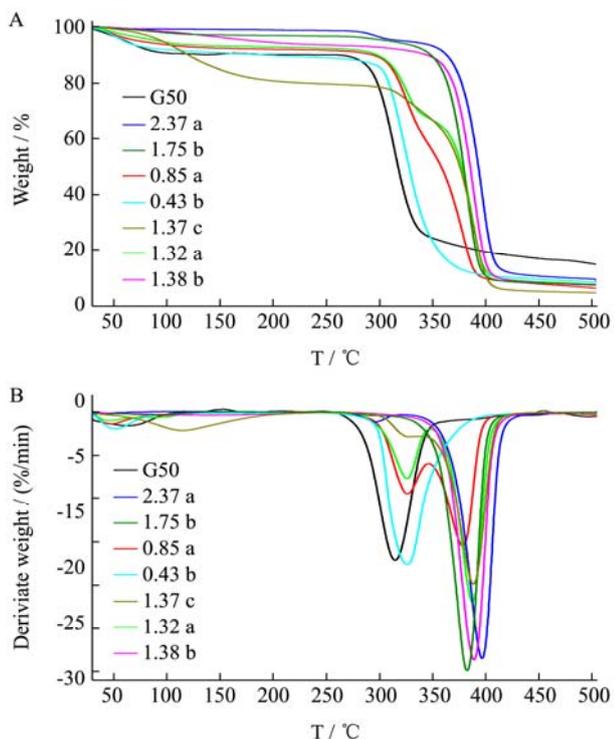


图 5 G50 淀粉及不同酯化淀粉的热失重曲线 (A) 及失重速率曲线 (B)

Fig.5 TGA (a) and DTG (b) curves for G50 starch and different starch esters

图 5 为 G50 淀粉和不同酸酐酯化淀粉的热失重曲线以及对应的热失重速率 (dw/dt) 曲线, 由图 5a 可

知, 原淀粉及酯化淀粉主要呈现两个阶段的热损失, 前者来自于原淀粉中水分的蒸发和淀粉分子的热裂解, 后者主要为淀粉分子的热裂解, 有研究表明, 乙酰化淀粉较低温度的热损失来自于淀粉分子的热裂解, 较高温度为乙酰化淀粉分子的热裂解<sup>[22]</sup>。由图 5b 可以看出, 取代度较低的乙酸酯淀粉 (DS=0.85 和 DS=1.32) 和丁酸酯淀粉 (DS=0.43) 在 325 °C 后出现两个峰, 因此本研究中的两个峰分别来自于低取代情况下羟基未被取代的 G50 淀粉分子和生成的酯化淀粉分子的热裂解。表 2 为从热失重速率曲线中得到酯化淀粉分子的热裂解特征温度参数。由这些参数可知, 经过酯化反应后, 酯化淀粉特征温度均比原淀粉高, 说明相比于原淀粉, 酯化淀粉的热稳定性均得到增强。在酯化反应过程中, 淀粉分子中羟基减少, 淀粉分子间/内的氢键作用减弱, 导致热稳定性提高, 本研究引入新的基团 (乙酰基、丁酰基和己酰基) 到淀粉分子链中, 削弱了分子间/内的氢键作用, 从而提高酯化淀粉热稳定性。

对于乙酸酯淀粉和丁酸酯淀粉而言, 随着取代度的增大, 酯化淀粉的特征温度值整体呈升高趋势; 而相同酸酐添加量比例的乙酸酯 (DS=2.37)、丁酸酯 (DS=1.38) 和己酸酯淀粉 (DS=1.37), 酸酐侧链越长, 对应酯化淀粉分子的热裂解峰值温度下降, 说明取代度越高的酯化淀粉热稳定性越高。这是因为, 酸酐添加量越大, 原淀粉结晶结构被破坏程度越高 (2.3 结果), 丁酸酯淀粉和己酸酯淀粉都呈无定型状态, 而乙酸酯淀粉形成部分新的有序区域, 分子链段在有序区域中受热运动直至发生热裂解受到的限制更大, 因此, 乙酸酯淀粉分子的热裂解温度高于后两者。

表 2 G50 淀粉及不同取代度酯化淀粉的热失重参数 (°C)

Table 2 Onset, peak, and end values (°C) of G50 starch and starch esters with different degrees of substitution

	DS	T <sub>onset</sub> /°C	T <sub>peak</sub> /°C	T <sub>end</sub> /°C
G50 淀粉	-	284.41	314.87	343.69
乙酸酯淀粉	0.85	355.84	379.01	392.57
	1.32	367.66	387.71	401.97
	2.37	368.10	396.55	412.83
丁酸酯淀粉	0.43	298.95	326.24	356.27
	1.75	356.75	382.43	400.25
己酸酯淀粉	1.38	363.20	388.88	406.54
	1.37	359.52	388.28	407.85

### 3 结论

在酯化反应过程中, 酸酐碳链越长, 因其空间位阻效应而导致取代度减小。酸酐的引入破坏原淀粉的

颗粒形貌, 且碳链越长的酸酐会产生粘结作用到导致酯化淀粉形成颗粒聚集体。酯化反应导致淀粉分子链间、链内氢键作用减弱, 淀粉结晶结构被破坏, 有序区域和无定型区电子云密度差异减小。酸酐链长对淀

粉不同尺度结构的影响存在差异, 酸酐碳链越长, 对淀粉结晶结构的破坏程度更大, 但对更大尺度上的周期性长程有序结构的影响相对较小。酯化淀粉的热稳定性相比于原淀粉得到增强, 且取代度越高, 热稳定性越强。以上结果可为改善改性淀粉性质和扩大应用范围提供参考。

### 参考文献

- [1] Betancur A D, Chel G L. Acid hydrolysis and characterization of *Canavalia ensiformis* starch [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(11): 4237-4241
- [2] Kim M, Lee S. Characterization of cross-linked potato starch and starch filled linear low-density polyethylene films [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50(4): 331-337
- [3] Jiménez A, Fabra M, Talens P, et al. Edible and biodegradable starch films: a review [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(6): 2058-2076
- [4] Zuo Y F, Guo J Y, Yang L, et al. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62(11): 241-247
- [5] Grazielle A S, Ana D C, Beatriz S F, et al. Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 135-142
- [6] Seyed H M, Maryam B, Alireza A. preparation and characterization of acetylates starch nanoparticles as drug carrier: ciprofloxacin as a model [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 87: 48-54
- [7] Nejad M H, Ganster J, Volkert B. Starch esters with improved mechanical properties through melt compounding with nanoclays [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 503-510
- [8] 朱杰, 李晓玺, 李琳. 食品模拟体系中淀粉基膜材增塑剂的迁移[J]. 现代食品科技, 2016, 32(3): 158-163  
ZHU Jie, LI Xiao-xi, LI Lin. Plasticizer migration in starch-based films immersed in food simulants [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(3): 158-163
- [9] Rosana C, Vania Z P, Nathan L V, et al. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103(4): 405-413
- [10] Sangeeta G, Asim K J. Preparation of LDPE-acetylated/butrylated starch blend blow films and characterization [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(3): 268-279
- [11] Takahiro D, Yukiko E R, Akio T, et al. Syntheses and properties of glucomannan acetate butyrate mixed esters [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 373-378
- [12] Huang C, Zhu J, Chen L, et al. Structural changes and plasticizer migration of starch based food packaging material contacting with milk during microwave heating [J]. Food Control, 2014, 36(1): 55-62
- [13] Singh J, Kaur L, Singh N. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches [J]. Starch, 2004, 56(12): 586-601
- [14] Xie X J, Liu Q, Cui S W. Studies on the granular structure of resistant starches (Type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates [J]. Food Research International, 2006, 39(3): 332-341
- [15] Diop C I, Li H L, Xie B J, et al. Effect of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1662-1669
- [16] Winkler H, Vorwerg W, Wetzel H. Synthesis and properties of fatty acid starch esters [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98: 208-216
- [17] Xie X J, Liu Q, Steve W. Cui, et al. Studies on the granular structure of resistant starches (Type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates [J]. Food Research International, 2006, 39(3): 332-341
- [18] Chen Z H, Henk A S, Alphons G J V. Differently sized granules from acetylated potato and sweet potato starches differ in the acetyl substitution pattern of their amylose populations [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(2): 219-226
- [19] Filippo D S, Tupa M V, Vázquez A, et al. Organocatalytic route for the synthesis of propionylated starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 198-206
- [20] Zhang B J, Chen L, Li X X, et al. Understanding the multi-scale structure and functional properties of starch modulated by glow-plasma: A structure-functionality relationship [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 50: 228-236
- [21] Zhang B J, Chen L, Zhao Y, et al. Structure and enzymatic resistivity of debranched high temperature-pressure treated high-amylose corn starch [J]. Journal of Cereal Science, 2013, 57(3): 348-355
- [22] Zhang L M, Xie W G, Zhao X, et al. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution [J]. Thermochimica Acta, 2009, 495(1): 57-62