

溶剂法制备戊二酸淀粉酯及其性质研究

张本山, 郑艳娜

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 以玉米淀粉为原料, 戊二酸酐为酯化剂, 探讨了在乙醇溶剂中制备戊二酸淀粉酯的过程中淀粉乳初始浓度、反应时间、反应温度和体系 pH 值对产物取代度的影响, 得到制备戊二酸淀粉酯的工艺条件: 淀粉乳浓度 35% (质量分数, 下同), 反应时间 3 h, 反应温度 35 °C, 体系 pH 为 8.5。采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 及差示扫描量热仪 (DSC) 对产物进行了表征。结果表明: 戊二酸淀粉酯中新出现了 1733 cm⁻¹ 处 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1555 cm⁻¹ 处游离的 -COO⁻ 的反对称伸缩振动吸收峰, 说明淀粉分子酯化成功; 改性淀粉颗粒表面出现了不同程度的凹陷和破裂; XRD 分析显示淀粉改性后仍属于 A 型晶体结构, 表明了反应主要发生在无定形区。DSC 热分析说明改性后的淀粉糊化温度及糊化焓值均降低; 布拉班德粘度分析则表明了改性后的淀粉峰值粘度有很大的提升。

关键词: 戊二酸酐; 淀粉酯; 制备; 性质

文章编号: 1673-9078(2014)11-112-118

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.11.021

Study on the Preparation of Starch Glutaric Acid Ester

ZHANG Ben-shan, ZHENG Yan-na

(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this study, corn starch and glutaric anhydride (GA) were used as the raw material and esterifying agent, respectively, to explore the effects of the initial starch slurry concentration, reaction time, reaction temperature, and pH value (during the preparation of starch glutaric acid ester in ethanol) on the degree of substitution. The conditions used to prepare GA starch were as follows: starch slurry concentration: 35% (*m/m*); reaction period: 3 h; reaction temperature: 35 °C; and pH value of the reaction system: 8.5. The product was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC). New absorption peaks corresponding to a C=O stretching vibration at 1733 cm⁻¹ and -COO⁻ antisymmetric stretching vibration at 1555 cm⁻¹ were found in starch glutaric acid ester, indicating the successful esterification of starch molecules. Varying degrees of dents and ruptures were found on the granule surface of the modified starch. The XRD results revealed that the modified starch GA exhibited an A-type diffraction pattern, which confirmed that the reaction mainly occurred in the amorphous region. DSC revealed that the gelatinization temperature and enthalpy of the modified starch were decreased. Analysis by the Brabender viscosity method indicated that the peak viscosity of the modified starch was significantly increased.

Key words: glutaric anhydride; starch ester; preparation; properties

酯化淀粉是将淀粉经过无机酸或有机酸酯化处理而得到的一种淀粉衍生物。常见的酯化淀粉有磷酸单酯淀粉、醋酸酯淀粉、烯基琥珀酸酯淀粉、硫酸酯淀粉等。另外, 一些二元羧酸的淀粉酯由于具有交联结构, 可显著改善淀粉的性质, 在工业上存在很大的应用价值, 近年来也成为了国内外学者的研究热点。邢国秀^[1]采用丁二酸酐制备了淀粉丁二酸单酯和淀粉顺丁烯二酸单酯, 通过单因素实验分析得出了干法制备淀粉酯的最佳工艺条件并对其在絮凝剂方面的应用作

收稿日期: 2014-05-21

基金项目: 广东省国际合作项目 (2011B050800004)

作者简介: 张本山 (1964-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能碳水化合物

了研究, 为实现产品的工业化生产奠定了基础。罗菊香^[2]以马来酸酐为酯化剂, 丙酮为反应溶剂制备了马来酸单淀粉酯, 研究了产品的理化特性。DragoŠubarić等^[3]用壬二酸和乙酸酐混合改性小麦淀粉, 结果表明混合改性可提高淀粉糊的热粘度及冷粘度。然而有关戊二酸淀粉酯的研究和报道较少, 淀粉的戊二酸酐衍生物是阴离子型高分子电解质, 在淀粉分子中同时引入了酯基和具有亲水性基团的羧基, 其中酯基增加了淀粉分子的分支结构, 亲水性羧基可以与淀粉形成三维网状结构, 二者均能显著的提高淀粉的粘度^[4-5]。戊二酸淀粉酯还具有低糊化温度、低温粘度稳定等优良性能, 糊化温度的降低在工业化应用中可减少热源的利用, 节约能源。由于戊二酸酐对湿度比较敏感, 遇水迅速

水解为戊二酸，为减少戊二酸酐的水解，避免原料的浪费，同时又要保障反应均匀有效的进行，本文选取常见的有机溶剂乙醇作介质，以戊二酸酐为酯化剂，制备戊二酸淀粉酯，旨在开发一种新型酯化淀粉，拓宽变性淀粉的应用领域。

1 材料与方法

1.1 原料与设备

玉米淀粉，食品级，吉林中粮生化能源销售有限公司；戊二酸酐，95%，阿拉丁化学有限公司；氢氧化钠，分析纯，天津市耀华化学试剂有限公司；盐酸，分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；乙醇，95%，广州化学试剂厂；异丙醇，试剂级，江苏强盛功能化学股份有限公司；酚酞，试剂级，天津市天新精细化工开发中心；硝酸银，试剂级，天津市耀华化学试剂有限公司。

SC-30C 数控超级恒温槽，宁波新芝生物科技股份有限公司；SHZ-D(III)型循环式多用真空泵，巩义市予华仪器有限责任公司；pH计，梅特勒（上海）有限责任公司；IKA RW 20ditigal 搅拌机，德国 IKA 公司；CS101-AB 型电热鼓风干燥箱，重庆实验设备厂；CJ78-1 磁力搅拌器，金坛市大地自动化仪器厂；VECTOR-33 型傅里叶变换红外谱仪，德国 Bruker 公司；D&ADVANCE 型扫描电子显微镜，德国 Bruker 公司；DSC8000 差示扫描量热仪，美国 PERKIN-ELMER 公司；Brabender 快速微型粘度仪，德国 Melchers 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 戊二酸淀粉酯的制备

以 95% 的乙醇为介质，配成一定浓度的淀粉乳，加入四口烧瓶中，开动搅拌装置进行反应。将适量的用乙醇溶解完全的戊二酸酐逐滴加入反应体系中，同时用 3%（质量分数）的氢氧化钠溶液调节 pH 值，保持体系 pH 值稳定。在一定温度下反应一段时间后，用 3%（质量分数）的盐酸溶液调 pH 至 6.5 左右，以终止酯化反应，过滤。用乙醇洗涤 3 次，抽滤，将滤饼置于 40 °C 左右烘箱内干燥 12 h，粉碎后即得粉末状的戊二酸淀粉酯。

1.2.2 产品取代度的测定

准确称取 1.00 g 戊二酸淀粉酯于 100 mL 小烧杯中，用 5 mL 的异丙醇润湿并将其放置于磁力搅拌器上。吸取 2.5 mol/L 的盐酸异丙醇溶液 15 mL，仔细淋洗烧杯内壁以防样品挂在烧杯壁上，搅拌 30 min，接

着加入质量分数为 90% 的异丙醇 30 mL，继续搅拌 10 min，抽滤，用 90% 的异丙醇洗涤至无氯离子（用 0.1 mol/L 的硝酸银检验）。将滤渣转入 250 mL 的三角瓶中，并用 90% 的异丙醇反复淋洗漏斗，连同洗液一并转入三角瓶中，蒸馏水定容至 150 mL，在沸水浴中加热 10 min，不断搅拌使淀粉酯充分糊化，加入质量分数为 1% 的酚酞指示剂 3 滴，趁热用 0.1 mol/L 的标准氢氧化钠溶液滴定至粉红色，记录消耗的体积。根据下列公式计算取代度：

$$DS = \frac{0.1624A}{1 - 0.114A} \quad (1)$$

$$RE = \frac{DS}{n(GA) / n(AGU)} \times 100\% \quad (2)$$

注：DS-戊二酸淀粉酯的取代度；A-每 1 g 戊二酸淀粉酯所消耗的 0.1 mol/L NaOH 的物质的量，mmol；RE-戊二酸淀粉酯的反应效率，%；n(GA)-戊二酸酐的物质的量，mol；n(AGU)-淀粉葡萄糖残基的物质的量，mol。

1.2.3 红外光谱分析

将待分析的样品和分析纯溴化钾置于烘箱内，在 120 °C 下干燥 4 h 后，放入干燥器中自然冷却。称取 2 mg 样品，在红外灯的照射下，置于玛瑙研钵研磨 6~10 min，再加 150 mg 干燥的溴化钾粉末充分混合，继续研磨 3~5 min。然后进行压片处理，取出样品薄片，放入样品架上，置于红外光谱仪内全波段扫描，绘出红外光谱图^[6]。

1.2.4 扫描电镜测试

样品预处理：将待测样品置于 105 °C 的烘箱中干燥 4~5 h 后用双面胶将样品固定在样品台上，喷金处理。测试时将样品置于扫描电子显微镜中观察、拍摄具有代表性的淀粉颗粒形貌。

1.2.5 差示扫描量热分析

在样品池中称取一定量待测淀粉，配成 30%（m/m）的淀粉乳后，立即压紧样品池，放入仪器内的样品座，室温下平衡 4 h，用空白样品做参比物进行测试。测试参数：氮气速率 30 mL/min，扫描温度范围为 20~150 °C，扫描速率为 10 °C/min。

1.2.6 X 射线衍射分析

样品测试条件：Cu-K α 射线，Ni 片滤波，波长为 0.15418 nm，工作电压：40 kV，电流：40 mA；扫描范围：2 θ 为 4~60°，扫描速度：0.2 秒/步，步长：0.04°，狭缝：DS=0.5°，RS=8 mm。

1.2.7 布拉班德粘度的测定

称取适量淀粉样品，加入蒸馏水配制成质量分数为 6% 的淀粉乳 100 g，混合均匀后置于布拉班德粘度仪的测量杯中，从 30 °C 开始升温，升温速率为 7.5 °C

/min, 升温到 95 °C 后保温 5 min, 再以 7.5 °C/min 的速率冷却到 50 °C, 保温 5 min, 得到一条粘度随时间和温度连续变化的布拉班德粘度曲线, 粘度单位为 BU。

1.2.8 数据分析

各组实验数据均为 3 次重复实验的平均值, 并采用 Origin 8.6 及 JADE5.0 进行作图分析。

2 结果与分析

2.1 影响戊二酸淀粉酯制备的因素

以取代度 (DS) 为考察指标进行实验, 影响产品取代度的因素有: 淀粉乳的浓度, 反应时间, 反应温度, 反应体系的 pH 值以及戊二酸酐的用量。

2.1.1 淀粉乳浓度对戊二酸淀粉酯 DS 和 RE 的影响

分别配制质量分数为 20%、25%、30%、35%、40% 的淀粉乳, 酯化剂用量为 4% (相对于淀粉干基的质量分数, 下同), 反应温度为 35 °C, 反应时间为 4 h, 体系 pH 值控制在 8.5, 得到一系列不同取代度的产品。不同淀粉乳浓度对产品 DS 和 RE 的影响如图 1 所示。

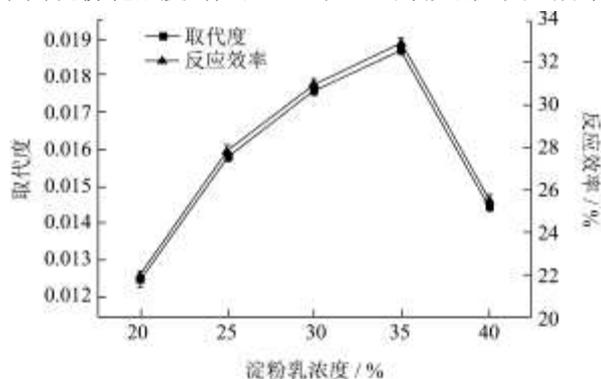


图 1 不同淀粉乳浓度对产品取代度和反应效率的影响

Fig.1 Effects of different concentrations of starch slurry on DS and RS of starch glutaric acid ester

由图 1 可知, DS 和 RE 随着淀粉乳浓度的增加先增大后减小, 当浓度为 35% 时取代度达到最大。这是因为加大淀粉乳浓度可以增加淀粉与戊二酸酐接触的机会, 反应能充分彻底的进行^[7]; 当浓度继续增大时, 取代度反而下降, 一方面是因为淀粉乳浓度过大, 体系稠度升高, 导致搅拌困难, 戊二酸酐难以扩散, 从而降低了与淀粉上羟基的反应几率^[8]; 另一方面由于在较高的淀粉乳浓度下要维持同样的 pH 值需加入的碱量增加, 大量碱液的加入使反应体系的稠度进一步增大, 淀粉极易糊化, 导致 DS 和 RE 的下降。因此淀粉乳的浓度维持在 35% 较为合适。

2.1.2 反应时间对戊二酸淀粉酯 DS 和 RE 的

影响

在淀粉乳浓度为 35%, 酯化剂用量为 4%, 反应温度为 35 °C, 体系 pH 为 8.5 的条件下, 考察反应时间对产品取代度和反应效率的影响如图 2 所示。

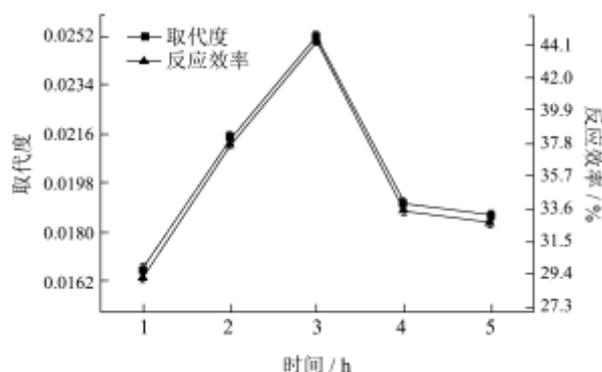


图 2 反应时间对产品取代度和反应效率的影响

Fig.2 Effects of reaction times on DS and RS of starch glutaric acid ester

从图 2 可以看出, 在反应开始的 3 h 内, DS 和 RE 随反应时间的延长迅速增加, 这是由于随着时间的增大, 淀粉与戊二酸酐可充分接触, 增大了相互碰撞的几率, 从而使反应程度增大; 当继续增加反应时间, 即 3 h 后 DS 和 RE 反而减小, 这是因为滴加碱液维持体系 pH 时引入了一定的水, 而酯化反应是一个可逆反应, 在酯化的同时还存在水解等反应, 当酯化进行到某一程度时, 随着反应时间的延长, 水解等副反应加剧, 使得产品的取代度下降^[1]。故最适反应时间为 3 h。

2.1.3 反应温度对戊二酸淀粉酯 DS 和 RE 的影响

温度是影响酯化反应的一个重要因素, 一般酯化反应的温度不宜过高。因此在淀粉乳浓度为 35%, 酯化剂用量 4%, 反应时间 3 h, 体系 pH 8.5 的条件下, 考察反应温度对产品取代度和反应效率的影响如下图 3 所示。

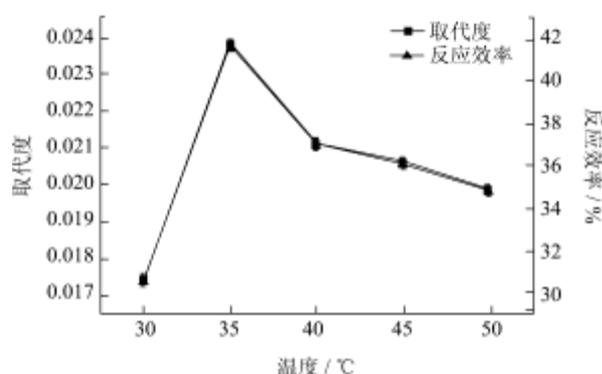


图 3 反应温度对产品取代度和反应效率的影响

Fig.3 Effects of temperature on DS and RS of starch glutaric acid ester

从图3可知,当反应温度从30℃升高至35℃时,DS和RE均达到最大值。反应温度的升高可加快酯化剂和NaOH向淀粉颗粒中渗透,有利于酯化反应活性中心的形成^[9]。在酯化反应的同时也存在着水解等副反应,当温度低于35℃时,随着温度的升高,正反应和副反应的速率都增大,并且正反应的速率大于副反应的速率,所以反应趋向于酯化反应的方向,表现为DS和RE的增大。但是由于淀粉酯化反应是亲核取代的放热反应,当温度继续升高时,不利于酯化反应的进行,温度越高,这种阻碍作用越大,同时升温会使化学平衡向反方向移动,因此DS和RE会逐渐降低,所以最佳反应温度为35℃。

2.1.4 体系pH对戊二酸淀粉酯DS和RE的影响

由酯化反应机理可知,在反应的第一步,淀粉分子中OH的活化需要一定的碱性条件。在淀粉乳浓度为35%,酯化剂用量4%,反应时间为3h,反应温度为35℃的条件下,考察反应pH对产品取代度和反应效率的影响如下图4所示。

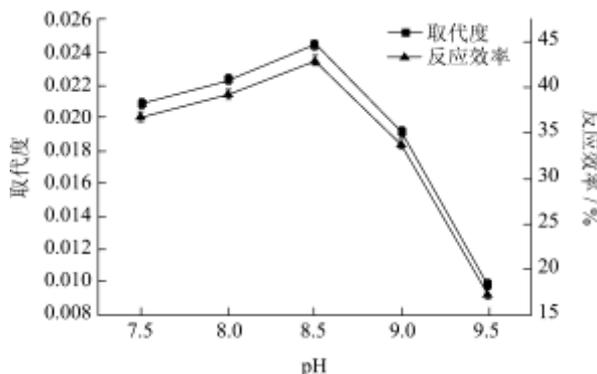


图4 pH对产品取代度和反应效率的影响

Fig.4 Effects of pH value on DS and RS of starch glutaric acid ester

如图4所示,当pH值从7.5增大至8.5时,DS和RE均达到最大值。但是继续加大pH值,DS和RE均不断减少。这是由于在酯化反应过程中,NaOH可与淀粉上的羟基发生反应,生成淀粉钠盐,从而活化了羟基,使得酯化剂更容易进攻,同时NaOH的加入使淀粉颗粒膨胀,淀粉分子间的缔合作用受到破坏,戊二酸酐与淀粉分子中-OH的反应几率进一步增多^[10],所以DS和RE会不断增大。但继续增大NaOH用量时,戊二酸酐更容易与碱接触,减少了与淀粉的接触几率;另外,当NaOH浓度过高时,淀粉极易糊化,从而阻止了戊二酸酐对淀粉颗粒的渗透,导致DS和RE的下降。因此,pH值选8.5较好。

2.1.5 戊二酸酐用量对戊二酸淀粉酯DS和RE的影响

戊二酸酐作为一种反应物,其加入量直接影响到终产品的DS,可以根据需要添加。为了考察戊二酸酐对酯化反应的影响,本文选取2%、4%、6%、8%、10%等一系列用量,在35%淀粉乳浓度,反应时间3h,反应温度35℃,pH值为8.5的反应条件下,对戊二酸酐加入量进行单因素实验。戊二酸酐用量对产品取代度和反应效率的影响如下图5所示。

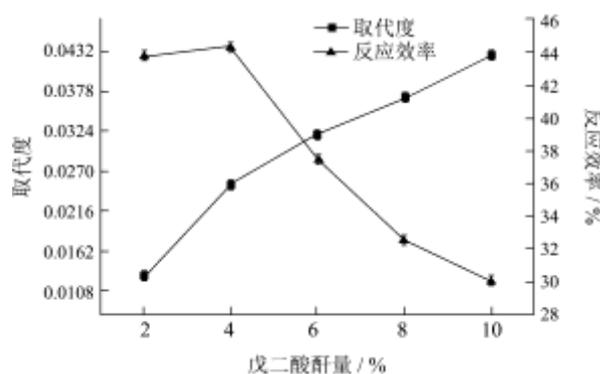


图5 戊二酸酐用量对产品取代度和反应效率的影响

Fig.5 Effects of glutaric anhydride amount on DS and RS of starch glutaric acid ester

由图5知,随着戊二酸酐加入量的增大,DS也相应的增大,但是反应效率整体上却不断减小。这是因为当戊二酸酐用量较低时,淀粉分子与戊二酸酐分子在单位时间内的碰撞次数虽然相对较低,但是有效碰撞几率相对较高^[11],体系达到平衡时反应较为彻底;当戊二酸酐用量继续增大时,淀粉分子与戊二酸酐分子之间的碰撞几率增大,所以取代度增大,反应效率的降低是因为:一方面为维持体系的pH值,酸酐量的增大导致加入的碱量也增大,易使淀粉糊化,反应无法继续进行,反应效率随之下降;另一方面由于反应体系中戊二酸酐含量的增加,酯化反应消耗的淀粉葡萄糖残基上的羟基数量增多,导致了可反应羟基基团数目的减少,同时已反应上的酯羧基的存在,也阻碍了戊二酸酐进一步与淀粉分子上的羟基接近^[12],从而导致反应效率下降。所以DS不断增大,RE不断减少。本实验选择的戊二酸酐量为4%,此时的反应效率最高。

2.2 戊二酸淀粉酯红外图谱分析

图6中,两种淀粉分子在3400cm⁻¹处出现的宽峰属于-OH的伸缩振动峰。2922cm⁻¹处出现了-CH₂-的非对称伸缩振动吸收峰,1646cm⁻¹处出现的峰归属于淀粉所吸收的水分子的两个-OH剪切所形成的吸收峰,1158cm⁻¹处是C-O-C的非对称伸缩振动吸收峰,1013cm⁻¹处是C-OH的对称振动吸收峰,929、857、763、576cm⁻¹处是整个糖环的伸缩振动吸收峰。与原

淀粉的红外谱图相比, 戊二酸淀粉酯的红外谱图反映在 1733 和 1555 cm^{-1} 处产生了新的吸收峰。其中 1733 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1555 cm^{-1} 处为游离的 -COO 的反对称伸缩振动。证明了酯化反应的成功进行。

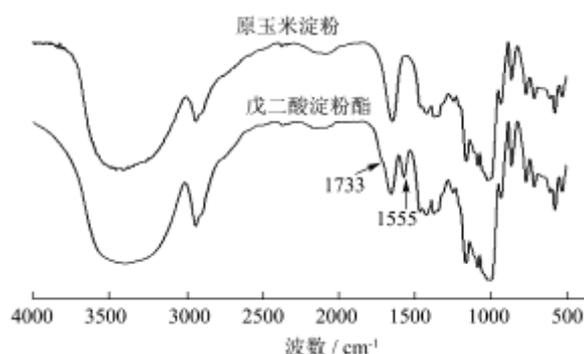


图 6 戊二酸淀粉酯与原玉米淀粉红外谱图对比

Fig.6 Comparison of infrared spectra of starch glutaric acid ester and raw starch

2.3 扫描电镜分析

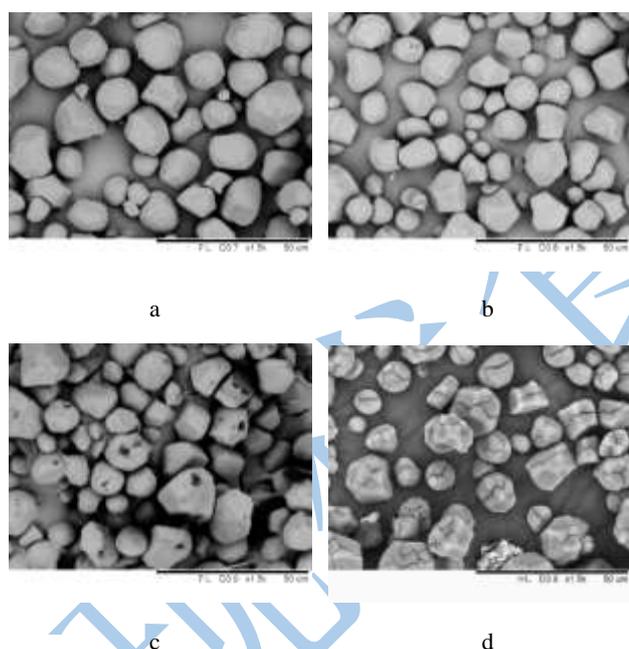


图 7 不同取代度的戊二酸淀粉酯扫描电镜图

Fig.7 SEM images of starch glutaric acid ester with different DS

注: a-原玉米淀粉; b-DS为0.0125的戊二酸淀粉酯; c-DS为0.0278的戊二酸淀粉酯; d-DS为0.0427的戊二酸淀粉酯; DS=0.0125、0.0278、0.0427的戊二酸淀粉酯均是在最优工艺条件下制备的。

由图 7 中 a 可知, 原玉米淀粉颗粒大小不一, 形状多为多角形、圆形及椭圆形并且颗粒表面平滑完整无任何破损态^[3]。图 b 为经过戊二酸酐改性后的取代

度为 0.0125 的酯化淀粉, 其颗粒仍然保持着原淀粉的基本形状, 只有极少部分颗粒表面变得粗糙, 这是因为取代度较低缘故。由图 c 和 d 可看出, 随着取代度的增加, 淀粉颗粒表面出现了不同程度的孔洞及裂纹, 特别是取代度为 0.0427 的酯化淀粉, 其颗粒表面存在明显裂纹和凹陷, 但是颗粒的大体形状依旧没有改变, 这说明戊二酸酯化改性主要发生在淀粉颗粒表面的非结晶区。

2.4 差示扫描量热分析

从表 1 可以看出, 与原淀粉相比, 戊二酸淀粉酯的起始温度 T_0 、峰值温度 T_P 及糊化焓值均降低。这是因为新基团的引入虽然没有改变颗粒原有的形貌, 但它取代了淀粉羟基中的氢, 使分子间距增大, 破坏了淀粉无定形区中的双螺旋结构, 削弱了分子间的氢键作用, 结合力减弱, 结晶结构的致密程度有所下降^[4]。酯化淀粉糊加热后, 淀粉粒更容易吸水, 水分子更易进攻结晶区, 使淀粉的起始糊化温度和糊化焓值降低。终止温度的先降后增可能是因为随着取代度的增大, 引入的酯羧酸产生了一定程度的交联作用, 在部分分子间形成了交联键, 加强了分子间的作用力, 使得部分淀粉的糊化完成温度升高。

表 1 不同取代度样品的热力学性质参数

Table 1 Thermal parameters of starch glutaric acid ester with different DS

样品	起始温度 $T_0/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_P/^\circ\text{C}$	终止温度 $T_C/^\circ\text{C}$	糊化焓 $\Delta H/(\text{J/g})$
原淀粉	72.13±0.13	77.14±0.01	82.47±0.03	12.21±0.50
DS=0.0125	70.00±0.24	74.55±0.01	79.55±0.43	10.52±0.43
DS=0.0278	69.57±0.36	75.54±0.02	81.92±0.36	8.16±0.41
DS=0.0427	57.65±0.16	71.29±0.05	91.91±0.23	7.59±0.33

2.5 XRD 衍射分析

由图 8 可知, 原玉米淀粉在衍射角为 15.3°, 17.1°, 18.2°和 23.5°处均有四个特征峰, 为典型的 A 型结晶结构^[5]。经戊二酸酐改性后的淀粉, 其衍射图谱与原淀粉相比并没太大的差别, 表明该酯化改性并没有改变淀粉的晶体类型, 可能是由于酯化反应主要发生在淀粉结构中的无定形区。从 XRD 衍射峰强度可以看到, 改性淀粉衍射峰强度比原淀粉略弱, 并且随着取代度的增大, 酯化淀粉的衍射峰高度依次削弱。另外, 由 JADE5.0 软件计算出的结晶度也可以看出, 随着取代度的增大, 结晶度略有降低。这是因为取代度越大, 淀粉中的羟基被戊二酸酐取代的越多, 从而形成了

较多的分支，使得淀粉的结构越来越疏散。

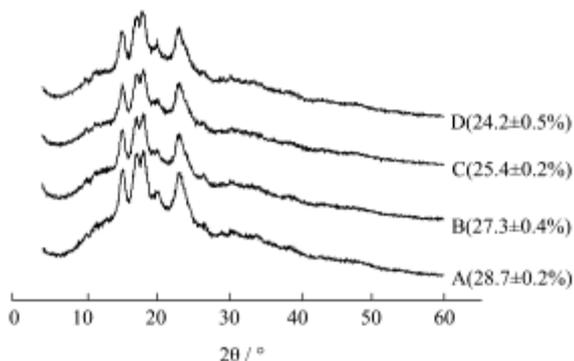


图 8 不同取代度样品的 X-射线衍射图谱

Fig.8 X-Ray diffraction patterns of starch glutaric acid ester with different DS

注：A-原玉米淀粉；B-DS为0.0125的戊二酸淀粉酯；C-DS为0.0278的戊二酸淀粉酯；D-DS为0.0427的戊二酸淀粉酯；括号内为各淀粉的相对结晶度。

2.6 布拉班德粘度分析

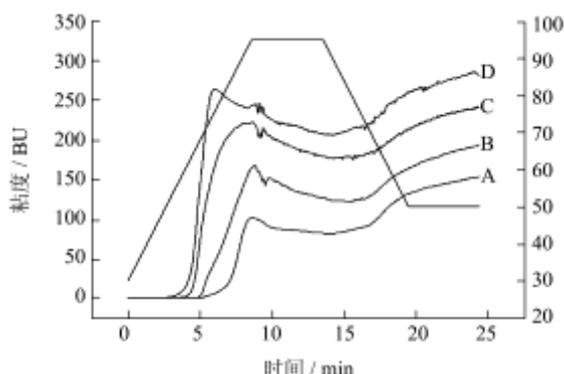


图 9 不同取代度的戊二酸淀粉酯布拉班德粘度曲线

Fig.9 Brabender viscosity curves of starch glutaric acid ester with different DS

注：A-原玉米淀粉；B-DS为0.0125的戊二酸淀粉酯；C-DS为0.0278的戊二酸淀粉酯；D-DS为0.0427的戊二酸淀粉酯。

由 brabender 粘度仪所测定的原玉米淀粉和酯化改性淀粉的粘度曲线(图9)及曲线上的特征参数(表2)可知,同原淀粉相比,戊二酸淀粉酯的起糊温度(a)明显降低,并且随着取代度的增大呈逐步降低的趋势。糊化温度的降低反映了改性淀粉颗粒之间结合力减弱,酯基的引入破坏了分子间的部分氢键,淀粉颗粒更易吸水膨胀。酯化淀粉的峰值粘度(b)较原淀粉有明显提升,且随取代度的增大,淀粉酯的峰值粘度持续增大。这是由于淀粉经戊二酸酯化改性后,其分子链上引入了亲水性极强的羧基基团,结合水的能力显著提高,同时侧链基团的引入,形成了三维网络结构^[16],对淀粉的峰值粘度产生了一定的影响。另外,戊

二酸淀粉酯的降落值(b-d)明显大于原淀粉,且随着取代度的升高,降落值增大,这说明戊二酸淀粉酯的热稳定性较差;但戊二酸淀粉酯的回生值(e-d)较原淀粉小,当取代度略大时,回生值反而升高,说明了低取代度的戊二酸酯化淀粉冷糊稳定性较好,具有一定的抗老化作用,在工业化中有很大应用价值。

表 2 不同取代度样品的糊粘度曲线特征值

Table 2 Characteristic viscosity values of starch glutaric acid ester with different DS

样品	a/°C	b/BU	c/BU	d/BU	e/BU	f/BU	b-d/BU	e-d/BU
原玉米淀粉	80	101	101	82	131	153	19	49
DS=0.0125	71	167	164	126	163	193	41	37
DS=0.0278	64.8	222	222	179	215	242	43	36
DS=0.0427	57.8	264	243	208	259	281	56	51

注：a-起始糊化温度；b-峰值粘度；c-升温到95 °C时的粘度值；d-95 °C保温5 min的粘度值；b-d为降落值,表示淀粉糊的热稳定性,降落值越小,热稳定性越好；e-淀粉糊冷却到50 °C时的粘度值；f-50 °C保温5 min的粘度值；e-d为回生值,表示淀粉糊的冷粘度稳定性,差值越小越稳定。

3 结论

在溶剂法制备戊二酸淀粉酯的工艺条件中,淀粉乳初始浓度以 35% 为宜,反应温度不超过 35 °C,体系 pH 值在 8.5 左右,反应时间为 3 h。通过红外光谱证明了溶剂法制备戊二酸淀粉酯的可行性,制备出的低取代度的戊二酸淀粉酯其改性发生在颗粒的表面,并没有改变颗粒的大体形状,改性淀粉仍属于 A 型晶体结构,改性后的淀粉热糊和冷糊粘度均有较大的提升,且随着取代度的增大,峰值粘度增大,起糊时间提前,糊化温度降低,为戊二酸淀粉酯的工业化应用奠定了理论基础。戊二酸淀粉酯作为一种新型的酯化淀粉,为后期进一步的复合改性提供了依据。

参考文献

[1] 邢国秀.淀粉二元酸单酯类衍生物的合成与应用研究[D].大连:大连理工大学,2006
XING Guo-xiu. Synthesis and application of starch half ester derivatives [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006

[2] 罗菊香,黄建春,王仁章等.马来酸单淀粉酯的制备及其性能研究[J].粮食与饲料工业,2010,5:22-24
LUO Ju-xiang, HUANG Jian-chun, WANG Ren-zhang, et al. Preparation of starch maleic acid ester and study on its properties [J]. Cereal & Feed Industry, 2010,5: 22-24

[3] DragoŠubarić, Đurdica Ačkar, Jurislaw Babić, et al. Modification of wheat starch with succinic acid/acetic

- anhydride and azelaic acid/acetic anhydride mixtures i. thermophysical and pasting properties [J]. Journal of Food Science and Technology, DOI: 10.1007/s13197-012-0790-0
- [4] 吕坤,田水清,方桂珍.桦木醇戊二酸酯的合成及溶解性能分析[J].林产化学与工业,2009,29(1):87-90
LV Kun, TIAN Shui-qing, FANG Gui-zhen. Synthesis of 3, 28-di-o-glutaryl-betulin and analysis of its solubility properties [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2009, 29(1): 87-90
- [5] Oluwatooyin F Osundahunsi, Rudolf Mueller. Functional and dynamic rheological properties of acetylated starches from two cultivars of cassava [J]. Starch-Starke, 2011, 63(1): 3-10
- [6] Iuliana Spiridon, Carmen-Alice Teaca, Ruxanda Bodirlau. Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(10): 3241-3251
- [7] 卢海凤.辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备、性质及应用研究[D].广州:华南理工大学,2010
LU Hai-feng. The preparation, properties and application of starch sodium octenyl succinate [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010
- [8] BAI Yan-jie, SHI Yong-cheng. Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 520-527
- [9] LUO Zhi-gang, SHI Yong-cheng. Preparation of acetylated waxy, normal, and high-amylose maize starches with intermediate degrees of substitution in aqueous solution and their properties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(37): 9468-9475
- [10] WANG Y J, WANG L F. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides [J]. Starch-Starke, 2002, 54(1): 25-30
- [11] 韩雯.醋酸酯淀粉的制备、表征及性能研究[D].甘肃:兰州大学,2013
HAN Wen. Study on The synthesis, characterization and properties of acetylated corn starch [D]. Ganshu: Lanzhou University, 2013
- [12] Cherif Ibrahima Khalil Diop, LI Hai-long, XIE Bi-jun, et al. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of com starch acetates [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1662-1669
- [13] 张本山,邓丹丹,卢海凤.交联羟丙基羧甲基复合改性玉米淀粉的性能研究[J].现代食品科技,2014,30(4):118-123
ZHANG Ben-shan, DENG Dan-dan, LU Hai-feng. Study on properties of cross-linked hydroxypropyl carboxymethyl compound modified com starch [J]. Modern Food Science & Technology, 2014, 30(4): 118-123
- [14] ZHANG Ben-shan, Dhital Sushi, Haque Enamul, et al. Preparation and characterization of gelatinized granular starches from aqueous ethanol treatments [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1587-1594
- [15] LIU Pei-ling, ZHANG Ben-shan, SHEN Qun, et al. Preparation and structure analysis of noncrystalline granular starch [J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6(4):16
- [16] Michael C. Sweedmana, Morgan J. Tizzottia, Christian Schäfer, et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 905-920