

# 戊二酸淀粉酯的水相法制备及其理化性质研究

张本山, 马喜春, 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, 蒸馏水为反应溶剂, 研究并分析了在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、体系 pH 值和戊二酸酐用量对产物取代度的影响。通过单因素实验和正交实验, 得出制备戊二酸淀粉酯的最佳工艺条件: 淀粉乳浓度为 40% (质量分数, 下同), 反应时间为 2 h, 反应温度 35 °C, 体系 pH 为 8.5。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)对原玉米淀粉和不同取代度的产物进行了结构表征分析。FT-IR 显示戊二酸淀粉酯在 1733 cm<sup>-1</sup>处和 1555 cm<sup>-1</sup>处出现了新的吸收峰, 其中 1733 cm<sup>-1</sup>处为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1555 cm<sup>-1</sup>处为游离的-COO<sup>-</sup>的反对称伸缩振动吸收峰, 表明了淀粉分子中成功接入了戊二酸基团; XRD 分析显示改性后的淀粉仍属于 A 型结晶结构, 表明了反应主要发生在无定形区。

**关键词:** 水相法; 戊二酸酐; 淀粉酯; 制备; 性质

文章编号: 1673-9078(2016)3-204-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.3.033

## Preparation of Glutaric Acid Starch Ester by Aqueous-phase Method and Its Physicochemical Properties

ZHANG Ben-shan, MA Xi-chun, ZHENG Yan-na

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

**Abstract:** Glutaric acid starch ester was prepared from native corn starch by aqueous-phase method, using glutaric anhydride (GA) as the esterifying agent, and distilled water as the reaction solvent. The effects of initial starch slurry concentration, reaction time, reaction temperature, pH value and the amount of glutaric anhydride on the degree of substitution (DS) during the preparation were also investigated. Optimum reaction conditions for GA starch preparation, obtained by single-factor and orthogonal testing were as follows: starch slurry concentration 40% (m/m), reaction time 2 h, reaction temperature 35 °C and pH 8.5. The structures of native corn starch and GA starch were characterized and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). FTIR results showed that two new absorption peaks appeared at 1733 cm<sup>-1</sup> and 1555 cm<sup>-1</sup>, attributed to C=O stretching vibration and free -COO<sup>-</sup> antisymmetric stretching vibration, respectively, indicating that GA was successfully introduced into the starch molecules. The results of XRD analysis revealed that GA starch still showed a Type-A crystal structure, suggesting that the reaction occurred mainly in the amorphous region.

**Key words:** aqueous-phase method; glutaric anhydride; starch ester; preparation; properties

酯化淀粉是化学变性淀粉中应用最广泛的一类, 它是由淀粉分子葡萄糖单元上活跃的羟基与酸(无机酸或有机酸)发生酯化反应而生成的淀粉衍生物。淀粉分子中有三个活性的羟基基团均可以参与反应, 因此能形成单酯、双酯和三酯衍生物<sup>[1]</sup>。目前, 有关淀粉酯的合成工艺越来越多, 很多文献也针对淀粉酯的不同制备工艺进行了相关比较。李润

收稿日期: 2015-05-20

基金项目: 广州市对外科技合作项目(201508030020)。

作者简介: 马喜春(1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能碳水化合物化学材料理论与技术

通讯作者: 张本山(1964-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能碳水化合物化学材料理论与技术

国<sup>[2]</sup>等分别采用有机相法、水相法和干法制备出十二烯基琥珀酸淀粉酯, 通过比较产物的取代度和反应效率, 确定了水相法是制备该淀粉酯的最佳方法。陈建慧<sup>[3]</sup>在以糯小麦为原料, 制备辛烯基琥珀酸淀粉酯的过程中, 同样比较了湿法、有机溶剂法和干法的制备工艺, 得出水相法为最佳制备工艺。底物在水相介质中具有较为均匀的反应, 较低的生产成本和优良的反应效果等特点, 因此开发新型变性淀粉时大多首先考虑湿法生产, 然而有关水相法制备戊二酸淀粉酯的研究和报道较少, 基于此, 本试验采取水相法制备戊二酸淀粉酯。淀粉的戊二酸酯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<sup>[4-5]</sup>。张本山<sup>[6]</sup>等采用溶剂法制备戊二酸淀粉酯,确定了制备的工艺条件,同时观察到戊二酸淀粉酯具有低糊化温度、低温粘度稳定等优良性能,其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。本文以原玉米淀粉为原料,蒸馏水为反应溶剂,戊二酸酐为酯化剂,选取反应效率(RE)和取代度(DS)为评价指标,考察了酯化改性的影响因素,通过单因素实验及正交实验的优化,确定了制备戊二酸淀粉酯的最优工艺条件,同时对戊二酸淀粉酯的理化性质进行深入研究,为戊二酸淀粉酯的开发应用提供了理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与主要仪器设备

玉米淀粉,食品级,上海中启食品销售有限公司;环氧氯丙烷,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;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;硝酸银,试剂级,天津市耀华化学试剂有限公司;酚酞,试剂级,北京西四化工原料公司。

IKA RW 20digital 搅拌机,德国 IKA 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;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。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水相戊二酸淀粉酯(AGAS)的制备工艺

准确称取 100.0 g 玉米淀粉(干基),缓慢加入到盛有一定质量蒸馏水的圆底四口烧瓶中,待淀粉乳液分散均匀后,边搅拌边将适量的用无水乙醇溶解完全的戊二酸酐逐滴加入到反应体系中,同时滴加 3%(质量分数)的氢氧化钠溶液保持体系 pH 值稳定在某一合适范围。在恒温水浴中升温至所需温度,保温反应所需时间,待反应完成后,用 3%(质量分数)的

盐酸溶液调节体系的 pH 至 6.5 左右,以终止反应,过滤。用蒸馏水洗涤产物 3 次,抽滤,在 40 °C 左右烘箱内干燥 12 h,粉碎后过 100 目筛,得到一系列不同取代度的样品。反应方程式如图 1 所示。

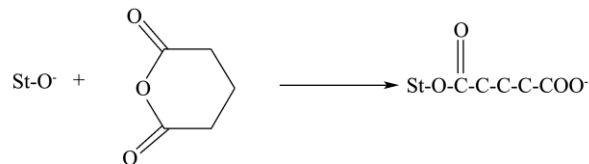


图 1 戊二酸淀粉酯的反应方程式

Fig.1 Chemical reaction for formulation of glutaric acid starch ester

#### 1.2.2 戊二酸淀粉酯取代度的测定

采用异丙醇 NaOH 中和滴定法测定戊二酸酯化基团取代度<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.3 AGAS 制备工艺的优化

根据统计学正交实验设计,固定酸酐的用量为 4%,在单因素试验的基础上,分别考察了淀粉乳浓度、体系 pH、反应时间、反应温度对戊二酸淀粉酯制备结果的影响,每个变量取 3 个水平,进行正交实验设计,如表 1 所示设计  $L_9(3^4)$  的正交试验表。以产品取代度为评价指标,确定制备戊二酸淀粉酯的最佳制备工艺条件。

表 1 正交因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

水平	因素			
	A(淀粉乳浓度/%)	B(pH)	C(时间/h)	D(温度/°C)
-1	30	8	1.5	30
0	35	8.5	2	35
1	40	9	2.5	40

#### 1.2.4 红外光谱结构分析

将待测样品经提纯后,除去样品中的游离水或结晶水,和分析纯溴化钾一起置于 120 °C 烘箱内干燥,4 h 后置于干燥器中冷却。在红外灯的照射下,称取 2~3 mg 样品,倒入研钵中充分研磨 8 min,再加入 150 mg 溴化钾粉末混合均匀,继续研磨 4 min。在 1000 MPa 压力下抽真空 5 min,压成透明薄片,压片处理后放入红外光谱仪中扫描,选择扫描的波长范围为 500~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,对样品进行结构测定并绘制出不同样品的红外图谱<sup>[7]</sup>。

#### 1.2.5 X 射线衍射分析

将原玉米淀粉、不同取代度的 AGAS 在载玻片上压制好,选择 Ni 片滤波,  $\text{Cu-K}\alpha$  射线,波长设定为 0.1541 nm,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 4°~60°,扫描速度为 10°/min,步长为 0.04°。

积分时间为 0.1 min, 狭缝 DS 为 0.5°, RS 为 8 mm, 在上述的测试条件下, 进行 X-射线衍射分析, 得到各样品的 X-衍射图谱<sup>[8]</sup>。

### 1.2.6 扫描电镜法

测试方法: 将待测样品置于 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 4~5 h, 取出样品置于干燥器中自然冷却至室温, 把样品均匀分散到粘有导电双面胶的样品台上, 经真空镀金后, 将样品放入扫描电镜样品槽中固定好, 然后抽真空, 开启电脑软件, 选择合适的放大倍数进行观察。通过与原淀粉颗粒表面照片对比分析, 观察比较不同取代度的 AGAS 的颗粒表面的外貌特征(表面是否光滑, 是否有裂痕、洞穴或凹凸不平等), 并与原玉米淀粉颗粒的形貌特征进行比较。

### 1.2.7 数据分析

采用 Origin 8.6 及正交设计助手 V3.1 对实验数据进行处理, 所有实验均平行测定三次, 结果用平均值±标准偏差显示。

## 2 结果与分析

### 2.1 影响戊二酸淀粉酯制备的因素

实验以 DS 和 RE 为考察指标, 淀粉乳的浓度, 反应时间, 反应温度, 反应体系的 pH 值及戊二酸酐的用量对戊二酸淀粉酯制备的影响。

#### 2.1.1 淀粉乳浓度对戊二酸淀粉酯取代度和反应效率的影响

准确称取 100.0 g 玉米淀粉(干基), 淀粉乳的浓度分别配制为 25%、30%、35%、40%、45%, 控制反应时间为 2.5 h, 反应温度为 35 °C, 体系 pH 为 8.5, 酯化剂用量为 4% (相对于淀粉干基的质量分数, 下同), 按照 1.2.1 方法即可制得不同取代度的产品。绘制 DS 和 RE 随淀粉乳浓度变化的曲线, 其结果如图 2 所示。

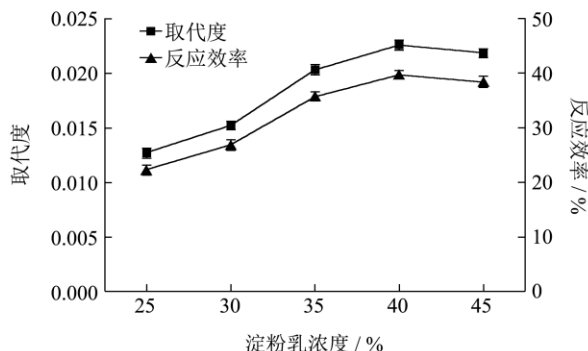


图 2 不同淀粉乳浓度对产品取代度和反应效率的影响

Fig.2 Effects of different concentrations of starch slurry on DS and RE of glutaric acid starch ester

由图 2 所示可知, 当淀粉乳浓度在 25%~45% 的范围内不断增加时, 产品的取代度和酯化反应效率随着均呈现出先增加后下降的趋势, 当淀粉乳浓度为 40% 时, 二者都达到最大值。这是因为当淀粉乳浓度较低时, 淀粉分子与戊二酸酐的有效碰撞几率小, 反应不能充分进行。随着淀粉乳浓度的增加, 相当于增加了反应底物的浓度, 加大了反应物之间碰撞的几率, 反应酯化程度随之增加, 但当淀粉乳浓度超过 40% 继续增大时, DS 和 RE 反而呈现出下降的趋势, 主要原因是淀粉乳浓度过大造成整个反应体系的稠度增加, 导致搅拌困难, 反应物扩散不均匀, 戊二酸酐与淀粉分子接触不充分, 降低了与淀粉分子中羟基的反应几率<sup>[9]</sup>; 另一方面可能是随着淀粉乳浓度的增加, 淀粉中蛋白质等杂质的量增多, 会发生部分反应, 形成大分子物质, 从而阻碍了戊二酸酐与淀粉乳的反应, 影响酯化反应的顺利进行, 导致取代度和反应效率的下降。故淀粉乳的最适浓度为 40%。

#### 2.1.2 反应时间对戊二酸淀粉酯取代度和反应效率的影响

准确称取 100.0 g 玉米淀粉(干基), 淀粉乳浓度为 40%, 反应温度为 35 °C, 体系 pH 在 8.5 左右, 酯化剂用量为 4%, 反应时间分别为 1、1.5、2、2.5、3 h, 绘制 DS 和 RE 随淀粉乳浓度变化的曲线, 测定结果如图 3。

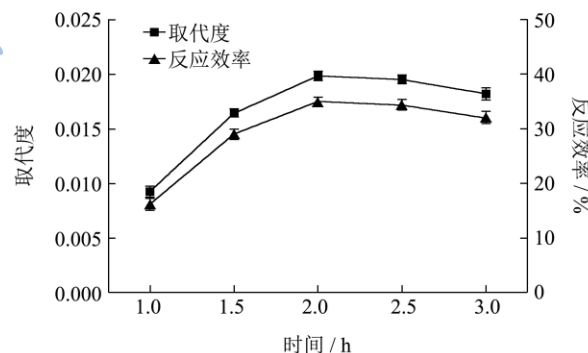


图 3 反应时间对产品取代度和反应效率的影响

Fig.3 Effects of different reaction time on DS and RE of glutaric acid starch ester

图 3 结果表明, 当反应时间从 1 h 增加至 3 h 时, 产品取代度和反应效率先升高后降低。在反应开始的 2 h 内, 产品的 DS 和 RE 呈现出迅速增加的趋势, 当反应时间为 2 h 时, 二者达到最大值。这是因为随着时间的延长, 反应物扩散越充分, 淀粉分子与戊二酸酐的接触频繁, 增大了相互碰撞的几率, 反应越来越彻底, 产品的 DS 和 RE 随之升高; 在 2 h 后继续反应, 产品取代度和反应效率反而下降, 是由于酯化反应本身是个可逆反应, 在发生酯化的过程中还存在着酯或



者酸酐的水解<sup>[10]</sup>，当酯化反应进行到某一程度时，随着反应时间的延长，水解等副反应占主导地位，严重影响正反应的进行，使得产品的取代度和反应效率下降。

### 2.1.3 反应温度对戊二酸淀粉酯取代度和反应效率的影响

淀粉的酯化改性是一种化学反应，温度对化学反应有重要的影响，一般酯化反应的温度不宜过高。准确称取 100.0 g 玉米淀粉（干基），在淀粉乳浓度为 40%，反应时间为 2 h，体系 pH 8.5，酯化剂用量为 4% 的条件下，反应温度分别选取为 25、30、35、40、45 °C。考察反应温度对酯化反应的影响情况，其结果如图 4 所示。

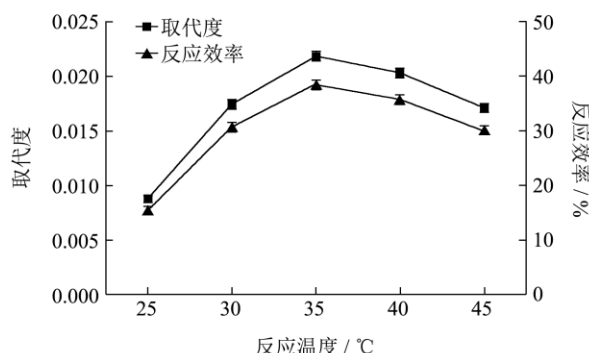


图 4 反应温度对产品取代度和反应效率的影响

Fig4 Effects of different temperature on DS and RS of glutaric acid starch ester

观察图 4 可看出，产品取代度和反应效率随反应体系温度的升高呈现先增大后减小的趋势，当温度从 25 °C 逐渐上升到 35 °C 时，产品取代度和反应效率都相应地增加，在体系温度为 35 °C 时，产品的 DS 和 RE 均达到最大值，而当温度超过 35 °C 时，取代度和反应效率反而降低。这是因为提高反应温度，反应体系的分子活性增加，反应速率加快，同时升温促进了淀粉颗粒吸水膨胀，增大了其与酯化剂的接触面积，提高了产品的取代度和反应效率；当温度过高时，由于酯化反应属于亲核取代的放热反应，根据温度对化学平衡的影响可知，升温会使平衡向吸热方向移动，阻碍了酯化反应的进行，温度越高，这种阻碍作用就越大。因此，反应温度设定在 35 °C 较为合适。

### 2.1.4 体系 pH 值对戊二酸淀粉酯取代度和反应效率的影响

准确称取 100.0 g 玉米淀粉（干基），在淀粉乳浓度为 40%，反应时间为 2 h，反应温度为 35 °C，酯化剂用量 4% 的条件下，控制体系 pH 值分别为 7.5、8、8.5、9、9.5，观察产品取代度和反应效率随 pH 的变化情况，绘制 DS 和 RE 随 pH 变化的曲线如图 5 所示。

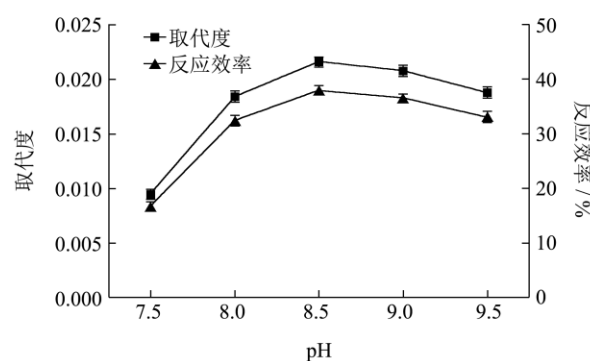


图 5 pH 对产品取代度和反应效率的影响

Fig5 Effects of different pH values on DS and RS of glutaric acid starch ester

由图 5 可见，体系 pH 值在 7.5~8.5 范围内，随着 pH 值的升高，产物取代度和反应效率增加，在 pH 值为 8.5 时，取代度和反应效率均达到最大，当 pH 值超过 8.5 并继续增大体系 pH 值时，产品的取代度和反应效率均呈现下降的变化趋势。这是由于在酯化反应过程中，增加 NaOH 的用量，有利于淀粉分子中-OH 的活化，使酯化剂更容易进攻反应底物，淀粉葡萄糖基团形成的活性中心数量就越多，有利于酯化反应的进行。同时 NaOH 的加入会促进淀粉颗粒膨胀，破坏淀粉分子间的缔合，促使戊二酸酐与淀粉分子中-OH 的反应几率进一步增大<sup>[11]</sup>，所以取代度和反应效率会不断升高。当继续增大体系 pH 值时，戊二酸酐更容易与碱接触，从而减少了与淀粉的接触几率，另外，在碱性环境，长时间的机械搅拌作用会导致淀粉分子降解，降低淀粉分子量，使最终产物的粘度下降，并且会伴随有淀粉酯发生部分水解；又因为当 NaOH 浓度过高时，淀粉过度溶胀，使淀粉极易糊化，淀粉乳液粘度增大，不利于反应的进行，使得取代度和反应效率的下降。故体系的 pH 值应维持在 8.5 左右。

### 2.1.5 戊二酸酐用量对戊二酸淀粉酯取代度和反应效率的影响

酸酐的加入量分别设定为 2%、4%、6%、8%、10%，准确称取 100.0 g 玉米淀粉（干基），淀粉乳浓度为 40%，反应时间 2 h，反应温度 35 °C，反应体系 pH 值为 8.5，制备一系列不同取代度的戊二酸淀粉酯，结果如图 6 所示。

由图 6 所示，随着戊二酸酐的加入量从 2% 增大到 10% 时，戊二酸淀粉酯的取代度呈现出明显的上升趋势，而反应效率整体上却呈现出不断减小的变化趋势。这是由于在戊二酸酐添加量较低时，虽然淀粉分子与戊二酸酐分子在单位时间内的碰撞次数相对较低，但是有效碰撞几率相对较高<sup>[12]</sup>，体系达到平衡时反应进行得较为彻底，反应效率较高；当戊二酸酐用

量继续增加时,其进攻淀粉活性钠离子中心的几率增加,反应不断地向淀粉酯合成的方向进行,所以取代度提高。而反应效率降低的原因主要是由于分子中由于五个碳原子酯基的形成,产生了一定的空间位阻,阻碍了戊二酸酐进一步与淀粉分子中-OH接近<sup>[13]</sup>,不利于酯化反应的进行。因此,综合考虑物料利用率、能源消耗和经济效益等因素,戊二酸酐的用量为4%较适宜。

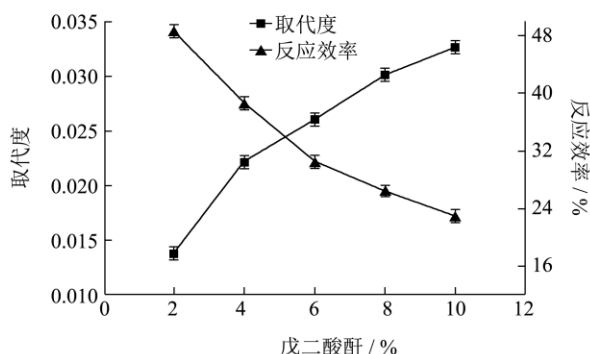


图6 戊二酸酐用量对产品取代度和反应效率的影响

Fig.6 Effects of the different concentrations of glutaric anhydride on DS and RS of glutaric acid starch ester

## 2.2 AGAS 制备工艺的优化

固定酸酐的用量为4%,在单因素试验的基础上,以产物取代度为评价指标,分别考察了淀粉乳浓度、时间、温度、pH对AGAS制备结果的影响,每个变量取3个水平,进行正交实验设计。正交试验结果见表2。

表2 正交试验结果表

Table 2 Results of orthogonal testing

编号	A	B	C	D	取代度
1	-1	-1	-1	-1	0.0171
2	-1	0	0	0	0.0227
3	-1	1	1	1	0.0212
4	0	-1	0	1	0.0198
5	0	0	1	-1	0.0208
6	0	1	-1	0	0.0188
7	1	-1	1	0	0.0203
8	1	0	-1	1	0.0206
9	1	1	0	-1	0.0214
K <sub>1</sub>	0.0203	0.0191	0.0188	0.0198	-
K <sub>2</sub>	0.0198	0.0214	0.0213	0.0206	-
K <sub>3</sub>	0.0208	0.0205	0.0208	0.0205	-
R	0.0010	0.0014	0.0025	0.0008	-

由表2中R值可以看出,四个因素对AGAS的取代度有不同的影响,主次顺序依次为:C(时间)>B

(pH)>A(淀粉乳浓度)>D(温度)。在所选试验因素和水平范围内,各因素最优水平组合为A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,即制备戊二酸淀粉酯的最佳工艺条件是:淀粉乳初始浓度40%,体系pH值为8.5,反应温度35℃,反应时间为2h。结果表明通过正交优化制备工艺,得到的产品稳定可靠。

## 2.3 红外图谱结构分析

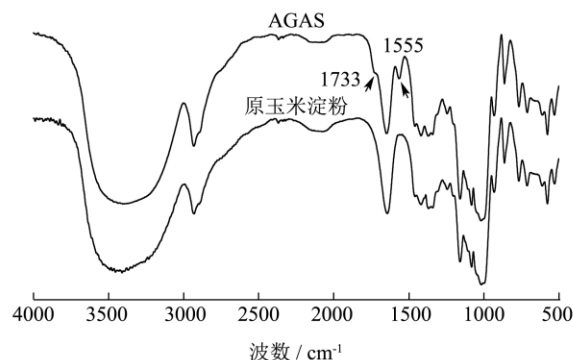


图7 戊二酸淀粉酯与原玉米淀粉红外图谱对比

Fig.7 Comparison of infrared spectra of glutaric acid starch ester and native com starch

原玉米淀粉和AGAS的红外图谱如图7所示。观察原玉米淀粉的红外图谱可知,图7中位于500~950 cm<sup>-1</sup>的峰应归属为糖环的伸缩振动峰,在1013 cm<sup>-1</sup>处是C-O-H的对称振动峰,1158 cm<sup>-1</sup>处是C-O-C的非对称伸缩振动,淀粉所吸收的水分子的两个-OH(即剪式振动)在1646 cm<sup>-1</sup>附近有吸收峰,2922 cm<sup>-1</sup>处是-CH<sub>2</sub>的非对称伸缩振动吸收峰,3200~3400 cm<sup>-1</sup>处是-OH的伸缩振动吸收峰。将AGAS的红外图谱与原玉米淀粉的红外图谱相比较,可以看出,大多数峰的对位位置基本相同。更应该关注的是,AGAS的红外图谱在1733 cm<sup>-1</sup>处和1555 cm<sup>-1</sup>处同原玉米淀粉有差异。其中,1733 cm<sup>-1</sup>处出现的是羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰,1555 cm<sup>-1</sup>处是游离的羧基(-COO<sup>-</sup>)的反对称伸缩振动吸收峰。由于工艺中未反应的戊二酸酐已被大量的乙醇抽提去除,所以可以断定该改性淀粉分子中成功接入了戊二酸基团。

## 2.4 X射线衍射分析

原玉米淀粉和不同取代度的AGAS的X射线衍射图谱及结晶度情况分别如图8及表3所示。由图8可知,原玉米淀粉在衍射角分别为15.3°、17.1°、18.2°和23.5°处出现了结晶结构的衍射特征峰,为典型的A型结晶结构<sup>[14]</sup>,属于谷物类型。观察不同取代度的AGAS的衍射图谱,发现样品仍在15.3°、17.1°、18.2°和23.5°处出现明显而尖锐的衍射峰,并且峰值较高,

位置与原淀粉的衍射峰没太大差别,晶型没有发生变化,说明改性后的淀粉结晶类型仍然属于A型谷物种类结晶结构,这也从侧面说明了该酯化改性大部分发生在淀粉结构中容易进攻的无定形区,对结晶区域的影响较小。由表3计算出的结晶度看出,戊二酸淀粉酯的结晶度随着取代度的增大,依次有略微降低的趋势,并且同原玉米淀粉比较,衍射峰都有所降低。这表明虽然戊二酸酐酯化反应只要发生在非结晶区域,但是反应仍然在较低水平上破坏了结晶区的原有紧密结构。这主要是因为取代度越大,淀粉中的羟基被戊二酸酐取代的就越多,形成的分支也越多,使得淀粉的结构越来越疏散<sup>[6]</sup>,导致结晶的致密度有略微下降,但是仍然不足以改变淀粉的晶型。

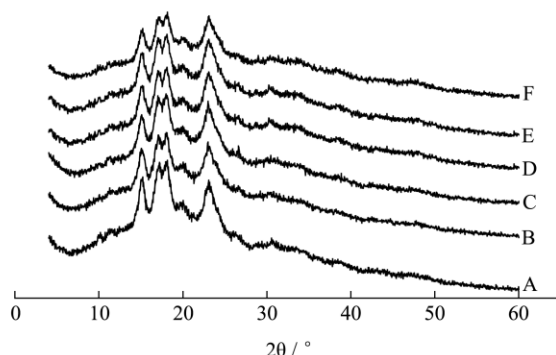


图8 不同取代度样品的X-射线衍射图谱

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

注: A为原玉米淀粉; B、C、D、E、F均为水相淀粉酯,取代度分别为0.0079、0.0148、0.0230、0.0281和0.0356,且均是在最优工艺条件下制备的。

表3 戊二酸淀粉酯的相对结晶度

Table 3 Relative crystallinity of glutaric acid starch ester

试样	取代度	相对结晶度/%
A	0	28.7±0.4 <sup>a</sup>
B	0.0079±0.0002	28.0±0.1 <sup>a</sup>
C	0.0148±0.0001	27.6±0.2 <sup>a</sup>
D	0.0230±0.0003	26.5±0.3 <sup>b</sup>
E	0.0281±0.0002	25.9±0.4 <sup>bc</sup>
F	0.0356±0.0001	25.2±0.5 <sup>c</sup>

### 2.5 扫描电镜分析

本实验采用扫描电镜分别拍摄了原玉米淀粉和一系列不同取代度的戊二酸淀粉酯放大到1500倍的微观颗粒形貌,如图9所示。原玉米淀粉和AGAS的颗粒都呈不规则的多面体几何形状,颗粒大小不一。观察图中的图A可知,原玉米淀粉颗粒大多呈现多角形、圆形及椭圆形,轮廓清晰,颗粒大小不一且表面平滑

完整,无腐蚀和刻痕<sup>[15]</sup>。将图B、C、D、E、F同原玉米淀粉的图A比较发现,戊二酸改性后淀粉的颗粒表面没有太大改变,仍然保持了原玉米淀粉的颗粒形态,只是随着取代度的增加,淀粉颗粒表面变得略微粗糙,表层的褶皱也逐渐增多。尤其是取代度为0.0356的酯化淀粉,有些颗粒表面粗糙,甚至出现了些许裂痕,但是大部分颗粒形态较为完整。由此可推断淀粉颗粒的表面形貌受取代度水平的影响。

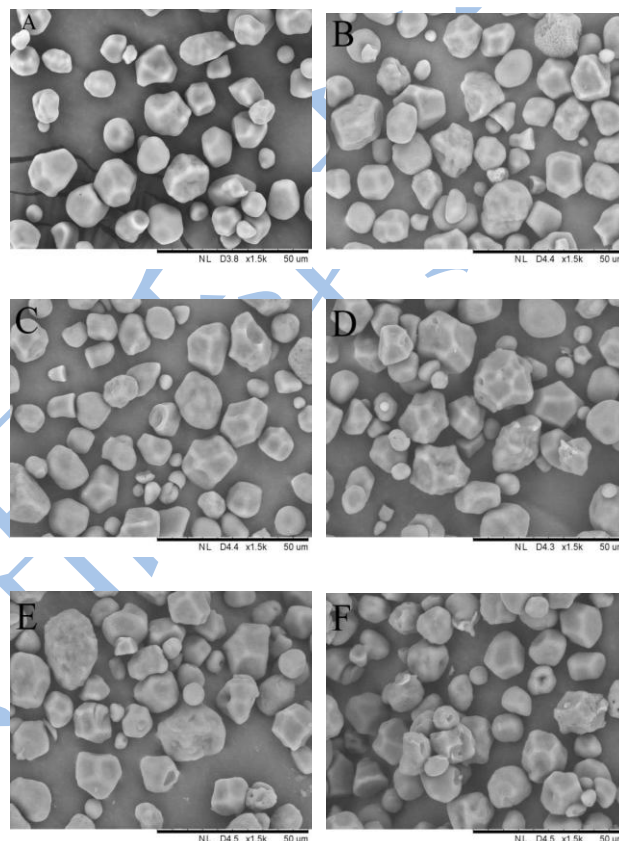


图9 不同取代度的戊二酸淀粉酯扫描电镜图

Fig.9 SEM images of glutaric acid starch ester with different DSs

注: A为原玉米淀粉; B、C、D、E、F均为水相淀粉酯,取代度分别为0.0079、0.0148、0.0230、0.0281和0.0356。

### 3 结论

水相法制备戊二酸淀粉酯的最佳制备工艺条件:淀粉乳浓度40%[质量分数(m/m),下同],反应时间约2h,反应温度35℃左右,反应pH为8.5。通过正交优化制备工艺,得到的产品稳定可靠。AGAS的红外光谱中出现了酯基和羧基吸收峰,显示出酯化反应的成功进行。由扫描电镜可知反应仅发生在淀粉颗粒的表面。XRD分析显示AGAS仍属于A型结晶结构,但是衍射峰的强度减弱,且随着取代度的增大,结晶度略有下降,反应主要发生在非结晶区,同时利用戊



二酸酐对原玉米淀粉进行酯化改性,既增加了酯化淀粉的种类,又扩大了原玉米淀粉的应用范围,这对酯化改性淀粉等相关研究有一定的参考价值。

### 参考文献

- [1] Peltonen S H. Application and methods for the preparation of fatty acid esters of polysaccharides: America, 5589577 [P]. 1996-12-31
- [2] 李润国,张黎斌,赵新刚.十二烷基琥珀酸淀粉酯的制备工艺研究[J].粮油加工,2008,7:93-95  
LI Run-guo ZHANG Li-bin, ZHAO Xin-gang. Twelve alkenyl succinic acid preparation of starch ester [J]. Journal of Grain and Oil Processing, 2008, 7: 93-95
- [3] 陈建慧.糯小麦辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及其特性研究[D].郑州:河南工业大学,2010  
CHEN Jian-hui. Preparation and characteristics of symplectic alkenyl succinic acid starch ester waxy wheat research [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2010
- [4] Weiss VM, Naolou T, Hause G, et al. Poly (glycerol adipate) fatty acid esters as versatile nanocarriers: from nanocubes over ellipsoids to nanospheres [J]. Journal of Controlled Release, 2012, 158(1): 156-164
- [5] Klose D, Siepmann F, Elkhamz K, et al. PLGA-based drug delivery systems: importance of the type of drug and device geometry [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 354(1-2): 95-103
- [6] 张本山,郑艳娜.溶剂法制备戊二酸淀粉酯及其性质研究[J].现代食品科技,2014,30(11):112-118  
ZHANG Ben-shan, ZHENG Yan-na. Study on the preparation of starch glutaric acid ester [J]. Modern Food Science & Technology, 2014, 30(11): 112-118
- [7] 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
- [8] 陈福泉,刘环裕,张本山,等.醇水相湿热处理对玉米淀粉颗粒性质的影响[J].现代食品科技,2013,29(10):2388-2394  
CHEN Fu-quan, LIU Huan-yu, ZHANG Ben-shan, et al. Effects of heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures on properties of com starch granule [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2388-2394
- [9] 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): 520-527
- [10] 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
- [11] 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
- [12] Miladinov V D, Hanna M A. Starch esterification by reactive extrusion [J]. Industrial Crop and Products, 2000, 11(1): 51-57
- [13] ZHANG Ben-shan, Dhital Sushu, Haque Enamul, et al. Preparation and characterization of gelatinized granular starches from aqueous ethanol treatments [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 4: 1587-1594
- [14] LIU Pei-ling, ZHANG Ben-shan, SHEN Qun, et al. Preparation and structure analysis of non-crystalline granular starch [J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6: 16-17
- [15] 张本山,邓丹丹,卢海风.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,2013,29(10):2388-2394  
ZHANG Ben-shan, DENG Dan-dan, LU Hai-feng. Study on properties of cross-linked hydroxypropyl carboxymethyl compound modified corn starch [J]. Modern Food Science & Technology, 2014, 30(4): 118-123