

不同取代度乙酰化淀粉的制备、表征及热塑性分析

王静文, 杜家鸿, 刘鑫, 许丁予, 姚先超, 林日辉

Preparation, Characterization and Thermoplastic Analysis of Acetylated Starch with Different Substitution Degree

WANG Jingwen, DU Jiahong, LIU Xin, XU Dingyu, YAO Xianchao, and LIN Rihui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023060141>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高取代度酸解乙酰化淀粉及其纳米颗粒的制备

Preparation of Acetylated Acid-hydrolysis Modified Starch with High Degree of Substitution and Its Nanoparticles

食品工业科技. 2021, 42(24): 197-204 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040316>

碾轧处理对乙酰化淀粉品质的影响及作用机理

Effect of Rolling Treatment on Quality of Acetylated Starch and Its Mechanism

食品工业科技. 2020, 41(12): 68-74 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.12.011>

不同化学方法制备的抗性淀粉理化性质及表征研究

Physical and Chemical Properties and Characterization of Resistant Starch Prepared by Different Chemical Methods

食品工业科技. 2020, 41(17): 19-23,31 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.17.004>

杏鲍菇多糖的分离纯化、乙酰化修饰及其抗氧化活性

Isolation and purification, acetylation modification and antioxidant activity of polysaccharides of *Pleurotus eryngii* Quel

食品工业科技. 2018, 39(3): 39-44 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.03.008>

EGCG乙酰化衍生物清除自由基活性的构效分析

Analysis on structure-activity of EGCG acetylated derivative to scavenge free radical

食品工业科技. 2017(07): 59-63 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.07.003>

桦褐孔菌多糖的乙酰化修饰及其抗氧化活性

Acetylated Modification and Antioxidant Activity of Polysaccharides from *Inonotus obliquus*

食品工业科技. 2019, 40(9): 73-77 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.09.014>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王静文, 杜家鸿, 刘鑫, 等. 不同取代度乙酰化淀粉的制备、表征及热塑性分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(13): 230–238. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060141

WANG Jingwen, DU Jiahong, LIU Xin, et al. Preparation, Characterization and Thermoplastic Analysis of Acetylated Starch with Different Substitution Degree[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(13): 230–238. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060141

· 分析检测 ·

不同取代度乙酰化淀粉的制备、 表征及热塑性分析

王静文, 杜家鸿, 刘鑫, 许丁予, 姚先超*, 林日辉*

(广西民族大学化学化工学院, 广西多糖材料与改性重点实验室, 广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室, 广西南宁 530006)

摘要: 为了使淀粉作为高分子材料更好地应用在材料行业, 需要将淀粉进行改性, 本研究以木薯淀粉为原料, 依次对其进行预处理和无水介质的乙酰化处理, 通过控制反应时间的变化, 制备了不同取代度乙酰化淀粉。并且通过 X 射线衍射、偏光显微镜、扫描电子显微镜、接触角测量、差示扫描量热分析等表征手段探究了预处理对乙酰化淀粉颗粒理化性质的影响、高取代度淀粉与低取代度淀粉理化性质的差异。结果表明: 预处理可缩短原淀粉乙酰化所需时间, 高取代度乙酰化淀粉晶体衍射峰消失, 偏光十字消失, 形貌由圆形变为多孔状, 可以在丙酮等有机溶剂中溶解, 预处理淀粉乙酰化反应 0.5 h 其疏水接触角就可达 $69.006^\circ \pm 0.520^\circ$, 淀粉熔融温度降到 155°C , 分解温度由 280°C 增加到 340°C , 使淀粉热稳定性增强, 具有热塑性。该研究可在半小时内制备出取代度为 2.5 的乙酰化淀粉, 可以溶解在有机溶剂中, 为淀粉在材料行业的应用提供了新思路。

关键词: 乙酰化淀粉, 高取代度淀粉, 理化性质, 热塑性

中图分类号: TS235.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)13-0230-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060141



本文网刊:

Preparation, Characterization and Thermoplastic Analysis of Acetylated Starch with Different Substitution Degree

WANG Jingwen, DU Jiahong, LIU Xin, XU Dingyu, YAO Xianchao*, LIN Rihui*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Guangxi Key Laboratory for Polysaccharide Materials and Modification, Guangxi Higher Education Institutes Key Laboratory for New Chemical and Biological Transformation Process Technology, Nanning 530006, China)

Abstract: In order to better apply starch as a polymer material in the material industry, it is necessary to modify starch. In this study, cassava starch was used as raw material, and it was pretreated and acetylated in an anhydrous medium. By controlling the change in reaction time, acetylated starch with different degrees of substitution was prepared. And the effects of pretreatment on the physicochemical properties of acetylated starch particles, as well as the differences in physicochemical properties between high degree of substitution starch and low degree of substitution starch, were investigated through characterization methods such as X-ray diffraction, polarizing microscope, scanning electron microscope, contact angle measurement, and differential scanning calorimetry analysis. The results showed that pretreatment could shorten the time required for acetylation of raw starch. The crystal diffraction peak of high degree of substitution acetylated starch disappeared, the polarized cross disappeared, and the morphology changed from circular to

收稿日期: 2023-06-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21766004); 广西生物多糖分离纯化及改性研究平台建设项目 (桂科 ZY18076005); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目 (2023KY0175)。

作者简介: 王静文 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 淀粉改性及应用, E-mail: w952927850@163.com。

* 通信作者: 姚先超 (1984-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 生物质资源开发利用, E-mail: yaoxch@gxmzu.edu.cn。

林日辉 (1972-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 化学、蛋白质与酶工程方面, E-mail: rihuilin@163.com。

porous. It could be dissolved in organic solvents such as acetone. After 0.5 hours of acetylation reaction, the hydrophobic contact angle of pretreated starch could reach $69.006^{\circ} \pm 0.520^{\circ}$, the starch melting temperature decreased to 155°C , and the decomposition temperature increased from 280°C to 340°C , enhanced the thermal stability of starch and possessed thermoplastic properties. This study can prepare acetylated starch with a degree of substitution of 2.5 within half an hour, which can be dissolved in organic solvents, providing new ideas for accelerating the application of starch in the material industry.

Key words: acetylated starch; high degree of substitution starch; physical and chemical properties; thermoplastic properties

近些年来人们对于复合材料相当感兴趣,目前用于制备复合材料的大多数聚合物都是合成材料,其价格昂贵不易获得,并且不能自发进行生物降解,其可加工性、生物可塑性和生物降解性比天然聚合物要有限得多。淀粉是最廉价易得的天然聚合物,并且是可以生物降解的一种天然材料^[1],人们逐渐意识到它在材料行业的地位^[2]。但是天然淀粉由于存在较多亲水性羟基基团,不能在有机溶剂中溶解,无法和疏水材料复合,并且玻璃转化温度过高,热稳定性较差^[3]。因此,现在一般通过化学改性的方法去改善淀粉的亲水性、力学性能与晶体结构^[4]。

乙酰化改性是一种常见的修饰方法,是通过替代葡萄糖单元中的羟基来完成的^[5],改性后的高取代度淀粉可以提高淀粉的热稳定性与成膜性^[6],降低分子间氢键的作用力,从而在热分解前实现晶体的熔融,使淀粉具有热塑性^[7-8]。一般制备乙酰化淀粉的方法分为有水介质的低取代度淀粉制备与无水介质的高取代度淀粉制备。乙酸酐是无水介质制备乙酰化淀粉最常用的试剂,也有学者使用乙酸乙烯酯^[9-10]作为酯化剂,为了制备高取代度乙酰化淀粉,一般使用吡啶^[11]、甲烷磺酸与浓硫酸等作为催化剂。天然淀粉的表面结构紧密且存在结晶区,乙酸酐不易渗透到颗粒内部与结晶区内的淀粉分子发生反应,乙酰化反应较慢,梁颖^[12]在使用催化剂条件下以直链淀粉为原料,乙酰化反应 8 h 才可制备出溶于有机溶剂的乙酰化淀粉。淀粉经预处理活化后,其颗粒表面及结晶结构都受到破坏,产生晶格缺陷,结晶度下降,酯化剂容易渗透到颗粒内部加快淀粉乙酰化进度。例如陈渊^[13]使用机械活化预处理淀粉,使其酯化反应效率增加。包浩等^[14]通过超声作用处理淀粉,相同条件下可将其乙酰化取代度提升 1.5 倍。

本研究中考虑到甲烷磺酸对人体的危害最小,以原木薯淀粉/预处理淀粉和乙酸酐为原料,冰醋酸为溶剂、甲烷磺酸为催化剂进行无水介质乙酰化处理,通过控制反应时间的变化制备不同取代度(DS)的乙酰化淀粉。通过比较相同条件下预处理淀粉与原淀粉乙酰化反应程度,探究预处理对乙酰化淀粉颗粒理化性质的影响,同时通过使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)、热重分析(TG)等表征方法对不同取代度乙酰化淀粉物理化学、形态学、结构性能进行表征,

以验证不同取代度乙酰化淀粉其可能的适用性,为乙酰化淀粉在材料领域和其他领域的应用提供足够的参数和基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

原淀粉(木薯淀粉) 广西岑溪市三角淀粉责任有限公司捐赠;无水乙醇、冰乙酸、乙酸酐、丙酮均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司;甲烷磺酸(分析纯)、氢氧化钠(97%)、氘代二甲基亚砷 上海麦克林生化科技股份有限公司;盐酸 分析纯,廉江市爱廉化试剂有限公司。

TG1650-WS 台式高速离心机 上海卢湘仪离心机仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司;ML31-P+MS60 生物偏光显微镜 广州市明美光电技术有限公司;SDS350 整体倾斜接触角测量仪 东莞市晟鼎精密仪器有限公司;WGLL-65BE 电热鼓风干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司;SUPRA 55 Sapphire 场发射扫描电子显微镜 德国 Carl Zeiss 公司;Avance600MHz 型核磁共振 德国 Bruker 公司;Utime IV 型 X 射线衍射仪 日本 Rigaku 公司;MiniFlex600X-射线多晶粉末衍射仪 日本理学公司;Nicolet is10 傅立叶变换红外光谱仪 美国赛默飞世尔科技公司;Mettler DSC3 差示扫描量热仪 梅特勒-托利多集团。

1.2 实验方法

1.2.1 预处理淀粉的制备 取 70 μL 的多元消晶解聚剂置于聚四氟乙烯内衬底部,再称取 1 g 的原淀粉平铺在滤网上,固定在聚四氟乙烯内衬底部。安装好装置后放入反应釜中用烘箱 140°C 加热 4 h,加热结束后用冰水浴快速冷却,待冷却至室温,先将样品放入 50% 乙醇溶液中洗涤,再用 75% 乙醇溶液洗涤,然后用无水乙醇洗涤至中性,最后置于真空干燥箱中 60°C 烘干至恒重,最终获得预处理淀粉样品。

1.2.2 低取代度乙酰化淀粉的制备 参考姚先超等^[15]的方法并加以改进,取 5 g 原淀粉/预处理淀粉于 50 mL 圆底烧瓶中,加入 15 mL 冰醋酸搅拌 5 min 后取 10 mL 乙酸酐加入圆底烧瓶,在 75°C 下用恒温加热磁力搅拌器加热搅拌,分别冷凝回流反应 0.25、0.5、0.75、1、2、4 h 后用冰水浴冷却至室温,待冷却结束,先将样品放入 50% 乙醇溶液中洗涤,再用 75% 乙醇溶液洗涤,然后用无水乙醇洗涤至中性,

最后将样品置于真空干燥箱中 60 °C 烘干至恒重, 得到低取代度原淀粉与低取代度预处理淀粉。

1.2.3 高取代度乙酰化淀粉的制备 参考郭春香等^[16]的方法并加以改进, 取 5 g 原淀粉/预处理淀粉于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 15 mL 冰醋酸搅拌 5 min 后取 10 mL 乙酸酐加入圆底烧瓶, 边搅拌边缓慢加入 70 μ L 甲烷磺酸于反应中, 在 75 °C 下用恒温加热磁力搅拌器加热搅拌, 分别冷凝回流反应 0.5、1、2 h 后把样品倒入去离子水中, 以终止反应, 用去离子水洗涤过滤多次至中性, 最后将样品置于真空干燥箱中 60 °C 烘干至恒重, 得到高取代度原淀粉与高取代度预处理淀粉。

1.2.4 酸碱滴定测定乙酰化淀粉的取代度 准确称取 0.5 g 样品于 100 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 75% 的乙醇混匀后滴入 2 滴 1% 酚酞指示剂, 用 0.5 mol/L NaOH 滴至微红色。加入 25 mL 0.5 mol/L NaOH 标准溶液, 加盖于恒温振荡器内 60 °C 完全水解。用 0.5 mol/L HCl 标准溶液滴定至红色消失。同时用相同质量的原木薯淀粉重复此步骤作为空白实验, 每个样品平行实验 3 次。记录滴定原淀粉消耗 HCl 标准溶液的体积 V_1 , 记录滴定乙酰化淀粉消耗 HCl 标准溶液的体积 V_2 , 根据下式计算取代度^[17]。

$$A(\%) = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 0.043}{m} \times 100$$

$$DS = \frac{162 \times A}{4300 - (43 - 1) \times A}$$

式中, A-样品乙酰基质量分数; DS-乙酰化淀粉取代度; C-HCl 标准溶液浓度, mol/L; m-淀粉干基质量, g; 43-乙酰基的相对分子质量; 1-氢原子的相对分子质量; 162-淀粉葡萄糖单元分子量。

1.2.5 红外光谱(FT-IR)分析 傅里叶变换红外光谱用于采集不同取代度的乙酰化淀粉样品的红外吸收, 识别改性淀粉中存在的特征官能团。取少量淀粉样品与干燥 KBr 粉末 1:100 混合研磨并压制成薄膜层, 然后通过傅里叶变换红外光谱仪进行测定。样本扫描波数范围为 4000~400 cm^{-1} , 平均 32 次扫描, 分辨率为 4 cm^{-1} ^[18]。

1.2.6 X-射线衍射(XRD)分析 将少量样品置于 XRD 样板凹槽中, 压平放入 XRD 仪器中进行测试。X 射线衍射仪操作参数: Cu 靶射线, Ni 为滤波片, 电流 15 mA, 电压 40 kV, 扫描速率为 8°/min, 步宽 0.02°, 扫描范围为 5°~45°^[19]。

1.2.7 ¹H-NMR 测定取代度 将准确称取的 6.0 mg 乙酰化淀粉完全溶解在 0.5 mL 氘代二甲基亚砜中, 在常温下放置 24 h 或者加热 75 °C 溶解至澄清。在分析之前, 将透明溶液转移到 5 mm 的核磁共振管中。实验条件是: 5000 Hz 光谱宽度, 延迟时间 5 s, 扫描次数 64, 90°脉冲角。使用 2.549 ppm 的残余非氘代 DMSO 信号作为参考, DS 的量化是基于以

2.07 ppm 为中心的乙酰基的甲基质子信号面积和代表 a-D-葡萄糖吡喃糖单元质子信号从 3.4 至 5.5 ppm 之间的峰面积积分^[20]。淀粉乙酰化取代度(DS)可以通过方程计算:

$$DS = 7A_{\text{acc}}/3A_{\text{aqu}}$$

式中, A_{acc} -甲基质子信号面积, A_{aqu} -a-D-葡萄糖吡喃糖单元的质子信号面积。

1.2.8 扫描电子显微镜(SEM)分析 将少量干燥的样品用导电双面胶固定在样品台上, 真空条件下在样品表面蒸镀一层 10~20 nm 厚的铂金膜, 然后在放大倍数为 1000 和 5000 下使用电子显微镜观察样品的微观形貌并拍照^[21]。

1.2.9 偏振光显微镜观察 取少量淀粉样品置于载玻片中央, 滴加少量乙醇于样品上, 并将样品分散, 待乙醇挥发完全后盖上盖玻片, 置于偏光显微镜载物台上。选择适当的目镜和物镜, 选择滤波片, 控制光束强度和调节焦距, 使视野图像清晰, 观察并拍摄淀粉颗粒的偏光十字。

1.2.10 DSC 测试 差示扫描量热仪用于分析物质熔点。先将样品于 60 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h, 取 10 mg 的样品在 50 mL/min 的氮气气流下以 10 °C/min 的速度从室温加热到 290 °C^[22]。

1.2.11 TGA 测试 先将样品于 60 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h, 取大约 10 mg 的样品在氮气气氛中以 10 °C/min 的速度从室温加热到 800 °C^[22]。

1.2.12 淀粉在丙酮溶液中的溶解分散情况 将不同 DS 的乙酰化淀粉样品在室温下以 20 mg/mL 的浓度分散在丙酮中并振荡均匀, 1 h 后拍摄照片来说明淀粉在丙酮中的溶解与分散情况。

1.2.13 接触角测试 取干燥的淀粉样品用红外压片机压成薄厚均匀的片剂后放入真空干燥箱中, 在 50 °C、-0.090 MPa 条件下干燥 24 h 后取出, 将样品放置于载波片上置于接触角测试仪操作平台上, 用高精度注射器系统控制一滴 2 μ L 的去离子水滴缓慢滴加到乙酰化淀粉表面, 在滴加 5 s 后对液滴进行拍照, 测量其相应的接触角 $\theta_{w/o}$ 值。接触角采用仪器自带的手动法测量, 每个样品平行测量 3 次, 取其平均值。

1.3 数据处理

本次实验均进行三次重复操作, 结果使用平均值 \pm 标准差的形式表示, 采用 Prism 9 和 Origin 2018 对实验数据进行绘图处理, 用 Microsoft power point 进行图片拼接。

2 结果与分析

2.1 不同取代度乙酰化淀粉的制备

按照 1.2.2 的方法制备低取代度乙酰化淀粉, 样品取代度结果如图 1(A)所示, 从图中可以看出, 在反应时间为 0.25 h 时, 预处理过的淀粉乙酰化取代度

是未预处理淀粉的 5 倍左右, 随着反应时间的增加, 原淀粉的取代度不断增大, 两者的取代度差距逐渐减小。说明预处理能使乙酰化反应快速进行, 原因是淀粉的表面结构紧密且存在结晶区, 乙酸酐不易渗透到颗粒内部与结晶区内的淀粉分子发生反应, 但淀粉经预处理活化后, 其颗粒表面及结晶结构都受到破坏, 产生晶格缺陷, 结晶度下降, 酯化试剂容易渗透到颗粒内部使淀粉乙酰化^[13]。

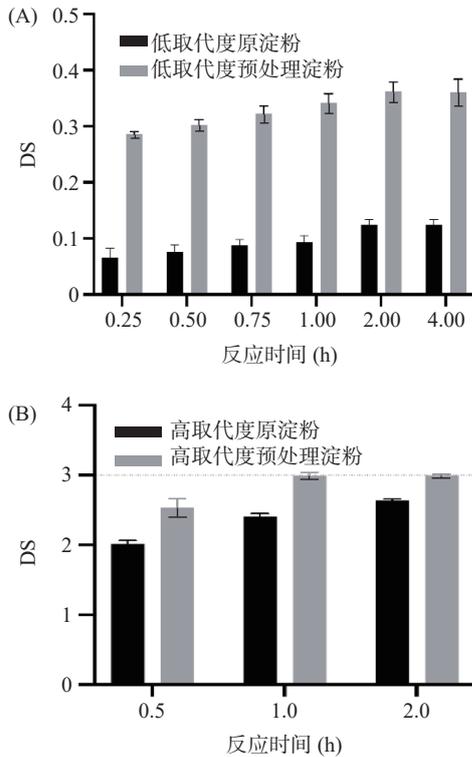


图 1 不同反应时间条件下乙酰化淀粉的取代度
Fig.1 Degree of substitution of acetylated starch under different reaction time
注: A.未添加催化剂; B.添加催化剂。

由于不加催化剂得到的乙酰化淀粉取代度太低, 为了获得高取代度的乙酰化淀粉, 本实验又探究了添加催化剂后预处理对淀粉乙酰化的影响。本次实验选择甲烷磺酸为催化剂, 首先探究了不同添加量的甲烷磺酸对乙酰化反应的影响, 由于甲烷磺酸添加量过多, 导致淀粉被降解, 得不到高取代度的乙酰化淀粉, 甲烷磺酸添加量过少, 起不到催化效率, 所以按照 1.2.3 的方法制备高取代度乙酰化淀粉, 样品取代度结果如图 1(B)所示。从图中可以看出, 在相同处理时间下, 预处理淀粉的乙酰化取代度大于未经预处理的淀粉, 并且, 经过预处理的淀粉, 在反应 1 h 时的取代度已经接近理论值 3, 进一步说明了预处理可以加快淀粉反应速率。由于在后续测试中发现原淀粉与预处理淀粉反应 0.5 h 制备的乙酰化淀粉产物物理化学性质差异较大, 所以后续选择乙酰化反应 0.5 h 的淀粉样品进行探究。

2.2 红外光谱 (FTIR) 分析

木薯原淀粉和不同取代度的乙酰化淀粉红外谱

图及其局部放大图如图 2 所示。原淀粉在 3380 cm^{-1} 处有一个明显的吸收峰值, 这归因于 -OH 键拉伸^[23], 通过比较红外谱图, 可以发现, 随着乙酰化淀粉取代度的增大, -OH 伸缩振动峰峰强逐渐减弱, 对于高取代度预处理淀粉, 该吸收峰接近消失, 说明淀粉结构中的羟基几乎全部参与了酯化反应。此外, 由于新基团 (O=C-CH_3) 的引入, 乙酰化淀粉样品还出现了新的吸收峰, 分别是 1750 cm^{-1} 出现的 C=O 伸缩振动强吸收峰和 1380 cm^{-1} 附近出现的 CH_3 振动峰^[24], 1240 cm^{-1} 和 1040 cm^{-1} 出现了符合酯基特征的 C-O-C 伸缩振动峰^[25], 而且随 DS 的增加新峰强度逐渐增强, 以上数据均证实了原淀粉发生了乙酰化反应。

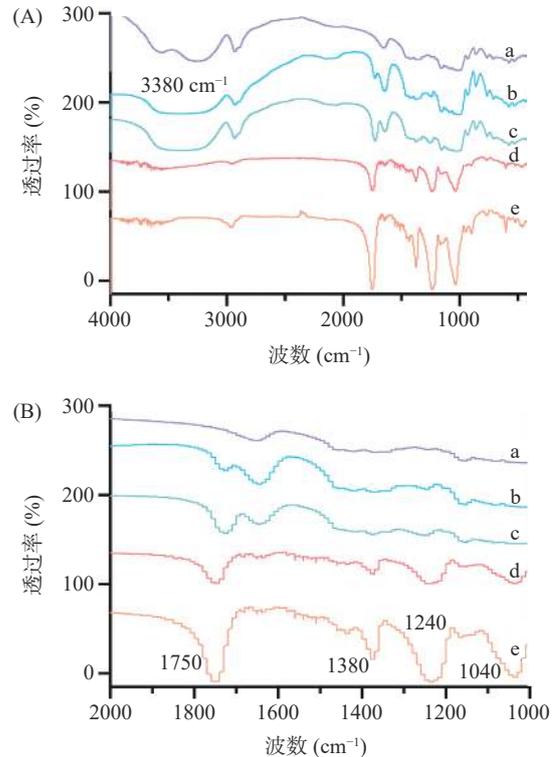


图 2 原淀粉和不同取代度乙酰化淀粉的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of nature starch and acetylated starch with different degrees of substitution

注: a.原淀粉; b.低取代度原淀粉; c.低取代度预处理淀粉; d.高取代度原淀粉; e.高取代度预处理淀粉; A.全图; B.局部放大图。

2.3 淀粉颗粒的结晶性

由图 3 所示, 木薯原淀粉在 15° 、 17° 、 18° 、 23° 有衍射峰, 属于 A 型晶体结构^[26], 预处理对于原淀粉的晶体结构几乎没有影响, 对于低取代度的淀粉, 还保留着原淀粉的晶体结构, 衍射峰较为明显, 对于高取代度的淀粉, 从晶体结构图可以看出, 晶体衍射峰已经消失, 而在 9° 和 21° 处出现了比较宽的大包峰, 表明高取代度的淀粉在制备过程中, 酸侵蚀到淀粉的结晶区, 使淀粉晶体结构被打破, 双螺旋被打开, 更多羟基暴露出来和乙酸酐发生酯化反应, 获得高取代度的乙酰化淀粉。

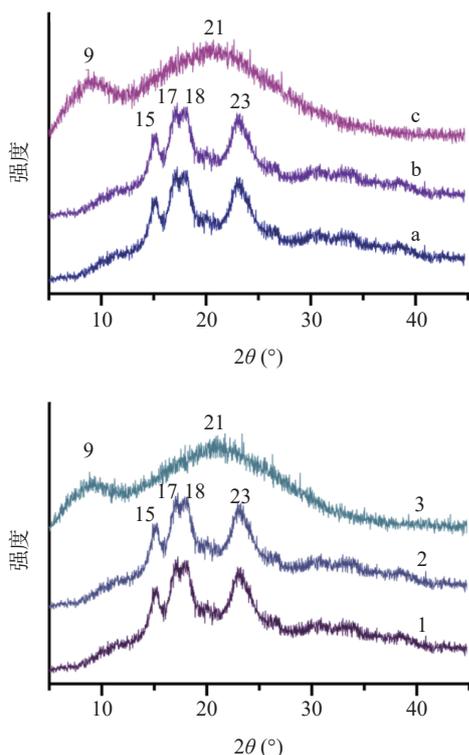


图3 原淀粉与不同取代度乙酰化淀粉的XRD图

Fig.3 XRD patterns of nature starch and acetylated starch with different degrees of substitution

注: a.原淀粉; b.低取代度原淀粉; c.高取代度原淀粉; 1.预处理淀粉; 2.低取代度预处理淀粉; 3.高取代度预处理淀粉。

2.4 ¹H-NMR 分析

为了进一步验证酸碱滴定的取代度数据,取高取代度原淀粉和高取代度预处理淀粉样品进行核磁共振分析,结果如图4所示,在2.09 ppm附近出现乙酰基

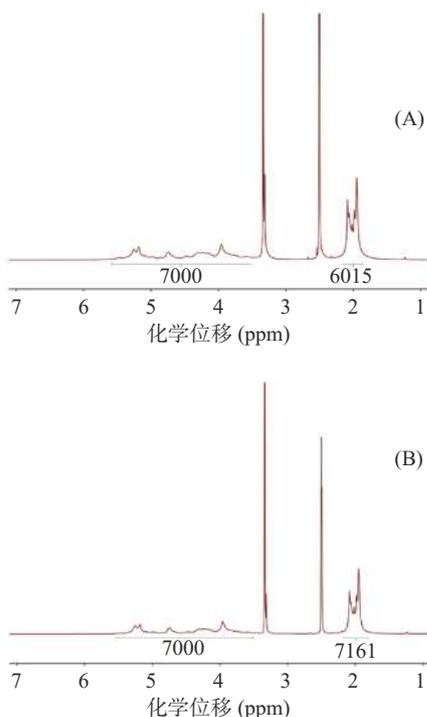


图4 乙酰化淀粉的¹H-NMR

Fig.4 ¹H-NMR of acetylated starch

注: A.高取代度原淀粉; B.高取代度预处理淀粉。

的质子信号峰,说明乙酰基被成功地接在淀粉单元上,同时根据1.2.7的方法通过核磁共振氢谱定量分析淀粉乙酰化取代度,计算结果如表1所示。当高取代度原淀粉样品的取代度采用酸碱滴定测定是2.02,采用核磁定量计算是2.00,当高取代度预处理样品的取代度采用酸碱滴定测定是2.54,采用核磁定量计算是2.39,两种方法测定结果基本相同,说明上述两种方法测定取代度都是很准确的。

表1 不同取代度乙酰化淀粉

Table 1 Acetylated starch with different degrees of substitution

样品	DS/滴定	DS/ ¹ H-NMR	乙酰化取代度(%)
A	2.02	2.00	66.7
B	2.54	2.39	83.3

注: A.高取代度原淀粉; B.高取代度预处理淀粉。

2.5 乙酰化淀粉颗粒形貌分析

原淀粉、预处理淀粉与不同取代度乙酰化淀粉样品在扫描电子显微镜下的形貌特征如图5所示,放大倍数为1000与5000。原淀粉颗粒呈圆形,颗粒表面光滑圆润,淀粉尺寸较大,预处理淀粉较原淀粉而言,对淀粉颗粒结构有一定的破坏作用,部分淀粉尺寸变小,淀粉颗粒表面光滑度下降。对于低取代度的淀粉,如图5中的(2)和(5)所示,乙酸酐不能完全破坏淀粉结构,只在淀粉表面进行乙酰化修饰,乙酰化反应程度不高。对于高取代度的淀粉,如图5中的(3)和(6)所示,在甲烷磺酸的作用下,淀粉晶体结构被打破,淀粉已经失去原本的形貌而呈多孔状,增大了乙酸酐和淀粉的接触面积,使取代度大大增加,相比于高取代度预处理淀粉而言,高取代度原淀粉还保留了极少部分原淀粉颗粒形貌,所以相同反应时间内,预处理淀粉乙酰化反应程度较原淀粉高,与上文研究结果一致。

2.6 偏光显微镜分析

淀粉的结晶区在偏振光的作用下,会产生双折射现象,这个现象被描述为偏光十字。原淀粉、预处理淀粉和不同取代度的乙酰化淀粉样品在偏光显微镜下的形貌特征如图6所示。通过观察淀粉在正常光与相同位置下偏振光的微观结构,可以看出,原淀粉在普通光下能看到淀粉颗粒,在偏振光下基本都能看到偏光十字,验证了淀粉由大量结晶区和少部分无定形区组成。预处理淀粉在普通光下能看到淀粉颗粒变小,但在偏振光下还能看到较多偏光十字。

对于低取代度的淀粉,如图6中(2)和(5)所示,可以看出此样品还保留大量原淀粉的晶体结构与原始样貌,在偏振光下,也存在大量的偏光十字,表明它们的晶体结构大部分都还存在。对于高取代度的淀粉,如图6中(3)和(6)所示,在相同处理时间下,原淀粉直接乙酰化的样品还存在极少部分偏光十字,预处理淀粉乙酰化的样品已经基本没有偏光十字了,说明预处理的淀粉样品在进行乙酰化反应时,酯化剂更容

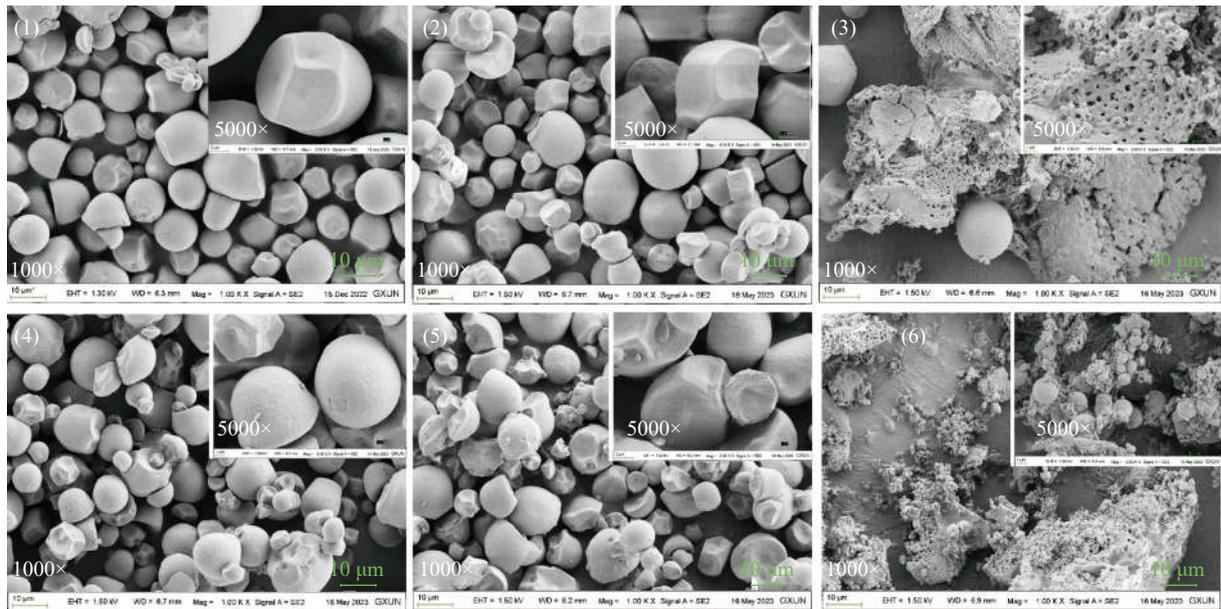


图 5 原淀粉与乙酰化淀粉的扫描电子显微镜图像

Fig.5 Scanning electron microscope image of nature starch and acetylated starch

注: (1): 原淀粉; (2): 低取代度原淀粉; (3): 高取代度原淀粉; (4): 预处理淀粉; (5): 低取代度预处理淀粉; (6): 高取代度预处理淀粉。

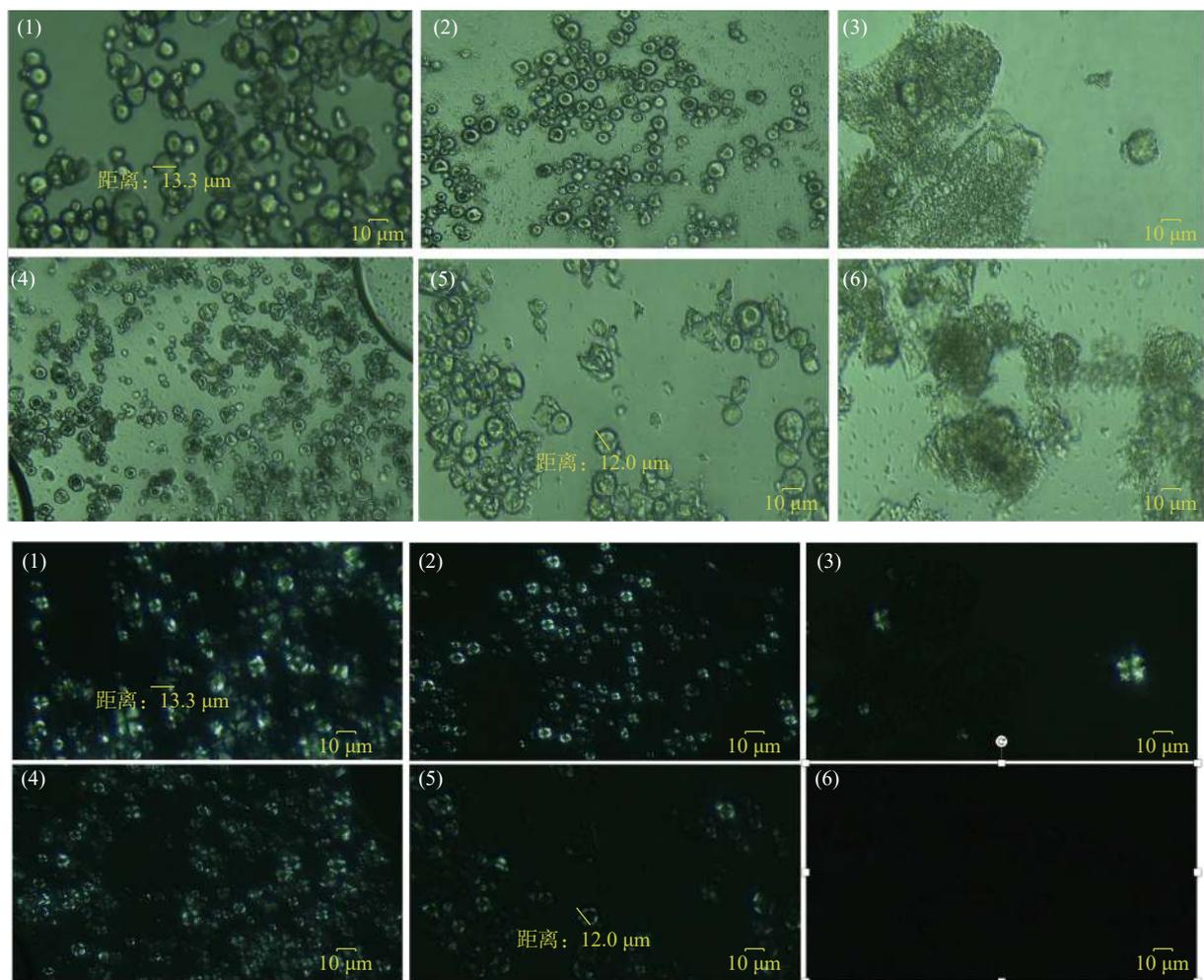


图 6 原淀粉与乙酰化淀粉的正常光图像与偏振光图像

Fig.6 Normal light image and polarized light image of nature starch and acetylated starch

注: (1): 原淀粉; (2): 低取代度原淀粉; (3): 高取代度原淀粉; (4): 预处理淀粉; (5): 低取代度预处理淀粉; (6): 高取代度预处理淀粉。

易进入淀粉的结晶区,使淀粉反应的更彻底,将淀粉的晶体结构完全破坏掉,这与 XRD 的结果一致。

2.7 热力学分析

2.7.1 DSC 分析 由于天然淀粉是多羟基聚合物,其葡萄糖分子单元通过氢键作用聚合形成晶体结构,导致其熔融温度高于其分解温度,热塑性能较差^[27]。如图 7(A)所示,原淀粉在 285 °C 开始发生软化,同时伴随着样品的热分解,与董琪^[28]描述的结论一致。相比于原淀粉,从乙酰化淀粉 DSC 曲线可以看出,如图 7(B)所示,乙酰化淀粉的熔融峰降低至 160 °C 左右,与文献描述温度范围一致^[29]。较低的熔融温度使淀粉具有热塑性,熔点接近聚乳酸等其它高分子聚合材料,增强了淀粉材料的共混性,极大地增加了其在材料方向的应用潜力。在相同反应时间内,对于高取代度原淀粉而言,高取代度预处理淀粉的熔点更低,这表明淀粉熔融温度与其乙酰化反应的取代度有关。

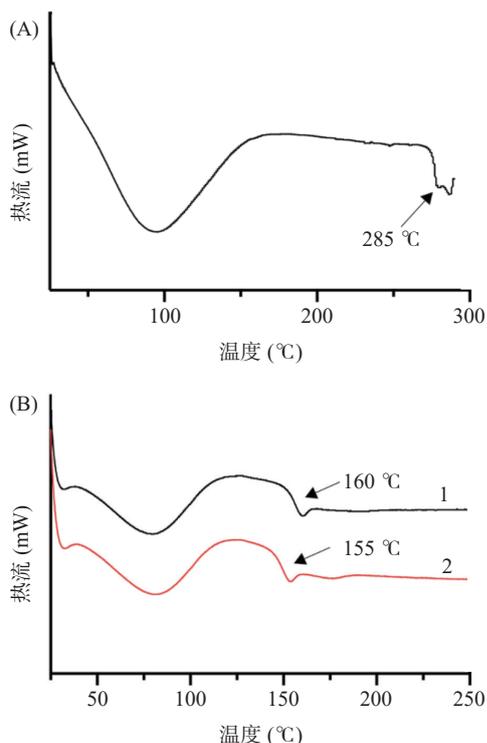


图 7 原淀粉与乙酰化淀粉的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of nature starch and acetylated starch
注: A.原淀粉; B.1.高取代度原淀粉; 2.高取代度预处理淀粉。

2.7.2 TG 分析 热重曲线用于检测乙酰化引起的热稳定性变化,并确定材料在加热时的重量损失。原淀粉和乙酰化淀粉的 TG 曲线如图 8 所示。原淀粉在 400 °C 以下有两段损失,第一段损失在 100 °C 左右,为水的损失^[30-31],第二个阶段损失在 280 °C,是淀粉的分解温度,进一步加热至 500 °C 导致淀粉碳化和灰烬形成^[32]。对于乙酰化淀粉,第二段分解温度增加到 320~340 °C,说明酯化淀粉热稳定性更强,与 Imre 等^[8]研究一致,这种热稳定性的增强可以归因于乙酰化后淀粉分子中剩余的羟基含量低。这是由于淀粉

的主要分解机制是水作为淀粉分子间或分子内脱水反应的主要产物^[32],剩余的羟基数量越少,淀粉酯的热稳定性就越好^[33],因此高取代度对淀粉的热稳定性存在有益影响。并且在相同乙酰化反应时间内,高取代度预处理淀粉的分解温度高于高取代度原淀粉,进一步说明了在相同反应时间内预处理淀粉的反应效率更高。

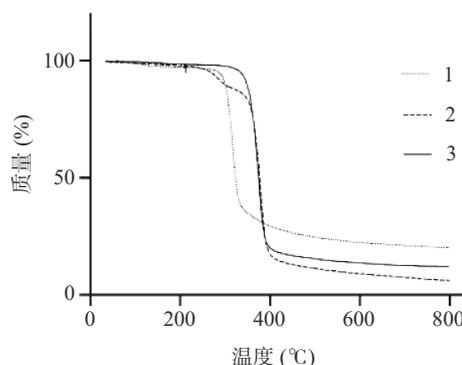


图 8 原淀粉与乙酰化淀粉的 TG 曲线

Fig.8 TG curves of nature starch and acetylated starch
注: 1.原淀粉; 2.高取代度原淀粉; 3.高取代度预处理淀粉。

2.8 不同取代度乙酰化淀粉在丙酮溶液中溶解性

对于乙酰化淀粉而言,取代度越大,其葡萄糖单元的羟基被酯化的越多,当取代度大到一定程度时,淀粉的亲水基团几乎被疏水基团所取代,淀粉就可以溶解在有机溶剂中。本文选取丙酮溶剂作为研究对象,考察了原淀粉与不同取代度乙酰化淀粉在丙酮溶液中的溶解性。溶解情况如图 9 所示,可以看出原淀粉由于存在大量亲水基团不能溶解于丙酮,淀粉都沉积在底部,低取代度淀粉可以分散在丙酮溶液中,但是不能溶解。对于高取代淀粉而言,在相同处理时间内(0.5 h),高取代度预处理淀粉可以在丙酮溶液中完全溶解,而高取代度原淀粉还有部分颗粒未能溶解。溶解情况分析表明,预处理可以加快淀粉的反应效率,使其乙酰化反应半小时就可制备出能溶解在有机溶剂中的淀粉,为加快淀粉在材料行业的应用提供了新思路。

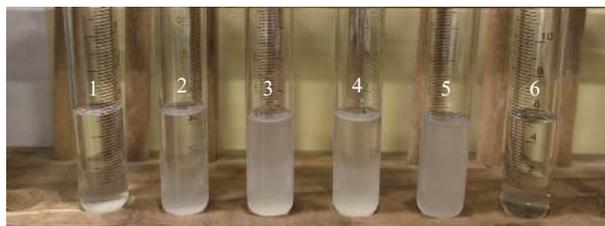


图 9 不同取代度乙酰化淀粉在丙酮溶液中的溶解分散情况
Fig.9 Dissolution and dispersion of starch with different degree of substitution in acetone solution

注: 1.原淀粉; 2.低取代度原淀粉; 3.预处理淀粉; 4.低取代度预处理淀粉; 5.高取代度原淀粉; 6.高取代度预处理淀粉。

2.9 乙酰化淀粉疏水性接触角

本次探究了不同取代度乙酰化淀粉的接触角,测试结果如图 10 所示。由于原淀粉颗粒表面充满

了富含-OH 的大分子,它可以在水中形成氢键,在水滴滴落瞬间立马将水滴沁入。对于预处理淀粉而言,如图 10 中(4)所示,预处理不能改变淀粉的亲水性,但是在相同的乙酰化处理时间内,预处理淀粉乙酰化的疏水性接触角比原淀粉乙酰化的疏水性接触角大,如图 10 中(2)和(5)与(3)和(6)所示,表明了相同时间内预处理淀粉与酰化剂的反应程度更大,可以加快乙酰化的反应进程。随着取代度的增大,淀粉的疏水性接触角越来越大,在乙酰化反应 0.5 h 的条件下其接触角就可达 $69.006^\circ \pm 0.520^\circ$ 。

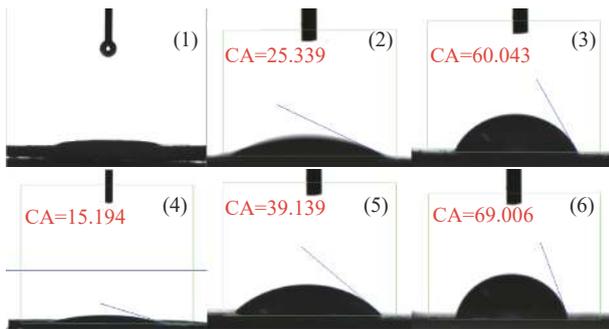


图 10 不同取代度乙酰化淀粉的接触角

Fig.10 Contact angle of acetylated starch with different degree of substitution

注:1 原淀粉;2 低取代度原淀粉;3 高取代度原淀粉;4 预处理淀粉;5 低取代度预处理淀粉;6 高取代度预处理淀粉。

3 结论

本文以原木薯淀粉/预处理淀粉为原料,甲烷磺酸为催化剂,在淀粉与乙酸酐的摩尔比为 1:3,反应温度为 75°C 的条件下,通过控制反应时间的变化制备了不同取代度乙酰化淀粉,傅里叶红外光谱与核磁共振氢谱结果表明乙酰化反应成功。通过相同乙酰化反应时间下原淀粉与预处理淀粉取代度相比,表明预处理淀粉可以缩短反应时间。预处理淀粉乙酰化处理 0.5 h 时就可以在丙酮溶液中全部溶解,接触角可达 $69.006^\circ \pm 0.520^\circ$,XRD 与偏光显微镜分析结果表明经过催化剂处理产生的高取代度淀粉晶体结构被打破。在电子显微镜下高取代度淀粉已经失去原本淀粉形貌而呈现多孔状。热分析表明乙酰化会使淀粉具有热塑性,热稳定性增强,极大地增大了淀粉在复合材料行业的应用潜力。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] MARTINEZ M M, BOUKID F. Future-proofing dietary pea starch[J]. *ACS Food Science & Technology*, 2021, 1(8): 1371-1372.
- [2] YANG S X, MA H H, CHEN Y X, et al. Optimization of processing parameters in poly(lactic acid)-reinforced acetylated starch composite films by response surface methodology[J]. *Iran Polym J*, 2023, 32(3): 251-261.
- [3] XU J T, ANDREWS T D, SHI Y C. Recent advances in the

preparation and characterization of intermediately to highly esterified and etherified starches: A review[J]. *Starch-Starke*, 2020, 72(3-4): 1900238.

[4] CYRAS V P, ZENKLUSEN M C T, VAZQUEZ A. Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(6): 4313-1319.

[5] SANTANDER-ORTEGA M J, STAUNER T, LORETZ B, et al. Nanoparticles made from novel starch derivatives for transdermal drug delivery[J]. *J Control Release*, 2010, 141(1): 85-92.

[6] 袁怀波, 谢武, 钱门生. 木薯酯化淀粉的干法快速制备及性质研究[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(11): 57-61. [YUAN H B, XIE W, QIAN M S. Rapid dry preparation and properties of esterified cassava starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, 25(11): 57-61.]

[7] SAGAR A D, MERRILL E W. Properties of fatty-acid esters of starch[J]. *J Appl Polym Sci*, 1995, 58(9): 1647-1656.

[8] IMRE B, VILAPLANA F. Organocatalytic esterification of corn starches towards enhanced thermal stability and moisture resistance[J]. *Green Chem*, 2020, 22(15): 5017-5031.

[9] 王占全. 醋酸乙烯酯法制备醋酸酯淀粉的乙醛残留研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021. [WANG Z Q. Study on acetaldehyde residue of acetate starch prepared by vinyl acetate method[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.]

[10] 周雪莹. 不同取代度乙酰化高直链玉米淀粉制备及功能特性研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022. [ZHOU X Y. Preparation and functional properties of acetylated high amylose corn starch with different substitution degrees[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2022.]

[11] 张建勇, 江和源, 崔宏春, 等. EGCG 乙酰化分子修饰取代度影响因素分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(5): 54-59. [ZHANG J Y, JIANG H Y, CUI H C, et al. Major factors affecting substitution degree of acetylated EGCG[J]. *Food Science*, 2017, 38(5): 54-59.]

[12] 梁颖. 以改性淀粉为多元醇制备透明聚氨酯涂层[D]. 北京: 北京化工大学, 2020. [LIANG Y. The transparent polyurethane coating was prepared by using modified starch as polyol[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.]

[13] 陈渊. 机械活化强化淀粉乙酰化的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2007. [CHEN Y. Study on enhanced acetylation of starch by mechanical activation[D]. Nanning: Guangxi University, 2007.]

[14] 包浩, 刘忠义, 彭丽, 等. 超声波强化制备高取代度大米淀粉乙酸酯[J]. *化工进展*, 2015, 34(3): 810-814,824. [BAO H, LIU Z Y, PENG L, et al. Synthesis of acetylated rice starch with high degree of substitution by ultrasonic wave intensification[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(3): 810-814,824.]

[15] 姚先超, 史永桂, 焦思宇, 等. 食用级淀粉纳米颗粒乙酰化疏水改性及其消化特性[J]. *食品科学*, 2022, 43(12): 25-28. [YAO X C, SHI Y G, JIAO S Y, et al. Hydrophobic modification of food-grade starch nanoparticles by acetylation and its digestion characteristics[J]. *Food Science*, 2022, 43(12): 25-28.]

[16] 郭春香, 吴修利, 姜雪, 等. 高取代度醋酸酯淀粉及膜的制备与表征[J]. *食品科技*, 2018, 43(7): 239-242. [GUO C X, WU X L, JIANG X, et al. Preparation and characterization of high degree of substitution acetate starch and film[J]. *Food Science and Technology*, 2018, 43(7): 239-242.]

[17] TUPA M V, RAMIREZ J A A, VAZQUEZ A, et al. Organocatalytic acetylation of starch: Effect of reaction conditions on DS and characterisation of esterified granules[J]. *Food Chem-*

- istry, 2015, 170: 295–302.
- [18] NUTAN M T H, VAITHIYALINGAM S R, KHAN M A. Controlled release multiparticulate beads coated with starch acetate: Material characterization, and identification of critical formulation and process variables[J]. *Pharm Dev Technol*, 2007, 12(3): 307–320.
- [19] 刘燕. 山药粉及其交联淀粉的制备与表征[D]. 保定: 河北农业大学, 2019. [LIU Y. Preparation and characterization of yam powder and its crosslinked starch[D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2019.]
- [20] ELOMAA M, ASPLUND T, SOININEN P, et al. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, H-1 NMR and TGA/IR[J]. *Carbohydr Polym*, 2004, 57(3): 261–267.
- [21] STEVENSON D G, JANE J L, INGLETT G E. Physico-chemical properties of pin oak (*Quercus palustris* Muenchh.) acorn starch[J]. *Starch-Starke*, 2006, 58(11): 553–560.
- [22] VEGA D, VILLAR M A, FAILLA M D, et al. Thermogravimetric analysis of starch-based biodegradable blends[J]. *Polym Bull*, 1996, 37(2): 229–235.
- [23] YUAN K, LI X F, YANG X D, et al. Effect of bacterial cellulose nanofibers incorporation on acid-induced casein gels: Microstructures and rheological properties[J]. *Int J Food Eng*, 2022, 18(1): 41–51.
- [24] CHIN S F, SALIM A, PANG S C. Starch acetate nanoparticles as controlled release nanocarriers for piperine[J]. *Starch-Starke*, 2021, 73(11-12): 2100054.
- [25] HU N, LI L N. Optimization of chestnut starch acetate synthesis by response surface methodology and its effect on dough properties[J]. *J Food Process Pres*, 2021, 45(5): e15431.
- [26] KATOPO H, SONG Y, JANE J L. Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches[J]. *Carbohydr Polym*, 2002, 47(3): 233–244.
- [27] 钟嘉杭, 辛勇. 聚乳酸/热塑性淀粉共混物研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 160–168. [ZHONG J H, XIN Y. Progress of polylactic acid/thermoplastic starch blends[J]. *Polymer materials Science and Engineering*, 2022, 38(11): 160–168.]
- [28] 董琪. 高直链淀粉醋酸酯合成及其与聚己内酯共混纤维的结构与性能[D]. 上海: 东华大学, 2004. [DONG Q. Synthesis of high amylose acetate and its structure and properties of blended fiber with polycaprolactone[D]. Shanghai: Donghua University, 2004.]
- [29] WANG X, GAO W Y, ZHANG L M, et al. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yam starch acetates with different degrees of substitution[J]. *Sci China Ser B*, 2008, 51(9): 859–865.
- [30] TUPA M, MALDONADO L, VAZQUEZ A, et al. Simple organocatalytic route for the synthesis of starch esters[J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(1): 349–357.
- [31] DI FILIPPO S, TUPA M V, VAZQUEZ A, et al. Organocatalytic route for the synthesis of propionylated starch[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 137: 198–206.
- [32] THIEBAUD S, ABURTO J, ALRIC I, et al. Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65(4): 705–721.
- [33] RUDNIK E, MATUSCHEK G, MILANOV N. Thermal properties of starch succinates[J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 427(1–2): 163–166.