

# 高取代度淀粉醋酸酯合成工艺优化及结构表征

李海龙, 陈 鹏, DIOP Cherif Ibrahima Khalil, 谢笔钧, 孙智达\*

(华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 以玉米淀粉为实验材料, 在催化剂用量、醋酸与醋酸酐体积比、反应时间、反应温度 4 个单因素试验基础上, 利用响应面设计法进行试验设计, 获得取代度与各单因素的函数关系, 并建立高取代度淀粉醋酸酯合成工艺模型。通过回归方程和响应曲面, 得到淀粉醋酸酯最佳合成工艺为催化剂用量 0.11mL、醋酸与醋酸酐体积比 1:1.39、反应时间 1.59h、反应温度 87.61℃。验证实验结果显示, 在此条件下淀粉醋酸酯取代度为 2.95。傅里叶红外光谱分析表明, 淀粉醋酸酯葡萄糖单元上的羟基逐渐发生酯化, 而且随着取代度测定值升高, 乙酰基含量增大。扫描电镜照片显示, 淀粉醋酸酯表面变得更为粗糙, 孔隙增多且呈蜂窝状, 说明酯化反应不仅发生在淀粉颗粒表面, 同时也发生在淀粉颗粒内部。

**关键词:** 淀粉醋酸酯; 合成工艺; 响应面法; 取代度; 红外色谱; 扫描电镜

## Highly Substituted Starch Acetate: Optimization of Synthesis Process and Structural Characterization

LI Hai-long, CHEN Peng, DIOP Cherif Ibrahima Khalil, XIE Bi-jun, SUN Zhi-da\*

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** To optimize the process for the synthesis of starch acetate from corn starch, the effects of catalyst amount, the volume mixing ratio of acetic acid to acetic anhydride, and reaction time and temperature on the degree of substitution (DS) of starch were evaluation by single factor experiments, and a mathematical model describing the functional relationship between starch DS and the above four variables was set up based on a 29-run, 4-factor, 3-level response surface design coupled with multiple regression fitting. The model was subjected to analysis of variance and response surface analysis, and the results showed that the optimum conditions for the synthesis of starch acetate were as follows: catalyst amount of 0.11 mL and the mixing ratio of acetic acid to acetic anhydride of 1:1.39 by volume for a reaction period of 1.59 h at 87.61 °C. Validation experiments indicated that the maximum substitution degree of starch acetate was 2.95 under these conditions. FTIR results indicated that the hydroxyl groups in each glucose unit of starch acetate were gradually esterified, and meanwhile the content of acetyl group became higher with the increase of substitution degree. Scanning electron microscopic (SEM) observations revealed that the surface of starch acetate was much rougher, had increased porosity and displayed cellular structure, indicating that the esterification occurred not only on the surface but also inside of starch granule.

**Key words:** starch acetate; synthesis process; response surface methodology; substitution degree; infrared spectroscopy; scanning electron microscope

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)04-0001-06

淀粉是一种来源丰富、价格低廉且可再生的天然高分子, 然而由于含有大量羟基, 限制了其在某些领域的利用, 因此常常对淀粉进行改性使之获得一些独特的性质<sup>[1-3]</sup>。淀粉醋酸酯又名乙酰化淀粉, 它是变性淀粉的一个重要类型, 是淀粉大分子中的羟基在一定条件

下, 与醋酸或其他醋酸衍生物发生反应得到的一种衍生物<sup>[4-6]</sup>。低取代度淀粉醋酸酯主要应用于食品工业, 具有糊化温度降低、黏度及透明度高、不凝胶等特点<sup>[7]</sup>; 高取代度淀粉醋酸酯主要在生物可降解材料等领域应用, 成膜性好, 热塑性优良<sup>[8-11]</sup>。

收稿日期: 2010-04-05

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD27B09-4)

作者简介: 李海龙(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品化学与天然产物化学。E-mail: gegy202@sina.com

\* 通信作者: 孙智达(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学。E-mail: sunzhida@mail.hzau.edu.cn

本研究通过单因素试验探讨不同反应条件对合成淀粉醋酸酯取代度的影响,而后利用 Design-Expert 7.0.1.0 软件建立正交试验,以取代度为指标,优化淀粉醋酸酯合成工艺。同时,利用傅里叶红外光谱、扫描电镜等手段,表征改性淀粉的化学结构和微观形态的变化。本研究通过单因素试验和响应面试验方法建立淀粉醋酸酯合成反应模型,突出反映多因素交互作用对于合成淀粉醋酸酯取代度的影响,从而细化出高取代度淀粉醋酸酯的最佳合成条件。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

玉米淀粉(食品级,直链淀粉含量 25%) 武汉淀粉厂;冰醋酸、醋酸酐、浓硫酸、无水乙醇、氢氧化钾、浓盐酸、酚酞均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

BSA224S 型分析天平 赛多利斯科学仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 上海东玺制冷仪器设备公司;FE20 型 pH 计 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;SHZ-C 型真空抽滤机 巩义市予华仪器有限公司;GZX-9140MBE 数显干燥箱 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;NEXU 型红外光谱仪 美国热电公司;JSM-6390/LV 型扫描电子显微镜 日本 NTC 公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 淀粉醋酸酯合成<sup>[8,12]</sup>

以玉米淀粉为实验材料,浓硫酸为催化剂,醋酸酐为酯化剂,冰醋酸为活化剂进行淀粉醋酸酯的合成。称取 10.00g 玉米淀粉于三口烧瓶中,加入一定量冰醋酸,在室温下磁力搅拌 3min。按一定体积比加入醋酸酐,然后缓慢加入一定体积比的浓硫酸和冰醋酸混合液,加入的冰醋酸和醋酸酐的总体积为 50mL。将三口烧瓶密封并连接冷凝装置后,置于水浴中,在一定温度下磁力搅拌反应一定时间。反应结束,将反应液倾倒入装有 5 倍反应液体积的蒸馏水的容器中,迅速搅拌,真空抽滤并用蒸馏水多次洗涤滤出物,至 pH 值呈中性,沉淀物于 50℃ 烘干,研磨,过 100 目筛,封装储存在干燥器中,待用。

#### 1.3.2 淀粉醋酸酯取代度的测定<sup>[13]</sup>

##### 1.3.2.1 测定步骤

准确称取样品 0.5g(干基),置于 250mL 碘量瓶中,加入 25mL 75% 去离子水乙醇溶液。盖住瓶塞,在 50℃ 水浴摇床中振荡 30min。冷却到室温后,准确加入 20mL 0.5mol/L 氢氧化钾标准溶液,轻微振荡,塞紧瓶口,于

室温下放置 72h,并不时振荡。用 0.5mol/L 标准盐酸溶液滴定剩余碱,以酚酞为指示剂。同时用原淀粉做空白滴定,步骤同上。

#### 1.3.2.2 乙酰基含量、取代度(DS)计算

$$w/\% = \frac{(V_2 - V_1) \times 10^{-3} \times c \times 43}{m} \times 100$$

$$DS = \frac{162w}{43 - (43 - 1)w}$$

式中:  $w$  为淀粉醋酸酯每个乙酰基葡萄糖单元中含有的乙酰基质量分数;  $V_2$ 、 $V_1$  分别为原淀粉和改性淀粉滴定时所用标准盐酸溶液的体积/mL;  $c$  为标准盐酸溶液的浓度/(mol/L);  $m$  为所测淀粉醋酸酯样品的质量; 43 和 162 分别为乙酰基和原淀粉每个葡萄糖单元的相对分子质量。

### 1.3.3 单因素试验

研究对酯化反应影响较大的 4 个因素即催化剂量、醋酸与醋酸酐体积比、反应时间、反应温度对合成淀粉醋酸酯的影响,以取代度为评价指标。

#### 1.3.4 高取代度淀粉醋酸酯合成工艺优化响应面试验

根据单因素试验结果设计四因素三水平的响应面试验。

#### 1.3.5 统计与分析方法

利用 Design-Expert 7.0.1.0 软件进行设计和分析<sup>[14]</sup>。

#### 1.3.6 淀粉醋酸酯的化学结构分析

采用傅里叶红外光谱仪分析原淀粉和淀粉醋酸酯的化学结构。实验采用 KBr 压片法,将原淀粉和新合成的淀粉醋酸酯分别分散在 KBr 中,淀粉与 KBr 质量比为 1:50,将混合粉末于 50℃ 烘箱中干燥过夜,再置于红外灯下干燥 2h,研磨后压成透明薄片,在傅里叶红外光谱仪上进行测定,扫描范围 400~4000cm<sup>-1</sup>。

#### 1.3.7 淀粉醋酸酯的表面形貌分析

淀粉的表面微观形貌通过扫描电子显微镜显微照相表征。将少量 50℃ 干燥过夜的样品均匀涂在样品台的双面胶上,喷金 10nm 左右,然后于扫描电镜下分别放大 500 倍和 2000 倍,以观察淀粉颗粒表面形貌,扫描电镜工作电压为 10kV。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验结果

#### 2.1.1 催化剂用量对淀粉醋酸酯取代度的影响

固定醋酸与醋酸酐体积比 2:3、反应时间 1.5h、反应温度 60℃,从图 1 可以看出,适当的提高催化剂浓硫酸用量可以使取代度提高,在浓硫酸用量 0.19mL 时取代度达到最大值,随着催化剂用量的继续提高,由于淀粉降解加剧,取代度趋于下降。

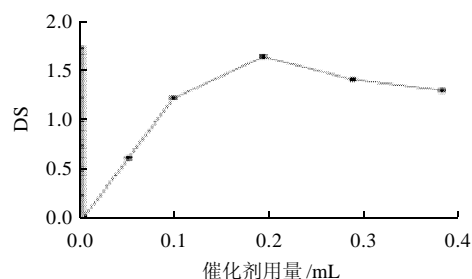


图1 催化剂用量对取代度的影响

Fig.1 Effect of catalyst amount on substitution degree

## 2.1.2 醋酸与醋酸酐体积比对淀粉醋酸酯取代度的影响

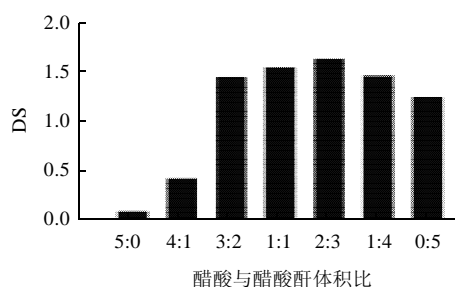


图2 醋酸与醋酸酐体积比对取代度的影响

Fig.2 Effect of acetic acid/acetic anhydride volume ratio on substitution degree

固定催化剂用量 0.19mL、反应时间 1.5h、反应温度 60℃, 从图 2 可以看出, 适当的提高醋酸酐的比例可以使取代度增加, 在醋酸与醋酸酐体积比为 2:3 时取代度达到最大值, 随着醋酸酐比例的继续增加, 取代度趋于下降, 这主要是因为醋酸酐的穿透能力较弱, 无法与淀粉内部反应基团充分接触, 而醋酸的穿透能力较强, 可以使淀粉结构溶胀, 从而暴露出更多的反应位点与醋酸酐进行反应。由此可说明醋酸酐是主要的乙酰化剂, 而醋酸的主要作用是使淀粉溶胀, 进而促进催化剂和乙酰化剂与淀粉的接触, 起到活化的作用。

## 2.1.3 反应时间对淀粉醋酸酯取代度的影响

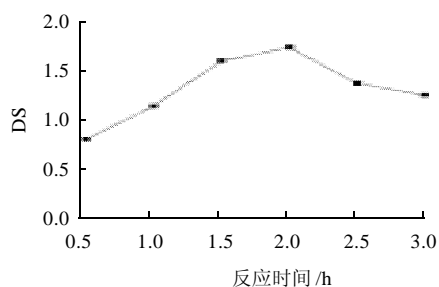


图3 反应时间对取代度的影响

Fig.3 Effect of reaction time on substitution degree

固定催化剂用量 0.19mL、醋酸与醋酸酐体积比 2:3、反应温度 60℃。从图 3 可以看出, 适当增加反应时间可以使取代度提高, 在 2.0h 时取代度达到最大值, 随着时间继续延长, 取代度逐渐下降。原因可能如下, 醋酸可以破坏淀粉表面结构, 但若反应时间过短, 乙酰化剂醋酸酐无法与淀粉内部反应基团充分接触, 造成反应不充分, 因而适度延长时间, 可以使酯化充分, 进而提高取代度。但若反应时间过长, 酯化淀粉降解程度加剧, 又将导致取代度下降。

## 2.1.4 反应温度对淀粉醋酸酯取代度的影响

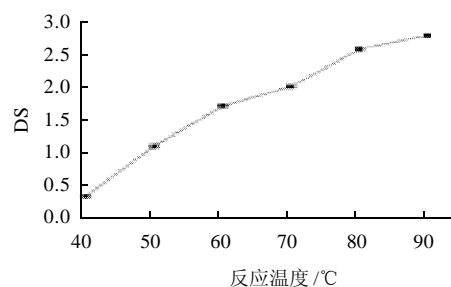


图4 反应温度对取代度的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on substitution degree

固定催化剂用量 0.19mL、醋酸与醋酸酐体积比 2:3、反应时间 2.0h。从图 4 可以看出, 随着温度升高, 淀粉取代度增加。这是因为随着温度升高, 淀粉结构变得更加疏松, 同时分子热运动加快有助于反应基团间的接触; 此外, 酯化反应是吸热反应, 温度升高有利于反应进行。当反应温度达到 90℃ 时, 其取代度达到最大值, 但产物颜色变得较深, 说明其他副反应也逐渐增加。

## 2.2 淀粉醋酸酯合成响应面试验

## 2.2.1 响应面试验设计及结果

根据响应面正交组合设计的原则, 综合单因素试验所得结果, 采用四因素三水平(表 1)的响应面分析法, 数据处理采用统计软件 Design-Expert 7.0.1.0 来完成, 需 29 组试验求解, 试验设计及结果见表 2。

表1 淀粉醋酸酯合成响应面试验因素与水平

Table 1 Factors and levels in response surface design for the optimization of starch acetate synthesis

因素	水平		
	-1	0	1
A 催化剂用量 /mL	0.05	0.19	0.38
B 醋酸与醋酸酐体积比	4:1	2:3	1:4
C 反应时间 /h	1.0	2.0	3.0
D 反应温度 /°C	60	75	90

表2 淀粉醋酸酯合成响应面试验设计和结果 $L_{29}(3^4)$ 

Table 2 Response surface design matrix and experimental results

试验号	A	B	C	D	DS
1	0.19	1:4	3.0	75	1.69
2	0.38	2:3	2.0	60	1.71
3	0.19	2:3	2.0	75	2.39
4	0.19	1:4	2.0	90	2.87
5	0.38	4:1	2.0	75	0.33
6	0.19	2:3	2.0	75	2.36
7	0.19	2:3	1.0	90	2.62
8	0.19	4:1	3.0	75	1.09
9	0.19	4:1	1.0	75	0.42
10	0.19	4:1	2.0	90	2.03
11	0.19	4:1	2.0	60	0.33
12	0.38	1:4	2.0	75	2.14
13	0.38	2:3	1.0	75	1.91
14	0.19	1:4	2.0	60	1.23
15	0.05	4:1	2.0	75	1.01
16	0.19	1:4	1.0	75	1.73
17	0.05	2:3	2.0	60	0.63
18	0.38	2:3	3.0	75	2.09
19	0.38	2:3	2.0	90	2.91
20	0.19	2:3	2.0	75	2.28
21	0.19	2:3	2.0	75	2.34
22	0.19	2:3	3.0	60	1.23
23	0.05	2:3	2.0	90	2.48
24	0.19	2:3	1.0	60	1.14
25	0.05	2:3	1.0	75	1.56
26	0.05	1:4	2.0	75	1.51
27	0.19	2:3	2.0	75	2.23
28	0.05	2:3	3.0	75	1.39
29	0.19	2:3	3.0	90	2.68

2.2.2 模型的建立及其显著性检验<sup>[15-16]</sup>

利用 Design-Expert 7.0.1.0 软件对表2 试验数据进行多元回归拟合, 得到合成淀粉醋酸酯取代度对催化剂用量(A)、醋酸与醋酸酐体积比(B)、反应时间(C)、反应温度(D)的二次多项回归模型为:

$$DS = 2.46 + 0.15A - 0.48B + 0.15C + 0.80D - 0.47A^2 - 0.86B^2 - 0.34C^2 - 0.048D^2 - 0.42AB + 0.096AC - 0.19AD + 0.18BC + 0.039BD - 0.0075CD$$

响应值(淀粉醋酸酯的取代度)的试验值与回归方程预测值的相关系数 $R^2=0.9920$ , 即拟合情况良好, 说明采用响应面法优化淀粉醋酸酯合成工艺的试验设计所得的回归方程模型可行。

各因素与响应值之间线性关系的显著性由 $F$ 值检验判定, 概率 $P$ 值越小, 则其相应变量的显著性越高。由表3 方差分析可以看出, 回归模型 $F=124.30 > F_{0.01(14,4)}=14.24$ ,  $P < 0.0001$ , 表明二次多元回归模型极显著; 失拟 $F=2.67 < F_{0.05(14,10)}=2.86$ , 失拟项 $P=0.1786 > 0.05$ , 模拟失拟不显著; 模拟的调整确定系数 $R^2=0.9840$ , 说

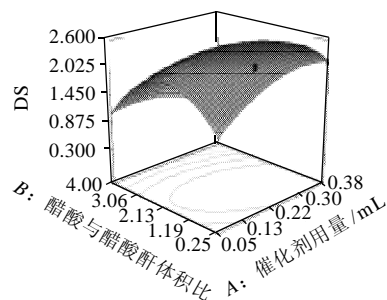
明该模型能解释98.40% 响应值变化。综上所述, 该模型拟合程度比较好, 试验误差小, 适合用来进行淀粉醋酸酯合成的分析和预测。模型中一次项 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 极显著, 从 $F$ 值看出单因素的影响顺序 $D > B > C > A$ ; 二次项 $A^2$ 、 $B^2$ 、 $C^2$ 极显著; 交互项 $AB$ 、 $AD$ 、 $BC$ 极显著,  $AC$ 、 $BD$ 、 $CD$ 不显著。

表3 回归模型方差分析表

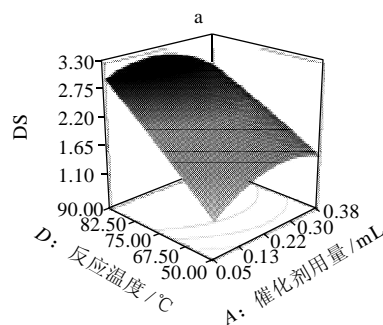
Table 3 Variance analysis of developed quadratic regression model

方差来源	总方差	自由度	均方	$F$ 值	$P$ 值	显著性
回归模型	15.82	14	1.13	124.30	< 0.0001	**
A	0.11	1	0.11	11.96	0.0038	**
B	2.73	1	2.73	300.50	< 0.0001	**
C	0.18	1	0.18	20.01	0.0005	**
D	4.93	1	4.93	542.25	< 0.0001	**
AB	0.75	1	0.75	82.26	< 0.0001	**
AC	0.028	1	0.028	3.12	0.0989	
AD	0.10	1	0.10	11.52	0.0044	**
BC	0.18	1	0.18	19.91	0.0005	**
BD	$8.304 \times 10^{-3}$	1	$8.304 \times 10^{-3}$	0.91	0.3553	
CD	$2.250 \times 10^{-4}$	1	$2.250 \times 10^{-4}$	0.025	0.8772	
$A^2$	0.77	1	0.77	84.73	< 0.0001	**
$B^2$	0.57	1	0.57	62.55	< 0.0001	**
$C^2$	0.74	1	0.74	81.07	< 0.0001	**
$D^2$	0.015	1	0.015	1.67	0.2174	
残差	0.13	14	$9.089 \times 10^{-3}$			
失拟	0.11	10	0.011	2.67	0.1786	
纯误差	0.017	4	$4.150 \times 10^{-3}$			
总误差	15.94	28				

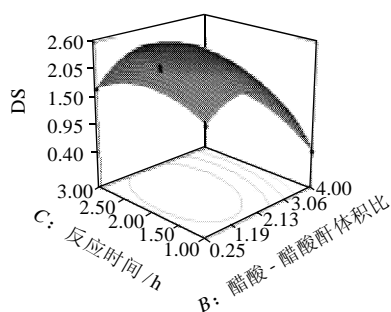
注:  $F_{0.01(14,4)}=14.24$ ;  $F_{0.05(14,10)}=2.86$ ; \*, 差异显著,  $P < 0.05$ ; \*\*, 差异极显著,  $P < 0.01$ 。



固定水平: 反应时间 2h, 反应温度 75℃



固定水平: 醋酸和醋酸酐体积比为 2.13:1, 反应时间 2h。



固定水平: 催化剂用量 0.19mL, 反应温度 75℃。

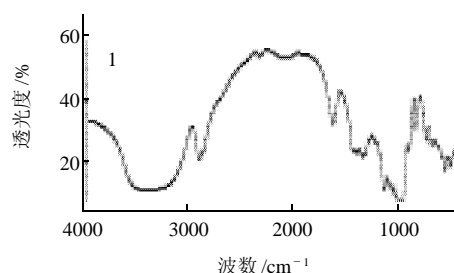
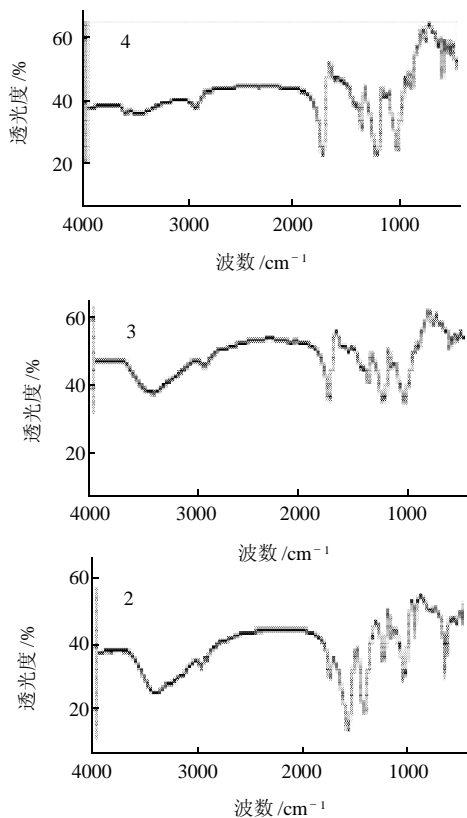
a. 醋酸、醋酸酐与催化剂用量; b. 反应温度与催化剂用量; c. 反应时间与醋酸、醋酸酐体积比。

图5 各因素交互作用对取代度的影响

Fig.5 Response surface plot showing the effects of catalyst amount, acetic acid/acetic anhydride ratio and reaction time on substitution degree

由图5可以看出, AB、AD、BC 的交互作用均显著。为了进一步确定最佳条件的取值, 结合回归数学模型, 对回归方程进行一阶求导, 以取代度为响应值, 得到最佳合成条件为催化剂用量 0.11mL、醋酸与醋酸酐体积比 1:1.39、反应时间 1.59h、反应温度 87.61℃, 预测此反应条件合成的淀粉醋酸酯取代度为 2.97, 为进一步验证淀粉醋酸酯的最佳合成条件, 利用上述最佳条件进行 3 次重复实验, 得到淀粉醋酸酯的平均取代度为 2.95, 表明预测值和试验值之间有良好的拟合性, 进一步证明了该模型的有效性。

### 2.3 淀粉醋酸酯的红外光谱分析<sup>[17-18]</sup>



1. DS=0(原淀粉); 2. DS=0.33; 3. DS=1.23; 4. DS=2.87。

图6 原淀粉和淀粉醋酸酯红外图谱

Fig.6 Infrared spectra of native starch and starch acetate

由图6可见, 原淀粉在 3423cm<sup>-1</sup> 处出现缔合羟基的吸收峰, 在 1647cm<sup>-1</sup> 出现多糖类羟基的吸收峰。合成的淀粉醋酸酯均在 1751cm<sup>-1</sup> 出现新的吸收峰, 这是羰基的特征吸收峰。在 1372cm<sup>-1</sup> 和 1240cm<sup>-1</sup> 处也出现新的吸收峰, 它们都是醋酸酯的特征吸收峰, 由此说明淀粉中出现了乙酰基, 淀粉醋酸酯合成成功。同时, 随着取代度的增大, 3423cm<sup>-1</sup> 附近的缔合羟基峰逐渐减小, 说明缔合羟基数量逐渐减小, 1647cm<sup>-1</sup> 附近的多糖类羟基峰也逐渐减小, 说明淀粉葡萄糖单元上的羟基也逐渐减少。1751cm<sup>-1</sup> 附近的羰基峰逐渐增强, 1372cm<sup>-1</sup> 和 1240cm<sup>-1</sup> 附近的醋酸酯特征峰也逐渐增强, 由此说明, 淀粉葡萄糖单元羟基上的氢原子经反应后逐渐被乙酰基取代而发生酯化, 同时随着取代度测定值的升高, 乙酰基含量增大, 这也一定程度上验证了取代度测定值的准确性。

### 2.4 淀粉醋酸酯的表面形貌分析<sup>[5,18]</sup>

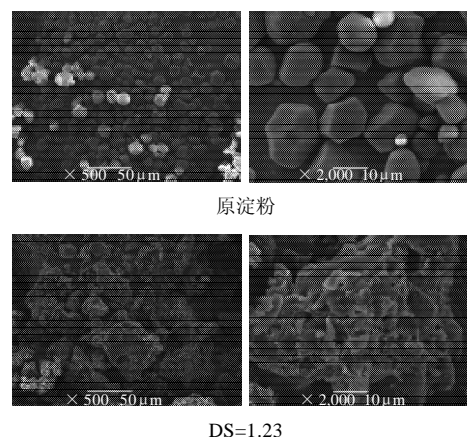


图7 原淀粉和淀粉醋酸酯(DS=1.23)的扫描电镜照片

Fig.7 SEM photos of native starch and starch acetate with substitution degree of 1.23

由图7可以看出, 原淀粉与合成的淀粉醋酸酯的形貌差别。图7中原淀粉颗粒呈规整且光滑的圆形或椭圆形, 而淀粉醋酸酯颗粒规整度变差, 呈现片状或细小颗粒状, 同时淀粉表面孔隙增多, 在 2000 倍放大条件

下,呈现蜂窝状,由此可见,淀粉的酯化反应不仅发生在淀粉颗粒表面,同时还发生在淀粉颗粒内部。由于颗粒呈现疏松多孔状,因而进一步增大了淀粉反应基团和乙酰化剂的接触面积,促进了酯化反应的进行,从而能够得到较高取代度的淀粉醋酸酯。此外,由图7还可以看出,改性淀粉的平均粒径大于原淀粉,但同时也有一些细小的颗粒存在,这是由于酯化反应优先发生在淀粉内部的非晶区,使得淀粉溶胀,但随着酯化反应的进一步进行,溶胀的淀粉颗粒破裂成了较小的碎片。

### 3 结 论

根据响应面法对淀粉醋酸酯合成中4个主要影响因素进行分析,以取代度为评价指标,可以确定最佳合成工艺为催化剂用量0.11mL、醋酸与醋酸酐体积比1:1.39、反应时间1.59h、反应温度87.61℃,在此条件下合成的淀粉醋酸酯取代度可达到2.95。用响应面法对淀粉醋酸酯合成工艺进行优化,科学合理,准确可靠,该方法能为淀粉醋酸酯合成工艺的研究提供一定的参考。经过反应,乙酰基逐渐取代淀粉葡萄糖单元羟基上的氢而使淀粉酯化,而且随着取代度测定值的升高,乙酰基含量增大。相对于原淀粉,新合成的淀粉醋酸酯表面结构变得更为粗糙,孔隙增多且呈蜂窝状,淀粉颗粒的平均粒径也有所增大,说明酯化反应不仅发生在淀粉颗粒表面,而且同时发生在淀粉颗粒内部。

### 参考文献:

- [1] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 269-300.
- [2] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999: 167-176.
- [3] 黄强, 李琳, 罗发兴. 淀粉疏水改性研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2006(4): 28-29.
- [4] FANG J M, FOWLER P A, TOMKINSON J, et al. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches[J]. Carbohydrate Polymer, 2002, 47(3): 245-252.
- [5] WANG Xu, GAO Wenyuan, ZHANG Liming, et al. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yam starch acetates with different degrees of substitution[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51(9): 859-865.
- [6] 迟惠, 邱志国, 薛冬桦, 等. 高取代度玉米淀粉醋酸酯的合成与表征[J]. 精细化工, 2007, 24(2): 178-181.
- [7] SAJILATA M G, SINGHAL R S. Specialty starches for snack foods[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(2): 131-151.
- [8] SHOGREN R L, BISWAS A. Preparation of water-soluble and water-swelling starch acetates using microwave heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(4): 16-21.
- [9] GUAN Junjie, HANNA M A. Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber[J]. Industrial Crops and Products, 2004, 19(3): 255-269.
- [10] 张光华, 周小丰, 来智超. 交联剂对玉米淀粉醋酸酯/PVA可降解复合膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(8): 164-167.
- [11] 黄晓杰, 张春红, 赵前程, 等. 高直链玉米淀粉-PVA共混塑料薄膜的制作工艺的研究[J]. 食品工业科技, 2006(3): 160-161.
- [12] CHI Hui, XU Kun, WU Xiuli, et al. Effect of acetylation on the properties of corn starch[J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 923-928.
- [13] ELOMAA M, ASPLUND T, SOININEN P, et al. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis,  $^1\text{H}$  NMR and TGA/IR[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(9): 261-267.
- [14] MUTHUKUMAR M, MOHAN D, RAJENDRAN M. Optimization of mix proportions of mineral aggregates using Box Behnken design of experiments[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(7): 751-758.
- [15] 于智峰, 王敏, 张家峰. 大孔树脂精制苦荞黄酮工艺条件的优化研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(4): 253-257.
- [16] 凌秀梅, 邱树毅, 胡鹏刚. 响应面法优化从啤酒废酵母中提取谷胱甘肽工艺条件[J]. 中国酿造, 2007(7): 35-37.
- [17] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 35-88.
- [18] XU Yixiang, MILADINOV V, HANNA M A. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution[J]. Cereal Chemistry, 2004, 81(6): 735-740.