

· 综述 ·

## 淀粉的微观结构与加工过程中相变研究进展\*

廖丽莎<sup>1</sup> 刘宏生<sup>1\*\*</sup> 刘兴训<sup>1</sup> 陈玲<sup>1</sup> 余龙<sup>1,2\*\*</sup> 陈佩<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 华南理工大学可再生资源高分子研究中心 广州 510640)

(<sup>2</sup> CSIRO, Materials Science and Engineering, Melbourne, Victoria 3169, Australia)

(<sup>3</sup> 华南农业大学食品科学学院 广州 510640)

**摘 要** 综述了近年来不同尺度的淀粉微观结构理论及淀粉在加工过程中相变研究的最新进展,对已取得的主要研究成果进行了归纳总结,同时对于研究淀粉的微观结构及相变的手段和表征方法进行了介绍、对比分析. 不仅从微观结构、流变学和相变学等基础理论方面探讨各类淀粉的特性,同时分类总结了淀粉加工技术的发展及应用进展. 通过对已有研究中的争议点及不确定性进行了总结,旨在得到淀粉不同尺度结构在加工过程中的结构演变规律,尤其是淀粉的直链/支链结构在热和剪切力作用下的演变历程以及对聚集态结构的影响.

**关键词** 淀粉, 微观结构, 加工, 相变, 剪切力, 热稳定

淀粉是自然界中天然生成的数量巨大的高分子碳水化合物,是由单一类型的葡萄糖单元组成的多糖,经光合作用转化而成,以颗粒形式沉积在植物的种子、块茎或根部中. 淀粉广泛地分布于植物界,是人们摄取能量的主要来源,同时也作为重要的工业原料在造纸、纺织、医药、食品和发酵等方面被广泛应用.

近年来,随着石油资源的日益枯竭和人们环保意识的增强,研究、开发和推广可再生天然高分子材料受到了世界范围内的广泛关注和重视. 淀粉作为天然高分子化合物,来源广泛、价格低廉、安全无毒,能在各种自然环境下完全降解(最终分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ),不会对环境造成任何伤害. 因此,以淀粉为基体的可降解材料已成为国内外研究开发最多的一类绿色塑料. 淀粉塑料的生产原理是在热力场、外力场和合适的增塑剂作用下,破坏淀粉原有的球晶结构,实现由晶态向无序结构的转变. 由于淀粉分子链排列的多样性和微观结构的复杂性,淀粉的热加工过程比传统热塑高分子复杂得多,涉及到溶胀、糊化、熔化、重结晶、分解等多重相转变过程. 研究淀粉分子的微观结构与加工中的相变之间的关系,可促进天然高

分子改性和加工技术的发展、加工方法和理论体系的创新.

本文综述了天然高分子淀粉的微观结构及其在加工过程中相变的最新研究进展,尤其是研制发展全淀粉可生物降解材料中所面临的难点、争议点及不确定性等共性问题;同时从化学结构、流变学和相变等基础理论方面探讨淀粉的结构特性和制备工艺的发展,归纳和总结了最新的研究成果并提出展望.

### 1 淀粉的微观结构

淀粉是绿色植物光合作用的产物,其合成是一个复杂的生化反应过程<sup>[1, 2]</sup>. 淀粉分子同时具有微米和纳米结构,是研究结构、性能与加工之间关系的极佳模型材料,全面认识与理解淀粉的多尺度结构及其相关性质,对于开发和深加工淀粉及其衍生物产品具有重要的意义.

#### 1.1 直链淀粉和支链淀粉

天然存在的淀粉颗粒,大多包含两种主要的多糖组分,即直链淀粉和支链淀粉(图1). 两种淀粉均为均聚物,都是由  $\alpha$ -D-葡萄糖通过 1,4 糖苷键连接而成的短链或长链,两者的比例因植物品

\* 2013-12-10 收稿,2014-02-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 31130042,31301554,31101340)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: liuhongsheng@scut.edu.cn; long.yu@csiro.au

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13450

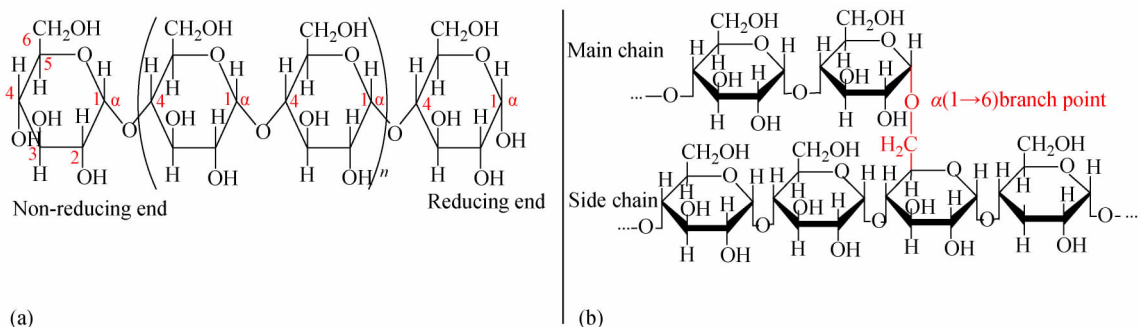


Fig. 1 Chemical structures and physical schematic representation of (a) amylose and (b) amylopectin

种和来源而有所差异.

### 1.1.1 直链淀粉

直链淀粉基本上是一种线形或轻度分支的高聚物,仅由一条单链或几条长链通过  $\alpha$ -D-1,4-糖苷键连接而成,其链上只有 1 个还原性端基和 1 个非还原性端基,其线形聚合度 (DP) 为 1500 ~ 6000.

天然直链淀粉分子呈现卷曲螺旋形状,每一圈含有 6 个葡萄糖残基.淀粉分子结构中只有环状葡萄糖单元中的 3 个羟基是自由的,可以旋转到分子环的一侧,使这一侧亲水性更强.相反的一侧则因暴露的  $-\text{CH}_2$  基团而显示微弱的疏水性能.实际上,在溶液中直链淀粉可形成一个每圈有 6 个葡萄糖单元的螺旋线圈,线圈内部是疏水性的,外壳则是亲水性的.螺旋链内侧的羟基团可与碘、酒精或脂肪酸等小分子结合,生成螺旋状复合物.少数直链淀粉分子也有支叉结构,支链经  $\alpha$ -D-1,4-糖苷键与主链连接.但支链点隔开很远,平均每 180 ~ 320 个糖苷位才有一个支链.目前的研究结果表明直链淀粉在溶液中的构型有 3 种:螺旋型、间断式螺旋型和无规则团.

### 1.1.2 支链淀粉

支链淀粉是一种高度分支的大分子,从主链

上再分出各级支链,各葡萄糖单位之间以  $\alpha$ -D-1,4-糖苷键连接构成它的主链,支链通过  $\alpha$ -D-1,6-糖苷键与主链相连.支链淀粉以氢键缔合形成微晶束状结构,分支链平行排列,其结构比直链淀粉复杂得多,具有  $\text{C}_B^A$  型的结构特征 (图 2),即一个支链淀粉有一个长链 (或主链, C 链)<sup>[3]</sup>. 每个主链上存在着若干个直链 (B 链),每个支链上还可能有着若干级的分支,每个分支上有 1 ~ 2 个支链 (即  $\text{Bi}$  链,  $i = 1, 2, 3 \cdots n$ ),最外端的链为 A 链,没有侧链.不同来源的淀粉,其支链淀粉的 DP、平均链长 (ARL)、内链及外链的平均长度也不同.

### 1.2 淀粉的多尺度结构

科技工作者对于淀粉的多尺度分子结构有着广泛和深入的研究,提出了不同的结构模型,但由于淀粉颗粒结构较为复杂,其内部的精细结构至今尚无明确的定论<sup>[4-7]</sup>,通常依据尺度从大到小 (或从小到大) 分为不同的层次进行研究:颗粒结构 (约 10  $\mu\text{m}$ )、纹纹结构 (约 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ )、层状结构 (约 9 ~ 10 nm) 及双螺旋结构 (约 < 9 nm).

淀粉颗粒由有序的结晶区和无序的无定形区 (非结晶区) 两部分组成,结晶区和无定形区间无明确的分界线,变化是渐进的<sup>[8]</sup>,形成了厚度为 100 ~ 400 nm 的无定形与半结晶生长环交替形成

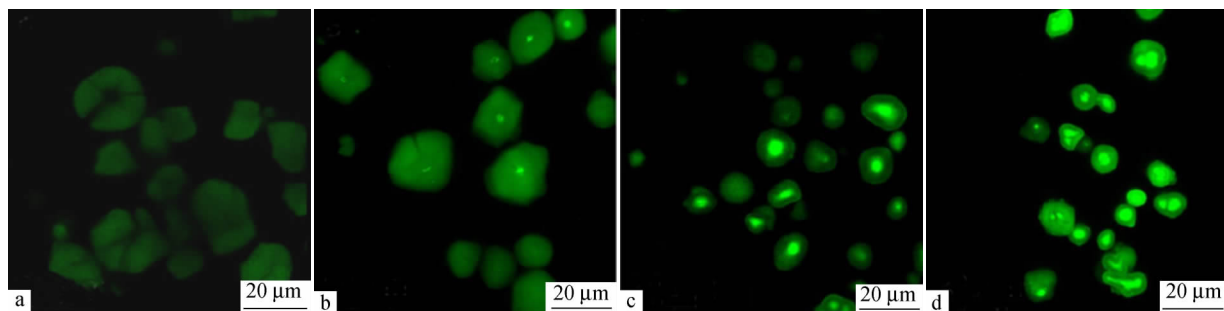


Fig. 2 CLSM optical sections of corn starches with different amylose contents: (a) waxy, (b) maize, (c) G50 and (d) G80 (Reprinted from Ref. [17]; Copyright (2009), with permission from Elsevier)

的天然多晶体系,即轮纹结构<sup>[9]</sup>.而半结晶生长环由结晶和无定形的片层结构交替组成,长度约为 9~10 nm.实际上,周期性片层结构与支链淀粉的簇状结构(cluster structure)有关,结晶区的片层结构是由支链淀粉的双螺旋结构组成的,而无定形区的片层结构是由带分支点的支链淀粉和直链淀粉组成的.根据双螺旋排列的不同,淀粉又可以分为 A 型和 B 型. A 型和 B 型具有相同的双螺旋结构,但组合排列方式及分子内水分子含量不同: A 型结构相对比较紧凑,内部仅含有 4 个水分子; B 型结构左手双螺旋平行聚集,构成六方体形,内部中空部分较大,中心部位充满 36 个结构水<sup>[4, 10~12]</sup>. 淀粉分子双螺旋结构主要是支链淀粉位于最外端的 A 链和 B 链组成的,且一个支链淀粉分子可同时参与到多个双螺旋结构中,而支链淀粉和直链淀粉也可相互作用形成双螺旋结构.双螺旋结构平行排列,螺旋每上升 1.04~1.05 nm 就有 3 个 D-吡喃葡萄糖单元,沿着单股螺旋轴重复距离相当于 6 个 D-吡喃葡萄糖单元(2.1 nm)<sup>[13, 14]</sup>.

多年来,虽然科技工作者们对淀粉颗粒的结构研究已经有很多进展,但是关于淀粉的结构模型及理论研究方面依然存在着很多争议.在不断进步的现代分析仪器和技术的帮助下,仍然需要科研工作者付出更大的努力来进行深入研究.

### 1.3 淀粉的结构表征

#### 1.3.1 淀粉颗粒与生长环结构的表征

淀粉颗粒一般分布在 2~100  $\mu\text{m}$  之间,而生长环厚度一般为 120~400 nm,因此各种显微镜可用来研究淀粉的颗粒与生长环结构.光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)常用来观察淀粉的形态、粒径以及粒径分布.在光学成像系统中,支链淀粉的径向结构可以导致光的偏振,因此配偏光的显微镜可以用来观察淀粉的球晶结构,视野中呈现明显的黑十字(偏光十字).由于分辨率有限,光学显微镜主要应用于形貌的初步观察.在淀粉微观结构分析中应用最广泛的是扫描电子显微镜,其照片富有立体感、清晰度高,几乎和肉眼直接观察物体相似,不仅可对原淀粉颗粒进行细致观察,而且可以用于研究淀粉经改性后颗粒形态及表面微观结构的变化,同时对淀粉与其他成分的相互作用的变化情况进行分析.

在通常条件下,受环境和淀粉颗粒容易吸水特性的影响,淀粉颗粒的 SEM 图像较为平滑,颗

粒的轮廓像很难观察到表面的细微结构<sup>[15]</sup>.采用原子力显微镜(AFM)观察,能很好的提高分辨率,获得清晰的细微结构,可广泛应用于研究淀粉颗粒的表面结构、淀粉的分子链结构及分子的内部结构.而透射电子显微镜(TEM)具有较高的分辨率,但是样品必须切成薄片(一般为 100 nm 以下),以利于电子束透过.为获得对比效果,通常需要对样品进行蚀刻或染色.

近年来已有多篇文献报道利用新型的表征方法揭示淀粉的内部结构,激光共聚焦显微镜(CLSM)是其中最有效的工具之一. CLSM 是随着光学、视频、计算机等技术的迅速发展而诞生的一种高科技产品,其特点是对被观测样品的不同层面进行连续逐层扫描,获得各个层面的图像,即所谓的“无损伤的光学切片”. Gray 等<sup>[16]</sup>首次建立了一种用 CLSM 确定变性淀粉颗粒中反应区域的方法.随后,Chen 等采用跟踪 8-氨基苄-1,3,6-三磺酸(APTS)渗透进入颗粒途径的方法,通过共聚焦激光扫描显微镜对 4 种不同直链/支链比例的玉米淀粉(G80、G50、普通及蜡质玉米淀粉:直链淀粉含量分别为 80%、50%、23%、0%)进行光学切面观察<sup>[17]</sup>.由对比图(图 2)可明显看到,通道结构贯穿于淀粉颗粒的内部,中心部位有中央腔的存在,中央腔通过通道与淀粉颗粒的表面连接起来.但高直链玉米淀粉的通道不如高支链淀粉含量多,并且通道很少贯通颗粒表面,这与高直链淀粉表面光滑很难观察到孔状结构的结论相一致.报道同时指出,随着链淀粉含量的增加,CLSM 切片的荧光强度也增加,荧光强度的顺序为 G80 > G50 > 普通淀粉 > 蜡质淀粉.

#### 1.3.2 淀粉片层结构的表征

小角 X 射线散射仪(SAXS)和小角中子散射仪(SANS)常被用来研究淀粉的片层结构.二者数据结果的分析方法类似,主要区别在于 SAXS 与电子密度的差异有关,而 SANS 是与原子核有关,与同位素的含量有关.在测试过程中,需把淀粉和  $\text{H}_2\text{O}$ (或  $\text{D}_2\text{O}$ )混合,只有当体系中的水分含量达到一定限值时,在图谱中才会出现  $q$  值峰<sup>[18]</sup>.该峰表明淀粉中存在着一个长周期,即结晶和无定形片层结构的平均厚度.根据布拉格定律  $d = 2\pi/q$ ,长周期大约为 9~10 nm.  $q$  峰的散射强度与结晶层以及无定形层的电子密度有关.有研究表明,随着支链淀粉含量的增加,其散射强度增强<sup>[19]</sup>.

### 1.3.3 淀粉结晶结构的表征

广角 X-射线衍射仪 (WXR) 是研究淀粉结晶结构的有效工具,其原理是晶体对 X 射线可产生衍射效应,利用这种衍射可以测定晶态物质在原子水平上的结构.淀粉结晶中的原子是周期性排列的,这些原子所产生的次级 X 射线发生相互的干涉作用,使次级 X 射线相互叠加或抵消,形成淀粉的衍射图.对于淀粉微晶,由于微晶粒度大小差异在 X 衍射曲线上表现出不同的衍射特征,根据在衍射曲线上表现出的不同衍射特征,可将淀粉分成 A、B、C、V 型 4 种不同晶型结构.各种植物淀粉颗粒可归纳成 A 型到 B 型连续变化的系列,而位于变化中间状态称为 C 型. A 型淀粉分别在  $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$  和  $23^\circ$  处有 4 个强特征峰; B 型淀粉在  $2\theta$  为  $5.6^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $22^\circ$  和  $24^\circ$  有较强的衍射峰出现; C 型显示了 A 型和 B 型的综合,但它和 A 型相比在  $5.6^\circ$  处有 1 个中强峰,而且该峰在干燥或部分干燥的样品中可能消失,与 B 型相比它在  $23^\circ$  显示的是 1 个单峰. 而 V 型淀粉结构则是由直链淀粉和脂肪酸、乳化剂、丁醇以及碘等物质混合得到的,其在  $2\theta$  为  $7.4^\circ$ 、 $13.0^\circ$ 、 $20.1^\circ$  左右有明显的衍射峰.

在淀粉的 X-射线的衍射图形中,可由  $2\theta$  得出面间距  $d$ ,谱图上峰的宽度与结晶性有关,峰越宽,结晶度越大,可通过相对峰高或峰面积比较结晶度.对峰迹和背景线的 X 射线强度分别积分可以得到“X 射线结晶度”的数值.根据 Nara & Komiya 的方法,通过计算淀粉颗粒中的相对结晶度,可观察到淀粉中微晶的变化情况.曲线上方为结晶区域,下方为无定形区.通过数学软件对结晶区域和总面积区间分别进行计算,所得的比值即为相对结晶度 (RC).同种淀粉随着直链淀粉含量的改变,亦具有不同的晶型结构 (图 3).高支链玉米淀粉 (蜡质和普通淀粉) 呈现的是典型的 A 型结构,而高直链玉米淀粉 (G50 和 G80) 则显示的是 B 型结构.随着直链淀粉含量的增加,淀粉 X 射线总体的衍射强度和相对结晶度逐步降低<sup>[20]</sup>,但是 B-和 V-型特征峰的信号则明显加强.

采用 X-衍射仪技术可以获得淀粉的结晶结构、结晶度及无定形区的比例等信息,但由于仪器本身的限制,WXR 只适合观察淀粉分子的远程结构.核磁共振谱技术 (NMR),是将核磁共振现象应用于分子结构测定的一项技术,是考察分子链与分子基团迁移过程的重要手段,已被广泛的

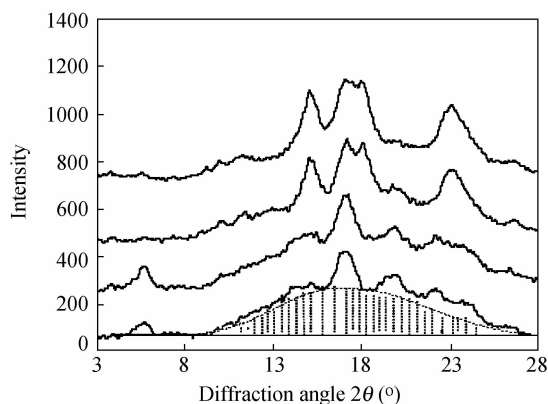


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of corn starches with different amylose contents (from top to bottom: waxy, normal corn, G50, and G80)

The portion of the dashed line indicates the amorphous area. (Reprint from Ref. [20]; Copyright (2009), with permission from Elsevier)

应用到淀粉异构体的研究中,主要是依据检测信号的数目与不对称 C 原子数间的一致关系. NMR 的优点在于,它不但能提供结晶区的信息,还能测量非晶区的结构及淀粉中双螺旋结构的数目,可与 X 射线对结晶区的衍射数据相互补充.将两种方法结合,可以更好地研究淀粉的分子结构和变化.在  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR ( $^{13}\text{C}$  固体核磁共振法) 谱图中,不同来源的天然淀粉的核磁共振图谱轮廓上存在相似之处,都产生了 4 个主要的信号强度区域,分别为  $\text{C}_1$  区域,  $\text{C}_4$  区域,  $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_5$  区域及  $\text{C}_6$  区域,其中  $\text{C}_4$  区域的信号信息与淀粉中无定形物质的含量密切相关<sup>[21, 22]</sup>. 因此通过计算原淀粉和糊化后淀粉中此区域的面积的比例,可以估算淀粉中的无序结构和有序结构间的比例.通过对比结晶型与非晶型物质不同比例的图谱, Gidley 和 Bociek 模拟出几种淀粉图谱并计算出了双螺旋结构与无定型结构的比率<sup>[23, 24]</sup>. 例如不同来源的淀粉其双螺旋结构在 38% (高直链玉米淀粉) 和 53% (蜡质玉米淀粉) 之间.

## 2 淀粉在无剪切力下的相变

### 2.1 淀粉结构对相变的影响

淀粉颗粒具有半晶体的结构,加热过程中伴有晶体融化和崩裂等现象,淀粉分子发生由有序结构向无序结构的相转变.在足量的水分条件下,这个过程也被称为糊化.糊化的本质是淀粉乳升温的过程中,体系中水分子热运动进入淀粉分子内部,并与其争夺氢键.当水分子的能量超过了淀

粉分子间氢键键能时,氢键受到破坏,使淀粉分子微晶束由原来的紧密结合状态变成疏松状态.此时,淀粉分子上的氢键与水分子发生了高度的水化作用,促使淀粉颗粒逐渐吸水膨胀直至成为均匀黏稠的糊或胶体状态,形成以游离出的链淀粉溶液(或胶体)为连续相和膨胀的或破裂的支淀粉颗粒(或团块)为分散相的多相体系.伴随淀粉相变发生的性质转变,黏度、焓值、结晶结构和颗

粒形貌等变化已经被用来评价淀粉的糊化程度<sup>[25]</sup>.  
不同种类的淀粉,由于其分子聚合度、分子大小和直链淀粉与支链淀粉的比例不同,淀粉分子间的氢键作用强度不同,其糊化难易程度各异. Matveev 等研究了不同直链淀粉含量的玉米淀粉热力学和结构特性的差异,指出糊化温度和直链淀粉含量成正相关<sup>[26]</sup>. Liu 等的研究结果也表明,

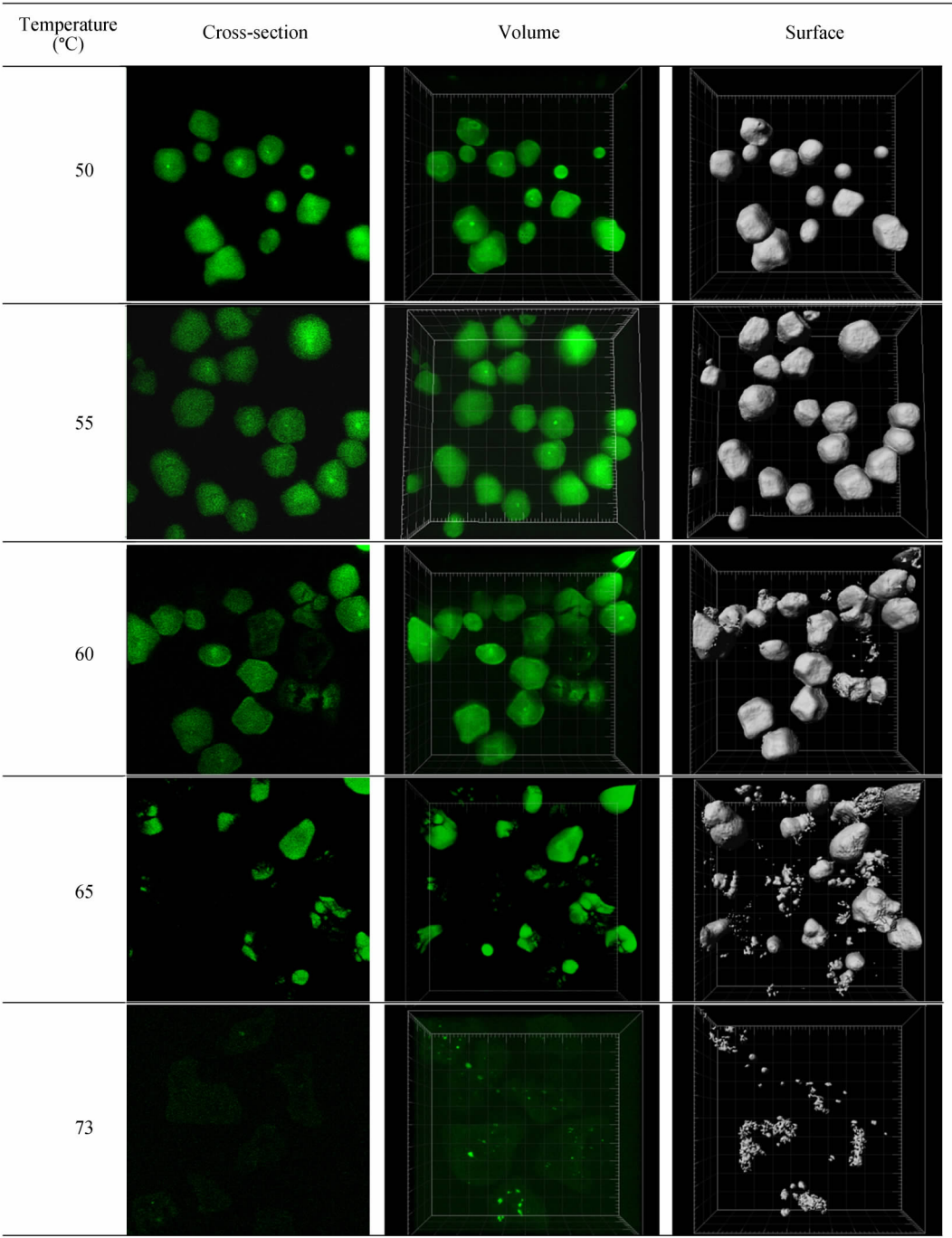


Fig. 4 Gelatinization of corn starch under shearless condition observed under CLSM ( Reprinted from Ref. [ 29 ] ; Copyright (2011) , with permission from Elsevier )

淀粉糊化的总焓值随着支链淀粉和水分的增加而呈现上升的趋势<sup>[27]</sup>. 随后, Chen 等采用带热台的显微镜观察的方法, 研究不同链/支比例的玉米淀粉糊化过程, 通过颗粒直径的变化及偏光的消失对过程中的相变加以描述<sup>[28]</sup>, 发现加热时, 直径的增长率与链/支比含量顺序一致, 即蜡质 > 普通 > G50 > G80. 此后, Chen 等采用激光共聚焦显微镜分析技术首次获得了淀粉在糊化过程中的三维立体结构的变化, 系统比较了 4 种不同链/支比的玉米淀粉乳在加工中的糊化过程<sup>[29]</sup>. 该分析技术可以有效地观测淀粉糊化过程中的颗粒内部及 3D 结构变化模式, 动态地观测到糊化过程中颗粒从中心中央腔位置及通道位置向外围扩散的变化过程. 由淀粉糊化时颗粒内部的结构图及三维立体结构图看出(图 4), 无剪切高水分条件下, 4 种玉米淀粉糊化过程都是从结构排列较为松散的中央区域向外扩散, 由于蜡质和普通玉米淀粉含有较多的通道及表面孔状结构, 孔及通道是水分子进入淀粉颗粒内部的途径, 结构较为疏松, 因此糊化依次进行; 而高直链淀粉 G50 和 G80 表面孔状结构及内部通道结构很少, 通道处的糊化现象则不太明显.

## 2.2 增塑剂对相变的影响

加入可与淀粉分子形成氢键的小分子增塑剂, 可以减少分子内及分子间的氢键密度, 降低分子间作用力, 提高其活动能力, 促进分子间相对运动. 然而过量增塑剂的加入会使淀粉分子链间的作用力减小, 增加了淀粉分子链的活动性, 使分子链间的缠结点增加, 因此增塑剂的用量要控制在合理的范围内. 目前, 常使用的增塑剂大致可分为水和多元醇类及胺基类, 前者如水、乙二醇、甘油、山梨醇、甘露醇、赤藓醇以及低分子量聚乙烯醇; 后者有尿素、硫脲、盐酸胍和甲酰胺等. 淀粉生产过程中, 水分子是最常用的增塑剂, 对淀粉材料和产品的性能起着决定作用. 淀粉发生相变是个多阶段的能量变化过程, 因此常用示差扫描量热仪(DSC)来进行检测和表征. Stevnes & Elton<sup>[30]</sup>首先利用 DSC 研究淀粉的糊化, 发现在 54 ~ 73 °C 温度区间内有不同的糊化峰出现, 此差异主要由不同种类的淀粉引起的. 随后, Donovan<sup>[31]</sup>、Eliasson<sup>[32]</sup>及 Shorgen<sup>[33]</sup>等研究发现, 随着水分含量的降低, 糊化过程中会有新的相变产生. 然而, 先进 DSC 设备的高灵敏度同样受到一些关键因素的影响, 如样品的制备、样品盘的

选择、测试环境等. 由于影响因素的不同作用效果, 常使研究报道的结果相互差异, 甚至得到相反的结论. Yu 等<sup>[34]</sup>从原理上分析和探讨了 DSC 研究淀粉相变过程中的主要影响因素, 对相关的测试条件和方法的利弊进行了详细对比分析. 在此基础上, Liu<sup>[27]</sup>等对不同水分梯度及测试条件下玉米淀粉的糊化行为进行观察<sup>[27]</sup>, 可以看出(图 5), 当体系中水分含量约为 55% 时, 会有四个热流峰出现(分别为 G、M1、M2 和 Z). 当体系中水分含量减少到 40% 时, G 峰开始变小, 但仍出现在相同的温度区域. 进一步减少体系中的水分含量, G 峰则迁移到高温区间. 需要指出的是, 如果体系中的水分含量开始增加时, G 峰和 M1 峰则逐步重合; 足量水分条件下, 在 DSC 曲线上显示为单峰. 热流峰 G 和 M1 主要与支链淀粉的性质有关. 热流峰 M2 则是由于破坏链淀粉-脂类的络合物的结构而形成的, 淀粉经过脱脂处理后, 这个峰则会消失. 而 Z 峰的存在与大小与直链淀粉的含量相关.

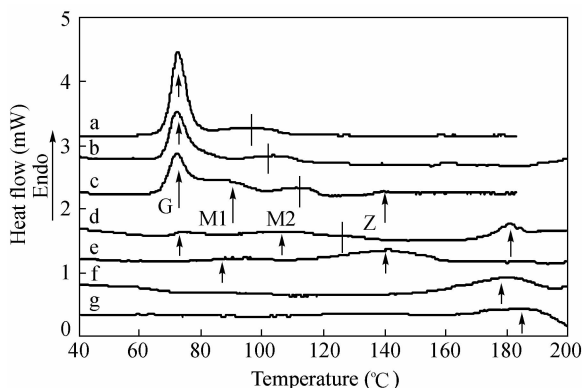


Fig. 5 DSC endotherms of maize starch with different water contents

The moisture content (from top) is: (a) 74.57%, (b) 65.3%, (c) 51.8%, (d) 40%, (e) 29.9%, (f) 16.15% and (g) 9%. (Reprinted from Ref. [27]; Copyright (2006), with permission from Elsevier)

## 2.3 淀粉的重结晶

经糊化或热机械加工后, 淀粉分子呈现出无序状态, 进而可被加工成相应的淀粉基材料. 然而, 这种材料在干燥、放置或使用过程中易出现重结晶现象, 即淀粉大分子之间依靠氢键发生再度有序排列, 重新结晶, 使材料发生老化现象. 淀粉及其衍生物的重结晶性质及结晶度大小直接影响相关制品的应用性能. 分子结构特性是重结晶产生的内因, 但淀粉分子的重结晶现象只有在合适

的条件下才会发生,而温度、水分含量、时间等条件是其外在的影响因素。

由于淀粉重结晶后,需要重新输入能量使淀粉内形成的晶体再次熔融,在 DSC 谱图中会有新的热流熔融峰出现. Liu 等将淀粉乳预热处理并冷却贮存后,采用 DSC 分析技术进行二次加热扫描的方法,观察淀粉相变峰的变化,进而研究淀粉的重结晶性质<sup>[35]</sup>. 图 6 结果表明,尽管淀粉样品的初始加热温度不同,经过 15 天的贮存后,仍呈现出相同的变化趋势. 这主要是由于淀粉分子中双螺旋结构数目基本是固定值,且支淀粉具有相应的“记忆”功能,因此重新恢复的双螺旋数目和分子间的作用力大小是一定的,从而最终的重结晶焓值相差很小. 但由于初始加热温度的差异,同样给淀粉分子结构的改变产生了影响,因而需要不同的恢复时间来达到最大的重结晶焓值.

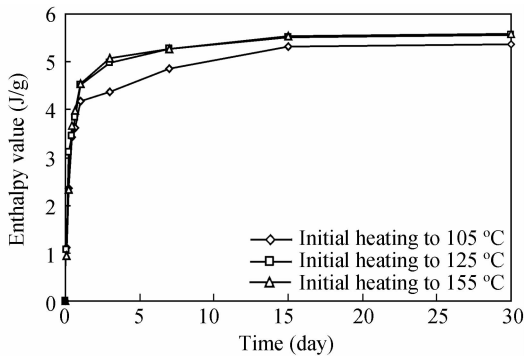


Fig. 6 Retrogradation enthalpy of amylopectin after initial heating to 105, 125 and 155 °C (Reprinted from Ref. [35]; Copyright (2007), with permission from Elsevier)

### 2.4 淀粉的热降解

在食品与非食品加工过程中,淀粉发生热降解是一个普遍现象,研究淀粉的热稳定行为,对于完善淀粉的加工改性及相变理论具有重要的科学意义,但是目前关于淀粉热分解及动力学的报道较少。

热重分析仪(TGA 或者 TGA/DTA)已被用于淀粉的热降解行为的研究. 在加热过程中,淀粉质量随着温度的升高而变化,在 TG 曲线上,淀粉的行为以台阶状展现,而在 DTG 曲线上则表现为峰. Aggarwal 和 Dollimore 研究了玉米淀粉在不同气氛(氮气和空气)下的热降解行为,结果表明,在空气气氛下,由于氧气的参与,其热降解行为有所不同,DTG 曲线上多了 1 个峰,其物理意义为固体残渣的燃烧<sup>[36]</sup>. Guinesi 等利用 TGA 研究了

不同来源的淀粉的热降解,基于 Wall-Flynn-Ozawa 方法的动力学计算结果表明,不同来源淀粉的动力学参数几乎没有区别,预示其热稳定性质几乎没有变化<sup>[37]</sup>. 最近, Liu 等采用 TGA 系统研究了淀粉的热降解行为,探讨了链/支比、加热气氛、初始水分含量以及升温速率等因素的影响<sup>[38~40]</sup>. 研究指出脱水和降解是淀粉热降解过程中的两个主要且独立的阶段,初始水分含量不影响淀粉的热降解温度. 但是,反应气氛影响淀粉的热降解行为:在氮气气氛下,DTG 曲线有 2 个峰,分别代表淀粉的脱水和降解;在空气气氛下,氧气的参与可以加速淀粉的热降解,DTG 曲线有 3 个峰,分别代表淀粉的脱水、降解和灼热燃烧. 研究中同时指出淀粉的链支比影响淀粉的热降解行为,热降解温度为 waxy > maize > G50 > G80 (图 7).

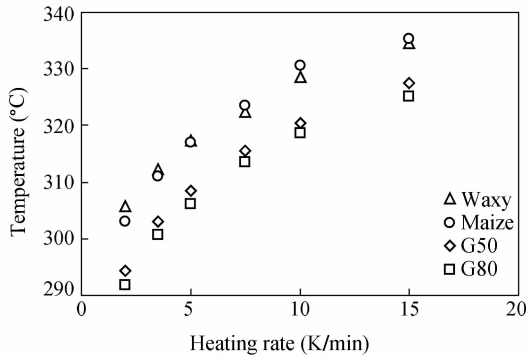


Fig. 7 Decomposition temperatures of various starches under different heating rates (Reproduced with permission from Ref. [40]; Copyright 2010 Wiley)

Liu 等<sup>[38]</sup>通过使用高压不锈钢盘构建了密闭环境体系,采用 DSC 分析技术,对淀粉在封闭环境中的热行为进行研究,发现淀粉在封闭环境和开放环境中的热降解行为不同,水分可加速淀粉的热降解行为(图 8). 此外, Liu 等<sup>[39]</sup>指出,在淀粉热降解的 DSC 曲线中,通常有 2 个吸热峰及 1 个放热峰出现:从室温至 150 °C 的区间内,淀粉主要发生糊化反应,呈现吸热峰;而在 230 ~ 240 °C 区间的吸热峰为淀粉的分子链断裂造成的,其温度随着直链淀粉含量的增多而向低温区移动. 而淀粉的放热峰在高于 260 °C 的区间内出现,该峰形状较大,为淀粉分子中葡萄糖环的断裂形成,其且随着水分含量的增大向低温区移动。

### 3 淀粉在剪切力下的相变

已有的研究表明,淀粉在无剪切力条件下完

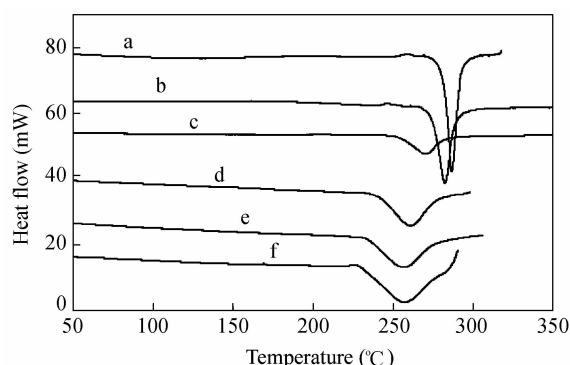


Fig. 8 DSC thermograms of corn starch with different moisture contents (%) heated at 5 K/min: (a) 0, (b) 6.91, (c) 13.55, (d) 20.12, (e) 34.92 and (f) 50.67 (Reprinted from Ref. [38]; Copyright (2008), with permission from Elsevier)

全糊化大约需要 70% 以上的水分,而淀粉在剪切力作用下的糊化则需要比较少的水分,这是由于剪切力作用可破坏淀粉分子间和分子内氢键作用,将淀粉的双螺旋结构解离,加速和促进了水分子与淀粉分子游离羟基的结合,加速了糊化进程.热塑性淀粉及相关材料的加工通常在剪切力作用下协助完成,此过程中晶体的消失不再是主要由水分子的穿透作用,而是由强烈的剪切力引起分子链断裂所造成的.

### 3.1 高水分体系中的相变研究

在高水分剪切体系中,淀粉糊属于假塑性非牛顿流体,黏度(表观黏度)随剪切速率增大而降低.造成剪切变稀的原因主要是:(1)分子在流动方向逐步定向使摩擦阻力下降;(2)淀粉溶胀后分子形状在流动方向变形;(3)氢键和其它次级键在剪切力下断裂,导致淀粉凝胶体部分解体<sup>[41, 42]</sup>.从黏度对时间的依赖性看,淀粉糊为触变性流体,黏度随流动时间延长而下降.淀粉糊化黏度通常可用布拉班德黏度仪(Brabender viscosgraph, BV)和快速黏度分析仪(rapid viscosity analyser, RVA)测定,两者都是在恒定转子转速下,对淀粉乳进行连续、均匀加热升温,曲线可完整记录整个加热升温、热保温、降温及冷保温中黏度与时间的变化. BV 曲线是世界淀粉行业通用的一种评价淀粉糊化性质的手段,不同的淀粉具有不同的黏度曲线.需要指出的是,曲线反映的是淀粉与水整个混合物体系的糊化状态,而不是某个淀粉颗粒的溶胀情况.

近年来,随着流变和显微观察分析技术的发

展,通过流变显微镜可直接观测和研究在精确温度和剪切模式控制下淀粉的颗粒变化及相变过程,把分子结构特征与流变性质有效结合.流变显微镜本质上是一个控制剪切速率或控制剪切应力的流变仪,但内置了一个光源及显微镜镜头和高分辨率的黑白摄像装置,可在研究剪切力作用下黏度变化的同时也能用显微镜观察淀粉颗粒的变化,进而研究淀粉的相变性质. Yu 等<sup>[43]</sup>和 Chen<sup>[28]</sup>等用流变显微镜观察了不同直链淀粉含量的玉米淀粉的糊化,对剪切力作用下的黏度和颗粒变化的直接关系进行了研究.图 9 是玉米淀粉在不同升温阶段的典型黏度曲线和在每阶段相应的颗粒图片,图片清楚地反映了黏度变化时对应的淀粉颗粒转变情况.曲线开始先有一个稳定过程,然后随温度升高而升高,淀粉约在 60 °C 时开始糊化,此时在恒定的剪切速率  $5 \text{ s}^{-1}$  下,淀粉颗粒由于剪切力导致的结构降解和持续的糊化作用之间的竞争而保持内部结构稳定,黏度值为  $0.13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;淀粉颗粒在 65 °C 时发生明显变化,同样剪切黏度达到一个稳定值 ( $25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ );在 70 ~ 75 °C 时黏度有所增大,达到  $110 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .随后随着淀粉结构的降解,黏度下降到  $70 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .研究结果表明,随着糊化的进行,淀粉颗粒逐步破裂,直链淀粉和支链淀粉发生相分离,体系的黏度逐步增加;而当体系中淀粉的颗粒全部破碎后,在持续的剪切力下,黏度开始逐步下降,呈现出剪切稀化的现象.

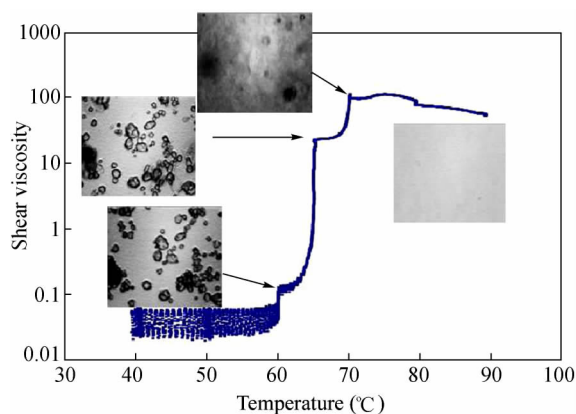


Fig. 9 A typical curve of viscosity during heating at different stages and images collected at each stage (Reprinted from Ref. [28]; Copyright (2007), with permission from Elsevier)

### 3.2 中低水分体系中的相变研究

由于天然淀粉是多羟基聚合物,邻近分子间以氢键相互作用形成微晶结构,在中低水分条件

下,其玻璃化转变温度和熔融温度均高于分解温度(225 ~ 250 ℃),从而不能直接按合成塑料那样进行加工和使用,因此,需对原淀粉进行热塑改性,形成具有热塑性能的淀粉树脂(TPS).其机理就是在低水分条件下,通过热力场、外力场和增塑剂的共同作用,淀粉分子间和分子内氢键被增塑剂与淀粉之间较强的氢键作用所取代,使淀粉结构无序化,分子活动能力得到提高,从而使淀粉在分解前实现熔融,表现出热塑性.进而能够采传统的塑料加工设备(如挤出机、注塑机、模压机等)进一步加工成各种制品<sup>[44,45]</sup>.通常生产热塑性淀粉的方法主要有:单、双螺杆挤出、密炼、流延和模压等,其中以挤出和流延居多.由于剪切场的机械破坏,淀粉挤出物通常由少量的糊化淀粉、熔融淀粉以及降解或分解的淀粉碎片所组成.此过程中,淀粉相变不仅仅指糊化,还涉及熔融和相分离等.

目前,双螺杆挤出机已广泛用于淀粉基材料的制备及淀粉的反应挤出改性.挤出过程中剪切作用会首先将颗粒破碎,接着在温度、剪切力、水分、压力等外界条件下,淀粉发生糊化与熔融.挤出过程的淀粉破碎依赖于挤出机的操作条件,如螺杆转速、温度以及水分含量,也依赖于淀粉类型. Davidson 等发现,在水分含量为 20% ~ 25% 和温度为 121 ~ 177 ℃ 的条件下,支链淀粉破碎的程度随温度的升高、水分含量的增加或螺杆转速的降低而降低<sup>[46]</sup>.在 Mercier 等用马铃薯淀粉进行的研究中,发现挤出马铃薯淀粉中存在一种乙醇可溶的成分,表明有分子量小于 2000 的寡聚糖的形成<sup>[47]</sup>. Owusu-Ansah 等利用反应曲面设计和一般线性回归,研究了温度、水分含量和螺杆转速对糊化、烹饪淀粉黏度和挤出玉米淀粉的水分吸收指数的影响,并由此推导出回归方程,使这些变量与引起的变化相关联.研究表明,温度与水分含量之间的相互作用是影响淀粉的挤出过程中最重要的因素,其次,是螺杆转速<sup>[48]</sup>.挤出过程中,通过“dead-stop”关机可快速打开挤出机的套筒, Cai 和 Diosady 通过此方法,研究了淀粉在低水分含量和有剪切力作用下的糊化进程<sup>[49]</sup>.然而,此时需要一种特殊的挤出机和高超的操作技巧,以在样品搜集过程中迅速停止淀粉的糊化.通常,该方法无法快速、准确的对淀粉及相关样品的性质进行在线分析.

在此基础上, Xue 等<sup>[50]</sup> 和 Xie 等<sup>[44,51]</sup> 使用 Haake 转矩流变仪及含有 2 个转子的密炼机,对

双螺杆挤出机中的淀粉材料加工过程进行模拟,用扭矩随时间和温度的变化来描述淀粉的糊化过程和流变学行为.研究中指出,淀粉样品的扭矩曲线中会有 2 个峰出现:第一峰是由加载样品所产生的,第二个峰代表淀粉颗粒在剪切力作用下的相转变(图 10).研究结果同时表明水分含量、转速以及初始温度是决定最终扭矩的重要因素,且最终扭矩和最终温度随水分含量的增加而降低.结合显微镜和差示扫描量热仪(DSC)辅助实验验证可知,在加工过程中的不同时间或温度下从密炼机中取出的样品能系统地反映出相变过程,与 Haake 流变仪所测得的扭矩所反应的信息基本一致.此外, Xie 等<sup>[52]</sup> 采用动态机械性能分析(DMA)及其三明治形剪切测试系统作为一种新方法,通过两个样品块之间的滑动板的运动对大米淀粉在剪切力作用下的相变进行研究,探讨了淀粉糊化过程中的储存模量  $G'$ , 损耗模量  $G''$  以及相位角正切值  $\tan\delta$  的物理意义.研究同时对 DMA

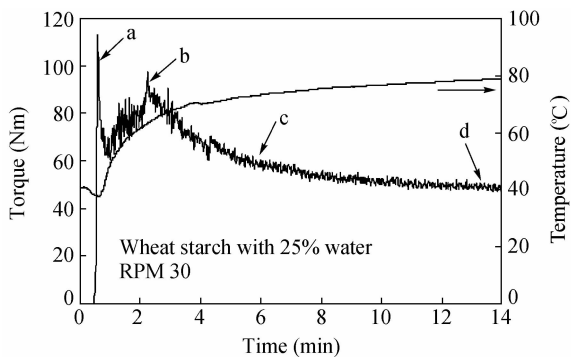


Fig. 10 Typical curve of wheat starch gelatinization under shear stress detected by Haake Rheometer (Reprinted from Ref. [50]; Copyright (2008), with permission from Elsevier)

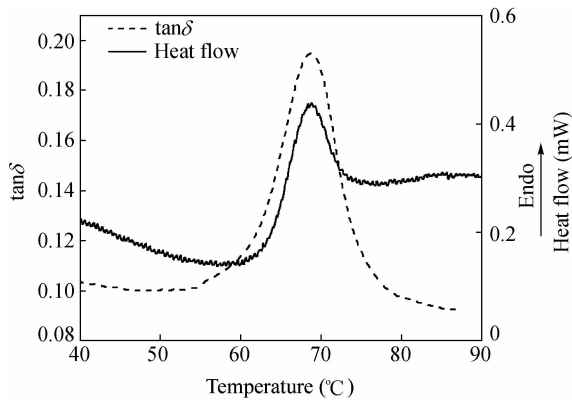


Fig. 11 Gelatinization processing measured by DMA and DSC for rice starch with 45.5% water content (Reprinted from Ref. [52]; Copyright (2008); with permission from Elsevier)

和 DSC 的糊化结果进行对比(图 11),发现 DMA 能更有效和准确地测定淀粉的糊化过程,特别是在低水分的情况下( $\leq 50\%$ )。

### 3.3 加工过程中的相变模型

图 12 显示的是淀粉加工过程中的相变变化模型,可以看出在水和热等外界加工条件下,淀粉颗粒中的结晶结构被破坏。糊化过程中,由于直链淀粉和支链淀粉不相容,两者在淀粉乳中发生了部分分离。而在热塑性淀粉体系中,由于水分含量较少会阻碍这种分离现象;而通过剪切力作用可提高淀粉的相分离,部分直链淀粉可从支链淀粉中浸出。但是,大多数的直链淀粉仍然存在于支链淀粉中。糊化过程中,结晶区中由短支链淀粉形成的双螺旋结构首先被撕开,但这些链仍保持着规则的形态并具有一定的“记忆”功能<sup>[53]</sup>。这些短支链(主要来自

于同一子链)形成了胶体球,而一个支淀粉分子可形成一个独立的超级球。由于链结构较短(通常 4~5 个葡萄糖单元),这些胶体球和超级球间的分子缠绕作用要比直链聚合物小的多。这些胶体球之间发生移动所需要的能量比长直链之间发生移动所需要的能量要少,特别是当有增塑剂(水)润滑胶体球的时候。在等量增塑剂存在的条件下,对胶体球和超级球润滑比对线性的高直链淀粉的润滑更有效。取向作用进一步消除了短支链之间的缠结,这也解释了在挤出过程中高支链淀粉材料表现出更强的牛顿行为,同时具有黏度和模量低,初始延伸率高的原因。此外,淀粉经过挤出加工后有 V-型的单螺旋晶体生成,从而使富含高直链淀粉的材料具有较高的模量和屈服应力,同时 V 型晶体随着时间的延长而增长。

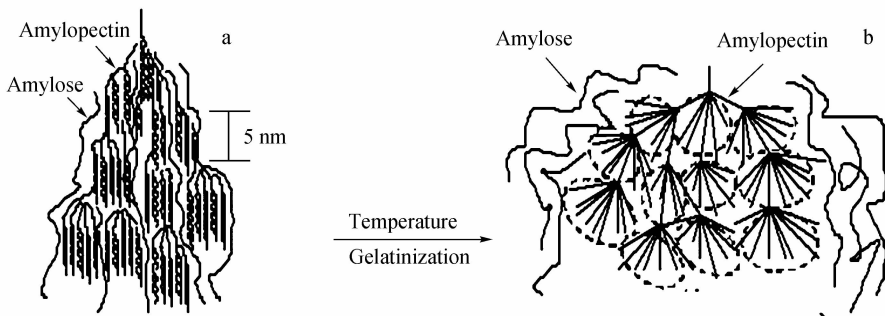


Fig. 12 Schematic representation of the phase transitions of starch during processing (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright 2005 Springer)

## 4 淀粉的结构与相变对材料应用性能的影响

通过添加小分子的增塑剂,在热和剪切的作用下,改变天然淀粉分子内部结构,可制备热塑性淀粉材料。但是,热塑性淀粉的力学性能和耐水性能较差,限制了其作为材料使用。目前,大量的研究工作都集中通过相应的修饰技术(如添加辅料和对原淀粉改性等)及流变行为控制的研究,进而改善热塑性淀粉的加工和力学性能上<sup>[54]</sup>。

淀粉基材料的熔融流变性在科学上和工业上都极具重要性,其流变学性质紧密依赖于各加工变量如温度、水分含量和螺杆转速,也紧密依赖于分子层次上的转变如糊化、熔融和破碎。在淀粉材料的制备和淀粉的反应挤出改性中,高直链淀粉更受青睐,这是因为高直链淀粉的产品强度更高,韧性更好。然而,高直链淀粉的挤出比普通玉米淀粉的挤出要困难得多,其部分原因在于较高熔融

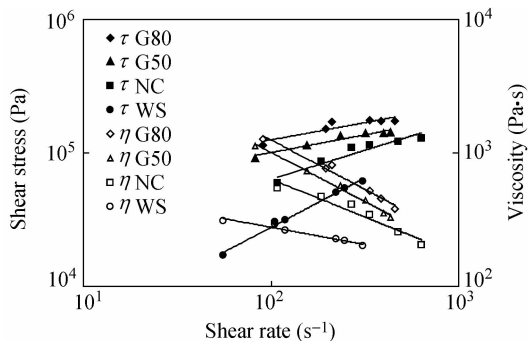


Fig. 13 Effect of amylose content on shear stress and melt viscosity of various starches (moisture content: 23%; extrusion temperature: 130 °C) (Reprinted from Ref. [51]; Copyright (2009), with permission from Elsevier)

温度和黏度造成较高的机头压力和较大的扭矩。Xie 等系统研究了不同直链/支链比例的玉米淀粉的流变性能,并通过幂律模型描述淀粉材料的流变学行为。发现在所有测试条件下,熔体都表现

出剪切变稀的行为<sup>[44, 51, 55]</sup>. 在大多数情况下, 提高温度或增加水分含量, 非牛顿指数  $n$  增加. 随着直链成分含量的增加,  $n$  减小. 高支链淀粉表现出更强的牛顿行为, 是由于其链间较少的缠结作用存在. 由于幂律常数  $K$  与黏度之间有着紧密的关系, 可用来表示某种材料在特定情况下的黏度. 因为水(作为增塑剂)和温度一般都会降低高分子材料的黏度, 幂律常数  $K$  随水分含量和挤出温度的增加而降低. 图 14 表示的是直链成分含量对  $K$  值的影响, 可以看出直链成分含量越高,  $K$  值也越高. 在高温条件(140 °C)下,  $K$  值从蜡质玉米淀粉(WMS)的  $10^3$  增加到高链淀粉 G80 的  $10^5$ . 对不同直链/支链比例的淀粉而言,  $K$  值随温度的变化不是线性的. 随着温度增加,  $K$  值的差异在减小. 但是, 对较高温度条件下的蜡玉米淀粉而言有极少数异常的点出现, 这可以归因于挤出中的膨胀或发泡作用<sup>[51]</sup>.

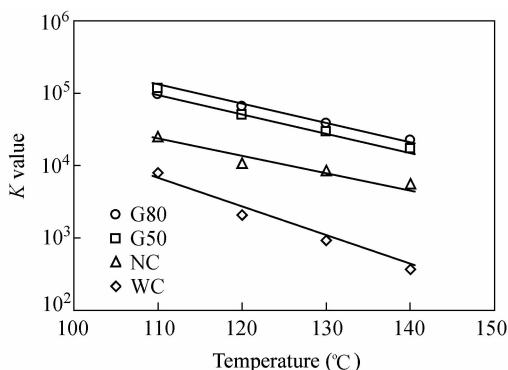


Fig. 14 A plot of  $K$  value of various starches at different temperatures (Reprinted from Ref. [51]; Copyright (2009), with permission from Elsevier)

提高力学性能和稳定性一直是淀粉基材料的主要研究方向. 由于淀粉分子上存在众多活泼的羟基, 可以通过氧化反应、交联反应等途径制备一系列各种性能的淀粉衍生物, 还可以在淀粉分子的主链上引入与其化学组成不同的支链, 来改变淀粉原料的相变响应及相关材料产品的性质. 除了对淀粉进行改性(包括物理改性、化学改性、

生物改性及复合改性)处理, 高分子材料的其它加工技术如共混、复合等也广泛应用在淀粉基材料中<sup>[56~58]</sup>, 进而改变其相变行为和加工性能. 近年来, 自增强复合材料引起了广泛注意. 自增强复合材料的优点包括完美的材料界面、单纯的化学结构、高附加值的回收废料等. Lan 最近的研究中, 报道了新型的淀粉基自增强复合材料, 主要通过交联的淀粉颗粒来增强成膜性好且性能稳定的羟丙基淀粉, 从而制备出性能良好的自增强复合膜材<sup>[59]</sup>. 此外, Yu 等在最近综述论文中, 介绍了通过淀粉改性和自增强技术提高材料的机械性能, 从而开发淀粉基植物胶囊壳材的新技术及其相关研究进展<sup>[60]</sup>.

## 5 总结与展望

多年来, 在不断进步的现代分析仪器和技术的帮助下, 科研工作者对淀粉的结构及相变研究已经有很多进展. 依据尺度从大到小(或从小到大)不同的层次进行了深入研究, 颗粒结构(约 10  $\mu\text{m}$ )、轮纹结构(约 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ )、层状结构(约 9 ~ 10 nm)及双螺旋结构(约 < 9 nm). 但淀粉的分子结构极端复杂, 在目前的研究中不同结构水平之间的关系仍然模棱两可, 有很多不一致之处, 要研究透彻还需要付出更大的努力.

淀粉分子具有其独特的微观结构, 与传统高分子相比, 其加工过程复杂且难以控制, 涉及到溶胀、糊化、熔化、重结晶、分解等多重相转变过程. 研究淀粉分子的微观结构与加工中的相变之间的关系, 可促进天然高分子改性和加工技术的发展、加工方法和理论体系的创新. 文章侧重于从淀粉分子的微观结构、流变行为和相变变化等基础理论方面探讨不同种类淀粉的特性, 介绍了相关的加工技术和检测方法的发展及研究现状. 通过对目前国内外研究中的争议点及不确定性的进行了归纳和总结, 旨在得到淀粉不同尺度结构在加工过程中的结构演变规律, 丰富淀粉加工过程中的改性修饰及精确控制理论.

## REFERENCES

- 1 Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S. *Int J Biol Macromol*, 1998, 23(2): 85 ~ 112
- 2 Morell M K, Myers A M. *Curr Opin Plant Biol*, 2005, 8(2): 204 ~ 210
- 3 Manners D J, Matheson N K. *Carbohydr Res*, 1981, 90(1): 99 ~ 110
- 4 Tester R F, Karkalas J, Qi X. *J Cereal Sci*, 2004, 39(2): 151 ~ 165
- 5 Gomand S V, Lamberts L, Derde L J, Goesaret H, Vandeputte G E, Goderis B, Visser R G F, Delcour J A. *Food Hydrocolloid*, 2010, 24(4):

307 ~ 317

- 6 Calvert P. *Nature*, 1997, 389 (6649) : 338 ~ 339
- 7 Witt T, Douth J, Gilbert E P, Gilbert R G. *Biomacromolecules*, 2012, 13 (12) : 4273 ~ 4282
- 8 Takeda Y, Shitaozono T, Hizukuri S. *Carbohydr Res*, 1990, 199 (2) : 207 ~ 214
- 9 Gallant D J, Bouchet B, Baldwin P M. *Carbohydr Polym*, 1997, 32 (3) : 177 ~ 191
- 10 Popov D, Buléon A, Burghammer M, Chanzy H, Montesanti N, Putaux J L, Riekel C. *Macromolecules*, 2009, 42 (4) : 1167 ~ 1174
- 11 Gidley M J, Bociek S M. *J Am Chem Soc*, 1988, 110 (12) : 3820 ~ 3829
- 12 Imberty A, Chanzy H, Perez S, Buleon A, Tran V. *Macromolecules*, 1987, 20 (10) : 2634 ~ 2636
- 13 Bertoft E, Piyachomkwan K, Chatakanonda P, Sriroth K. *Carbohydr Polym*, 2008, 74 (3) : 527 ~ 543
- 14 Hoover R, Hughes T, Chung H, Liu Q. *Food Res Int*, 2010, 43 (2) : 399 ~ 413
- 15 Miao M, Zhang T, Jiang B. *Food Chem*, 2009, 113 (4) : 1025 ~ 1032
- 16 Gray J A, BeMiller J N. *Cereal Chem*, 2004, 81 : 278 ~ 286
- 17 Chen P, Yu L, Simon G, Petinakis E, Katherine D, Chen L. *J Cereal Sci*, 2009, 50 (2) : 241 ~ 247
- 18 Blazek J, Gilbert E P. *Carbohydr Polym*, 2011, 85 (2) : 281 ~ 293
- 19 Yuryev V P, Krivandin A V, Kiseleva V I, Wasserman L A, Genkina N K, Fornal J, Blaszcak W, Schiraldi A. *Carbohydr Res*, 2004, 339 (16) : 2683 ~ 2691
- 20 Liu H, Yu L, Dean K, Simon G, Petinakis E, Chen L. *Carbohydr Polym*, 2009, 75 : 395 ~ 400
- 21 Cheetham N W H, Tao L P. *Carbohydr Polym*, 1998, 36 (4) : 285 ~ 292
- 22 Bogracheva T Y, Wang Y, Hedley C. *Biopolymers*, 2001, 58 (3) : 247 ~ 259
- 23 Gidley M J, Bociek S M. *J Am Chem Soc*, 1988, 110 : 3820 ~ 3829
- 24 Lopez-Rubio A, Flanagan B M, Gilbert E, Gidley M J. *Biopolymers*, 2008, 89 (9) : 761 ~ 768
- 25 Li Yue (李玥), Zhong Fong (钟芳), Ma Jianguo (麻建国), Gu Xiaohong (顾小红). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (7) : 720 ~ 725
- 26 Matveev Y I, van Soest J J G, Nieman C, Wasserman L A, Protserov V A, Ezernitskaja M, Yuryev V P. *Carbohydr Polym*, 2001, 44 (2) : 151 ~ 160
- 27 Liu H, Yu L, Xie F, Chen L. *Carbohydr Polym*, 2006, 65 (3) : 357 ~ 363
- 28 Chen P, Yu L, Kealy T, Chen L, Li L. *Carbohydr Polym*, 2007, 68 (3) : 495 ~ 501
- 29 Chen P, Yu L, Simon G P, Liu X, Katherine D, Chen L. *Carbohydr Polym*, 2011, 83 (4) : 1975 ~ 1983
- 30 Stevens D J, Elton G A H, Albnas S. *Starch-Stärke*, 1971, 23 : 8 ~ 11
- 31 Donovan J W. *Biopolymers*, 1979, 18 (2) : 263 ~ 275
- 32 Eliasson A C. *Starch-Stärke*, 1980, 32 (8) : 270 ~ 272
- 33 Shogren R L. *Carbohydr Polym*, 1992, 19 : 83 ~ 90
- 34 Yu L, Christie G. *Carbohydr Polym*, 2001, 46 : 179 ~ 184
- 35 Liu H, Yu L, Chen L, Li L. *Carbohydr Polym*, 2007, 69 (4) : 756 ~ 762
- 36 Aggarwal P, Dollimore D. *Thermochim Acta*, 1998, 319 (1) : 17 ~ 25
- 37 Guinesi L S, da Róz A L, Corradini E, Mattoso L H C, Teixeira E M, Curvelo A A S. *Thermochim Acta*, 2006, 447 (2) : 190 ~ 196
- 38 Liu X X, Yu L, Liu H S, Chen L, Li L. *Polym Degrad Stabil*, 2008, 93 : 260 ~ 262
- 39 Liu X X, Yu L, Liu H S, Chen L, Li L. *Cereal Chem*, 2009, 86 (4) : 383 ~ 385
- 40 Liu X X, Yu L, Xie F W, Li M, Chen L, Li X X. *Starch*, 2010, 62 (3 - 4) : 139 ~ 146
- 41 Makmoon T, Fongfuchat A, Jiratumnukul N. *Prog Org Coat*, 2013, 76 (6) : 959 ~ 962
- 42 Silva E, Scholten E, van der Linden E, Sagis L M C. *J Food Eng*, 2012 (3) : 168 ~ 174
- 43 Yu L, Kealy T, Chen P. *Int Polym Proc*, 2006, 21 (3) : 283 ~ 289
- 44 Xie F, Halley P J, Averous L. *Prog Polym Sci*, 2012, 37 : 595 ~ 623
- 45 Moad G. *Prog Polym Sci*, 2011, 36 : 218 ~ 37
- 46 Davidson V, Paton D, Diosady L, Larocque G. *J Food Sci*, 1984, 49 (2) : 453 ~ 458
- 47 Mercier C. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 1979, 12 (1) : A15
- 48 Owusu - Ansah J, van de Voort F, Stanley D. *Cereal Chem*, 1983, 60 (4) : 319 ~ 324
- 49 Cai W, Diosady L. *J Food Eng*, 1995, 26 (3) : 289 ~ 300
- 50 Xue T, Yu L, Xie F, Chen L, Li L. *Food Hydrocolloid*, 2008, 22 (6) : 973 ~ 978
- 51 Xie F, Yu L, Su B, Liu P, Wang J, Liu H S, Chen L. *J Cereal Sci*, 2009, 49 : 371 ~ 377
- 52 Xie F, Yu L, Chen L, Li L. *Carbohydr Polym*, 2008, 72 : 229 ~ 234
- 53 Yu L, Christie G. *J Mater Sci*, 2005, 40 (1) : 111 ~ 116

54 Wang Xiuli (汪秀丽), Zhang Yurong (张玉荣), Wang Yuzhong (王玉忠). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (1): 24 ~ 37

55 Xie F W, Pollet E, Halley P J, Averous L. *Prog Polym Sci*, 2013, 38: 1590 ~ 1628

56 Huang Mingfu (黄明福), Yu Jiugao (于九皋), Ma Xiaofei (马晓飞). *Acta Polymeric Sinica* (高分子学报), 2005, (6): 862 ~ 867

57 Elchinger P, Montplaisir D, Zerrouki R. *Carbohydr Polym*, 2012, 87: 1886 ~ 1890

58 Lopez O, Garcia M A, Villar M A, Gentili A, Rodriguez M S, Albertengo L. *LWT-Food Sci Technol*, 2014, 57(1): 106 ~ 115

59 Lan C, Yu L, Chen P, Chen L, Zou W, George S, Zhang X Q. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295(11): 1025 ~ 1030

60 Zhang Liang (张良), Wang Yanfei (王燕斐), Liu Hongsheng (刘宏生), Zhang Nuozi (张诺滋), Liu Xing Xun (刘兴训), Chen Ling (陈玲), Yu Long (余龙). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2013, (1): 1 ~ 10

Development of Microstructures and Phase Transitions of Starch

Li-sha Liao<sup>1</sup>, Hong-sheng Liu<sup>1\*</sup>, Xing-xun Liu<sup>1</sup>, Ling Chen<sup>1</sup>, Long Yu<sup>1, 2\*</sup>, Pei Chen<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Centre for Polymers from Renewable Resources, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(<sup>2</sup> CSIRO, Materials Science and Engineering, Melbourne, Victoria 3169, Australia)

(<sup>3</sup> College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510640)

**Abstract** Starch, as a natural polymer, has unique microstructures and complex processing properties, which involves multiple physical and chemical reactions, *i. e.* water diffusion, granule expansion, gelatinization, melting, decomposition, recrystallization, *etc.* In this paper an attempt has been made to review the current state of knowledge and development on the microstructures and the phase transitions of starch under shear and shearless conditions. It reviews both fundamental science such as microstructures, phase transitions (especially for gelatinization, retrogradation and thermal stability) and rheological properties of different kinds of starches, and various processing techniques which have specific influences on the phase changes. This paper also covers the general principles, capabilities, advantages and limitations of various techniques and methods available to study microstructures and phases transitions of starch. Based on the knowledge that have received widespread acceptance and those are still under debate, this comprehensive review aims at distinguishing the relationship between the microstructure and phase transitions. In particular, using corn starch with different ratios of amylose/amylopectin as model material, which provide a better understanding of the phase transitions and microstructure of starches, to develop the approach for product design and processing control of thermal process of starch, and starch modification. The achievements in this area have increased our knowledge of polymer science, in particular that of natural polymers.

**Keywords** Starch, Microstructure, Phase transition, Shear force, Thermal stability

\* Corresponding authors; Hong-sheng Liu, E-mail: liuhongsheng@scut.edu.cn

Long Yu, E-mail: long.yu@csiro.au