

研究论文

机械活化对玉米淀粉结晶结构与 化学反应活性的影响

黄祖强¹, 陈 渊¹, 钱维金¹, 童张法¹, 覃学江², 黎铨海¹

(¹ 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; ² 广西百事达淀粉有限公司, 广西梧州 546700)

摘要: 采用搅拌球磨机对玉米淀粉进行机械活化, 用 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜及粒度分析仪等考察了机械活化对玉米淀粉结晶结构、热特性、颗粒形貌及粒度变化的影响。并将不同活化时间的玉米淀粉在相同条件下与乙酸酐进行酯化反应及与丙烯酰胺进行接枝共聚反应, 通过研究机械活化对酯化反应取代度、接枝共聚反应接枝率与接枝效率的影响规律来探讨机械活化对玉米淀粉化学反应活性的影响。结果表明, 机械活化预处理能显著提高玉米淀粉酯化反应的取代度及接枝共聚反应的接枝率与接枝效率, 说明机械活化能有效地提高玉米淀粉的化学反应活性。其原因是玉米淀粉在机械活化过程中其结晶结构与颗粒形貌均受到破坏, 结晶度降低, 最终由多晶态转变成非晶态。并随活化时间的延长, 糊化温度及糊黏度下降, 流动性增强, 从而使反应试剂的扩散阻力下降, 易于扩散到淀粉分子中参与反应。

关键词: 玉米淀粉; 机械活化; 结晶结构; 化学反应活性; 乙酸酯化; 接枝共聚

中图分类号: TQ 316.6; TS 235.1; O 636.1⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0438-1157 (2007) 05-1307-07

Mechanical activation effects on crystal structure and chemical reaction activity of maize starch

HUANG Zuqiang¹, CHEN Yuan¹, QIAN Weijin¹, TONG Zhangfa¹, QIN Xuejiang², LI Xuanhai¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

² Guangxi Best Starch Industry Co. Ltd., Wuzhou 546700, Guangxi, China)

Abstract: Maize starch was mechanically activated by a stirring-type ball mill. The effects of mechanical activation on crystal structure, thermal properties, granule shape and particle size of maize starch were examined by means of X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, scanning electron microscope and particle size analyzer. Moreover, mechanically activated maize starch (MAMS) with different activation times was acetylated with acetic anhydride and graft-copolymerized with acrylamide under the same experimental conditions. The mechanical activation effects on chemical reaction activity of maize starch were investigated by analyzing the influence of mechanical activation on degree of substitution (*DS*) of esterification and grafting rate (*G*) and grafting efficiency (*GE*) of graft copolymerization. The results indicated that the *DS*, *G* and *GE* of MAMS were higher than that of native starch, and showed obviously enhanced chemical reaction activity of maize starch by mechanical activation. The crystal structure and compact granule surface of maize starch were destroyed by mechanical activation, and the crystallinity decreased from polycrystalline to amorphous. With increasing activation time, the gelatinization temperature

2006-06-20 收到初稿, 2006-09-08 收到修改稿。

联系人: 童张法。第一作者: 黄祖强 (1965-), 男, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20366001); 广西自然科学基金项目 (0640006); 广西大学科研基金项目 (X051007)。

Received date: 2006-06-20.

Corresponding author: Prof. TONG Zhangfa. **E-mail:** bioche@gxu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20366001); Guangxi Science Foundation (0640006); Guangxi University Scientific Research Foundation (X051007).

and pastes viscosity of MAMS decreased and its fluidity was enhanced. As a consequence, the resistance of reagents diffusing into starch solution would be reduced and it was easier to diffuse into starch intramolecule.

Key words: maize starch; mechanical activation; crystal structure; chemical reaction activity; esterification; graft copolymerization

引 言

淀粉具有半结晶的颗粒结构, 内部主要是非晶区域, 外层主要为结晶区域且非常牢固, 结晶区约占颗粒体积的 25%~50%, 这种构成的大分子高聚物糊化温度高, 黏度大, 水及化学试剂不易触及结晶区内的分子^[1]。众多的研究^[2-6]发现, 淀粉的改性反应首先在表层进行, 且主要发生在非晶区域, 结晶区的存在限制了化学反应进一步发生, 从而导致反应效率低, 难以得到高取代度产物。因此研究如何适当改变淀粉颗粒的结构来提高淀粉的反应效率具有十分重要的理论和现实意义。目前淀粉衍生物的制备一般都采用酸、碱、氧化或高温糊化等方法对淀粉进行活化预处理以提高淀粉的转化率或改善产物的性能^[7-9]。机械活化 (mechanical activation) 是指固体颗粒物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用下, 晶体结构及物化性能发生改变, 部分机械能转变成物质的内能, 从而引起固体的化学活性增加^[10]。目前机械活化在超微及纳米粉末、纳米复合材料、弥散强化合金结构材料、金属精炼、矿物和废物处理、有机材料的合成等方面的研究已日益广泛^[11-13]。为此, 本工作试图将机械活化这一新兴的交叉技术引入淀粉变性行业, 对淀粉的机械活化过程及其活化效果展开一系列的研究。机械活化作用对淀粉的理化性能产生显著的影响: 冷水溶解度大幅提高、糊黏度下降, 并能有效降低淀粉糊的触变性及剪切稀化现象^[14-15]。为更好地了解 and 开发利用机械活化淀粉, 本文采用 X 射线衍射仪 (XRD)、差示扫描量热仪 (DSC)、扫描电子显微镜 (SEM) 及粒度分析仪 (PSA) 进一步研究了机械活化对玉米淀粉的结晶结构、热特性、颗粒形貌及粒度变化的影响。并通过将玉米原淀粉和机械活化玉米淀粉 (mechanically activated maize starch, MAMS) 在相同条件下与乙酸酐进行乙酸酯化反应及与丙烯酰胺进行接枝共聚反应来考察机械活化对玉米淀粉化学反应活

性的影响, 进而探索出一条提高淀粉化学改性效率的新思路和新方法。

1 实 验

1.1 样品制备

1.1.1 MAMS 的制备 机械活化设备及 MAMS 的制备方法参见文献 [15]。

1.1.2 淀粉乙酸酯的制备 将 11.6 ml 乙酸酐放入 50 ml 容量瓶中, 封口后放入电冰箱冷却到 5℃。将 5.00 g (干基) 不同活化时间 (t_M , h) 的淀粉样品和 8.8 ml 冰醋酸在 150 ml 三口烧瓶中于室温下混合搅拌 2 min, 然后将冷的乙酸酐在 5 min 内逐步加到烧瓶中。取 0.07 ml 甲烷磺酸 (MSA) 用 1 ml 冰醋酸稀释后在 10 min 内加入到烧瓶中。在烧瓶上装上温度计和冷凝管, 将其转移到已恒温在 65℃ 的水浴中, 反应一定时间 (反应时间, t_R , min) 后, 边搅拌边将产物倒入去离子水中, 产物与去离子水的体积比为 1:10。过滤沉淀物, 并用去离子水洗涤以除去残留酸及 MSA, 产物在 50℃ 真空干燥至恒重。

1.1.3 淀粉接枝共聚物的制备 将 6.00 g (干基) 活化淀粉样品缓慢加到装有 100 ml 去离子水的烧杯中, 并不断搅拌, 待淀粉分散均匀后, 将其转移到已恒温在 50℃ 的水浴中 (原淀粉预先在 80℃ 下糊化 30 min, 然后降至反应温度), 加入一定量的过硫酸铵-亚硫酸氢钠复合引发剂和丙烯酰胺单体, 反应一定时间 (反应时间, t_R , min) 后, 中止反应, 得到接枝共聚粗产物。

1.2 分析方法

1.2.1 仪器分析 用 D/MAX2500V X 射线衍射仪 (日本理光) 对 MAMS 进行 XRD 表征。工作条件: 特征射线 CuK_α , Ni 片滤波, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 测量范围 $2\theta=5^\circ\sim60^\circ$ 。

用 DSC-6200 差示扫描量热仪 (美国 Perkin Elmer) 对 MAMS 的热特性进行表征。测试方法: 用样品铝盒称取约 4.0 mg 样品, 按 1:4 比例加入

去离子水,密封后放置平衡4 h,以空盒作为参比,从30℃加热扫描至150℃,扫描速率为 $10\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$,样品室氮气流量为 $30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

用S-570扫描电子显微镜(日本日立)对MAMS的颗粒形貌进行表征。测试方法:将样品固定在样品台上喷金,拍摄具有代表性的MAMS颗粒形貌。

用SA-CP3粒度分析仪(日本岛津)对MAMS的粒度分布进行表征。测试方法:称取一定量样品,用无水乙醇作分散剂,置于超声波中进行分散,然后放入粒度分析仪中进行测试。

1.2.2 取代度分析方法 淀粉乙酸酯取代度(DS)的测定按文献[16]提供的方法进行。

1.2.3 接枝率及接枝效率分析方法 淀粉接枝共聚物的接枝率($G, \%$)及接枝效率($GE, \%$)的测定按文献[17]提供的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 机械活化对玉米结晶结构及热特性的影响

由图1可见,玉米原淀粉由尖峰衍射特征和弥散衍射特征两部分组成,是典型的多晶体系衍射曲线。在X射线衍射图谱上 2θ 分别为 15.07° 、 17.24° 、 18.02° 及 23.25° 处均出现强衍射峰,表明玉米淀粉颗粒结晶结构为A型图谱。随着 t_M 的延长,曲线中的尖峰衍射特征逐渐减弱,而弥散衍射特征逐渐增强,晶体的晶格有序化程度逐渐降低,无定形化程度越来越大。当 t_M 达2.0 h时,尖峰完全消失,整条曲线变成一个馒头峰,为典型的无定形结构衍射曲线,表明此时玉米淀粉已由多晶颗粒体系转变为非晶颗粒体系。

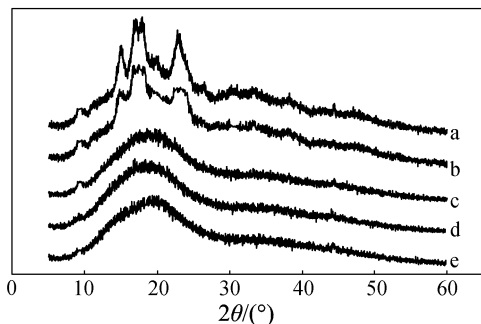


图1 MAMS的X射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of MAMS with different activation time

a—0 h; b—0.5 h; c—1.0 h; d—2.0 h; e—3.0 h

MAMS样品的DSC曲线如图2所示。由图可见,玉米原淀粉在30~150℃存在两个吸热特征峰,不同 t_M 样品两峰的特征参数见表1。表中两峰的特征温度为 T_0 (起始温度)、 T_p (峰值温度)、 T_c (终止温度)、 ΔH (吸热焓),SG为MAMS的糊化度 $[SG = (1 - \Delta H_{1M} / \Delta H_{1raw}) \times 100\%]$,其中 ΔH_{1M} 为MAMS的热焓, ΔH_{1raw} 为玉米原淀粉的热焓^[18]。两峰中处于低温的吸热峰(Peak1)其特征温度 T_{o1} 、 T_{p1} 、 T_{c1} 分别为62.0、69.5、72.3℃,而玉米淀粉的糊化温度为62~70℃,说明该吸热峰是因为淀粉加热糊化发生了从多晶态到非晶态和从颗粒态到糊化态的双重物态转化引起的。另一较高温度的吸热峰(Peak2)的峰值出现在水的沸点100℃附近,吸热量大,说明该峰是因为加热升温过程中淀粉样品中的水分蒸发及链水结晶结构的破坏吸热而形成的^[19]。对于淀粉糊化相变峰,其特征与淀粉颗粒结晶结构密切相关,由表1可见,随着 t_M 的延长,玉米淀粉的 T_0 、 T_p 、 T_c 不断降低,相变的焓值变小,糊化度增加,说明淀粉在机械活化过程中由于机械力的作用,其结晶结构不断遭到破坏。当 t_M 达到2.0 h时,淀粉糊化相变吸热峰消失,糊化度达100%,表明此时玉米淀粉已完全非晶化,这结果证实了XRD的分析。而水分蒸发及链水结晶结构破坏引起的相变却得到加强,这是由于机械活化作用使玉米淀粉的结晶结构受破坏,水分子易于渗入淀粉分子内部并结合所引起的。

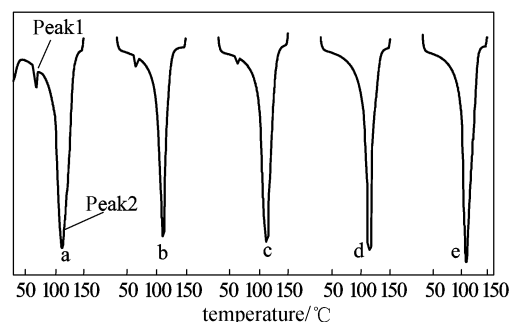


图2 MAMS的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of MAMS with different activation time

a—0 h; b—0.5 h; c—1.0 h; d—2.0 h; e—3.0 h

2.2 机械活化对玉米淀粉颗粒形貌及粒度的影响

机械活化过程中玉米淀粉颗粒形貌及粒度的变化见图3、图4。由图3可见,玉米原淀粉的颗粒

表 1 MAMS 的热力学特性

Table 1 Thermal properties of MAMS with different activation time determined by DSC

t_M/h	Peak1				Peak2				SG ^① /%
	T_{o1} /°C	T_{p1} /°C	T_{c1} /°C	ΔH_1 /J·g ⁻¹	T_{o2} /°C	T_{p2} /°C	T_{c2} /°C	ΔH_2 /J·g ⁻¹	
0	62.0	69.5	72.3	10.9	99.8	114.4	133.5	1145	
0.5	60.5	64.6	70.2	4.9	98.7	110.5	127.6	1518	55.0
1.0	58.3	63.9	67.2	1.7	99.6	112.4	128.0	1584	84.4
2.0	no endotherm detected				101.9	114.5	129.7	1602	100
3.0	no endotherm detected				101.8	112.0	132.7	1637	100

① SG, degree of gelatinization of MAMS.

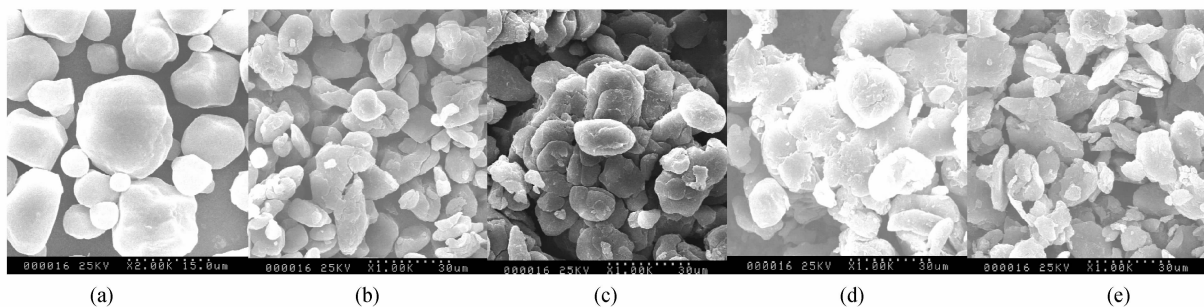


图 3 MAMS 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of MAMS with different activation time

a—0 h; b—0.5 h; c—1.0 h; d—2.0 h; e—3.0 h

呈多角形，其表面有多个平面和棱角，表面结构紧密，棱角光滑。在活化初期，淀粉颗粒在机械力的作用下，部分被撞击出凹洞或被冲击成扁长状，引起严重的扭曲，从中间或外围破裂成小颗粒。而一些细小的颗粒在强烈的机械激活作用下引起团聚。随着机械活化的继续进行，团聚而成的颗粒在机械力的作用下，部分在其表面剥落下许多细小的粉末，一部分又被冲击成扁长状而被破碎成粉末，这些细小的颗粒又重新团聚成为大颗粒。由图 4 可见，在 t_M 为 0~1.0 h 时，淀粉颗粒粒度随 t_M 的延长而增大，比表面积随 t_M 的延长而减小，超过 1 h 后粒度及比表面积随 t_M 的变化不大。说明此时淀粉颗粒粒度变化已进入动态平衡过程，一方面细小的颗粒发生团聚，另一方面团聚而成的大颗粒在机械力作用下又继续被破碎，颗粒粒度分布趋于稳定。这结果与 SEM 所观察到的现象是一致的。由此可见，淀粉作为半结晶性高聚物在机械活化过程中通过不断的球-粉末-球的碰撞、摩擦、冲击、剪切，发生反复破裂，颗粒中相邻原子键断裂，缔合氢键遭到破坏，相应地晶体结晶程度衰退，最终得到由众多细小颗粒团聚而成的聚集体，粉体界面模

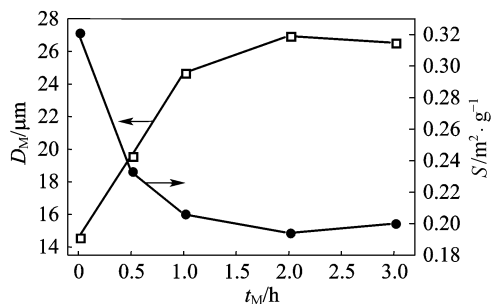


图 4 MAMS 的颗粒粒度与比表面积

Fig. 4 Particle size and surface area of MAMS with different activation time

用所形成的聚集体并没有出现重结晶。

2.3 机械活化对玉米淀粉化学反应活性的影响

2.3.1 机械活化对玉米淀粉乙酸酯化反应的影响

图 5 为活化时间 (t_M)、反应时间 (t_R) 对酯化淀粉取代度的影响。由图可见，随着 t_R 的延长，不管是 MAMS 还是原淀粉，它们的 DS 均增加，但在整个反应过程中 MAMS 的 DS 始终高于原淀粉的 DS ，如 t_R 为 60 min 时，原淀粉的 DS 仅为 0.79，而活化 0.5、1.0、2.0 h 玉米淀粉的 DS 已分别达到 1.50、1.62、1.91，说明玉米淀粉经机械活化预处理后其酯化反应活性有很大的提高。主

要原因是玉米原淀粉及活化淀粉在乙酸介质中都不溶解,反应为液固相反应。玉米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,尤其是结晶区域。而淀粉经机械活化后,其颗粒表面及结晶结构均受到破坏,产生晶格缺陷,结晶度下降,反应活性点增加,并使酯化试剂更容易渗透到颗粒内部。此外,机械活化使物质内部产生大量的晶格畸变,部分机械能转变为化学能储存起来,使物质处于不稳定的高能状态,从而也使淀粉的反应活性提高^[20]。但 t_M 超过0.5 h后, DS 增加的趋势变缓,这是因为机械活化引起淀粉颗粒变大,在一定程度上影响了酯化试剂的传质过程。

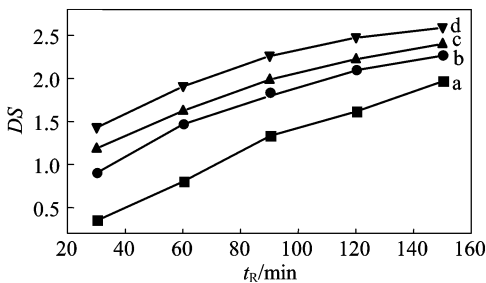


图5 反应时间对MAMS取代度的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on DS of MAMS with different activation time
a—0 h; b—0.5 h; c—1.0 h; d—2.0 h

2.3.2 机械活化对玉米淀粉接枝共聚反应的影响

玉米原淀粉在本实验条件下与丙烯酰胺接枝共聚的 G 、 GE 很小,有些实验条件下甚至检测不到接枝共聚物,因此本实验以预糊化淀粉(80℃下糊化30 min)作为对照考察机械活化对淀粉接枝共聚效果的影响。活化时间、反应时间(t_R)对淀粉接枝共聚 G 、 GE 的影响如图6、图7所示。由图可见, t_R 对MAMS和预糊化淀粉的 G 、 GE 影响规律基本相同,即随着 t_R 的延长,产物的 G 、 GE 均提高。但 t_R 超过60 min后, G 、 GE 随着 t_R 的延长而下降。这是由于反应进行一段时间后,单体浓度逐渐减小,且随着引发剂的消耗,淀粉骨架上的接枝活性点也将减少,链自由基向单体转移的概率增加,链终止速度大于链引发速度,结果导致 G 、 GE 下降^[6]。

由图还可看出,在整个反应过程中MAMS的 G 、 GE 始终高于原淀粉的 G 、 GE ,如反应30 min,预糊化淀粉的 G 、 GE 分别为19.69%、14.11%,而活化1.0 h MAMS的 G 、 GE 已分别

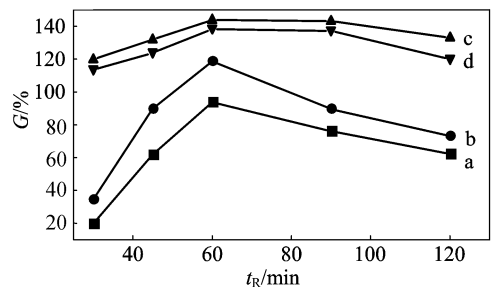


图6 反应时间对MAMS接枝率的影响
Fig. 6 Effect of reaction time on G of MAMS with different activation time
a—0 h; b—0.5 h; c—1.0 h; d—2.0 h

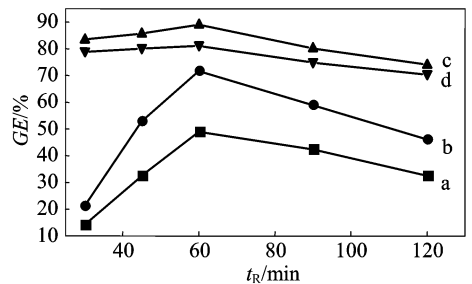


图7 反应时间对MAMS接枝效率的影响
Fig. 7 Effect of reaction time on GE of MAMS with different activation time
a—0 h; b—0.5 h; c—1.0 h; d—2.0 h

达到119.68%、83.44%,说明机械活化预处理能显著提高玉米淀粉的接枝共聚反应活性。一方面是由于机械活化使淀粉的颗粒表面及结晶结构都受到破坏,团粒结构解体,冷水溶解度提高,与单体及引发剂的相容性提高,淀粉链上的羟基更加容易被引发形成接枝活性点;另一方面淀粉经机械活化后,其黏度下降,流动性增强,引发剂和单体的扩散阻力下降,易于扩散到淀粉分子中参与反应。尽管采用传统的预糊化方法也能使淀粉发生溶胀,原来紧闭在团粒内部的分子链伸张,和水相有更多的接触,活性位置增多^[21],从而使 G 、 GE 增大,但是和机械活化方法相比,预糊化方法使淀粉结晶结构受破坏的程度、溶解度的变化等要小得多,尤其是淀粉糊化后反应体系黏度变大,引发剂和单体的扩散受阻,因此MAMS接枝共聚的 G 、 GE 远远高于预糊化淀粉的 G 、 GE 。但 t_M 超过1.0 h后, G 、 GE 呈下降趋势,这可能是由于 t_M 过长,引起玉米淀粉过度降解,分子链过短,淀粉分子运动速度过快,反而不利于接枝共聚反应。此外,随 t_M 的增加,淀粉颗粒平均粒度增大,且有更多的细小

颗粒, 这些细小的颗粒遇水容易发生团聚, 水分子及反应物不易进入团粒的核心^[14-15], 致使反应效率下降。

3 结 论

在机械活化过程中玉米淀粉在机械力的作用下其结晶结构与颗粒形貌均受到破坏, 颗粒发生团聚, 粒度增大, 结晶度降低, 最终由多晶态转变成非晶态。玉米淀粉的糊化温度随活化时间的延长而降低, 糊化相变吸热峰逐渐消失。

机械活化能显著提高玉米淀粉酯化反应的取代度及接枝共聚反应的接枝率与接枝效率, 表明机械活化能有效地提高玉米淀粉的化学反应活性。反应活性提高的原因是由于机械活化作用能有效地破坏玉米淀粉紧密的颗粒表面与结晶结构, 同时提高了淀粉的冷水溶解度、降低了淀粉糊黏度, 反应试剂的扩散阻力下降, 易于扩散到淀粉分子中参与反应。本文仅研究了机械活化对玉米淀粉化学反应活性的影响, 由于机械活化对玉米淀粉的结晶结构及理化性质产生显著的影响, 因此也会对反应产物的性能产生影响, 将有待于进一步研究。

References

- [1] Christopher G O. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in Food Science & Technology*, 1997, **8**: 375-382
- [2] He Xiaowei (何小维), Huang Qiang (黄强), Luo Faxing (罗发兴), Lei Na (雷娜). Reaction mechanism of ultrasonic-treated cornstarch with epoxy-propane. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition* (华南理工大学学报: 自然科学版), 2005, **33** (8): 91-94
- [3] Shogren R L. Modification of maize starch by thermal processing in glacial acetic acid. *Carbohydrate Polymers*, 2000, **43** (4): 309-315
- [4] Cao Y M, Qing X S, Sun J, Zhou F M, Lin S A. Graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl starch. *European Polymer Journal*, 2002, **38** (9): 1921-1924
- [5] Achremowicz B, Gumul D, Piasek A B, Tomasik P, Haberko K. Air oxidation of potato starch over Cu (II) catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 2000, **42** (1): 45-50
- [6] Sun Jianping (孙建平), Meng Lingjie (孟令杰), Hu Youhui (胡友慧), Wu Hongcai (吴洪才). Grafting copolymerization of vinyl monomer onto modified starch. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2003, **19** (2): 89-92
- [7] Lü Shenghua (吕生华), Ma Jianzhong (马建中), Lü Qingqiang (吕庆强), Yang Zongsui (杨宗邃). Synthesis and application of graft copolymer of degraded starch and vinyl monomers. *Fine Chemicals* (精细化工), 2001, **18** (5): 281-283
- [8] Mostafa K M. Graft polymerization of methacrylic acid on starch and hydrolyzed starches. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, **50** (2): 189-194
- [9] Shogren R L. Rapid preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction. *Carbohydrate Polymers*, 2003, **52** (3): 319-326
- [10] Boldyrev V V. Mechanical activation of solid and its application to technology. *Journal de Chimie Physique*, 1986, **83** (11/12): 821-829
- [11] Chen Ding (陈鼎), Yan Hongge (严红革), Huang Peiyun (黄培云). Development of mechanochemical process. *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属), 2003, **27** (2): 293-298
- [12] Ji Fengqiu (籍凤秋), Cao Chuanbao (曹传宝), Xue Shouhong (薛守洪), Wang Dazhi (王大鹭), Zhu Hesun (朱鹤孙). Preparation of B-C-N nanotube and its characterization. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (2): 363-367
- [13] Li Chun (李春), Chen Shengping (陈胜平), Wu Zibing (吴子兵), Guo Linghong (郭灵虹), Liang Bin (梁斌). Enhancement effects of mechanically milling facilities on dissolution of Panzhihua ilmenite. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (4): 832-837
- [14] Huang Zuqiang (黄祖强), Hu Huayu (胡华宇), Tong Zhangfa (童张法), Li Xuanhai (黎铨海), Qin Xuejiang (覃学江). Study on preparing technology of cold-water-soluble maize starch by mechanical activation. *Food and Fermentation Industries* (食品与发酵工业), 2005, **31** (12): 1-3
- [15] Huang Zuqiang (黄祖强), Tong Zhangfa (童张法), Li Xuanhai (黎铨海), Ye Shaofeng (叶少锋), Pan Liuping (潘柳萍), Qin Xuejiang (覃学江). Effects of mechanical activation on cold-water-solubility and rheological properties of cassava starch. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2006, **20** (3): 449-454
- [16] Elomaa M, Asplund T, Soininen P, Laatikainen R, Peltonen S, Hyvarinen S, Urtti A. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ¹H NMR and TGA/IR. *Carbohydrate Polymers*, 2004, **57** (3): 261-267

- [17] Shang Xiaoqin (尚小琴), Tong Zhangfa (童张法), Liao Dankui (廖丹葵), Huang Zuqiang (黄祖强), Zhang Youquan (张友全), Zheng Cheng (郑成). Graft copolymerization of acrylamide onto starch in inverse emulsion. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2006, **20** (3): 460-463
- [18] Lai H M. Effects of hydrothermal treatment on the physicochemical properties of pregelatinized rice flour. *Food Chemistry*, 2001, **72** (4): 455-463
- [19] Zhang Benshan (张本山), Xu Lihong (徐立宏), Yang Liansheng (杨连生), Gao Dawei (高大维). Study on the melting characters of starch crystal. *Journal of Zhengzhou Institute of Technology* (郑州工程学院学报), 2001, **22** (4): 15-18
- [20] Chen Y, Hwang T, Marsh M, *et al.* Study on mechanism of mechanical activation. *Materials Science and Engineering*, 1997, **226-228**: 95-98
- [21] Pan Songhan (潘松汉), Wang Zhen (王贞), Li Guokang (黎国康), Wang Zhenzhi (王真智). Effect of starch gelatinization on graft copolymerization of starch-acrylamide. *Fine Chemicals* (精细化工), 1993, **10** (4): 56-60