



TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书



张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

淀粉基新材料

王玉忠 汪秀丽 宋飞 编著



化学工业出版社

TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书



张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

淀粉基新材料

王玉忠 汪秀丽 宋 飞 编著



化学工业出版社

·北京·

本书为《天然高分子基新材料》丛书之一，全面系统地介绍了淀粉的组成、分子结构和颗粒结构、物理和化学改性方法以及淀粉基材料作为生物基塑料、吸水材料、吸附材料、胶黏剂、药物释放载体以及组织工程支架的应用。本书既对淀粉结构及其改性的经典理论和方法进行了回顾，同时又阐述了近十多年来人们对淀粉结构的新认识，淀粉基材料改性的新进展和发展新趋势；内容包含了与淀粉材料开发相关的高分子化学和物理以及高分子材料加工的基本理论和方法，汇聚了淀粉基新材料的最新前沿研究成果，涉及淀粉在材料、化工、食品、医药及农业等诸多领域的实际应用，适合高分子化学与物理、高分子材料科学与工程、食品科学、生物医用材料等专业的本科生、研究生和教师学习使用，同时也可以作为相关工程技术研发人员的参考书。

图书在版编目（CIP）数据

淀粉基新材料/王玉忠，汪秀丽，宋飞编著. —北京：
化学工业出版社，2015.5
（《天然高分子基新材料》丛书. 张俐娜总主编）
“十二五”国家重点图书
ISBN 978-7-122-16813-9

I. ①淀… II. ①王…②汪…③宋… III. ①淀粉-
结构及其改性-新材料应用 IV. ①O636.1

中国版本图书馆CIP数据核字（2014）第125560号

责任编辑：翁靖一 仇志刚
责任校对：吴 静

装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
印 装：北京画中画印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张17 字数317千字 2015年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：98.00元

版权所有 违者必究

《天然高分子基新材料》丛书编委会

编委会主任：张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

编委会副主任：邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授

周伟斌 化学工业出版社社长

委员（按姓氏汉语拼音排序）：

蔡 杰 武汉大学教授

陈国强 清华大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

陈 云 武汉大学教授

杜予民 武汉大学教授

付时雨 华南理工大学教授，珠江学者特聘教授

黄 进 武汉理工大学教授，教育部新世纪优秀人才

任 杰 同济大学教授，教育部新世纪优秀人才

邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

汪秀丽 四川大学教授，教育部新世纪优秀人才

王玉忠 四川大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

张洪斌 上海交通大学教授

张立群 北京化工大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

周伟斌 化学工业出版社社长

《天然高分子基新材料》丛书编著人员

丛书总主编：张俐娜

丛书总副主编：邵正中

分册编著人员：

- | | |
|----------------|------------------|
| 《纤维素科学与材料》 | 蔡杰 吕昂 周金平 张俐娜 编著 |
| 《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》 | 邵正中 著 |
| 《甲壳素/壳聚糖材料及应用》 | 施晓文 邓红兵 杜予民 编著 |
| 《木质素化学及改性材料》 | 黄进 付时雨 编著 |
| 《大豆蛋白质科学与材料》 | 陈云 王念贵 编著 |
| 《淀粉基新材料》 | 王玉忠 汪秀丽 宋飞 编著 |
| 《多糖及其改性材料》 | 张洪斌 编著 |
| 《天然橡胶及生物基弹性体》 | 张立群 编著 |
| 《聚乳酸》 | 任杰 李建波 编著 |
| 《微生物聚羟基脂肪酸酯》 | 陈国强 魏岱旭 编著 |

生物经济是建立在生物资源可持续利用和生物技术基础之上，而不完全依赖于化石资源的一种新经济形态。它的创建正在挑战并推动着传统工业、农业、林业等产业的发展，引起了工业界、学术界和政府的高度关注和协力应对，以形成新的资源配置和利用。在材料科学领域，基于“可持续发展”和“环境保护”两方面的考虑，利用可再生的生物质创造新材料同样面临着重要的发展机遇。显然，这是由于化石资源的日益枯竭及其产品对环境造成不同程度的污染所致。

在可再生的生物质中，天然高分子占据非常重要的地位。天然高分子是一类来源于自然界广泛存在的动物、植物以及微生物中的大分子有机物质，主要包括多糖（如纤维素、甲壳素/壳聚糖、淀粉、透明质酸等）、蛋白质（植物蛋白如大豆蛋白，动物蛋白如蚕丝、各类酶等）以及木质素、天然橡胶、天然聚酯等。它们是自然界赋予人类最重要的物质资源和宝贵财富。天然高分子，可以被直接利用及通过化学或物理方法构建成新的功能材料，也可以制备成各种化工原料、生化品、低聚物及生物柴油等。广义的天然高分子还包括天然高分子衍生物以及用天然有机物质作为原料通过生物合成、化学合成或复合而形成的各种高分子材料（如聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、生物基弹性体等）。天然高分子材料废弃后很容易被土壤中的微生物降解和无害化处理，是典型的环境友好材料。

当前，化学科学发展的趋势之一是致力于解决人类社会中的环境问题并促进世界的可持续发展。近年来，科学界和工业界正在积极关注建立环境友好的技术和方法及基于天然高分子的“绿色”产品和材料的研究与开发。很多全球性大公司对于生物质材料、生物燃料及相关的加工技术都制订了高瞻远瞩的发展计划，尤其瞄准天然高分子基新材料在生物医药、纺织、包装、运输、建筑、日用品，乃至光电子器件等诸多领域的应用前景。美国能源部(DOE)

预计，在2020年源于植物生产的基本化学结构材料将增加到10%，而在2050年将达到50%。可见，天然高分子基新材料领域的研究及应用正在蓬勃展开，它们必然带动农业、绿色化学、生物医学、可生物降解材料以及纳米技术、生物技术、分子组装等多学科的发展，最终对人类的生存与健康和世界经济的发展起不可估量的作用。

顺应于天然高分子科学与技术的发展，迫切需要该领域的科技工作者对这些生物质大分子及其改性材料的基本概念、基础理论、实验技术、应用前景以及学科的发展历史和最新研究成果有足够的了解和认识，因此亟须有套权威丛书来系统介绍它们。同时，为了培养一大批从事天然高分子材料科学与技术的科技人才，极力促进各相关知识领域及其应用产业链间资源与信息的整合，也急需一套全面、系统介绍天然高分子材料与应用的专著供大家参考。为此，我受化学工业出版社邀请，专门组织我国长期从事天然高分子研究的老、中、青年专家、教授共同编写了《天然高分子基新材料》丛书（共10册）。该丛书包括《纤维素科学与材料》、《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》、《甲壳素/壳聚糖材料及应用》、《木质素化学及改性材料》、《大豆蛋白质科学与材料》、《淀粉基新材料》、《多糖及其改性材料》、《天然橡胶及生物基弹性体》、《聚乳酸》和《微生物聚羟基脂肪酸酯》。我国可利用的生物质资源极其丰富，相关研究和产业化也取得了长足发展。尤其近几年，我国在纤维素低温溶解、天然高分子纺丝、丝蛋白和多糖结构功能解析、生物塑料和生物基弹性体等方面取得了一系列国际瞩目的研究成果。本套书以高质量、科学性、准确性、系统性和实用性为目标，图文并茂、深入浅出地表述，具有科普性强，内容新颖、丰富的特点；不仅全面介绍了许多重要天然高分子材料的基本概念、基础理论、实验技术以及最新研究进展和发展趋势，也反映了所有编著者在各自领域的研究成果和经验积累，涵盖了天然高分子基新材料基础研究和应用的诸多方面，便于读者拓展思路、开阔眼界。

历经近两年时间，这套《天然高分子基新材料》丛书即将问世。在此，我衷心地感谢杜予民教授（武汉大学）、邵正中教授（复旦大学）、陈国强教授（清华大学）、张立群教授（北京化工大学）、王玉忠教授（四川大学）、张洪斌教授（上海交通大学）、

任杰教授（同济大学）、陈云教授（武汉大学）、黄进教授（武汉理工大学）、蔡杰教授（武汉大学）等积极热心地参加并负责完成了书稿。同时，他们的很多研究生也参与了这项工作，并在文献查阅和翻译外文资料以及编写、制图等方面付出了艰辛的劳动。尤其，一些国内外知名专家如江明院士（复旦大学）、Gregory F Payne教授（美国马里兰大学）、张厚民教授（Hou-min Chang，美国北卡罗来纳州立大学）、谢富弘教授（Fu-hung Hsieh，美国密苏里大学哥伦比亚分校）、王彦峰教授（武汉大学中南医院）和杨光教授（华中科技大学）等热情地为这套书提出了一些宝贵的意见，在此一并表示感谢。最后，也感谢化学工业出版社为这套书的出版所做的一切努力。

资源、健康、环境与发展是人类关心的根本问题。我们期待本套书的出版对天然高分子基材料的创新和技术进步及国民经济的发展有积极的促进作用，进而有效地提升我国天然高分子研究的国际地位，推动整个学科的全新发展。我衷心地希望更多的教师、研究生、工程师、生物学家及高分子学家能参与到天然高分子基新材料的研究、开发及应用行列，共同推进人类社会的可持续发展，共建我们美丽的家园。

张丽娜

中科院院士

武汉大学教授

2014年2月28日

淀粉是植物经光合作用而形成的碳水化合物，作为植物储存能量的形式之一，其产量仅次于纤维素，被认为是“取之不尽、用之不竭”的纯天然可再生资源。虽然人类一直都以淀粉为食物来源，但是因其来源广泛、易得、价格低廉，对于它在非食用领域的应用也从未停止过探索。尤其是进入新世纪以来，随着人口的剧增和石油资源的紧缺，人类同时面临着资源和环境的双重压力，因此对淀粉，特别是非粮淀粉的非食用领域的开发和利用的需求也日益紧迫。由于淀粉本身性质的限制，必须对其进行物理和/或化学改性才使其可能作为材料使用。虽然早在20世纪30年代人们就已经开始了改性淀粉的研究，并且许多产品都已经各个领域得到了实际的应用，但是随着现代科学技术的发展以及人们对环境及资源保护的迫切需求，使得利用新技术和新工艺制备改性淀粉材料的研究越来越受到国内外学者的广泛关注。

目前，国内外已经有不少关于淀粉及其改性材料的论著，但是仍缺乏从材料的分子设计、制备原理及其结构与性能关系的角度出发，对淀粉的结构、化学和物理改性方法及制备工艺等进行详细论述的专著。因此，本书重点介绍了淀粉的结构与性质、淀粉的化学/物理改性原理、制备方法或工艺以及改性后淀粉的性质及应用。书中列举了诸多近年来淀粉改性与应用的实例，反映了最新的国内外研究成果，并介绍了国内淀粉基材料的工业现状，适合从事天然高分子材料研究和开发的相关人员学习参考，亦可作为改性淀粉生产研发的相关人员在工作中参考使用的重要学习资料。

全书共分5章：第1章主要介绍淀粉科学以及淀粉材料的发展简史以及发展趋势；第2章介绍了淀粉的结构与性质；第3章和第4章分别介绍了淀粉的化学改性和物理改性；第5章介绍了淀粉基材料的应用。

本书由四川大学王玉忠教授、汪秀丽教授和宋飞副教授共同编著。在本书的编写过程中得到了国内外众多同行的关心、支持和帮助。诚挚感谢《天然高分子基新材料》丛书编委会提出的意见和建

议，尤其是张俐娜院士多次的亲切指导！特别感谢华南理工大学余龙教授、北京工商大学翁云宣教授给予的帮助和支持！此外，在编写过程中部分文献的收集与整理，还有图表的修改等工作也得到了聂武成、党海春、白蓝、曹志杰、鲍文毅、何叶、韩雪、史文婷、谢丹阳、李茂琴、朱萌萌、徐晨、薛娟、罗艳葵、周江玲以及袁雪等多位研究生的帮助，对此一并深表感谢。

限于时间和经验水平，书中难免出现一些欠缺或纰漏，恳请广大读者批评指正。

编著者

2014年11月





目录

contents

第1章 绪论 (001)

1.1 淀粉科学的发展历史	002
1.1.1 20世纪70年代以前	002
1.1.2 20世纪70年代以后	004
1.2 淀粉材料科学的新发展	008
1.2.1 离子液体	008
1.2.2 新型制备工艺和方法	010
1.2.3 淀粉纳米晶增强材料	012
1.2.4 新型淀粉基材料	016
1.3 淀粉材料发展的趋势	032
参考文献	033

第2章 淀粉的结构与性质 (037)

2.1 淀粉的基本结构与性质	038
2.1.1 直链淀粉	038
2.1.2 支链淀粉	041
2.1.3 淀粉组分的分离与测定	043
2.1.4 淀粉分子的红外和核磁谱图	048
2.2 淀粉的结晶特性	048
2.2.1 淀粉颗粒形貌	048
2.2.2 淀粉颗粒的晶体结构	052
2.2.3 淀粉纳米晶	053
2.2.4 淀粉颗粒晶体结构模型	056
2.3 淀粉的物化性质	059
2.3.1 淀粉的糊化	060
2.3.2 淀粉糊的性质	068
2.3.3 淀粉的老化(回生、凝沉)	070
参考文献	077

3.1 淀粉的酯化	080
3.1.1 酯化原理	080
3.1.2 酯化反应	081
3.1.3 酯化淀粉的性质	087
3.2 淀粉的醚化	089
3.2.1 醚化原理	089
3.2.2 醚化反应	090
3.2.3 醚化淀粉的性质	098
3.3 淀粉的氧化	100
3.3.1 氧化原理	100
3.3.2 氧化反应	101
3.3.3 氧化淀粉的性质	107
3.4 淀粉的交联	109
3.4.1 交联原理	109
3.4.2 交联反应	110
3.4.3 交联淀粉的性质	116
3.5 淀粉的接枝共聚	118
3.5.1 接枝共聚原理	118
3.5.2 接枝共聚	119
3.5.3 接枝改性后淀粉的性质	134
参考文献	137

4.1 热塑性淀粉材料	142
4.1.1 常用的增塑剂	142
4.1.2 热塑性淀粉材料的制备及其结构与性能	144
4.2 淀粉纳米复合材料	151
4.2.1 淀粉/黏土复合材料	152
4.2.2 淀粉/纤维复合材料	159
4.2.3 淀粉/纤维素晶须复合材料	160
4.3 淀粉/纤维素共混材料	161
4.4 淀粉/壳聚糖共混材料	165
4.5 淀粉/蛋白质共混材料	172
4.5.1 淀粉/鸡蛋白蛋白共混材料	172

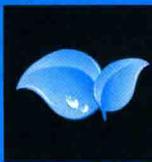
4.5.2	淀粉/酪蛋白共混材料	173
4.5.3	淀粉/明胶共混材料	175
4.5.4	淀粉/花生蛋白共混材料	179
4.5.5	淀粉/大豆蛋白共混材料	180
4.5.6	淀粉/乳清蛋白共混材料	183
4.5.7	淀粉/玉米醇溶蛋白共混材料	184
4.6	淀粉/脂肪族聚酯共混材料	186
4.6.1	淀粉/聚 ϵ -己内酯共混材料	186
4.6.2	淀粉/聚乳酸共混材料	191
4.6.3	淀粉/聚羟基烷酸酯共混材料	197
4.6.4	淀粉/聚丁二酸/己二酸-丁二醇酯共混材料	199
4.6.5	淀粉/聚对二氧环己酮共混材料	202
4.7	淀粉/聚乙烯醇共混材料	203
	参考文献	207

第5章 淀粉基材料的应用

209

5.1	淀粉基塑料	210
5.1.1	成型加工	210
5.1.2	淀粉基塑料的性能	213
5.1.3	淀粉基塑料的生物可降解性	216
5.2	吸水材料	219
5.2.1	淀粉基吸水材料的种类	220
5.2.2	淀粉基吸水材料的性能	222
5.3	吸附材料	226
5.3.1	淀粉基高分子材料的吸附机理	227
5.3.2	淀粉基高分子吸附材料的性能	228
5.4	胶黏剂	232
5.4.1	淀粉基胶黏剂的种类	232
5.4.2	淀粉基胶黏剂的性能	235
5.5	药物载体	238
5.5.1	淀粉基药物释放载体的制备	238
5.5.2	淀粉基药物释放载体的性能	242
5.6	组织工程支架	250
5.6.1	淀粉基组织工程支架的制备	250
5.6.2	淀粉基组织工程支架的性能	251
5.7	淀粉基材料的工业现状与展望	253
	参考文献	257

第1章 绪论



淀粉是植物经光合作用而形成的天然高分子，其产量仅次于纤维素，是植物储存能量的形式之一。淀粉主要存在于植物的果实、种子、根茎和块茎中。淀粉来源广泛、价格低廉，是取之不尽、用之不竭的纯天然可再生资源。一直以来，淀粉除了可作为人类食物的主要来源之外，其非食用领域的应用也极为广阔，故对其深入探索也十分重要。尤其在21世纪，随着人口剧增和石油资源的紧缺，人类同时面临着资源和环境的双重压力，因此对以淀粉为代表的天然高分子进行开发和利用将日益紧迫。

淀粉分子结构中具有活泼的羟基，易于化学和物理改性，改性后的淀粉材料除了在造纸、纺织、胶黏剂、超吸水材料、水处理絮凝剂等传统领域具有广泛应用之外，还可以作为生物可降解塑料、组织工程支架、药物输送载体及其他生物活性物质的载体进行使用。淀粉基材料具有生物可降解性，废弃到自然环境中能降解为二氧化碳和水，回到大自然，被认为是完全无污染的天然可再生材料。此外，淀粉具有良好的生物相容性，还可以在生物医用领域得到进一步的应用。因此，对于淀粉材料的研究、开发与利用不仅可以减轻人类对化石资源的依赖，而且可以赋予淀粉新的价值，提高农民收入，促进国民经济可持续发展。本章将主要介绍淀粉科学的发展历史以及淀粉材料的新发展和新趋势。

1.1 淀粉科学的发展历史

1.1.1 20世纪70年代以前

人类一直以来都以淀粉（源于植物的种子、根茎以及块茎）为食物来源。在我国湖南和湖北地区考古发掘出的一些稻谷，经放射性碳年代测定平均年龄达到了11.5万年，将中国对大麦的驯化历史提前了1万年^[1]。早在前王朝时代，埃及人就用小麦制成的黏合剂来粘接莎草纸，淀粉裱糊在我国纸质文件中的使用可追溯到公元312年^[2]。在中世纪的欧洲，人们已经开始用淀粉来浆洗衣服和增稠酱汁。

1811年，俄国化学家Kirchoff意外发现在稀硫酸中加热马铃薯淀粉可以获得一种甜味物质。随后，研究者发现这种甜味物质就是葡萄糖^[3]。19世纪，淀粉基甜味剂获得了巨大的发展，1831年美国建立了第一个生产淀粉糖浆的装置，到1897年已经有6个国家可以生产7种葡萄糖。

虽然Willstatter和Zechmeister等早在1913年就已经确认了纤维素和淀粉具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的通式，而且它们的水解产物都是葡萄糖，但是直到20世纪初（1900年）人们才开始对淀粉的组成和结构进行初步的研究。1903年，法国人Maquene和Roux首次定义了淀粉的两个主要级分，即可以溶解在水中的部分为直链淀粉，

而不溶的部分就是支链淀粉^[4]。如何精确分离这两个组分并确认其含量，一直以来都困扰着人们。直到1941年才由Schoch^[5]提出一种分离淀粉级分的方法，即将淀粉颗粒完全溶于热水，然后加入正丁醇与直链淀粉形成复合物而沉淀，冷却后离心分离便可得到直链淀粉。与此同时，Rundle和Baldwin发现^[6]，每6个葡萄糖残基组成的螺圈内部可以吸附1分子碘，依据这个原理可以通过碘电流滴定法测定直链淀粉的含量以及纯度。

只有将直链淀粉和支链淀粉分离之后才有可能对其分子量进行测定。早期的测定都是根据直链淀粉和支链淀粉具有不同的化学与酶解反应活性来进行的，比如，通过测定直链淀粉或支链淀粉水解甲基化后还原糖的含量，由此计算出它们的分子量^[7]，或者通过 β -淀粉酶外切作用在支链淀粉非还原末端每次切下一个麦芽糖单元，然后测定其麦芽糖单元的含量并结合甲基化法可以测定支链淀粉的平均链长。

早在20世纪40年代，人们就开始对淀粉的晶体结构进行研究^[8]，但是直到1978年Wu和Sarko才给出了A型直链淀粉的晶胞参数：正交晶系， $a=1.17\text{nm}$ ， $b=1.77\text{nm}$ ， $c=1.05\text{nm}$ ^[9]。Rundle等还发现不同植物来源的淀粉其晶型存在差异，谷物类的为A型晶体，而对于块茎类的淀粉（马铃薯等）通常是B型晶体^[10]，其晶胞为六方晶型^[11]。图1.1是粉末衍射法获得的A型[图1.1(a)]和B型[图1.1(b)]直链淀粉衍射图，以及A型[图1.1(c)]和B型[图1.1(d)]支链淀粉衍射图。

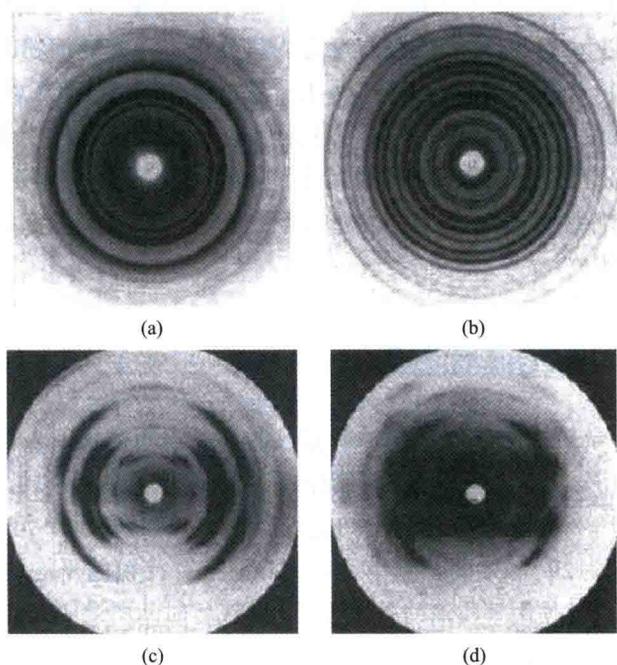


图1.1 粉末衍射法获得的A型(a)和B型(b)直链淀粉衍射图，以及A型(c)和B型(d)支链淀粉衍射图^[2]

有关支链淀粉的分子结构，最初人们根据自身的研究提出了多种模型。Haworth最早提出它是层状结构^[12]，而Meyer等认为如果是层状结构，当用酶水解除去外层支链后应该得到伸长的、线状分子，但事实并非如此。因此，Meyer等认为用“树枝状”模型可以准确地描述支链淀粉的分子结构^[13]。到了20世纪70年代，French^[14]和Robin^[15]等又提出了“束簇”模型。而通过对支链淀粉进行酶解等分析后发现，支链淀粉的“束簇”模型更符合实际，因而成为目前人们普遍认可的模型。

虽然蛋白质的螺旋结构很早就得到了认可，但是由于淀粉的组成复杂，其构象迟迟没有得到确认。有关直链淀粉空间构象的研究自20世纪的70年代开始至今还一直处于研究中。最初的研究认为，B型直链淀粉的链构象为左手螺旋形，每个 α -D-葡萄糖残基单元为椅式构象，糖单元C₂上的羟基与相邻的C₃上的羟基形成氢键以稳定左手螺旋结构^[16]。之后，Kainuma和French^[17]以及Sarko^[11]又先后提出了直链淀粉的双螺旋结构，分子链平行右旋反方向排列，每个螺旋有6个葡萄糖残基。在稀溶液中，根据溶剂种类的不同，直链淀粉空间构象既可以是螺旋形、间断螺旋形，也可以是无规线团。

总之，在20世纪40～70年代，人们通过对淀粉的分子结构、组成以及构象和晶体结构进行详细研究后，基本了解了淀粉的物理结构特性，得出如下的重要结论：① 淀粉主要含有直链淀粉和支链淀粉，通常直链淀粉含量（质量分数）在17%～25%之间，支链淀粉含量在70%左右，具体含量与淀粉的植物来源有关；② 直链淀粉是以 α -1,4-糖苷键连接的直链线状分子，而支链淀粉的主链上葡萄糖单元仍以 α -1,4-糖苷键连接，而支链以 α -1,6-糖苷键与主链相连；③ 直链淀粉与碘发生配合呈深蓝色，支链淀粉不与碘发生配合；④ 高度支化的支链淀粉形成“束簇”结构；⑤ 淀粉分子可以形成3种特定的晶型，即A型（谷物）、B型（块茎）和C型（豌豆和各种豆类），与有机物形成配合物后淀粉的晶型变成V型；⑥ 淀粉分子具有螺旋结构。

1.1.2 20世纪70年代以后

随着现代科学技术的发展，各种新型仪器设备不断涌现，人们对淀粉分子结构的认识不断加深。Hizukuri等使用凝胶渗透色谱确定了具有不同晶型的支链淀粉的平均链长，即：A型支链淀粉的平均链长在19～28葡萄糖单元之间，B型支链淀粉的平均链长为29～31葡萄糖单元，而C型支链淀粉的平均链长则在25～27葡萄糖单元之间^[18]。使用基质辅助激光解析电离飞行时间质谱（MALDI-TOFMS）可以在几分钟之内快速地测定支链淀粉的侧链长度及其分布^[19]。随着多角度激光光散射-高效尺寸排斥色谱联用技术（MALLS-HPSEC）的发展，人们可以准确测定出淀粉的分子量。Jane等测定了支链淀粉的重均分子量为 $7 \times 10^7 \sim 5.7 \times 10^9$ ， z 均旋