



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190157

数字出版日期: 2019-10-16; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20191016.0955.002.html>

## 离子液体在淀粉研究中的现状及展望

王书军, 任菲, 王晋伟

(食品营养与安全国家重点实验室, 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:** 随着全球环保意识的提高, 淀粉因其具有广泛的可利用性、良好的生物降解性和可再生性而吸引了众多科研人员的关注. 近年来, 离子液体以其独特的蒸气压小、不燃性、化学稳定性高、热稳定性好等特点, 在淀粉加工及淀粉基材料的制备中被广泛用作“绿色溶剂”. 本文综述了淀粉在离子液体或离子液体-其他溶剂混合溶液中的溶解、相转变行为及其分子机制, 以及离子液体在新型淀粉材料制备中的应用, 并对其未来的研究前景进行了展望.

**关键词:** 淀粉; 离子液体; 相转变; 改性; 塑化; 纳米颗粒

**中图分类号:** Q539<sup>+</sup>.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2019)06-0001-13

## Progress and Prospects of Ionic Liquids in Starch Research

WANG Shujun, REN Fei, WANG Jinwei

(State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, College of Food Engineering and Biotechnology,  
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** With the growing awareness of global environmental protection, starch has gained huge interest due to its wide usability, good biodegradability and regeneration. Recently, ionic liquids (ILs) have been used widely as “green solvents” in processing starch and fabricating starch-based materials because of their unique properties such as negligible vapor pressure, nonflammability, as well as high chemical and thermal stability. In this paper, we reviewed the dissolution and phase transition behavior of starch and its molecular mechanism in ILs or the mixture of IL/other solvents, and the applications of ILs in other areas of starch. The prospects of this kind of research were also discussed.

**Key words:** starch; ionic liquid; phase transition; modification; plasticization; nanoparticles

离子液体 (ionic liquids, ILs) 是指熔点低于 100 °C 的、由结构较大的有机阳离子和结构较小的无机或有机阴离子构成的盐<sup>[1]</sup>. 离子液体具有不易挥发性、不燃性、优异的热稳定性和化学稳定性、良好的可回收性和离子电导性等理化特性, 这使其成为在生物聚合物加工中取代传统溶剂的理想选择, 被称为“绿色溶剂”<sup>[2]</sup>. 2001 年, 离子液体首次被报道可以高效溶解纤维素且不会发生衍生化反应<sup>[3]</sup>, 这一突破性的发现迅速增加了人们对离子液体在生物聚合物加工中潜在应用的研究兴趣. 离子液体的理化性质决定了离子液体在溶解生物聚合物 (如纤维素、淀粉、甲壳素、壳聚糖、木质素等) 和制备生物聚合物降解材料等方面的应用<sup>[4]</sup>. 离子液体具有可设计性, 通

过改变阳离子结构 (如取代基链长、阳离子类型等) 或者阴离子结构 (如卤族离子和有机酸离子等)<sup>[5-6]</sup>, 可以获得具有特定功能的离子液体, 这使得离子液体在生物聚合物加工中备受瞩目<sup>[4]</sup>.

淀粉是全球第二丰富的生物质, 是一种廉价、可再生、可生物降解的天然生物聚合物, 是人类饮食中最丰富的碳水化合物, 因此被广泛应用于食品和非食品工业<sup>[7]</sup>. 淀粉是葡萄糖聚合物, 由两种多糖分子组成: 直链淀粉 (AM) 和支链淀粉 (AP). 直链淀粉是以大约 99% 的  $\alpha$ -(1, 4) 糖苷键和 1% 的  $\alpha$ -(1, 6) 糖苷键连接 D-葡萄糖形成的线性长链, 而支链淀粉是 95% 的  $\alpha$ -(1, 4) 糖苷键和 5% 的  $\alpha$ -(1, 6) 糖苷键连接 D-葡萄糖以形成高度分支化的结构<sup>[8-10]</sup>. 此外, 通常认为

收稿日期: 2019-05-29; 修回日期: 2019-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31871796); 天津市杰出青年科学基金资助项目 (17JJCJC45600)

作者简介: 王书军 (1978—), 男, 山东招远人, 教授, [sjwang@tust.edu.cn](mailto:sjwang@tust.edu.cn)

淀粉是由半结晶生长环和无定形生长环交替包裹无定形区域而形成的(图1<sup>[10]</sup>)。

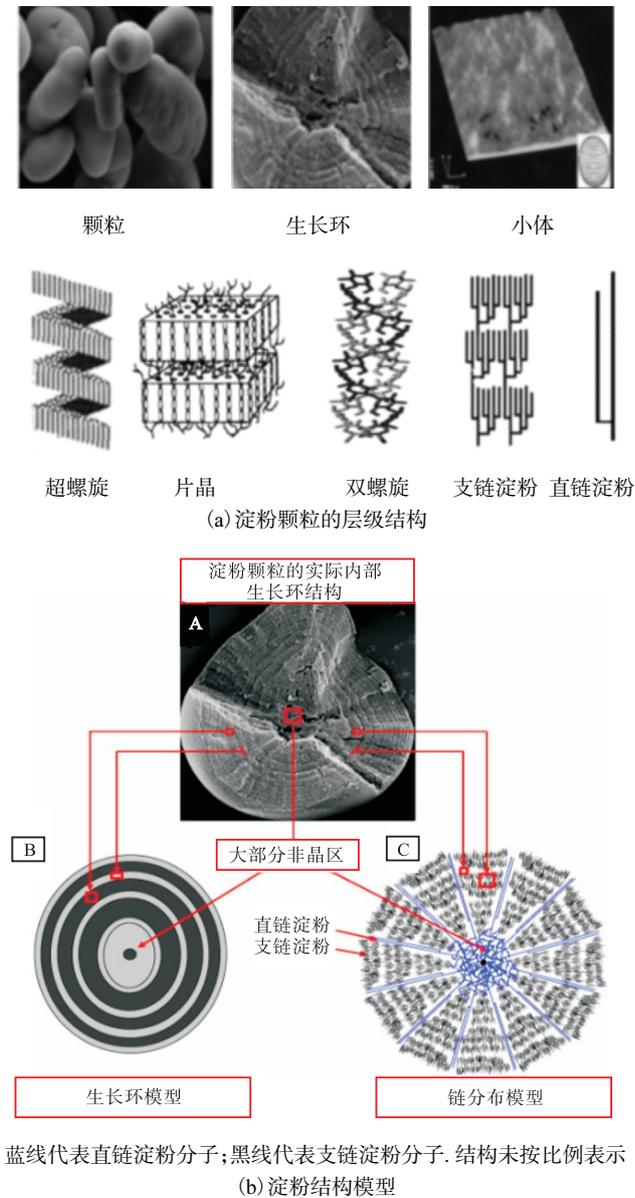


图1 淀粉颗粒的层级结构和淀粉结构模型

Fig. 1 Hierarchical structure of starch granules and starch structure models

天然淀粉颗粒具备多尺度结构,从纳米到微米包括颗粒、生长环、小体、片晶和双螺旋结构(图1<sup>[10]</sup>)。淀粉的结构决定了淀粉的功能特性及其在工业中的应用。但淀粉分子内/间较强的氢键使淀粉难以加工,限制了其应用。近年来,离子液体作为一种“绿色溶剂”<sup>[4]</sup>,已被广泛用于淀粉的溶解、改性和塑化,促进了淀粉基材料的发展。本文综述了淀粉在离子液体或离子液体-其他溶剂混合溶液中的溶解、相转变行为及其分子机制,以及离子液体在新型淀粉材料制备

中的应用,这对于离子液体在淀粉加工中的应用具有重要的意义。

## 1 淀粉在离子液体中的溶解

### 1.1 淀粉的溶解

淀粉分子内/间存在大量氢键,导致淀粉难以在室温溶解于水中,仅部分淀粉分子可以在沸水中溶解<sup>[11]</sup>。因此,淀粉溶解的研究主要集中在能完全溶解淀粉的其他溶剂上,例如二甲亚砜(DMSO)<sup>[12-16]</sup>、强碱溶液(KOH、NaOH)<sup>[17-18]</sup>、NaOH-尿素<sup>[19]</sup>、氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)水溶液<sup>[20-21]</sup>、N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)<sup>[22-23]</sup>等。然而,这些溶剂也有易燃易爆、难以回收、毒性较强等缺点<sup>[24]</sup>。

近年来,离子液体以其独特的理化性质在生物可降解材料的制造中被广泛用作“绿色溶剂”<sup>[4]</sup>。研究<sup>[25-29]</sup>表明,离子液体可以有效地溶解多糖(包括淀粉)。

### 1.2 淀粉在离子液体中的溶解

由咪唑阳离子和有较强氢键结合能力的阴离子(如羧基阴离子或卤素阴离子)组成的离子液体能够与多糖分子的羟基结合,破坏多糖中氢键网络,从而能够溶解淀粉、纤维素等生物聚合物<sup>[25-28,30]</sup>。

表1总结了淀粉在纯离子液体中溶解的研究状况。值得注意的是,列出的淀粉浓度不一定是最大溶解度。

在大多数研究中,淀粉的最大溶解度并没有被描述出来。Tan等<sup>[31]</sup>认为,溶质在离子液体中的溶解度可以通过在离子液体中间隔加入溶质来测量,直到溶液变得不透明为止。但是,这个过程可能非常冗长。

Lappalainen等<sup>[32]</sup>比较了淀粉在1-己基-3-甲基咪唑氯盐([Hmim][Cl])、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim][Cl])和1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim][Cl])中的溶解,发现[Hmim][Cl]中较大的阳离子结构导致了更长的溶解时间,而且[Bmim][Br]中阴离子的氢键结合力比[Bmim][Cl]更强,溶解淀粉的速度更快。这些结果很好地印证了Papanyan等<sup>[33]</sup>的发现,即在盐溶液中阴离子的溶解能力遵循著名的霍夫迈斯特序列,解释了阴离子的氢键破坏能力和阴离子/阳离子组合与多糖聚合物溶解的关系。

由表1可知,淀粉在纯离子液体中溶解需要较剧烈的条件(较高的温度和/或微波处理)。在大多数情况下,这些条件会导致淀粉分子的降解<sup>[32,34-35]</sup>。Stevenson等<sup>[34]</sup>研究了多种淀粉在[Bmim][Cl]中的结构

变化,其结果表明离子液体处理后的淀粉存在由直径 $<1\ \mu\text{m}$ 的颗粒组成的聚集体,其中玉米、大米和小麦淀粉的降解程度明显高于马铃薯淀粉.在[Bmim][Cl]中,支链淀粉和直链淀粉在加热过程中均开始降解,并且随着溶解温度和时间的增加或添加微波处理而加剧<sup>[35]</sup>.有假设认为[Bmim][Cl]与淀粉或空气中的水形成了盐酸,从而催化解聚反应<sup>[35]</sup>,但尚未有直接的证据证明.Lappalainen等<sup>[32]</sup>发现微波加热

下烷基咪唑卤化盐溶解大麦淀粉时会导致淀粉分子快速大幅度的解聚,产生79%~100%的平均相对分子质量1000~2000的水溶性淀粉低聚物.但1-乙基-3-甲基咪唑磷酸盐([Emim][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>])和2-乙醇胺甲酸盐([NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH][HCOO])溶解淀粉缓慢,且仅造成少量淀粉降解,因此适用于需要避免淀粉发生降解的淀粉改性中.

表1 淀粉在离子液体中的溶解  
Tab.1 Starch dissolution in pure ILs

淀粉	离子液体	溶解条件	淀粉质量分数/%	参考文献
玉米淀粉	[Bmim][Cl]	80 °C 40 min	15 (max)	[36]
玉米、马铃薯、大米、小麦淀粉	[Bmim][Cl]	100 °C 1 h	2	[34]
小麦、大麦、马铃薯、糯玉米、玉米、大米淀粉	[Bmim][Cl]	100 °C 30 min 油浴; 80 °C 10 min 微波	5	[35]
马铃薯淀粉	[Amim][Cl]	80 °C 60 min	5	[37]
玉米淀粉	[Emim][Cl]	100 °C 60 min	10	[38]
大麦淀粉	[Bmim][Br]	80 °C 3.5 h 微波 (20 ~ 30 W)	10	[32]
	[Hmim][HCOO], 3% <i>p</i> -TsOH 催化	80 °C 5 h 微波 (20 ~ 30 W)		
	[Him][HCOO], 3% <i>p</i> -TsOH 催化	80 °C 4 h 微波 (20 ~ 30 W)		
	[NH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH][HCOO], 3% <i>p</i> -TsOH 催化	80 °C 5 h 微波 (20 ~ 30 W)		
玉米淀粉	[Emim][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	80 °C 3.5 h 微波 (20 ~ 30 W)		
玉米淀粉	[Mmim][(MeO)HPO <sub>2</sub> ]	80 °C 50 min	10	[39]

注: [Bmim][Cl]为1-丁基-3-甲基咪唑氯盐; [Amim][Cl]为1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐; [Emim][Cl]为1-乙基-3-甲基咪唑氯盐; [Bmim][Br]为1-丁基-3-甲基咪唑溴盐; [Hmim][HCOO]为1-己基-3-甲基咪唑甲酸盐; [Him][HCOO]为咪唑甲酸盐; [NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH][HCOO]为2-羟基乙醇甲酸盐; [Emim][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]为1-乙基-3-甲基咪唑二甲基磷酸盐; [Mmim][(MeO)HPO<sub>2</sub>]为1,3-二甲咪唑亚磷酸甲酯; *p*-TsOH为对甲苯磺酸.

淀粉在离子液体中溶解机理的研究较少,但离子液体作为纤维素的溶剂已被广泛报道.研究表明,离子液体阴离子(如卤素阴离子<sup>[40-41]</sup>和羧基阴离子<sup>[42-43]</sup>)能够作为质子受体,通过与纤维素羟基形成氢键,有效溶解纤维素.淀粉和纤维素都是由D-葡萄糖单位组成的多糖,称为同型多糖或同型吡喃糖.两者之间的主要区别是,淀粉是葡萄糖单位以 $\alpha$ -(1,4)糖苷键连接构成,而纤维素是葡萄糖单位以 $\beta$ -(1,4)糖苷键连接构成,但两者都是羟基聚合物.因此,离子液体对淀粉的溶解也应考虑到阴离子的氢键结合能力.

### 1.3 淀粉在离子液体-水混合溶液中的溶解

由于纯离子液体的黏度较大,淀粉在离子液体中完全溶解需要较高的能量<sup>[33]</sup>.水的存在能影响离子液体的很多性质,如极性、黏度、电导率、反应速率和溶解能力等<sup>[44]</sup>.

Liu等<sup>[45]</sup>发现与在纯离子液体中溶解相比,淀粉在离子液体-水的质量比达到50%的[Emim][OAc]-水混合溶液中更易溶解.

Mateyawa等<sup>[43]</sup>发现当[Emim][OAc]-水的物质

的量比为1:7.2时,淀粉的溶解效率最高.质量分数为10%的玉米淀粉能够在28 °C的[Emim][OAc]-水混合溶液(物质的量比为0.15:1)中40 min后溶解<sup>[46]</sup>.Zhao等<sup>[47]</sup>发现在25 °C以[Amim][Cl]-水混合溶液处理玉米淀粉后,淀粉结晶结构的破坏程度随着离子液体浓度的增加而增加,但淀粉没有完全溶解在[Amim][Cl]-水混合溶液中.有假设认为淀粉在离子液体和水混合溶液中的溶解行为主要受离子液体与水相互作用的影响<sup>[45]</sup>,但并没有直接的实验证据.

Ren等<sup>[48]</sup>研究发现,玉米淀粉在室温下(22~23 °C)可以在水和1-烷基-3-甲基咪唑氯盐混合溶液中溶解.在水与离子液体的物质的量比为10:1~5:1,淀粉结构的破坏程度随着阳离子烷基链长增加而增加.在水与离子液体的物质的量比为2:1的水与1-丙基-3-甲基咪唑氯盐([Pmim][Cl])混合溶液、水与1-乙基-3-甲基咪唑氯盐([Emim][Cl])混合溶液中,淀粉颗粒形态和有序结构被完全破坏.阳离子的烷基链长度和水与离子液体比例通过影响离子液体与水的相互作用和离子液体-水混合溶液的黏度决定

淀粉的溶解.

### 1.4 淀粉在离子液体-其他溶剂混合溶液中的溶解

为了克服纯离子液体黏度大、溶解温度高的缺点, Gao 等<sup>[38]</sup>在 [Bmim][Cl] 和 [Emim][OAc] 中加入 DMSO, 结果表明 DMSO 的添加有利于淀粉结构的破坏, 降低淀粉溶解温度, 提高溶解速率. Shen 等<sup>[39]</sup>发现甲醇在离子液体、水、甲醇的质量比为 8 : 2 : 3 混合溶液中促进淀粉的溶解, 这可能是因为甲醇可以渗透到淀粉颗粒中, 使颗粒外层膨胀.

共晶溶剂 (DESS) 已被发现是多糖 (如淀粉等) 的优良溶剂<sup>[49-53]</sup>. 例如, 20% 马铃薯淀粉 (湿重) 在 3 : 7 的胆碱氯盐-咪唑混合物中 100 °C 加热 1 h 后完全溶解, 得到透明淀粉溶液<sup>[53]</sup>.

纤维素被发现能够在室温下溶解于 [Bmim][OAc]-DMSO<sup>[54]</sup>、[Bmim][OAc]-二甲基乙酰胺 (DMAc)<sup>[55]</sup>、[Bmim][OAc]-二甲基甲酰胺 (DMF)<sup>[56]</sup> 和 [Bmim][OAc]-锂盐 (LiCl、LiBr、LiOAc、LiNO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>)<sup>[57]</sup> 等混合溶液中, 但这些溶剂对淀粉溶解的影响的研究还很少.

## 2 淀粉在离子液体-水混合溶液中的相转变

### 2.1 淀粉的相转变

淀粉在热加工过程中常在有水或其他增塑剂存在的情况下发生凝胶化、溶解或塑化. 淀粉结构在加工过程中被破坏, 由有序相向无序相转变, 但仍有颗粒残留<sup>[11]</sup>. 淀粉的不完全溶解或塑化是获得均匀无定形材料的一个难题. 近年来, 离子液体和水的混合溶液已被用作淀粉溶解和塑化的有效溶剂<sup>[28]</sup>, 促进了淀粉材料的发展, 如热塑性淀粉<sup>[58-60]</sup>、固体聚合物电解质<sup>[61-62]</sup>和淀粉基导电薄膜<sup>[24,63]</sup>等. 因此, 淀粉相转变行为的研究对于开发新型可生物降解淀粉材料至关重要.

### 2.2 淀粉在离子液体-水混合溶液中的相转变过程

差示扫描量热仪 (DSC) 能反馈加热过程中淀粉的相转变温度和相转变焓等信息. 因此, 通常用 DSC 研究淀粉在水和离子液体混合溶液中的相转变过程. DSC 中常用表征淀粉相转变的参数有: 起始温度 ( $T_0$ )、峰值温度 ( $T_p$ )、终止温度 ( $T_c$ ) 和焓值 ( $\Delta H$ )<sup>[64]</sup>. 图 2 显示了天然糯玉米淀粉在 [Amim][Cl] 和水混合溶液中加热的 DSC 曲线 (曲线上的数字表示水与离子液体的物质的量比)<sup>[65]</sup>. 在 DSC 加热过程中, 在淀粉-纯水体系下观察到一个典型的凝胶化吸热曲线. 随着水与离子液体物质的量比的降低, 相转变过

程由单一的吸热转变变成吸热 + 放热转变, 再转变为单一的放热转变. 当水与离子液体的物质的量比降低到 10 : 1 时, 吸热峰迁移到较高的温度, 并且  $\Delta H$  增加. 进一步降低水与离子液体比, 导致吸热峰向低温迁移,  $\Delta H$  降低, 但吸热转变温度仍然高于淀粉-水体系的凝胶化温度. 当水与离子液体的物质的量比为 3 : 1 时, 一个小的放热转变之后是一个明显的吸热转变. 随着水与离子液体比值的进一步降低, 只有一个明显的放热转变. 淀粉在水与离子液体混合溶液物质的量比为 2 : 1 和 1.5 : 1 的放热转变发生在低于纯水和纯离子液体的温度下, 这表明离子液体-水混合溶液更易破坏淀粉结构. 近年来, 在其他离子液体-水溶液 ([Emim][OAc]<sup>[43,66-67]</sup>、[Amim][Cl]<sup>[68]</sup>、胆碱醋酸盐 [Ch][OAc]<sup>[66]</sup>、NMMO-水溶液<sup>[22]</sup> 和 DMSO-水溶液<sup>[69]</sup>) 中淀粉的相转变过程也发现有相同的规律. 但淀粉在离子液体-水混合溶液中的相转变是溶解还是凝胶化过程尚未明确. 因此, 淀粉在离子液体-水混合溶液中相转变的定义需要进一步研究.

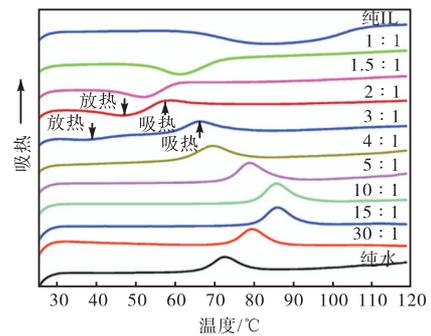


图 2 离子液体与水混合溶液中糯玉米淀粉的 DSC 热图  
Fig. 2 DSC thermograms of waxy maize starch in water/IL mixtures

### 2.3 淀粉在离子液体-水混合溶液相转变中的结构变化

研究加热过程中淀粉结构的变化可以更好地理解淀粉在离子液体-水混合溶液中的相转变机理.

许多研究使用光学显微镜观察淀粉在离子液体-水混合溶液里加热过程中的颗粒形态变化, 并报道了一个相似的结果<sup>[43,45,66,68]</sup>. 在加热前, 天然淀粉呈现出清晰的颗粒结构和双折射“十字”. 然后, 无论是在纯水中加热, 还是在离子液体-水比例较高的离子液体-水混合溶液中加热, 大部分颗粒在  $T_p$  时都有明显的膨胀变形, 仅残留少量双折射; 升温至  $T_c$  时, 膨胀颗粒无双折射. 值得注意的是, 在水与离子液体物质的量比较低且温度达到  $T_p$  时, 大部分颗粒仍保持完整, 呈现双折射, 但温度升至  $T_c$  时则未见颗

粒残留和双折射。

Zhang 等<sup>[67]</sup>发现随着温度的升高, 淀粉的结晶结构逐渐被破坏. 结晶片层厚度较无定形片层厚度有更明显的增加, 导致半晶片层厚度总体增加. Xiang 等<sup>[65]</sup>发现: 无论是在纯水中加热还是在离子液体-水混合溶液中加热, 淀粉中有序结构在  $T_0$  时没有明显的结构破坏, 而在  $T_c$  时淀粉结构则被完全破坏. 特别的是, 在离子液体-水的物质的量比为 3 : 1 和 2 : 1 时, 加热到  $T_p$  时, 淀粉的晶体结构没有明显的变化. 因此提出此阶段观察到的淀粉吸热转变前的放热转变现象是由于离子液体和淀粉中的无定形结构相互作用的结果.

为了探究淀粉分子在离子液体中的解聚反应, 常采用高效液相色谱法 (HPLC)<sup>[32,34]</sup>和高效尺寸排阻色谱法 (HPSEC)<sup>[35]</sup>对淀粉相对分子质量分布进行表征. Sciarini 等<sup>[66]</sup>发现, 少量的水 (湿重 20%) 就可以明显降低加热过程中由 [Emim][OAc] 和 [Ch][OAc] 引起的淀粉解聚. 因此, 离子液体-水混合溶液可作为淀粉改性或塑化的合适溶剂, 避免其过量解聚. 此外, 虽然这些离子液体并不能完全避免淀粉解聚, 但与用卤素基咪唑离子液体处理淀粉相比, 淀粉分子摩尔质量的降低幅度要低 1 ~ 3 个数量级.

## 2.4 淀粉在离子液体-水混合溶液中的相转变机理

对淀粉在离子液体-水混合溶液中相转变行为的研究, 提出了数个理论来阐释淀粉的相转变机制.

许多研究提出淀粉在水和离子液体混合溶液中的相变主要是由水与离子液体比例决定的<sup>[43,45,66-70]</sup>. 在水与离子液体物质的量比较高时, 淀粉与水的相互作用占优势, 导致淀粉发生吸热转变为主; 在水与离子液体物质的量比较低时, 淀粉与离子液体的相互作用占优势, 导致淀粉以放热转变为主. 这与 Zhang 等<sup>[67]</sup>的研究结果一致, 当水的含量高时, 有足够的水来分别与淀粉、离子液体相互作用, 因此离子液体几乎没有机会与淀粉分子相互作用. 相反, 当含水量较低时, 离子液体与水相互作用减弱, 离子液体能与淀粉相互作用.

有假设<sup>[66-67]</sup>认为, 离子液体-水混合溶液是通过改变离子液体-水混合溶液黏度和离子液体与水的相互作用, 影响淀粉在离子液体-水混合溶液中的相转变行为. 在水与离子液体物质的量比较高时, 随着离子液体含量的增加, 淀粉的吸热转变温度逐渐升高, 这被认为是水与离子液体之间的相互作用降低了水的利用率, 导致淀粉凝胶化延迟. 在水与离子液体物

质的量比较低时, 淀粉的放热转变温度低于淀粉-水体系和淀粉-离子液体体系的相变温度. Liu 等<sup>[45]</sup>发现 [Emim][OAc] 中水的存在具有加速淀粉相转变的作用: 例如, 淀粉在 75% [Emim][OAc]-25% 水混合溶液中, 在 78 °C 下 8 min 就可以完成凝胶化, 而纯 [Emim][OAc] 中则需要 16 min. 有 3 个假设可以解释这个结果: (1) 水的体积比 [Emim][OAc] 小得多, 它首先穿透颗粒, 膨胀淀粉外层, 促进离子液体的渗透和淀粉的破坏; (2) 75% [Emim][OAc]-25% 水的黏度远低于纯 [Emim][OAc], 导致聚合物扩散系数增大, 整个体系均质化加快, 淀粉相转变加快; (3) 离子液体与水相互作用, 形成了更强的溶剂. 这一结果有利于设计以低成本、低能耗的方式制备淀粉材料. 例如, Zhang 等<sup>[24]</sup>设计并制备了一种新型的淀粉基导电薄膜, 淀粉在 [Emim][OAc] 和水混合溶液加工的温度分别为 55 °C 和 65 °C, 远低于生物聚合物材料加工中常用的温度 (通常在 150 °C 以上).

最近, Xiang 等系统地阐释了糯玉米淀粉在水-[Amim][Cl] 混合溶液中的相转变机制 (图 3<sup>[65]</sup>).

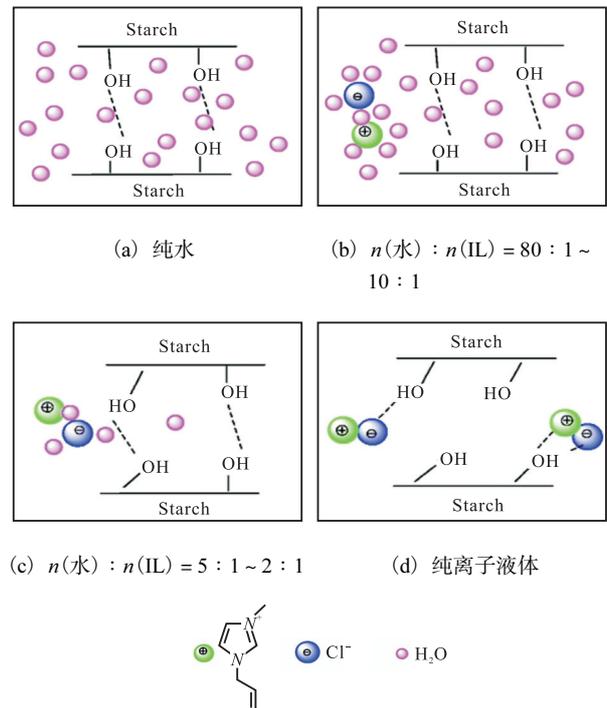


图 3 相转变过程中淀粉、水与离子液体相互作用机制  
Fig. 3 Mechanisms of interaction among starch, water and IL during phase transition

在纯水中, 淀粉在加热过程中与游离水相互作用, 导致淀粉分子间氢键断裂 (图 3(a)). 当引入少量离子液体 (水与离子液体物质的量比为 80 : 1 ~ 10 :

1)时,少量水分子与离子液体相互作用,导致水可利用性降低,淀粉凝胶化延迟,淀粉吸热转变温度和焓值增加(图3(b)).水的含量继续降低(水与离子液体的物质的量比为5:1~2:1),离子液体不仅与水分子相互作用,也与淀粉分子发生作用,淀粉分子之间氢键减弱(图3(c)),从而导致了吸热转变温度降低和焓值下降.在纯离子液体存在下,淀粉分子可以与离子液体发生强烈的相互作用,释放出更多的热量,导致淀粉羟基与离子液体之间形成新的氢键(图3(d)).由于黏度的影响,随着水与离子液体比例的降低,离子液体在淀粉粒中的扩散越来越慢,从而导致淀粉吸热转变温度和焓值增加.

### 3 离子液体在新型淀粉材料制备中的应用

#### 3.1 淀粉在离子液体中的改性

淀粉的化学改性能够改善淀粉的理化及功能特性,使其更能满足工业应用要求<sup>[71]</sup>,其中最常用的是淀粉酯化和醚化改性.但是,淀粉在传统溶剂中的改性效率较低,因此需要开发新的淀粉改性技术.

近几年,离子液体在淀粉化学改性中的应用受到了广泛关注,获得了一系列高取代度的酯化和醚化改性淀粉<sup>[28]</sup>.表2是对在离子液体中淀粉酯化和醚化改性的研究总结.

表2 淀粉在离子液体中的改性

Tab. 2 Modifications of starch in ionic liquids

淀粉	离子液体	产物	反应物	反应物与脱水葡萄糖物质的量比	反应条件	取代度	参考文献
玉米淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉醚	缩水甘油基三甲基氯化铵	0.5~4	70~110 °C 1~8 h	0.021~0.99	[72]
玉米淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉醚	一氯乙酸钠	0.4~1.6	70~110 °C 1~5 h	0.31~0.76	[73]
玉米淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉醚	一氯乙酸钠	1	90 °C 3 h	0.79	[74]
玉米淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉酯	乙酸或琥珀酸酐	1~6	70~110 °C 1~5 h	0.04~2.35 (AA) 0.02~0.93 (SA)	[75]
玉米淀粉	咪唑盐	淀粉酯	酸酐;酰氯	2.25 或 4.5;0.5	95~115 °C 1.5 h	0.79~3	[76]
玉米淀粉	[Hmim][Cl]	淀粉酯	乙酸或丙酸酐	1.5~4.5	110~150 °C 1~4 h	0.05~2.89 (AA) 0.77~2.86 (PA)	[77]
玉米淀粉	[Bmim][Cl] [Emim][OAc] [Bmin][PF <sub>6</sub> ]	淀粉酯	月桂酸、棕榈酸或硬脂酸	1	100~140 °C 3 h	0.023~0.105 (L) 0.032~0.098 (P) 0.038~0.092 (S)	[38]
玉米淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉酯	月桂酸甲酯或硬脂酸酯	1~4	100~140 °C 1~6 h	0.15~0.37 (ML) 0.12~0.28 (MS)	[78]
蜡质玉米淀粉	[Omim][NO <sub>3</sub> ]	淀粉酯	辛烯基琥珀酸酐	0.023	40~70 °C 1~7 h	0.0006~0.013	[79]
玉米淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉醋 酸酯	醋酸酐	2~6	70~115 °C 0.5~ 2.5 h	0.1~2.11	[80]
玉米麦芽糊精	[Bmim][dca] [Bmim][NO <sub>3</sub> ] [Bmim][Cl] [Bmim][OAc]	淀粉醋 酸酯	乙酸乙烯酯	1 或 3	40 °C 70 h	0.008~1.8	[81]
麦芽糊精	[Bmim][dca]	硬脂酸 麦芽糊精	乙酸乙烯酯	0.1~3	75 °C 69 h	0.069~2.4	[82]
高直链玉米淀粉	[Bmim][BF <sub>4</sub> ]- [Bmim][OAc]	淀粉棕 桐酸酯	棕榈酸甲酯	1~4	50~80 °C 1~4 h	0.034~0.153	[83]
高直链玉米淀粉	[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	淀粉月 桂酸酯	月桂酸	1~4	50~80 °C 3~11 h	0.048~0.171	[84]
马铃薯淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉油 酸酯	油酸	3	60~80 °C 4~8 h	0.09~0.22	[85]
木薯淀粉	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]- DMSO	淀粉酯	菊酸甲酯	3	40 °C 72 h	0.95	[86]
木薯淀粉	[Bmim][Cl]	淀粉酯	菊酸甲酯	3	110 °C 24 h	1.03	[87]

注: [Bmim][Cl]为 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐; [Hmim][Cl]为 1-己基-3-甲基咪唑氯盐; [Emim][OAc]为 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐; [Bmim][PF<sub>6</sub>]为 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐; [Omim][NO<sub>3</sub>]为 1-辛基-3-甲基硝酸盐; [Bmim][dca]为 1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺盐; [Bmim][NO<sub>3</sub>]为 1-丁基-3-甲基硝酸盐; [Bmim][OAc]为 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐; [Bmim][BF<sub>4</sub>]为 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐.

Wang 等<sup>[72]</sup>使用[Bmim][Cl]以均相方式合成了具有高取代度的阳离子玉米淀粉(DS = 0.99),发现阳离子淀粉的结晶结构在改性过程中被破坏,并且与天然淀粉相比,阳离子淀粉较易发生热降解。之后,Xie 等<sup>[73]</sup>使用[Bmim][Cl]作为反应介质合成了阴离子玉米淀粉(DS = 0.76)。Bakouri 等<sup>[74]</sup>在[Bmim][Cl]中短时间(3 h)内合成了 DS = 0.79 的玉米醚化淀粉,他们认为离子液体同时具有良好的溶解和催化能力。

Xie 等<sup>[75]</sup>以[Bmim][Cl]为反应介质,制备得到琥珀酸玉米淀粉酯和乙酸玉米淀粉酯,改性中淀粉从半晶体结构转化为无定形结构。Lehmann 等<sup>[76]</sup>在离子液体的催化下,以咪唑盐的形式合成制备了带有3个不同酯基的玉米淀粉混合酯(DS ≥ 2.00)。之后,他们发现以[Hmim][Cl]为反应介质,淀粉酯化率最高,但降解率也最高<sup>[77]</sup>。Luo 等<sup>[80]</sup>研究了在无催化剂条件下玉米淀粉醋酸酯化反应,发现淀粉醋酸酯最大取代度可以达到2.11。并且,淀粉醋酸酯的取代度越高,其热稳定性越好。

淀粉改性也可采用生物催化剂在离子液体中进行酯化反应。Lu 等<sup>[83]</sup>研究了在[Bmim][OAc]-[Bmim][BF<sub>4</sub>]混合溶液中脂肪酶催化合成淀粉棕榈酸酯。当[Bmim][BF<sub>4</sub>]-[Bmim][OAc]质量比为19:5时,在60℃下反应3h(反应物与AGU质量比为3:1),得到最大取代度为0.144的淀粉棕榈酸酯,但继续增加酶的含量对反应无显著的影响。随后,他们以高直链玉米淀粉和月桂酸为原料,研究了在[Bmim][BF<sub>4</sub>]和[Bmim][Cl]中酶法合成淀粉酯<sup>[84]</sup>。首先在[Bmim][Cl]中对淀粉进行处理,破坏淀粉结构,然后将处理后的淀粉加入到[Bmim][BF<sub>4</sub>]中进行脂肪酶酯化,得到最大取代度为0.171的淀粉月桂酸酯。

### 3.2 淀粉在离子液体中的塑化

淀粉可以作为热塑性材料使用热机械技术(挤出或注塑成型)进行加工<sup>[88]</sup>。水是最常用的淀粉增塑剂,当淀粉与少量的水混合,在高温和剪切作用下,淀粉颗粒结构被破坏,形成了一种具有热塑性特性的均质熔体,即热塑性淀粉(TPS)<sup>[89]</sup>。但水是一种高挥发性溶剂,这使得热塑性淀粉对相对湿度(RH)有很高的要求。自20世纪90年代以来,多元醇(尤其是甘油)已成为淀粉加工最广泛使用的塑化剂。但甘油塑化剂会在贮藏过程中影响塑化淀粉重结晶,导致塑化淀粉较快地硬化和脆化<sup>[90]</sup>。近年来,离子液体(特别是咪唑类)作为新型淀粉增塑剂在淀粉塑化中得到广泛应用。

Sankri 等<sup>[58]</sup>发现与甘油塑化相比,在[Bmim][Cl]

中挤出的淀粉相对分子质量下降更明显,平均摩尔质量更小,亲水性较低。Wang 等<sup>[61]</sup>认为阴离子(Cl<sup>-</sup>)可以与淀粉羟基基团的氢原子局部相互作用,而阳离子([Amim]<sup>+</sup>)与羟基基团的氧原子相互作用较弱。在这种情况下,两个羟基基团仍然能够与淀粉或水分子的其他羟基形成氢键。因此,在[Amim][Cl]的介质中制备的增塑淀粉比甘油增塑淀粉更亲水,但这种差异在用[Bmim][Cl]增塑的淀粉中未发现<sup>[58]</sup>。

离子液体具有导电性,可以作为导电淀粉材料的媒介。Wang 等<sup>[61]</sup>以[Amim][Cl]-水溶液为玉米淀粉增塑剂,制得淀粉导电膜。通过将钠蒙脱石(9%,湿重)添加到用[Amim][Cl]增塑的淀粉中获得较高的电导率值(10<sup>-0.3</sup> S/cm)。Wang 等<sup>[91]</sup>将淀粉在[Amim][Cl]-LiCl中塑化,发现随着LiCl浓度的增加,残留淀粉颗粒比例下降,并形成均匀的热塑性淀粉。LiCl提高了热塑淀粉的导电性,导电性在20%吸水率(湿重)下达到10<sup>-1.0</sup> S/cm。

不同于传统溶剂,离子液体能够塑化多种生物聚合物,可以作为复合型塑化材料的重要介质。Wu 等<sup>[92]</sup>以[Amim][Cl]为反应介质,在非溶剂条件下制备了一系列新型的纤维素、淀粉和木质素生物基复合膜,发现复合膜具有良好的热稳定性和较高的气体屏障能力,CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>渗透率接近1。在这样的体系中,淀粉、纤维素和木质素表现出良好的亲合力。通过改变生物聚合物含量,制备了具有不同力学性能的薄膜,其中淀粉的存在有助于提高薄膜的柔韧性。Kadokawa 等<sup>[93]</sup>将纤维素10%和淀粉5%(质量分数)的均质混合物在[Bmim][Cl]中室温保存数天制备得到复合凝胶,并再生成复合纤维材料(直径在100~200 μm)。Leroy 等<sup>[94]</sup>发现与甘油相比,使用[Bmim][Cl]可提高淀粉和玉米醇溶蛋白的塑化效率及其共混物的相容性。

Xie 等<sup>[95]</sup>比较了[Emim][OAc]和甘油在淀粉基薄膜制备上的差异,发现[Emim][OAc]更有利于淀粉的塑化,并且能够抑制细菌对淀粉基材料的破坏。随后,他们研究了淀粉直链淀粉含量和相对湿度对淀粉膜结构和材料特性的影响<sup>[63]</sup>,发现在[Emim][OAc]对淀粉的塑化作用中,直链淀粉含量的影响不显著,这之前使用其他塑化剂时的大多数研究相反。Liu 等<sup>[96]</sup>以[Bmim][Cl]作为增塑剂得到了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)-淀粉共混物,并与甘油的塑化效果进行了比较,发现离子液体对淀粉的增塑作用强于甘油,能够使淀粉在PBS基体中分散得更好,从而提高共混物的力学性能。

Ismail 等<sup>[97-98]</sup>发现, [Emim][OAc]-水在 70% 总增塑剂含量和 1:4 的比例下, 破坏了 A 型晶体结构, 生成了 V<sub>H</sub> 型晶体结构, 从而提高了非晶态淀粉的迁移率; 通过研究淀粉凝胶化的过程, 将淀粉在水和 [Emim][OAc] 中较温和条件 (90 °C) 下转化为 TPS. Zhang 等<sup>[99]</sup>发现与甘油相比, [Emim][OAc] 可使离子液体塑化的淀粉基薄膜具有更好的均匀性. 此外, 在分子水平上, 淀粉-淀粉的相互作用较弱, 淀粉-[Emim][OAc] 相互作用较强, 导致薄膜强度和刚度降低, 但柔性增加. 更重要的是, [Emim][OAc] (高含量) 在回生过程中比甘油更有效地维持均匀塑化状态. 另外, 在高相对湿度下, 塑化淀粉保持了稳定的纳米结构, 这可能是由于 [Emim][OAc] 抑制了淀粉分子间的相互作用.

### 3.3 在离子液体中制备淀粉纳米颗粒

淀粉纳米颗粒的制备方法有沉淀法<sup>[100]</sup>、喷雾干燥法、溶剂蒸发法和乳液交联法, 其中乳液交联法因其各向同性、透明、热力学稳定等特点而得到了广泛的应用<sup>[101]</sup>. 但传统制备淀粉纳米颗粒的方法得到的淀粉纳米颗粒的直径大多为微米级. 近几年, 离子液体作为一种有效的淀粉溶剂, 可被用于淀粉纳米颗粒体的制备. 但离子液体在该领域中的应用的研究还十分有限. 表 3 总结了在离子液体微乳液反应体系中制备淀粉纳米颗粒的研究状况. 结果<sup>[102-106]</sup>表明, 以离子液体作为反应介质, 在温和的条件下就可以制备直径为 80~100 nm 的淀粉纳米颗粒. 此外, 离子液体辅助制备的淀粉纳米颗粒具有良好的载药特性.

表 3 离子液体在制备淀粉纳米颗粒中的应用

Tab. 3 Application of ILs in preparing starch nanoparticles

反应材料	离子液体	微乳液	方法	条件	颗粒直径/nm	参考文献
酸处理淀粉	[C <sub>16</sub> mim][Br]	W/O	[C <sub>16</sub> mim][Br]为表面活性剂, 表氯醇为交联剂	50 °C 3 h	94.3	[102]
酸处理淀粉	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	W/IL	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]为油相, 表氯醇为交联剂	50 °C 4 h	91.4	[103]
玉米淀粉	[Omim][OAc]	IL/O	[Omim][OAc]为水相, TX-100, 1-丁醛表面活性剂, 环己烷交联剂	50 °C 3 h	96.9	[104]
辛烯基琥珀酸酐 淀粉酯	[C <sub>16</sub> mim][Br]或 [Omim][OAc]	IL/O	[C <sub>16</sub> mim][Br]和[Omim][OAc]作为表面活性剂和极性相, 表氯醇作为交联剂	35 °C 3 h	80.5	[105]
辛烯基琥珀酸酐 淀粉酯	[C <sub>3</sub> OHmim][OAc]	IL/O	离子液体作为极性相并结合表面活性剂, 表氯醇作为交联剂, 辅助表面活性剂 1-丁醇	50 °C 24 h	86.7	[106]

注: [C<sub>16</sub>mim][Br]为 1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐; [Bmim][PF<sub>6</sub>]为 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐; [Omim][NO<sub>3</sub>]为 1-辛基-3-甲基醋酸盐; [C<sub>3</sub>OHmim][OAc]为 1-羟丙基-3-甲基咪唑醋酸盐.

## 4 结语与展望

离子液体作为一种“绿色溶剂”已被广泛应用在淀粉的溶解和相转变中, 并由此可以制备一系列具有优良功能特性的新型淀粉材料, 如高取代度的改性淀粉、新型淀粉纳米颗粒、塑化淀粉和淀粉基导电膜等. 淀粉在离子液体或离子液体-其他溶剂中的溶解和相转变行为及其在材料制备中的应用主要受离子液体阴阳离子结构、水与离子液体比例、共溶剂类型、加工条件等因素的影响. 离子液体在淀粉研究中的应用越来越受到关注<sup>[107-110]</sup>, 但仍有很多问题亟待解决, 例如淀粉在离子液体或离子液体-共溶剂混合溶剂中的溶解机制, 淀粉在离子液体与其他溶剂共混体系下的改性研究. 另外, 大多数离子液体具有毒性, 存在溶剂残留问题, 应用在淀粉食品加工中仍具有一定安全隐患, 因此开发新型无毒离子液体(如胆碱型离子液体)和新型去残留技术对于离子液体在淀粉食品工业中的应用可能性具有重要的意义.

## 参考文献:

- [1] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids: Solvents of the future?[J]. Science, 2003, 302(5646): 792-793.
- [2] Welton T. Ionic liquids: A brief history[J]. Biophysical Reviews, 2018, 10(3): 691-706.
- [3] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [4] Mahmood H, Moniruzzaman M, Yusup S, et al. Ionic liquids assisted processing of renewable resources for the fabrication of biodegradable composite materials [J]. Green Chemistry, 2017, 19(9): 2051-2075.
- [5] Lu B, Xu A, Wang J. Cation does matter: How cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2014, 16(3): 1326-1335.
- [6] Xu A, Chen L, Wang J. Functionalized imidazolium

- carboxylates for enhancing practical applicability in cellulose processing[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11):4158–4166.
- [ 7 ] Wang S, Copeland L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 55(8): 1081–1097.
- [ 8 ] Tester R F, Karkalas J, Qi X. Starch-composition, fine structure and architecture[J]. *Journal of Cereal Science*, 2004, 39(2): 151–165.
- [ 9 ] Zobel H F. Molecules to granules: A comprehensive starch review[J]. *Starch-Stärke*, 1988, 40(2): 44–50.
- [ 10 ] Wang S, Li C, Copeland L, et al. Starch retrogradation: A comprehensive review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 14(5): 568–585.
- [ 11 ] Debet M R, Gidley M J. Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule “Ghost” integrity[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(12): 4752–4760.
- [ 12 ] Everett W W, Foster J F. The subfractionation of amylose and characterization of the subfractions by light scattering[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, 81(13): 3459–3464.
- [ 13 ] Morrison W R, Laignelet B. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches[J]. *Journal of Cereal Science*, 1983, 1(1): 9–20.
- [ 14 ] Knutson C A, Grove M J. Rapid method for estimation of amylose in maize starches[J]. *Cereal Chemistry*, 1994, 71(5): 469–471.
- [ 15 ] Radosta S, Haberer M, Vorwerg W. Molecular characteristics of amylose and starch in dimethyl sulfoxide[J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(3): 970–978.
- [ 16 ] Zhong F, Yokoyama W, Wang Q, et al. Rice starch, amylopectin, and amylose: Molecular weight and solubility in dimethyl sulfoxide-based solvents[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(6): 2320–2326.
- [ 17 ] Han J A, Lim S T. Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55(2): 193–199.
- [ 18 ] Praznik W, Buksa K, Ziobro R, et al. The effect of long-term alkali treatment on the molecular characteristics of native and extruded starches at 35 °C [J]. *Starch-Stärke*, 2012, 64(11): 890–897.
- [ 19 ] Hu J, Cheng F, Lin Y, et al. Dissolution of starch in urea/NaOH aqueous solutions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(19): 43390.
- [ 20 ] Lin M, Shang X, Liu P, et al. Zinc chloride aqueous solution as a solvent for starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 266–273.
- [ 21 ] Chen X, Liu P, Shang X, et al. Investigation of rheological properties and conformation of cassava starch in zinc chloride solution[J]. *Starch-Stärke*, 2017, 69(9/10): 201600384.
- [ 22 ] Koganti N, Mitchell J R, Ibbett R N, et al. Solvent effects on starch dissolution and gelatinization[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(8): 2888–2893.
- [ 23 ] Koganti N, Mitchell J, Macnaughtan W, et al. Effect of granule organisation on the behaviour of starches in the NMMO (N-methyl morpholine N-oxide) solvent system [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 116: 103–110.
- [ 24 ] Zhang B, Xie F, Shamshina J L, et al. Facile preparation of starch-based electroconductive films with ionic liquid[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5457–5467.
- [ 25 ] Zhu S, Wu Y, Chen Q, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: A mini-review[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(4): 325–327.
- [ 26 ] El-Seoud O A, Koschella A, Fidale L C, et al. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(9): 2629–2647.
- [ 27 ] Zakrzewska M E, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. Solubility of carbohydrates in ionic liquids[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(2): 737–745.
- [ 28 ] Wilpiszewska K, Szychaj T. Ionic liquids: Media for starch dissolution, plasticization and modification[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(2): 424–428.
- [ 29 ] Farrán A, Cai C, Sandoval M, et al. Green solvents in carbohydrate chemistry: From raw materials to fine chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(14): 6811–6853.
- [ 30 ] Biswas A, Shogren R L, Stevenson D G, et al. Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66(4): 546–550.

- [ 31 ] Tan X, Li X, Chen L, et al. Solubility of starch and microcrystalline cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid and solution rheological properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(39) : 27584–27593.
- [ 32 ] Lappalainen K, Karkkainen J, Lajunen M. Dissolution and depolymerization of barley starch in selected ionic liquids[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(1) : 89–94.
- [ 33 ] Papanyan Z, Roth C, Wittler K, et al. The dissolution of polyols in salt solutions and ionic liquids at molecular level : Ions, counter ions, and Hofmeister effects[J]. *Chemphyschem*, 2013, 14(16) : 3667–3671.
- [ 34 ] Stevenson D G, Biswas A, Jane J L, et al. Changes in structure and properties of starch of four botanical sources dispersed in the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(1) : 21–31.
- [ 35 ] Kärkkäinen J, Lappalainen K, Joensuu P, et al. HPLC-ELSD analysis of six starch species heat-dispersed in [BMIM]Cl ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1) : 509–516.
- [ 36 ] Biswas A, Shogren R L, Willett J L. Ionic liquid as a solvent and catalyst for acylation of maltodextrin[J]. *Industrial Crops and Products*, 2009, 30(1) : 172–175.
- [ 37 ] Zdanowicz M, Szychaj T. Ionic liquids as starch plasticizers or solvents[J]. *Polimery/Polymers*, 2011, 56(11/12) : 861–864.
- [ 38 ] Gao J, Luo Z G, Luo F X. Ionic liquids as solvents for dissolution of corn starch and homogeneous synthesis of fatty-acid starch esters without catalysts[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(4) : 1215–1221.
- [ 39 ] Shen J, Wang L, Men Y, et al. Effect of water and methanol on the dissolution and gelatinization of corn starch in [MMIM][MeO]HPO<sub>2</sub>[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(74) : 60330–60338.
- [ 40 ] Remsing R C, Swatoski R P, Rogers R D, et al. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride : A <sup>13</sup>C and <sup>35/37</sup>Cl NMR relaxation study on model systems[J]. *Chemical Communications*, 2006, 12 : 1271–1273.
- [ 41 ] Zhang C, Liu R, Xiang J, et al. Dissolution mechanism of cellulose in N,N-Dimethylacetamide/Lithium chloride: Revisiting through molecular interactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(31) : 9507–9514.
- [ 42 ] Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12) : 3295–3297.
- [ 43 ] Mateyawa S, Xie D F, Truss R W, et al. Effect of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate on the phase transition of starch : Dissolution or gelatinization?[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1) : 520–530.
- [ 44 ] Hall C A, Le K A, Rudaz C, et al. Macroscopic and microscopic study of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate-water mixtures[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(42) : 12810–12818.
- [ 45 ] Liu W, Budtova T. Dissolution of unmodified waxy starch in ionic liquid and solution rheological properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(1) : 199–206.
- [ 46 ] Zhang B, Xie F, Shamshina J L, et al. Dissolution of starch with aqueous ionic liquid under ambient conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(5) : 3737–3741.
- [ 47 ] Zhao D, Palaparthi A D, Huang Q, et al. Effects of ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride treatment on the microstructure and phase transition of cornstarch[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 77 : 139–145.
- [ 48 ] Ren F, Wang J, Yu J, et al. Dissolution of maize starch in aqueous ionic liquids: The role of alkyl chain length of cation and water : Ionic liquid ratio[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7) : 6898–6905.
- [ 49 ] Abbott A P, Boothby D, Capper G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29) : 9142–9147.
- [ 50 ] Leroy E, Decaen P, Jacquet P, et al. Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(11) : 3063–3066.
- [ 51 ] Dai Y, Van Spronsen J, Witkamp G J, et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 766 : 61–

- 68.
- [ 52 ] Zdanowicz M, Johansson C. Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two- or three component deep eutectic solvents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 103–112.
- [ 53 ] Zdanowicz M, Spychaj T, Małka H. Imidazole-based deep eutectic solvents for starch dissolution and plasticization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 416–423.
- [ 54 ] Xu A, Zhang Y, Zhao Y, et al. Cellulose dissolution at ambient temperature: Role of preferential solvation of cations of ionic liquids by a cosolvent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 540–544.
- [ 55 ] Xu A, Guo X, Xu R. Understanding the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate+DMAc solvent[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 81: 1000–1004.
- [ 56 ] Xu A, Cao L, Wang B. Facile cellulose dissolution without heating in [C<sub>4</sub>mim][CH<sub>3</sub>COO]/DMF solvent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 125: 249–254.
- [ 57 ] Xu A, Wang J, Wang H. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(2): 268–275.
- [ 58 ] Sankri A, Arhaliass A, Dez I, et al. Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 256–263.
- [ 59 ] Decaen P, Rolland-Sabaté A, Guilois S, et al. Choline chloride vs choline ionic liquids for starch thermoplasticization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 177: 424–432.
- [ 60 ] Mahmood H, Moniruzzaman M, Yusup S, et al. Ionic liquids pretreatment for fabrication of agro-residue/thermoplastic starch based composites: A comparative study with other pretreatment technologies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 257–266.
- [ 61 ] Wang N, Zhang X, Liu H, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride plasticized-corn starch as solid biopolymer electrolytes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(3): 482–484.
- [ 62 ] Ramesh S, Liew C W, Arof A K. Ion conducting corn starch biopolymer electrolytes doped with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(21): 3654–3660.
- [ 63 ] Xie F, Flanagan B M, Li M, et al. Characteristics of starch-based films with different amylose contents plasticized by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 122: 160–168.
- [ 64 ] Wang S, Copeland L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review[J]. *Food Function*, 2013, 4(11): 1564–1580.
- [ 65 ] Xiang F, Copeland L, Wang S, et al. Nature of phase transitions of waxy maize starch in water-ionic liquid mixtures[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 315–325.
- [ 66 ] Sciarini L S, Rolland-Sabaté A, Guilois S, et al. Understanding the destructure of starch in water-ionic liquid mixtures[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 291–299.
- [ 67 ] Zhang B, Chen L, Xie F, et al. Understanding the structural disorganization of starch in water-ionic liquid solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(21): 13860–13871.
- [ 68 ] Zhao D, Wang C, Luo X, et al. Morphology and phase transition of waxy cornstarch in solvents of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride/water[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 78: 304–312.
- [ 69 ] Zhang S, Wang C, Fu X, et al. A comparison study on phase transition and structure of cornstarch in dimethyl sulfoxide and ionic liquid systems[J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 71: 53–60.
- [ 70 ] Wang S, Sun Y, Wang J, et al. Molecular disassembly of rice and lotus starches during thermal processing and its effect on starch digestibility[J]. *Food Function*, 2016, 7(2): 1188–1195.
- [ 71 ] Wang J, Ren F, Huang H, et al. Effect of CaCl<sub>2</sub> pretreatment on the succinylation of potato starch[J]. *Food Chemistry*, 2019, 288: 291–296.
- [ 72 ] Wang Y, Xie W. Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(4): 1172–1177.
- [ 73 ] Xie W, Zhang Y, Liu Y. Homogenous carboxymethylation of starch using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid medium as a solvent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(4): 792–797.
- [ 74 ] Bakouri H, Guemra K. Etherification and cross-linking effect on physicochemical properties of Zea mays starch

- executed at different sequences in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[BMIM]Cl ionic liquid media [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125: 1118–1127.
- [ 75 ] Xie W, Shao L, Liu Y. Synthesis of starch esters in ionic liquids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(1) : 218–224.
- [ 76 ] Lehmann A , Volkert B , Hassan-Nejad M , et al. Synthesis of thermoplastic starch mixed esters catalyzed by the in situ generation of imidazolium salts[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(12) : 2164–2171.
- [ 77 ] Lehmann A, Volkert B. Preparing esters from high-amylose starch using ionic liquids as catalysts[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4) : 1529–1533.
- [ 78 ] Xie W, Wang Y. Synthesis of high fatty acid starch esters with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as a reaction medium[J]. *Starch-Stärke*, 2011, 63(4) : 190–197.
- [ 79 ] Li D, Zhang X, Tian Y. Ionic liquids as novel solvents for biosynthesis of octenyl succinic anhydride-modified waxy maize starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 86: 119–125.
- [ 80 ] Luo Z, Zhou Z. Homogeneous synthesis and characterization of starch acetates in ionic liquid without catalysts[J]. *Starch-Stärke*, 2012, 64(1) : 37–44.
- [ 81 ] Shogren R L, Biswas A. Acetylation of starch with vinyl acetate in imidazolium ionic liquids and characterization of acetate distribution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(1) : 149–151.
- [ 82 ] Shogren R L, Biswas A, Willett J L. Preparation and physical properties of maltodextrin stearates of low to high degree of substitution[J]. *Starch-Stärke*, 2010, 62(7) : 333–340.
- [ 83 ] Lu X, Luo Z, Yu S, et al. Lipase-catalyzed synthesis of starch palmitate in mixed ionic liquids[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(36) : 9273–9279.
- [ 84 ] Lu X, Luo Z, Fu X, et al. Two-step method of enzymatic synthesis of starch laurate in ionic liquids[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(41) : 9882–9891.
- [ 85 ] Zarski A, Ptak S, Siemion P, et al. Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in an ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 657–663.
- [ 86 ] Desalegn T, Garcia I J V, Titman J, et al. Enzymatic synthesis of epoxy fatty acid starch ester in ionic liquid-organic solvent mixture from vernonia oil[J]. *Starch-Stärke*, 2014, 66(3/4) : 385–392.
- [ 87 ] Desalegn T, Garcia I J V, Titman J, et al. Synthesis of starch vernolate in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid[J]. *Starch-Stärke*, 2015, 67(1/2) : 200–203.
- [ 88 ] Liu H, Xie F, Yu L, et al. Thermal processing of starch-based polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(12) : 1348–1368.
- [ 89 ] Zdrahala R J. Thermoplastic starch revisited. Structure/property relationship for “dialed-in” biodegradability [J]. *Macromolecular Symposia*, 1997, 123(1) : 113–121.
- [ 90 ] Van Soest J J, Vliegthart J F. Crystallinity in starch plastics : Consequences for material properties[J]. *Trends in Biotechnology*, 1997, 15(6) : 208–213.
- [ 91 ] Wang N, Zhang X, Liu H, et al. Ionically conducting polymers based on ionic liquid-plasticized starch containing lithium chloride[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2010, 18(1) : 53–58.
- [ 92 ] Wu R L, Wang X L, Li F, et al. Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(9) : 2569–2574.
- [ 93 ] Kadokawa J I, Murakami M A, Takegawa A, et al. Preparation of cellulose-starch composite gel and fibrous material from a mixture of the polysaccharides in ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75(1) : 180–183.
- [ 94 ] Leroy E, Jacquet P, Coativy G, et al. Compatibilization of starch-zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(3) : 955–963.
- [ 95 ] Xie F, Flanagan B M, Li M, et al. Characteristics of starch-based films plasticised by glycerol and by the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate : A comparative study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111: 841–848.
- [ 96 ] Liu D, Qi Z, Zhang Y, et al. Poly(butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends : Preparation, characterization, and properties[J]. *Starch-Stärke*, 2015, 67(9/10) : 802–809.
- [ 97 ] Ismail S, Mansor N, Man Z, et al. Characterization of tapioca starch plasticized by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. *Jurnal Teknologi*, 2017, 79: 1–7.

- [ 98 ] Ismail S, Mansor N, Majeed Z, et al. Effect of water and [Emim][OAc] as plasticizer on gelatinization of starch[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 148: 524–529.
- [ 99 ] Zhang B, Xie F, Zhang T, et al. Different characteristic effects of ageing on starch-based films plasticised by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and by glycerol[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 146: 67–79.
- [ 100 ] Kawashita M, Tanaka M, Kokubo T, et al. Preparation of ferrimagnetic magnetite microspheres for in situ hyperthermic treatment of cancer[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2231–2238.
- [ 101 ] Moulik S P, Digout L G, Aylward W M, et al. Studies on the interfacial composition and thermodynamic properties of W/O microemulsions[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 3101–3106.
- [ 102 ] Wang X, Chen H, Luo Z, et al. Preparation of starch nanoparticles in water in oil microemulsion system and their drug delivery properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 138: 192–200.
- [ 103 ] Zhou G, Luo Z, Fu X. Preparation and characterization of starch nanoparticles in ionic liquid-in-oil microemulsions system[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 52: 105–110.
- [ 104 ] Zhou G, Luo Z, Fu X. Preparation of starch nanoparticles in a water-in-ionic liquid microemulsion system and their drug loading and releasing properties[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(32): 8214–8220.
- [ 105 ] Wang X, Cheng J, Ji G, et al. Starch nanoparticles prepared in a two ionic liquid based microemulsion system and their drug loading and release properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(6): 4751–4757.
- [ 106 ] Qi L, Ji G, Luo Z, et al. Characterization and drug delivery properties of OSA starch-based nanoparticles prepared in [C<sub>3</sub>OHmim]Ac-in-Oil microemulsions system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 9517–9526.
- [ 107 ] 林梅莹, 尚小琴, 刘汝锋, 等. 淀粉的均相酯化反应研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(5): 1406–1411.
- [ 108 ] 王周锋, 王平, 丁国新, 等. 咪唑基离子液体增塑聚合物的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2016, 40(7): 1–6.
- [ 109 ] 王丽, 刘红芝, 刘丽, 等. 离子液体在食品加工领域中的应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(14): 200–204.
- [ 110 ] 白文强, 王强, 刘丽, 等. 以离子液体为介质的修饰改性对多糖结构与理化性质的影响研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(17): 291–297.

责任编辑: 郎婧