

# 离子液体介质中木薯淀粉琥珀酸酯的均相合成

席永康<sup>1</sup>, 罗志刚<sup>1</sup>, 李耀荣<sup>1</sup>, 程建华<sup>2</sup>, 林永鹏<sup>1</sup>, 洪盛权<sup>1</sup>, 龙思材<sup>1</sup>, 郑华生<sup>3</sup>

(1. 华南理工大学轻工与食品学院碳水化合物研究室, 广东广州 510640) (2. 华南理工大学环境与能源学院, 广东广州 510006) (3. 广州潮徽化工科技有限公司, 广东广州 510730)

**摘要:** 以离子液体 (ILs) 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 (AMIMCl) 为反应介质, 研究无催化剂条件下木薯淀粉琥珀酸酯的均相合成。实验结果表明, 将木薯淀粉在 105 °C 的 AMIMCl 介质中预处理 30 min, 可使淀粉溶解, 表明可利用这种预处理方法将淀粉均相化, 作为后续化学改性的反应介质。通过浊度法测定结果表明, 木薯淀粉在 105 °C 的离子液体 AMIMCl 介质中的溶解度为 10.2%。在离子液体 AMIMCl 介质中, 通过探讨反应条件对木薯淀粉酯化产物取代度的影响, 得到最佳反应条件为: 琥珀酸酐与脱水葡萄糖单元 (AGU) 的摩尔比 4:1, 反应温度 110 °C, 反应时间 3 h, 在此条件下, 最大取代度为 0.518。FT-IR 结果显示在 1733 cm<sup>-1</sup> 出现了琥珀酸酐的伸缩振动峰, 表明淀粉与琥珀酸酐发生了酯化反应, SEM 结果表明, 所合成的淀粉琥珀酸酯不存在原淀粉的完整颗粒结构, 较高取代度的木薯淀粉琥珀酸酯的 XRD 曲线在 2θ 为 8° 处出现弥散峰, 表明形成了新的结晶型式。

**关键词:** 离子液体; 木薯淀粉; 淀粉琥珀酸酯; 均相合成

文章编号: 1673-9078(2014)6-126-130

## Homogeneous Synthesis of Tapioca Starch Succinate in Ionic Liquid

XI Yong-kang<sup>1</sup>, LUO Zhi-gang<sup>1</sup>, LI Yao-rong<sup>1</sup>, CHENG Jian-hua<sup>2</sup>, LIN Yong-peng<sup>1</sup>, HONG Sheng-quan<sup>1</sup>,  
LONG Si-cai<sup>1</sup>, ZHENG Hua-sheng<sup>3</sup>

(1. Carbohydrate Lab, School of Light Industry and Food Sciences, South China University and technology, Guangzhou 510640, China) (2. School of Environment and Energy, South China University and technology, Guangzhou 510006, China) (3. Guangzhou Chaohui Chemical CO., LTD, Guangzhou 510730, China)

**Abstract:** Tapioca starch succinate was homogeneously synthesized using ionic liquid (ILs) 1-butyl-3-methylimidazolium (AMIMCl) as reaction medium without any catalyst. The starch was dissolved in AMIMCl at 105 °C for 30 min before reaction, which could provide feasible reaction environment for starch functionalization. The results of turbidimetric measurement suggested that the solubility of starch dissolved in AMIMCl at 105 °C was 10.2%. Tapioca starch succinate achieved the highest DS of 0.518 under the following conditions: succinic anhydride/ anhydroglucose unit molar ratio of 4:1, reaction temperature of 110 °C, and reaction time of 3 h. FT-IR result showed the peak at 1733 cm<sup>-1</sup> attributed to the stretching vibration of ester carbonyl group, which indicated that the esterification of corn starch with succinic anhydride was successfully accomplished. The results of SEM showed that tapioca starch succinate lost individuality and smoothness which native starch granules had. XRD of starch succinate with high DS had new diffraction peaks at 8°, which suggested that the new crystalline pattern was formed.

**Key words:** ionic liquid; tapioca starch; starch succinate; homogeneous synthesis

随着全球石油资源的日益枯竭、价格的不断飙升以及环境污染日益严重, 淀粉等生物质资源的开发应用受到国际上广泛重视。为了配合加工设备连续化、产品品质均一化、耐低温化、抗凝沉性及其种种特殊

收稿日期: 2014-02-11

基金项目: 国家自然科学基金 (21376097, 21004023); 广州市珠江科技新星专项 (0501-64); 国家大学生创新性实验项目 (201310561042); 华南理工大学“百步梯”、学生研究计划项目资助 (DA20913010); 中央高校基本科研业务费重点项目 (2014ZZ0052)

通讯作者, 程建华 (1976-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境化学与工程研究

加工条件的要求, 需通过物理、化学或酶修饰方法对原淀粉性质进行改变以提高其应用性能, 扩大其应用范围<sup>[1]</sup>。

疏水性淀粉作为变性淀粉研究的一个新领域, 由于其具有抗温、耐盐、抗剪切、表面活性等性能, 可用作各种用途的可降解材料, 此类淀粉化学品已成为目前国内外的研究热点。由于疏水性淀粉的性质取决于碳链的长度、取代度以及原淀粉中直、支链的含量, 随着碳链长度和取代度的提高, 淀粉酯的疏水性增强<sup>[2-3]</sup>。因此长碳链、高取代度的有机酸淀粉酯顺应了发展的要求, 成为最常见和研究最多的疏水性淀粉衍生

物。目前对淀粉脂肪酸酯的制备方法主要包括有机溶剂法、干法。干法是制备淀粉衍生物的先进技术,但由于淀粉是以颗粒形式参与反应,反应效率、取代基在淀粉链上的均匀性、取代度有限,从而影响疏水性淀粉的应用性能。为了提高淀粉脂肪酸酯酯化反应效率以及取代基在淀粉分子链中的均匀性,均相酯化是这类重要淀粉衍生物的有效合成方法。Fang<sup>[4]</sup>将淀粉和脂肪酰氯分散在DMA/LiCl中进行均相酰化,酰氯转化率最高可达76%。但缺点是得到的产品为微黄至棕色,且许多情况下得到的产品为树脂状。Aburto等采用马铃薯淀粉和玉米淀粉为原料,以噻啉为反应有机溶剂,将淀粉溶解分散在噻啉中,制备出取代度为1.8和2.8的高取代度有机酸淀粉酯<sup>[5]</sup>。

虽然均相酯化比非均相反应具有更好的再现性,但使用的反应介质有机溶剂易挥发,具有一定毒性,大量使用有机溶剂对环境造成严重污染等问题。因此,迫切需要一种新的绿色反应介质来替代有机溶剂用于疏水性长碳链淀粉脂肪酸酯的均相合成。离子液体(ionic liquids)作为“绿色溶剂(green solvents)”,具有不挥发性、高(热、化学)稳定性、环境友好、生物相容性等特性,可应用于绿色化学过程。研究表明,离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AMIMCL)可溶解淀粉<sup>[6]</sup>。本文将其作为反应介质应用于木薯淀粉琥珀酸酯的反应过程,在无催化剂条件下对反应条件进行了优化,制备出高取代度的疏水性木薯淀粉琥珀酸酯,对其分子结构进行表征,并采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)研究了不同取代度淀粉琥珀酸酯的微观形貌、结晶结构。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

木薯淀粉(水分含量13.2%,直链淀粉含量为20.5%),广西南宁银麦淀粉厂;离子液体AMIMCL(纯度>99%),中国科学院兰州化学物理所;琥珀酸酐(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;其他试剂均为分析纯。

BX51热台偏光显微镜,日本OLYMPUS公司;2100AN浊度仪,美国Hach公司;3700N扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;VECTOR33红外分析仪,德国BRUKE公司;D8ADVANCE型X-射线衍射分析仪,德国BRUKE公司。

### 1.2 木薯淀粉在离子液体中的溶解及溶解度

### 测定

称取0.2 g木薯淀粉和2 g离子液体AMIMCl于三口瓶中,在105 °C磁力搅拌0、15和30 min,吸取不同时间的淀粉/离子液体溶液放入偏光显微镜中观察淀粉的偏光显微结构。

淀粉在离子液体中溶解度的测定采用浊度法<sup>[7]</sup>:准确称取40 g AMIMCl放入带有磁力搅拌子的浊度玻璃瓶中,50 mg淀粉直接加入玻璃瓶中在105 °C搅拌加热溶解30 min后,采用浊度仪测定溶液的浊度,继续加入50 mg淀粉在105 °C搅拌加热溶解30 min,再测定其浊度,如此反复,直到测定的浊度值发生突变为止。

### 1.3 淀粉琥珀酸酯的均相合成方法

称取1.5 g木薯淀粉和15 g离子液体AMIMCl于三口瓶中,加热到105 °C,磁力搅拌30 min,至淀粉完全溶解,得到透明的淀粉/离子液体溶液。然后将温度调整到预定的反应温度,加入一定量的琥珀酸酐,在氮气保护下反应到预定的时间。反应完毕,待冷却至室温后,将反应后的混合物转移至过量的无水乙醇中沉淀、过滤。再用无水乙醇洗涤所得的沉淀物3次,然后置于45 °C烘箱中干燥。

### 1.4 取代度的测定<sup>[8]</sup>

准确称取0.25 g木薯淀粉琥珀酸酯置于锥形瓶中,加入6.25 mL 75%乙醇,置于磁力加热搅拌器中加热到50 °C,搅拌30 min。然后加入5 mL 0.5 mol/L氢氧化钠溶液和2滴1%酚酞指示剂溶液,继续保持在50 °C下搅拌4 h。停止搅拌后,用蒸馏水小心冲洗碘量瓶内壁及瓶口。然后用0.5 mol/L盐酸标准溶液滴定皂化后过量的碱,至溶液粉红色刚好消失,记录所消耗的盐酸体积 $V_1$ 。同时做空白实验,记录消耗的盐酸体积 $V_0$ 。根据以下公式来计算产品的取代度:

$$A = \frac{C \times (V_0 - V_1) \times 0.5 \times 0.101 \times 100}{m}$$

$$DS = \frac{162 \times A}{10100 - 101 \times A}$$

式中:A:木薯淀粉琥珀酸酯每个葡萄糖单元中含有的丁酸酰基质量分数; $V_0$ :滴定空白液消耗的盐酸溶液体积, mL; $V_1$ :滴定样品消耗的盐酸溶液体积, mL;C:盐酸溶液的摩尔浓度, mol/L; m:干木薯淀粉琥珀酸酯的质量, g; 101为丁酸酰基相对分子质量。

### 1.5 产物结构分析

FT-IR分析采用VECTOR33型傅立叶红外分析测试仪,用溴化钾压片法制样,扫描32次,扫描范围400 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR测试采用BRUKER/DMX 300,用5 mg样品溶于0.5 mL的d<sub>6</sub>-DMSO溶剂中,室温扫描16次;SEM测试采用Hitachi/S3700N,用双面胶将样品固定于样品台上,真空镀金,拍摄样品4000倍形貌;XRD分析采用D<sub>8</sub>ADVANCE,铜靶, LynxExcel阵列探测器,40 kV,40 mA,测量角度2θ=5°~60°,扫描步长0.04度,扫描速度35.4秒/步。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木薯淀粉在离子液体中的溶解及溶解度

为了获得高取代度的淀粉琥珀酸酯,淀粉应该完全溶解在离子液体中,以保证淀粉在反应过程中能与化学试剂充分接触,达到均相反应的效果。在固定温度下,溶解时间对其溶解具有重要的影响。图1显示了105 °C木薯淀粉在离子液体中溶解不同时间的偏光显微照片。由图1可知,木薯淀粉在离子液体AMIMCl中的偏光十字随着加热时间的延长而逐渐减少,在15 min偏光十字已基本消失,30 min之后偏光十字完全消失,淀粉颗粒在AMIMCl中被完全破坏,达到完全溶解。这是由于离子液体中含有较强的氢键受体Cl<sup>-</sup>与淀粉分子上的羟基形成氢键,而使淀粉分子间或分子内的氢键作用减弱,淀粉原有的结晶结构遭到破坏,从而导致了淀粉的溶解,偏光十字的消失<sup>[9-10]</sup>。由此可利用AMIMCl预处理淀粉并将其作为后续淀粉化学改性的均相反应介质。



图1 木薯淀粉在离子液体 AMIMCl 中 105 °C 的偏光照片

Fig.1 Polarize photos of tapioca starch dissolved in AMIMCl at 105 °C

浊度是悬浮液中颗粒对光线透过时所发生的阻碍程度<sup>[11]</sup>。当溶液中离子完全溶解时浊度能够保持恒定。当达到最大溶解度时,新加入的颗粒溶质不能溶解,这就造成浊度骤然增加。Mazza等利用此方法测定了纤维素在离子液体中的溶解度<sup>[11]</sup>。本文利用此方法测定了木薯淀粉在离子液体AMIMCl中的溶解度。由图2可知,随着淀粉浓度的增加,浊度有轻微的增加,这相对于整个量程来说可以认为是恒定的。当淀粉浓度达到11.3 g/100g AMIMCl时,继续增加淀粉浓度浊度增加

迅速。由此可知,在105 °C木薯淀粉在离子液体AMIMCl的溶解度为10.2%。

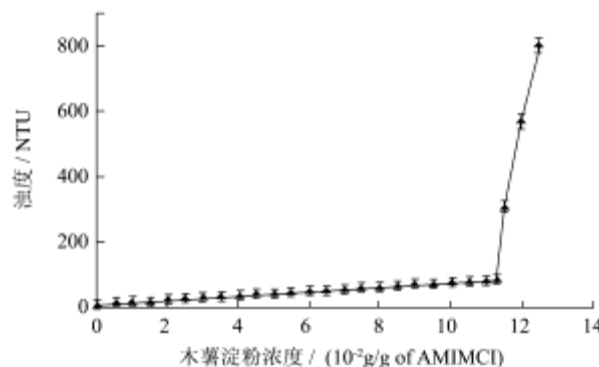


图2 105 °C木薯淀粉在 AMIMCl 中的浊度

Fig.2 Turbidity of tapioca starch in AMIMCl at 105 °C

### 2.2 反应条件的优化

#### 2.2.1 反应时间对淀粉酯取代度的影响

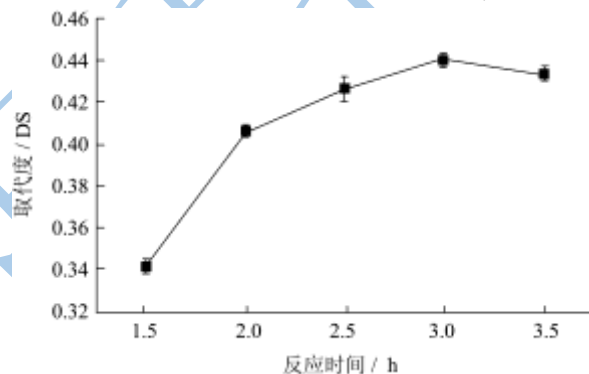


图3 反应时间对木薯淀粉琥珀酸酯取代度的影响

Fig.3 Influence of reaction time on DS

图3显示了反应时间对木薯淀粉琥珀酸酯取代度的影响。反应条件为:琥珀酸酐:脱水葡萄糖单元(AGU)的摩尔比为4:1,反应温度为105 °C,反应时间为1.5~3.5 h。由图3可知,随着时间的延长,木薯淀粉琥珀酸酯的取代度逐渐增大,在3 h时取代度达到最大,之后又随着时间的延长,取代度出现小幅度的下降。这是因为当反应达到化学平衡后,随着反应时间的延长,反应过程中产生的水不能及时去除,使得反应平衡向逆向进行导致取代度降低。Ruan等在研究辛烯基琥珀酸淀粉酯的合成过程中发现其取代度的变化随反应时间的延长也呈现先增加后减少的趋势<sup>[12]</sup>。由此可见,制备木薯淀粉琥珀酸酯的最佳反应条件为3 h。

#### 2.2.2 反应温度对淀粉酯取代度的影响

图4显示了反应时间对木薯淀粉琥珀酸酯取代度的影响。反应条件为:琥珀酸酐:AGU的摩尔比为4:1,反应时间范围为3 h,反应温度为95~115 °C。由图4可以看出,反应温度在95~110 °C范围内,木薯淀粉



琥珀酸酯取代度随着温度的上升呈升高的趋势, 在 110 °C 时获的最大的取代度为 0.518。当温度继续上升时, 产物的取代度开始下降。这是因为较高的反应温度会使淀粉酯发生分解, 从而降低了其取代度。谢文磊等也报道了类似的结果<sup>[13]</sup>。因此, 制备木薯淀粉琥珀酸酯的最佳反应温度为 110 °C。

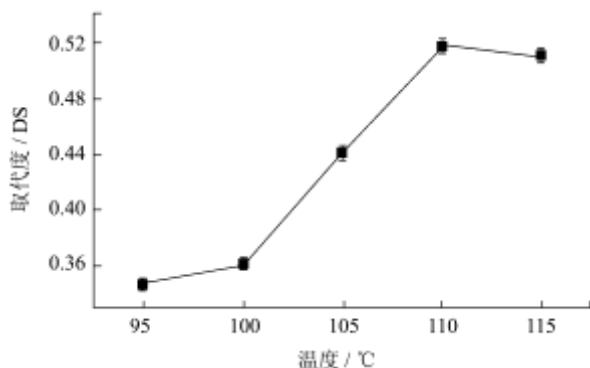


图 4 反应温度对木薯淀粉琥珀酸酯取代度的影响

Fig.4 Influence of reaction temperature on DS

### 2.2.3 琥珀酸酐用量对淀粉酯取代度的影响

图 5 显示了琥珀酸酐用量对木薯淀粉琥珀酸酯取代度的影响。反应条件为: 反应时间为 3 h, 反应温度为 110 °C, 琥珀酸酐:AGU 的摩尔比为 (1~5) :1。

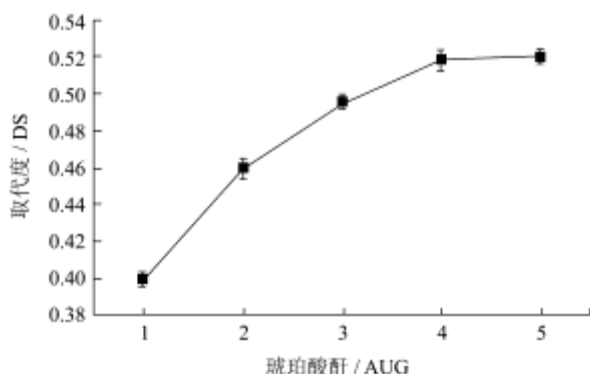


图 5 琥珀酸酐用量对木薯淀粉琥珀酸酯取代度的影响

Fig.5 Influence of amount of succinic anhydride on DS of tapioca starch succinate

由图 5 可以看出, 琥珀酸酐与脱水葡萄糖单元 (AGU) 的摩尔比由 1:1 增加到 4:1 时, 产物 DS 呈较快的增加趋势, 这是由于淀粉分子被高浓度的琥珀酸酐分子包围产生的结果。Jeon 等在研究十二烷基琥珀酸淀粉酯、辛烯基琥珀酸淀粉酯合成的实验中发现了类似的规律<sup>[4]</sup>。而当摩尔比增加到 5:1 时, 木薯淀粉琥珀酸酯取代度的增幅趋缓, 更多的琥珀酸酐对产物取代度的影响不大。因此, 从经济方面考虑, 琥珀酸酐:AGU 的最佳摩尔比为 4:1。

### 2.3 淀粉琥珀酸酯的分子结构

图 6 为原淀粉和改性淀粉的 FT-IR 谱图。由图 6

可见, 原淀粉 a 中 3414  $\text{cm}^{-1}$  处对应的是羟基的伸缩振动峰, 2931 和 1647  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰是 C-H 的伸缩振动和 O-H 的弯曲振动<sup>[15]</sup>。在淀粉琥珀酸酯 b 和 c 中, 在 1733  $\text{cm}^{-1}$  出现的新峰为琥珀酸酯的特征吸收峰, 表明淀粉分子链中的脱水葡萄糖单元上部分羟基被琥珀酸基团所取代。Fang 等对以氢氧化钠为反应介质中合成的淀粉辛酸酯研究发现在 1749  $\text{cm}^{-1}$  附近出现酯化吸收峰<sup>[16]</sup>。随着产品取代度的提高, 淀粉琥珀酸酯红外谱图在 3400~3500  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰强度呈减弱的趋势, 而 1733  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度有增加的趋势。

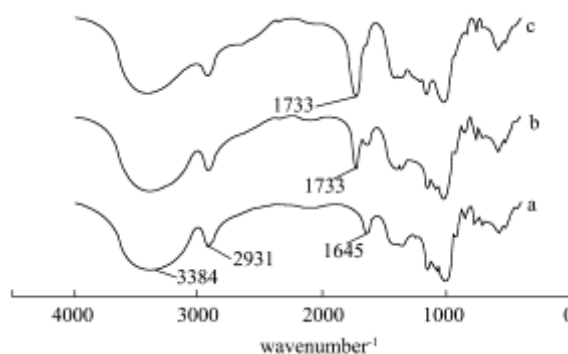


图 6 木薯淀粉 (a) 和取代度为 0.340 (b), 0.518 (c) 木薯淀粉琥珀酸酯的红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of native tapioca starch (a) and starch succinate at DS of 0.340 (b) and 0.518 (c)

### 2.4 淀粉琥珀酸酯的 SEM 分析

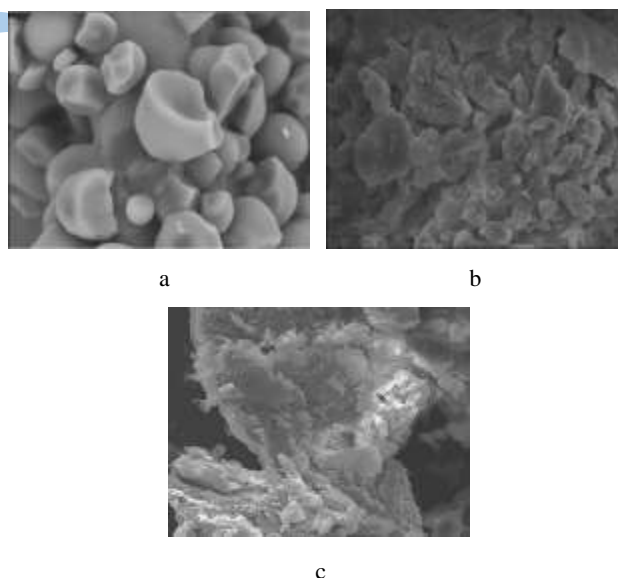


图 7 淀粉的扫描电子显微镜图

Fig.7 SEM images of starch

注: a: 原淀粉  $\times 2000$ ; b: 木薯淀粉琥珀酸酯  $\times 4000$  (DS0.340); c: 木薯淀粉琥珀酸酯  $\times 4000$  (DS0.518)。

图 7 为原淀粉及琥珀酯淀粉的扫描电镜图片。由 SEM 结果可知, 原淀粉是由大小不同的截角锥形或多

边形颗粒构成,但是淀粉琥珀酸酯的形貌却完全改变了,没有了规则的淀粉颗粒结构,形成了不规则的片层结构。由此可以推断出,离子液体在溶解淀粉时,与淀粉之间产生相互作用破坏了淀粉颗粒分子内氢键和分子间氢键,继而破坏了淀粉分子的颗粒形貌和结晶结构<sup>[9-10]</sup>。另外琥珀酸基团的引入使得淀粉分子链之间的空间位阻增大,会进一步破坏淀粉的原有结构<sup>[17]</sup>。

## 2.5 淀粉琥珀酸酯的结晶结构

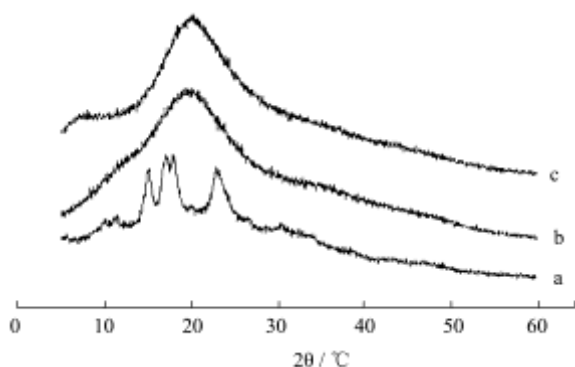


图8 木薯淀粉(a)和取代度为0.340(b),0.518(c)木薯淀粉琥珀酸酯的X-射线衍射图

Fig.8 X-ray diffraction spectra of native tapioca starch (a) and starch succinate at DS of 0.340(b) and 0.518(c)

图8为原淀粉及其改性淀粉的X射线衍射图谱。木薯淀粉a在 $2\theta$ 为 $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$ 和 $23^\circ$ 附近存在明显衍射峰,属于典型的A型结晶。而合成的琥珀酸酯淀粉b和c在上述 $2\theta$ 范围内的特征衍射峰消失。取代度较低的样品b形成了类似“馒头峰”的衍射图谱,而较高取代度的样品c在 $2\theta$ 为 $8^\circ$ 附近形成了弥散峰。这表明在离子液体AMIMCL中合成的淀粉琥珀酸酯的结晶结构发生了改变,形成了新的晶形体。Luo等在研究离子液体介质淀粉醋酸酯的合成时也发现取代度为2.11的淀粉醋酸酯在 $9^\circ$ 附近形成了较强的弥散峰<sup>[18]</sup>。

## 3 结论

3.1 木薯淀粉在 $105^\circ\text{C}$ 的离子液体AMIMCl介质中加热15 min偏光十字基本消失,30 min淀粉可以溶解于离子液体中,木薯淀粉在AMIMCl介质中的溶解度为10.2%。

3.2 在无催化剂的条件下,以离子液体AMIMCl为反应介质,可制备出取代度为0.518的木薯淀粉琥珀酸酯,其反应条件为琥珀酸酐与脱水葡萄糖单元(AGU)摩尔比4:1,反应温度 $110^\circ\text{C}$ ,反应时间3 h。

3.3 FT-IR谱图证实了在 $1733\text{cm}^{-1}$ 出现了琥珀酸酯的特征吸收峰,表明木薯淀粉与琥珀酸酐发生了酯化反应,

SEM结果表明合成的木薯淀粉琥珀酸酯不存在原淀粉的颗粒结构,XRD曲线结果表明形成了新的结晶型式。

## 参考文献

- [1] 罗志刚,卢静静.超声处理对玉米淀粉热性质的影响[J].现代食品科技,2010,7:666-668,755  
LUO Zhi-gang, LU Jing-jing. Effect of ultrasonic treatment on the thermal properties of maize starches [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 7: 666-668, 755
- [2] FUNKE U, LINDHAUER UF. Effect of reaction conditions and alkyl chain lengths on the properties of hydroxyalkyl starch ethers [J]. Starch, 2001, 53: 547-554
- [3] ABURTO J, HAMAILI H, MOUYSSET G. Free-solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch [J]. Starch, 1999, 51: 302-307
- [4] FANG JM, FOWLER PA, TOMKINSON J, et al. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47: 245-252
- [5] ABURTO J, ALRIC I, THIEBAUD S, et al. Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 1440-1451
- [6] 罗志刚,李富丽.2种离子液体对木薯淀粉颗粒性质的影响[J].食品与发酵工业,2010,11:44-47  
LUO Zhi-gang, LI Fu-li. Effects of two kinds of ionic liquids on particle characterization of cassava starch [J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 11: 44-47
- [7] LUO ZG, LU XX, KONG XL, et al. Physicochemical properties of starch dispersed in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 46: 197-204
- [8] SINDHU M, EMILIA A. Physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution [J]. Food Chemistry, 2007, 105(2): 579-589
- [9] JUNISTIA L, SUGIH AK, MANURUNG R, et al. Synthesis of higher fatty acid starch ester using vinyl laurate and stearate as reactants [J]. Starch, 2008, 60(12): 667-675
- [10] BISWAS A, SHOGREN RL, STEVENSON DG, et al. Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66 (4): 546-550
- [11] MAZZA M, CATANA DA, VACA-GARCIA C, et al. Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids [J]. Cellulose, 2009, 16, 207-215

- [12] RUAN H, CHEN QH, FU ML, et al. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch [J]. Food Chemistry, 2009, 114: 81-86
- [13] XIE WL, SHAO L, LIU YW. Synthesis of starch esters in ionic liquids [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116: 218-224
- [14] JEON Y, VISHWANATHAN A, GROSS RA. Studies of starch esterification: Reactions with alkenylsuccinates in aqueous slurry systems [J]. Starch, 1999, 51(2-3): 90-93
- [15] KACURAKOVA M, WILSON RH. Developments in mid-infrared FTIR spectroscopy of selected carbohydrates [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 44: 291-303
- [16] FANG JM, FOWLER PA, SAYERS C, WILLIAMSPA. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55: 283-289
- [17] XIE WL, LI S, LIU YW. Synthesis of starch esters in ionic liquids [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(1): 218-224
- [18] LUO ZG, ZHOU ZD. Homogeneous synthesis and characterization of starch acetates in ionic liquid without catalysts [J]. Starch, 2012, 64(1): 37-44