

现代食品深加工技术丛书

# 魔芋葡甘聚糖拓扑结构的凝胶及功能

庞杰 孙远明 主编

非外借



科学出版社

现代食品深加工技术丛书

# 魔芋葡甘聚糖拓扑结构的凝胶及功能

庞 杰 孙远明 主编

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

魔芋是我国的特色植物资源,其块茎富含的魔芋葡甘聚糖(KGM),是一种具有独特凝胶特性的天然食品大分子化合物,常作为原料或添加剂应用于食品领域。近年来,有关 KGM 凝胶在复杂条件中的稳定性成为凝胶类食品领域关注的焦点。本书创新性地引入了拓扑学有关概念,从理论上分析了 KGM 凝胶微结构中拓扑网络的形成途径,揭示了 KGM 凝胶拓扑结构稳定性的形成机理,进而实现了对 KGM 凝胶的微观调控,为提高凝胶类食品品质奠定了理论基础,也为天然多糖在凝胶类食品领域的应用提供了更多创新性的思路。

本书可供食品、化学、医学、农学相关专业本科生、研究生、教师及科研工作人员,化工、食品、保健品生产加工者,爱好科学、关注养生的广大公众等阅读使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

魔芋葡甘聚糖拓扑结构的凝胶及功能 / 庞杰, 孙远明主编. —北京: 科学出版社, 2019.1

(现代食品深加工技术丛书)

ISBN 978-7-03-059160-9

I. ①魔… II. ①庞… ②孙… III. ①芋-葡甘聚糖-研究 IV. ①S632.301

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 240671 号

责任编辑: 贾超 侯亚薇 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 张伟 / 封面设计: 东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京九州迅驰传媒文化有限公司

科学出版社发行 各地新华书店经销\*

\*

2019 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000

2019 年 1 月第一次印刷 印张: 7 3/4

字数: 150 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



## 丛书编委会

总 主 编：孙宝国

副总主编：金征宇 罗云波 马美湖 王 强

编 委（以姓名汉语拼音为序）：

毕金峰	曹雁平	邓尚贵	高彦祥	郭明若
哈益明	何东平	江连洲	孔保华	励建荣
林 洪	林亲录	刘宝林	刘新旗	陆启玉
孟祥晨	木泰华	单 杨	申铨日	王 硕
王凤忠	王友升	谢明勇	徐 岩	杨贞耐
叶兴乾	张 敏	张 懋	张 偲	张春晖
张丽萍	张名位	赵谋明	周光宏	周素梅

秘 书：贾 超

联系方式

电话：010-64001695

邮箱：jiachao@mail.sciencep.com

## 本书编委会

主 编：庞 杰(福建农林大学)

孙远明(华南农业大学)

副 主 编：穆若郡(福建农林大学)

吴春华(福建农林大学)

编 委 (以姓名汉语拼音为序)：

陈晓涵(福建农林大学)

杜 雨(福建农林大学)

龚静妮(福建农林大学)

洪 馨(福建农林大学)

姜静怡(福建农林大学)

李倩莲(福建农林大学)

李源钊(福建农林大学)

林理专(福建农林大学)

林丽珊(福建农林大学)

林婉媚(福建农林大学)

倪永升(福建农林大学)

童彩玲(福建农林大学)

王 林(福建农林大学)

武红伟(福建农林大学)

徐晓薇(福建农林大学)

张甫生(西南大学)

## 丛 书 序

食品加工是指直接以农、林、牧、渔业产品为原料进行的谷物磨制、食用油提取、制糖、屠宰及肉类加工、水产品加工、蔬菜加工、水果加工、坚果加工等。食品深加工其实就是食品原料进一步加工，改变了食材的初始状态，例如，把肉做成罐头等。现在我国有机农业尚处于初级阶段，产品单调、初级产品多；而在发达国家，80%都是加工产品和精深加工产品。所以，这也是未来一个很好的发展方向。随着人民生活水平的提高、科学技术的不断进步，功能性的深加工食品将成为我国居民消费的热点，其需求量大、市场前景广阔。

改革开放 30 多年来，我国食品产业总产值以年均 10% 以上的递增速度持续快速发展，已经成为国民经济中十分重要的独立产业体系，成为集农业、制造业、现代物流服务业于一体的增长最快、最具活力的国民经济支柱产业，成为我国国民经济发展极具潜力的、新的经济增长点。2012 年，我国规模以上食品工业企业 33692 家，占同期全部工业企业的 10.1%，食品工业总产值达到 8.96 万亿元，同比增长 21.7%，占工业总产值的 9.8%。预计 2020 年食品工业总产值将突破 15 万亿元。随着社会经济的发展，食品产业在保持持续上扬势头的同时，仍将有很大的发展潜力。

民以食为天。食品产业是关系到国民营养与健康的民生产业。随着国民经济的发展和人民生活水平的提高，人们对食品工业提出了更高的要求，食品加工的范围和深度不断扩展，所利用的科学技术也越来越先进。现代食品已朝着方便、营养、健康、美味、实惠的方向发展，传统食品现代化、普通食品功能化是食品工业发展的大趋势。新型食品产业又是高技术产业。近些年，具有高技术、高附加值特点的食品精深加工发展尤为迅猛。国内食品加工中小企业多、技术相对落后，导致产品在市场上的竞争力弱。有鉴于此，我们组织国内外食品加工领域的专家、教授，编著了“现代食品深加工技术丛书”。

本套丛书由多部专著组成。不仅包括传统的肉品深加工、稻谷深加工、水产品深加工、禽蛋深加工、乳品深加工、水果深加工、蔬菜深加工，还包含了新型食材及其副产品的深加工、功能性成分的分离提取，以及现代食品综合加工利用新技术等。

各部专著的作者由工作在食品加工、研究开发第一线的专家担任。所有作者都根据市场的需求，详细论述食品工程中最前沿的相关技术与理念。不求面面俱到，但求精深、透彻，将国际上前沿、先进的理论与技术实践呈现给读者，同时还附有便于读者进一步查阅信息的参考文献。每一部对于大学、科研机构的学生或研究者来说，都是重要的参考。希望能拓宽食品加工领域科研人员和企业技术人员的思路，推进食品技术创新和产品质量提升，提高我国食品的市场竞争力。

中国工程院院士



2014年3月


# 前 言

凝胶类食品在复杂条件中的稳定性对微观调控下的科学实验与宏观过程中的加工生产都提出了较高的要求。多糖是食品领域中生产凝胶系列产品最常见的原料之一，然而多糖分子链结构复杂且不规则，其凝胶稳定性差，难以实现对其动态变化过程的调控。因此，探寻绿色的方法形成凝胶并对其分子链动态调控一直是食品加工热点之一。本书以我国特有植物多糖资源——魔芋葡甘聚糖(KGM)为凝胶模型，系统探讨了 KGM 拓扑凝胶构建，结合拓扑学和高分子功能化技术，围绕“KGM 分子链拓扑结构构建→拓扑结构对凝胶性能影响→实验验证及评价”的思路，从理论上分析了 KGM 凝胶微结构中拓扑网络的形成，揭示了 KGM 凝胶拓扑结构稳定性的形成机理，进而实现了对 KGM 凝胶的微观调控，为提高凝胶类食品品质奠定了理论基础；从实践上结合了其他多种有机或无机共混原料，通过不同的物理、化学手段在分子层面上对食品胶体进行设计与调控，制备出天然可降解的、具有不同功能的凝胶并应用于食品科学与技术领域，建立了一套完整的基于 KGM 的稳定凝胶形成与应用体系。

本书内容除引用的参考文献外，其他均为主编、副主编和编委等人的研究成果，由参加 KGM 拓扑凝胶研究的作者分章编著，由我统一规范审校、修改补充。我过去的学生及在魔芋研究界的同仁也参与了本书的编写，在此对他们的支持和帮助表示由衷的感谢！

本书的编写是在国家自然科学基金项目(31471704 和 31772045)、国家星火计划项目(2012GA7200022)的资助下完成的；同时本书的编写得到了海外合作单位哈佛大学、麻省理工学院的大力支持与帮助，在此一并致以衷心的感谢。

由于魔芋科学研究和实践应用发展迅速，加之编者水平有限，难免存在不妥之处，敬请读者给予批评指正。



2019 年元月



# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 凝胶研究现状及研究方向 .....	1
1.1.1 凝胶的研究现状 .....	1
1.1.2 凝胶形成机理及稳定性研究 .....	6
1.1.3 凝胶的功能化及凝胶食品的应用研究 .....	7
1.2 魔芋葡甘聚糖的性质及改性研究 .....	17
1.2.1 魔芋葡甘聚糖的结构与功能 .....	17
1.2.2 魔芋葡甘聚糖的理化性质 .....	19
1.2.3 魔芋葡甘聚糖的化学改性与应用研究 .....	20
1.3 拓扑学及其在分子科学中的应用 .....	22
1.3.1 拓扑学概述 .....	22
1.3.2 高分子链拓扑学的统计力学理论 .....	23
1.3.3 高分子网络中的分子缺陷 .....	25
1.3.4 基于拓扑结构的凝胶性能及解决方法 .....	26
第 2 章 KGM 分子链拓扑结构及凝胶性能研究 .....	28
2.1 KGM 网格凝胶制备及其稳定性研究 .....	30
2.2 KGM 双网络凝胶制备及其稳定性研究 .....	30
2.3 KGM 交联凝胶制备及其稳定性研究 .....	31
2.4 KGM 形成凝胶的条件研究 .....	31
2.5 KGM 凝胶的构象网络研究 .....	32
2.6 KGM 网格凝胶的性能研究 .....	35
2.6.1 KGM 凝胶流变特性与模量研究 .....	35
2.6.2 KGM 凝胶微观形貌研究 .....	37
2.7 KGM 双网络凝胶的性能研究 .....	38
2.7.1 KGM 双网络凝胶流变性与模量研究 .....	38
2.7.2 KGM 双网络凝胶机械性能研究 .....	40
2.8 KGM 交联凝胶的性能研究 .....	42
2.8.1 KGM 交联凝胶流变性与模量研究 .....	42

2.8.2	KGM 交联凝胶微观形貌研究	46
2.9	小结	46
<b>第 3 章</b>	<b>KGM 凝胶功能化一: KGM 多孔凝胶及其对金属离子的吸附机制</b>	<b>51</b>
3.1	KGM 水凝胶的合成	52
3.2	KGM 多孔凝胶的合成	52
3.3	KGM 多孔凝胶负载活性炭(CKNSi)	53
3.4	CKNSi 离子吸附研究	53
3.5	KGM 多孔凝胶形貌	53
3.6	KGM 多孔凝胶结构稳定性探讨	55
3.6.1	拉曼光谱分析	55
3.6.2	核磁共振硅图谱分析	56
3.6.3	热重分析	57
3.7	多孔凝胶功能化: 多孔凝胶及其对金属离子的吸附机制	58
3.7.1	CKNSi 铜离子吸附研究	58
3.7.2	吸附动力学分析	59
3.8	小结	60
<b>第 4 章</b>	<b>KGM 凝胶功能化二: KGM 微球配料及其对食品组分的保护机制</b>	<b>62</b>
4.1	KGM 多孔凝胶颗粒	64
4.2	KGM 交联凝胶微胶囊	64
4.3	微胶囊储藏稳定性研究	64
4.4	KO 对微胶囊的作用研究	64
4.5	微胶囊的胃肠道试验	65
4.6	KGM 交联凝胶结构研究	65
4.7	KGM 交联凝胶的形貌研究	66
4.8	交联凝胶功能化: 食品微球配料及其对食品组分的保护机制	67
4.8.1	微胶囊储存稳定性研究	67
4.8.2	KO 对微胶囊冷冻抗性影响的研究	69
4.8.3	体外胃肠道模拟消化试验	70
4.9	小结	72
<b>第 5 章</b>	<b>KGM 凝胶功能化三: 基于 KGM 的检测器及其对胺分子的识别机制</b>	<b>74</b>
5.1	KGM 凝胶功能研究	75
5.1.1	KGM 双网络微纤维凝胶	75
5.1.2	KGM 微反应器鉴别胺分子	76
5.1.3	KGM 微纤维创伤敷料应用研究	76

---

5.2 KGM 微纤维凝胶结构研究 .....	76
5.2.1 红外光谱分析 .....	77
5.2.2 X 射线衍射图谱分析 .....	78
5.2.3 热重分析 .....	79
5.3 纤维凝胶功能化: 食品凝胶检测器及其对胺分子的识别机制 .....	80
5.3.1 KGM/PAAS 微纤维阵列对胺分子的识别 .....	80
5.3.2 KGM/PAAS 微纤维阵列的负载研究 .....	81
5.4 小结 .....	82
参考文献 .....	85
索引 .....	107

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 凝胶研究现状及研究方向

### 1.1.1 凝胶的研究现状

#### 1. 凝胶的概述

凝胶通常是一种吸水溶胀并产生交联网络结构的聚合物，含有大量的溶剂或分散剂<sup>[1]</sup>，可以由一种或多种单体和高分子物质通过简单的物理化学反应合成<sup>[2]</sup>，具有很强的吸水和保水能力<sup>[3]</sup>，因此又称为“水凝胶”或“亲水凝胶”。许多食品原料具有天然的成胶性质，是形成凝胶的优质原材料<sup>[4]</sup>。这些原材料最早发现于植物的块茎和种子、动物的表皮组织和外壳中<sup>[5-7]</sup>。这些原料分子链通常含有大量的羟基，可显著增加其对水分子的亲和力，使之具有亲水性。此外，这些原材料溶于水产生一种介于溶液和悬浮液之间，并具有胶体性质的分散体<sup>[8]</sup>。凝胶形成的可调控性及选材和功能的多样性使其受到科学家广泛的关注。此外，凝胶特有的持水性能使其具有多样的天然组织和细胞仿生性，在航空航天、生物、医药和食品等领域有着广泛的应用<sup>[9-11]</sup>。研究者可以利用多种有机和无机新型材料为原料，通过先进物理和化学技术手段合成凝胶。与普通胶体相比，凝胶具有独特的大分子网络结构，同时，纳米级的凝胶材料又称为“纳米凝胶”<sup>[12]</sup>。多糖、多肽、DNA 等生物大分子均可形成凝胶<sup>[13-15]</sup>。通过对不同柔性多孔材料的选择与设计，结合分子间的网络交联与修饰技术，研究者合成了具有不同功能的凝胶。通过改变外界刺激(如温度、离子强度、pH、电化学刺激、压力和光等)来调整凝胶的形状和体积，从而可逆或不可逆地调整其理化性质。

#### 2. 凝胶的分类

根据分类依据的不同，凝胶可以有多种分类方式。

(1) 材料的来源：分为天然凝胶和人工合成凝胶。

(2) 高分子的组合形式：①均聚物凝胶，指只通过一种单体聚合或一种高分子材料吸水溶胀形成凝胶；②共聚物凝胶，指由两种或两种以上的单体聚合或多种高分子材料共同形成凝胶。

(3) 分子形态：分为无定形凝胶、结晶型凝胶和半结晶型凝胶。

(4) 交联方式：凝胶的交联方式包括化学交联方式和物理交联方式。前者是不可逆的，后者是可逆的。也就是说，物理凝胶可以根据环境条件可逆地转化为非交联材料。

(5) 物理形态：凝胶呈现的物理形态有多种，根据其形态的差异大致可分为基质凝胶、多孔凝胶、微纤维凝胶、微球凝胶和凝胶膜等。凝胶物理形态的变化取决于制备凝胶的技术和方法。本书正是采用了不同的技术和方法，基于拓扑构象理论，制备了三种不同形态的凝胶，并将这些材料应用于食品科学与工程领域。

### 3. 凝胶的研究现状及性质

高分子凝胶网络可以通过多种技术形成，但最常用的合成技术是亲水性非离子单体的自由基交联聚合。为了增加非离子单体的溶胀能力，通常在混合物中加入离子共聚单体进行反应。由于制备凝胶的单体在通常的聚合温度下是固态的，所以需在水溶液中进行聚合反应<sup>[16]</sup>。凝胶的结构和性质与其形成条件密切相关，如环境的温度、pH、原料的种类、交联剂浓度、单体稀释的初始程度和构筑网络结构单元的化学性质等<sup>[17, 18]</sup>。了解凝胶的不同性质，有助于在各种试验条件下研究其形成机理，同时能够更好地将其应用于不同领域的实践中。凝胶的主要性质如下。

(1) 溶胀性：弹性凝胶在溶剂中吸水膨胀的过程称为溶胀或膨润。凝胶的溶胀平衡取决于凝胶网络的交联、电荷的密度和交联高分子浓度<sup>[19]</sup>。在凝胶制备状态下，高分子网络浓度由交联高分子体积分数 $\varphi_2^0$ 表示，改变这一体积分数，可以显著改变水凝胶的结构，进而改变水凝胶的性质。与此同时，凝胶溶胀性会随着溶液中离子基团数量的增加而增加，这主要是由于凝胶内部离子数量增加产生了一个额外的渗透压而使凝胶进一步溶胀<sup>[20]</sup>。由于离子型水凝胶在水中的高度溶胀性，其溶胀平衡取决于抗平衡离子的混合熵<sup>[21]</sup>。根据高斯的橡胶弹性理论<sup>[22]</sup>，弹性形变的吉布斯自由能( $\Delta G_{el}$ )随着线型形变率而改变：

$$\Delta G_{el} \approx N_s^{-1} \alpha^2 \quad (1-1)$$

式中， $N_s$ 代表两个成功交联之间片段的数量， $\alpha$ 代表线型形变率。 $\alpha$ 与标准凝胶体积 $V_r$ 相关：

$$\alpha = (V/V_0)^{1/3} = V_r^{1/3} \quad (1-2)$$

式中， $V$ 代表已知溶胀度的凝胶的体积， $V_0$ 代表参照状态下凝胶的体积。此外，网络链上固定离子导致凝胶内外部之间移动的抗平衡离子的不均匀分布。这种基

于离子作用的吉布斯自由能  $\Delta G_{\text{ion}}$  可以表示为

$$\Delta G_{\text{ion}} \approx f \ln(f \varphi_2^0 / \alpha^3) \quad (1-3)$$

式中,  $f$  代表凝胶网络的有效电荷密度。通过最小化能量函数可以获得平衡体积:

$$V_{\text{eq}} \approx (f N_s)^{3/2} \quad (1-4)$$

由式(1-4)可以看出, 凝胶的溶胀平衡体积与网络链的电荷数之间存在一个常数, 为  $3/2$ 。

(2) 黏弹性: 黏弹性是指材料同时具有黏性和弹性两种性质, 且在变形时表现出此消彼长的特性。黏性材料(如蜂蜜)在施加应力时抵抗剪切流动并随时间线性变化。弹性材料在拉伸时会发生应变, 一旦消除应力, 很快恢复原状。黏弹性材料具有这两种性质, 因此表现出随时间变化的应变<sup>[22]</sup>。弹性通常是在有序固体中沿晶面拉伸的结果, 黏性是原子或分子在非晶材料中扩散的结果<sup>[23]</sup>。根据材料内部的应变速率随应力的变化, 黏性可分为线性响应、非线性响应或塑性响应。当材料呈现线性响应时, 它被归类为牛顿流体, 此时应力与应变速率呈线性关系。如果材料对应变速率表现出非线性响应, 则它被归类为非牛顿流体。另外, 当应力与应变速率无关时, 材料呈现出塑性变形<sup>[24]</sup>。许多黏弹性材料表现出由高分子弹性热力学理论解释的类似橡胶的行为<sup>[25]</sup>。

(3) 多相性: 凝胶的另一个特性是凝胶空间的多相性, 又称为不均匀性<sup>[26]</sup>。与交联均匀分布的理想凝胶相比, 水凝胶总是呈现不均匀的交联密度分布, 称为凝胶空间不均匀性。凝胶空间不均匀是不可取的, 因为它大大降低了水凝胶的光学清晰度和强度。由于凝胶空间不均匀性与空间浓度波动密切相关, 可以采用光散射、小角 X 射线散射和小角中子散射等散射方法研究其空间不均匀性。凝胶的散射强度总是大于高分子溶液的散射强度, 高分子溶液的过量散射与凝胶的不均匀性有关。在一般情况下, 由于网络不均匀程度的增加, 空间不均匀性随着凝胶交联密度的增加而增加<sup>[27]</sup>。此外, 由于移动的反离子的影响, 凝胶电离度的不均匀性减小, 静电排斥和 Donnan 电位增强<sup>[28]</sup>。散射测量凝胶的溶胀度也影响散射强度。随着散射强度的增大, 散射矢量的散射强度增大。这种行为被解释为在更多和更少的交联区域之间增强高分子浓度的差异<sup>[29]</sup>。

(4) 可塑性: 凝胶的可塑性基于其前三个基本性质, 即溶胀性、黏弹性和多相性。凝胶的固有性质使其在得到广泛应用的同时存在一定的局限性。但是, 这些性质又赋予凝胶可塑性。例如, 具有良好力学性能的水凝胶, 在许多现有和潜在的软材料应用领域都具有重要意义。近年来, 人们尝试了许多方法, 如拓扑凝胶

法和双网络凝胶法来设计具有更好机械性能的凝胶。由不同方法设计出的凝胶可以被称为“多功能凝胶”，它们展现了多样而有趣的性能，这些性能被广泛地应用于物理化学、光学、生物、医药及工程等不同科技领域<sup>[30-32]</sup>。

#### 4. 凝胶结构的表征

结构的表征是食品凝胶材料分析研究中的关键技术。对材料进行表征，可以获得材料的物理性质或物理化学性质参数及其变化。采用不同的表征技术，可以对材料进行成分分析、结构测定和形貌观察。结合本书分析研究，材料分析中常用的表征手段概括如下。

(1) 扫描电子显微镜(SEM)：SEM 是一种电子显微镜，它通过聚焦电子束扫描检测样品的表面来产生样品图像。成像的机理是电子与样品中的原子相互作用，产生包含样品表面形貌和成分信息的各种信号<sup>[33]</sup>。SEM 的分辨率能够达到 1nm，利用电子和物质的相互作用，可以获取被测样品本身的各种物理、化学性质的信息，如形貌、组成、晶体结构、电子结构和内部电场或磁场等<sup>[34]</sup>。SEM 正是根据上述不同信息产生的机理，采用不同的信息检测器，使选择检测得以实现，对 X 射线进行采集，得到物质化学成分的信息<sup>[35]</sup>。本书研究主要利用 SEM 对合成凝胶的表面形貌(多孔、微胶囊、微纤维)进行观察，并通过形貌来判断合成凝胶是否达到预期的目标，为进一步使材料在食品科学领域得到应用奠定基础。

(2) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)：FTIR 是一种用于获得固体、液体或气体吸收或发射红外光谱的技术<sup>[36]</sup>。任何吸收光谱的目标都是测量样品在每一波长吸收光的程度。最简单的方法是“色散光谱”技术，它是将单色光束照射到一个样品上，测量吸收光的多少，然后以不同波长重复。与色散光谱相比，FTIR 具有明显的优势，它可以在一段时间内测量一定波长范围内的光谱强度。FTIR 不是直观地获取物质的组成信息，也不是用单色光束照射样品，而是用一束同时包含许多频率的光照射样品，并测量这种光束被样品吸收了多少。接着，仪器对光束进行修改，使其同时包含不同的频率组合并给出第二个数据点。这个过程重复多次后，计算机接收所有数据以推断每个波长的吸收情况<sup>[37, 38]</sup>。本书研究主要利用 FTIR 对合成材料进行表征，通过表征图谱分析不同材料中的化学键，从而判断在材料合成的过程中是否发生了化学反应。图谱中振动峰的增加和消失都可以推断新物质的产生。

(3) 拉曼(Raman)光谱：利用这一光谱技术，可以观察系统中的振动、转动和其他低频模式，常用于化学成分的研究，提供分子识别的结构指纹<sup>[39]</sup>。激光与分子振动、声子或其他激发物相互作用，使激光光子的能量向上或向下移动，能量的转换提供了系统中振动模式的信息<sup>[40]</sup>。在原理上，Raman 光谱与 FTIR 是相似

的,因此 Raman 光谱与 FTIR 在图谱信息中是相互对应的,而且可以互补。由于分子化学键及其对称性的振动频率是特定的,因此 Raman 光谱用于化学分子鉴定和化学键研究<sup>[41]</sup>。本书研究主要将 Raman 光谱与 FTIR 配合使用,通过表征图谱,分析不同材料中化学键的改变。

(4) X 射线衍射(XRD): XRD 常用于测定晶体中原子和分子的结构,通过测量角度和衍射光束的强度,记录得到一个在晶体内部产生的电子密度的三维图片<sup>[42]</sup>。对于一些非晶态物质, XRD 图像呈现一种漫散射峰<sup>[43,44]</sup>。本书所研究的物质本身就是一种非晶态物质,通过对 XRD 图像的傅里叶变换可以获得物质的径向分布函数(RDF)。RDF 是一种有效的 XRD 研究的分析方法,RDF 曲线可以通过对 X 射线衍射实验数据进行傅里叶变换而得到。利用 XRD 辅助分析物质结构的方法已经发展了几十年,但是传统的衍射方法只能提供一种物质大致的结构信息,如这种材料是晶态或非晶态等。然而,物质的特殊功能性质往往是由其局部结构所决定的,如原子的短程序。因此,利用傅里叶变换将衍射数据转换成 RDF,可以对物质的局部结构进行深入研究。

(5)核磁共振(NMR): NMR 是物质内的原子核在磁场作用下吸收与发射电磁辐射的一种物理现象。这种能量是由特定的共振频率引起的,取决于磁场的强度和原子同位素的磁性性质。NMR 能观察原子核的特定量子力学磁性性质,许多科学技术利用核磁共振现象通过核磁共振光谱研究分子物理、晶体和非晶体材料<sup>[45]</sup>。由 NMR 提供的信息,可以分析各种有机物和无机物的分子结构。目前研究得最多的是  $^1\text{H}$  核磁共振和  $^{13}\text{C}$  核磁共振。 $^1\text{H}$  核磁共振称为质子核磁共振(proton magnetic resonance, PMR),也可表示为  $^1\text{H-NMR}$ ;  $^{13}\text{C}$  核磁共振(carbon-13 nuclear magnetic resonance, CNMR),也可表示为  $^{13}\text{C-NMR}$ <sup>[45-47]</sup>。本书研究主要使用  $^{13}\text{C-NMR}$  对物质进行表征,同时由于合成材料使用了硅,因此也利用了  $^{29}\text{Si-NMR}$  分析材料中硅的状态。

(6)热重分析(TGA): TGA 是一种热分析方法,当温度变化时,样品的质量随时间而下降<sup>[48]</sup>。这种测量提供了物理现象相关的信息,如相变、吸收和解吸,以及化学现象的相关信息,包括化学吸附、热分解、固气反应。TGA 是在热重分析仪中进行的,热重分析仪连续测量样品质量,同时样品的温度随时间而变化<sup>[49]</sup>。因此,质量、温度和时间是热重分析过程中的基本变量,而许多其他的参数和分析数据可以从这三个基本变量测量中得出。在典型的 TGA 测试过程中,温度通常以恒定的速率增加(或对某些应用程序来说,控制温度使质量损失恒定),从而发生热反应。热反应可发生在各种环境中,包括环境空气、真空、惰性气体、氧化/还原气体、腐蚀性气体、渗碳气体或液体蒸气以及各种压力中,包括高真空、高压、恒压或控制压力<sup>[50]</sup>。热反应收集的热重数据被编译成 Y 轴上的质量或初始质



量分数, 以及  $X$  轴上的温度或时间。计算机中获得的平滑的曲线图称为 TGA 曲线, 通过对 TGA 曲线求一阶导数, 可以绘制微商热重法 (DTG) 曲线并进一步深入地解释拐点及进行差热分析。

### 1.1.2 凝胶形成机理及稳定性研究

从分子层面上说, 大多数凝胶通过两种方式形成, 即粒子聚合和分子组装<sup>[51]</sup>。粒子聚合就是单体或前体均匀分散在水溶液中, 由于水溶液只能溶解单体而不能溶解高分子, 所以在单体聚合过程中, 生成的高分子沉淀形成凝胶, 这种聚合又称为沉淀聚合<sup>[52, 53]</sup>。分子组装是指水溶性的高分子在适当的外界刺激下(如温度、pH 和离子等), 其内部的分子链聚集从而形成凝胶<sup>[54]</sup>。这些高分子化合物分子链的聚集可以以不同的机制进行交联, 主要包括物理缠结、离子相互作用和化学键的交联。对于物理交联凝胶, 绝大多数建立在高分子化合物的固有性质上。高分子的很多固有性质使其很难进行调控而获得水凝胶, 但是凝胶特性却是高分子链在不被改性的情况下依然容易达到的一种属性, 同时这种凝胶在很多情况下是可逆的。相反地, 利用化学交联方法可以更好地控制交联的过程, 潜在地对凝胶的空间结构和动力学特性进行更深层次的调控。凝胶的合成有多种方法<sup>[55-57]</sup>, 根据交联机制的不同, 本书主要通过以下几个方面对凝胶形成机理进行分析。

(1) 热致凝胶。许多天然高分子, 如海洋生物多糖和蛋白质, 都具有热凝聚性质<sup>[58, 59]</sup>。在凝胶形成过程中, 高分子链会随着温度的变化而发生物理缠结。这种变化将会直接导致这些物质的溶解性发生改变, 从而导致高分子链聚集甚至发生硬化或沉淀。温度的上升或者下降都可能导致热致凝胶的产生, 这种转变的温度称为高分子的低温溶解温度 (LCST) 或高温溶解温度 (UCST)<sup>[60, 61]</sup>。根据高分子种类的不同, 热致凝胶形成的机制是不同的。许多大分子物质的温度低于它们的高温溶解温度而产生凝胶。例如, 天然的高分子明胶和合成的高分子聚丙烯酸产生凝胶是因为温度低于了它们的高温溶解温度。相反地, 其他一些大分子材料, 如 *N*-异丙基丙烯酰胺, 则是因为温度高于了它们的低温溶解温度。科学家发现, 这些热致凝胶的形成可以通过改变它们的分子量、共聚物的比例和亲水疏水基团的平衡来进行调控<sup>[62, 63]</sup>。

(2) 非共价分子自组装凝胶。这种凝胶形成机制常见于蛋白质高分子化合物中<sup>[64]</sup>。微弱的非共价键主要包括氢键、范德瓦尔斯力和疏水相互作用。这些作用力可以导致大分子折叠形成支架从而精确地调控其结构和功能。胶原蛋白是人体内最丰富的蛋白质之一, 它的分级自组装就是一个典型的例子。胶原蛋白分子链含有大量的脯氨酸和羟脯氨酸, 使其一级结构具有高度的有序性, 从而导致组装过程的