

蛋白基多孔材料的制备及其表征

余炆炆¹, 古丽容², 赖富饶¹, 尹寿伟¹

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 广东金友米业股份有限公司, 广东韶关 512000)

摘要: 本文以自组装小麦醇溶蛋白颗粒 (GP) 稳定的 Pickering 高内相乳液 (HIPEs) 为模板制备具有开孔结构的多孔材料并进行相关表征。通过反溶剂法制备 GP, 混合丙烯酰胺、聚乙二醇为连续相, 正十二烷为分散相制备稳定 Pickering HIPEs, 研究不同蛋白浓度及油相体积对高内相乳液模板及多孔材料相关性质的影响。在 pH 4 时, GP 浓度为 1.5%、2.0% 和 2.5% 及油相分数为 75%、80% 和 85% 均能以 HIPEs 为模板制备出稳定的亲水性多孔材料。GP 浓度从 1.5% 增加至 2.5% 时, HIPEs 中乳液粒径减小, 材料内部结构孔壁变厚, 表观密度增大, 压缩模量从 15.16 MPa 增至 18.01 MPa, 2.0% GP 浓度制备的多孔材料具有较好的持水能力, 吸水率可达 10.18 g/g; 随着油相体积从 75% 增加至 85%, 乳液粒径分布更为均匀, 材料的孔洞的 $D_{3,2}$ 由 19.94 μm 增至 23.59 μm , 表观密度下降, 压缩模量由 22.58 MPa 下降到 14.67 MPa。通过以 GP 稳定的 HIPEs 模板, 成功制备出具有开孔和良好力学性质的亲水性多孔材料, 对于多孔聚合材料在食品、生物医药上的应用具有重要意义。

关键词: 小麦醇溶蛋白; Pickering 高内相乳液; 多孔材料

文章篇号: 1673-9078(2020)02-172-178

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.2.025

Development and Characterization of Protein-based Porous Materials

YU Yang-yang¹, GU Li-rong², LAI Fu-rao¹, YIN Shou-wei¹

(1. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Jinyou Rice Industry Co., Ltd., Shaoguan 512000, China)

Abstract: Pickering High Internal Phase Emulsion (HIPEs) template stabilized by self-assembled gliadin particles (GP) was used to prepare porous materials with open-cell structure and the physical performance were characterized. Using GP as a particulate emulsifier, HIPEs template was prepared with the mixture of acrylamide and polyethylene glycol as water phase and n-dodecane as oil phase. Furthermore, the effects of protein concentration and oil phase volume on the properties of porous materials were also studied. The result showed that under pH 4, GP concentrations of 1.5%, 2.0% and 2.5% and oil phase volume of 75%, 80% and 85% can be used to prepare stable hydrophilic porous materials using HIPEs templates. When the concentration of GP increased from 1.5% to 2.5%, the particle size of the emulsion in HIPEs decreased, the pore wall of the internal structure became thicker, the apparent density increased, and the compressive modulus increased from 15.16 MPa to 18.01 MPa. Besides, porous material prepared by 2.0% GP concentration had good moisture holding capacity, with the water absorption rate of 10.18 g/g. In addition, as the oil phase volume increased from 75% to 85%, the particle size distribution of the emulsion became more uniform, the pores of the material $D_{3,2}$ increased from 19.94 μm to 23.59 μm , the apparent density decreased, and the compressive modulus decreased from 22.58 MPa to 14.67 MPa. By using HIPEs template stabilized by GP, hydrophilic porous materials with open-cell structure and good mechanical properties were successfully prepared, which is of great significance for the application of porous polymeric materials in food and biomedicine.

Key words: gliadin; Pickering high internal phase emulsion; porous materials

多孔聚合材料是指具有一定孔隙结构和孔径分布的聚合材料, 因其具有高比表面积、高孔隙率、低密度等优点而在催化^[1]、吸附及分离^[2-4]、药物控制释

收稿日期: 2019-09-28

基金项目: 广东省科技创新战略专项 (大专项+“任务清单”管理模式) 项目 (粤财教[2018]157号)

作者简介: 余炆炆 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 乳液

通讯作者: 尹寿伟 (1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品级 Pickering 乳液

放^[5]及医学工程^[6-9]上具有巨大的应用价值, 已成为当今研究热点之一。高内相乳液模板法为制备多孔材料的常用方法, 因其能够有效制备出孔径分布可控的材料而得到广泛的研究。高内相乳液模板法以分散相体积为 74% 以上的乳液为模板, 将聚合单体溶入连续相中, 通过加热或辐照等方式使单体在连续相内发生聚合反应后移除分散相, 得到具有封闭或相互贯通孔洞的网络结构聚合物。其中通过水包油型高内相乳液模板所制备的材料具有较高的亲水性^[10], 在生物及环境

上有较高的应用。但所得的多孔材料内部孔洞多为闭孔,且通常需要大量的表面活性剂或人工合成高分子进行制备,其过程对生态环境和人体健康具有潜在的危害,应用范围十分有限。因此寻找合适的稳定剂并制备出具有良好力学性能以及通孔结构的多孔材料成为热点。

Pickering 高内相乳液(HIPEs)是由胶体粒子作为体系稳定剂所制备的乳液。与传统乳液模板法相比,Pickering HIPEs 模板法操作简单,无毒环保,还具有极高的稳定性。Yi^[11]通过改变稳定剂 GO 用量研究其对通孔结构的影响,同时使用表面活性剂溴化十六烷基三甲铵改性氧化石墨烯(GO)制备 O/W 型 HIPEs 聚合出聚丙烯酸材料。Liu^[12]通过纤维素纳米晶稳定乳液模板,在水相中聚合制备出具有生物相容性的聚丙烯酰胺材料,具有较好的生物粘附性并且能够支撑细胞生长。近年来,研究发现部分植物蛋白可组装形成固体胶体颗粒作为皮克林乳化剂稳定界面^[13,14]。其中小麦醇溶蛋白(Gliadin)因其特殊的结构和氨基酸组成而具有两亲性,通过溶剂极性驱动自组装形成胶体颗粒,可吸附至水油界面稳定内相超过 80% 的 Pickering 乳液,稳定贮藏超过 1 年^[15],不易受外界环境因素影响,在乳液体系制备新型材料上具有很大的应用前景。

本研究利用反溶剂法制备小麦醇溶蛋白颗粒,混合丙烯酰胺、聚乙二醇为连续相,制备出稳定的 Pickering 高内相乳液,并以此为模板以期聚合连续相制备出具有开孔结构的多孔材料。通过对多孔材料的外观、内部结构和力学性质、溶胀性质进行表征,系统研究不同蛋白颗粒浓度、油相体积对乳液模板和多孔材料物理性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

丙烯酰胺(AM)、过硫酸钾(KPS)、正十二烷、乙醇(分析纯),国药试剂化学有限公司;聚乙二醇 8000(PEG)(分析纯),美国 sigma-aldrich 公司;小麦醇溶蛋白(实验室自制);去离子水。

1.2 主要仪器设备

RV10 旋转蒸发仪,德国 IKA 公司;T10 basic 高速剪切机,德国 IKA 公司;RS600 哈克流变仪,德国 HAKKE 公司;BX51 光学显微镜,日本奥林巴斯公司;EVO 18 扫描电镜,德国 ZEISS 公司;INSTRON 5565 机械性能测试仪,美国 INSTRON 公司;DHP 9052

真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 多孔材料的制备方法

1.3.1.1 小麦醇溶蛋白颗粒(GP)的制备

采用反溶剂法,将 50 mL 溶有小麦醇溶蛋白的 70% 乙醇溶液倒入 100 mL 去离子水中,用高速剪切机以 6000 r/min 均质 4 min。经过旋蒸,得到质量浓度为 2.0% 的 GP 溶液,调节 pH 为 4.0,置于 4 °C 冰箱中备用。

1.3.1.2 Pickering 高内相乳液模板的制备

不同浓度的 GP 溶液(1.5%、2.0%、2.5%),加入 AM、PEGA(2.5 mol/L、1%)、KPS(1%) 搅拌溶解。以正十二烷为油相,上述步骤制备的混合溶液为水相,通过高速分散机在一定转速下剪切均质制备 Pickering 高内相乳液(油相体积为 75%、80%、85%)。

1.3.1.3 多孔材料的制备

将上述步骤制备的乳液置于 55 °C 水浴锅中,加热聚合 24 h。聚合结束后用乙醇浸泡洗脱油相,置于真空干燥箱中烘干至恒重。

1.3.2 Pickering 高内相乳液的微观结构及粒径分布

将制备好的 Pickering 高内相乳液滴在载玻片上,盖上盖玻片,通过光学显微镜观察乳液微观结构,拍照记录。采用面积平均直径 $D_{3,2}$ 来表征乳液的粒径大小分布。

1.3.3 Pickering 高内相乳液的流变特性

使用 HAAKE RS600 流变仪测定。测试参数为:应力 1 Pa,频率范围 0.1 Hz 到 10 Hz,温度保持恒温 25 °C。

1.3.4 多孔材料形貌观察

通过德国 Zeiss 公司的 EVO 18 扫描电子显微镜进行观察。切片制样时注意保持样品切面和结构的完整。取薄片贴在粘有导电胶的样品台上,进行喷金后将样品台放入扫描电镜样品腔中进行观察,加速电压设置为 10 kV。

1.3.5 多孔材料孔径分布测定

通过断面观察法,使用 nano measurer 软件计算不同视野的三张扫描电镜图中的孔洞,计算表观的孔洞的平均尺寸及分布。

1.3.6 多孔材料表观密度的测定

样品经干燥恒重后于室温下放置一定时间。切割一定体积的样品,切割时避免改变原始泡孔结构,切割试样和大样品的表皮面积与体积之比应相同。用游标卡尺测量底面直径 R,厚度 H,每一个样品测量三个位置,取其平均值。称量质量 M,由式(1)计算

出材料的表观密度, 取三组数据的平均值, 为材料的表观密度。

$$\rho = \frac{m}{\pi \times (R/2)^2 \times H} \quad (1)$$

式中: ρ -表观密度, g/cm^3 ; m -样品质量, g ; R -样品底面直径, mm ; H -样品高度, mm 。

1.3.7 多孔材料力学性能的测定

切割底面积相近、高度约为 10 mm 的样品, 使用游标卡尺测定样品实际底面积及高度。使用美国 INSTRON 5565 型拉伸压缩材料试验机测定压缩应力-压缩应变曲线。将样品置于试验机样品台正中央。测定参数设定为, 下降速度 1 mm/min。压缩应变为 $(L_0-L)/L_0$ 、材料的压缩模量 E 由如下公式计算:

$$\sigma = F/S = E(\lambda - \lambda^2) \quad (2)$$

式中: σ -压缩应力, Pa ; F -压力负载, N ; S -压力作用面积, m^2 。

其中 $\lambda = L/L_0$, L_0 为材料的初始厚度、 L 为材料在压缩状态下的厚度。使用 σ 对 $-(\lambda - \lambda^2)$ 作图, 取压缩应变为 10%~20% 部分作线性拟合, 所得直线斜率即为压缩模量 E 。

1.3.8 多孔材料溶胀性能的测定

切割底面积相近、高度约为 10 mm 的样品。样品经干燥恒重后浸入去离子水中, 在 25 °C 下每隔一定时间间隔取出材料, 用滤纸吸干表面水分, 称重并记录质量 m_t , t 时刻下材料的质量溶胀率计算公式如下:

$$W = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (3)$$

式中: m_0 -样品原始质量, g ; m_t - t 时刻样品的质量, g 。

以时间 t 为横坐标, W 值为纵坐标。绘制 $W-t$ 关系曲线, 可得吸水速率曲线。

1.3.9 统计处理

本实验中所有数据以平均值(mean) \pm 标准差(SD)表示, 运用 SPSS(版本号 19.0.0)软件进行显著性差异分析($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 Pickering 乳液的微观结构与流变特性

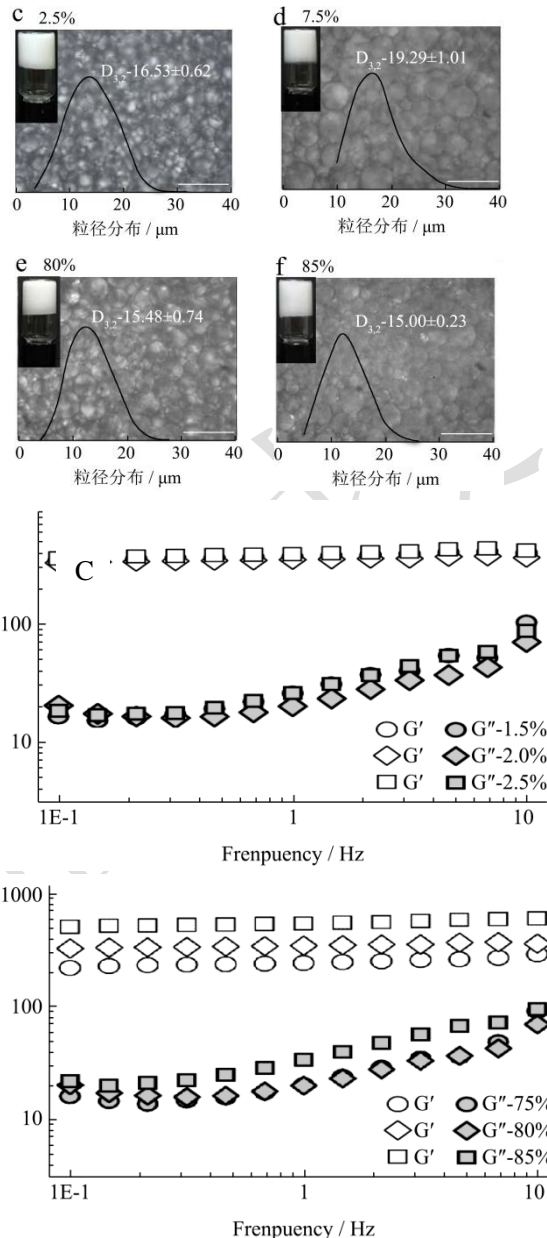
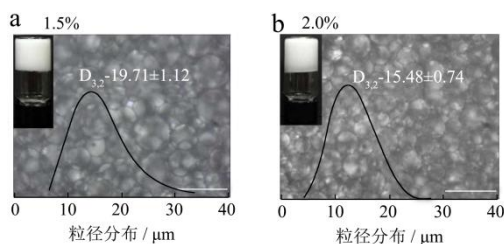


图 1 不同蛋白浓度 (a~c) 和油相体积 (d~f) 稳定的 HIPEs 显微图及流变特性 (g, h) (标尺 50 μm)

Fig.1 The optical microscope images in different particle ratio (a~c) and internal phase volume (d~f), (g, h) the frequency of storage modulus (G') and loss modulus (G'') of HIPEs (Bar is 50 μm)

实验中所制备的乳液倒置自支撑, 没有液体流动。显微图表面乳滴有一定的堆积, 为典型的高内相乳液。图 1 中 a~c 为不同 GP 浓度稳定的内相 80% 的高内相乳液, d~f 为不同油相体积的高内相乳液, GP 浓度为 2.0%, g, h 为乳液的频扫图。

随着蛋白浓度的增加, 乳滴之间距离缩小, 堆积更紧密。蛋白浓度从 1.5% 升到 2.0% 时, 乳液粒径从 $19.71 \pm 1.12 \mu\text{m}$ 减小至 $15.48 \pm 0.74 \mu\text{m}$, 2.0% 和 2.5% 的乳液粒径没有明显变化。油相体积为 75%、80% 和 85% 时, 乳液粒径分别为 $19.29 \pm 1.01 \mu\text{m}$ 、 $15.48 \pm 0.74 \mu\text{m}$

和 $15.00 \pm 0.23 \mu\text{m}$, 乳滴粒径减小且堆积更为紧密, 分布峰值向左偏移。g、h 图表明, 在 $0 \sim 10 \text{ Hz}$ 的测试范围内, HIEs 的 G' 始终大于对应的 G'' , 表明乳液以弹性为主, 呈固态状。不同蛋白浓度的 G' 与 G'' 差别不大, 油相增加, G' 与 G'' 明显增大。

当蛋白浓度较低时, 两相界面上吸附的颗粒不足导致界面强度不够, 因此乳滴之间发生碰撞的概率增加, 易聚并形成较大的液滴。随着蛋白浓度的提高, 参与界面膜形成的颗粒增加, 形成膜压力和一定的阻隔性, 二者同时作用使得乳液粒径减小, 能够更好的维持乳滴的结构, 提高乳液的稳定性。而 2.0% 和 2.5%

蛋白浓度的粒径没有明显的差异, 有可能因为蛋白浓度提高时, 并非全部的蛋白颗粒都吸附至界面, 因此乳液粒径没有明显改变。

当油相体积为 75% 时, 颗粒以聚集体的状态稳定水油界面。随着油相体积增加, 颗粒分散, 由初始时的聚合体状态变成分散吸附至界面中。油相增加, 但实际颗粒浓度也增加, 因此油相为 80% 时粒径比 75% 的粒径小。当油相增至 85% 时, 分散的颗粒仍能继续稳定界面, 此时 85% 的粒径与 80% 相比没有明显差异。

2.2 多孔材料内部结构与表观密度

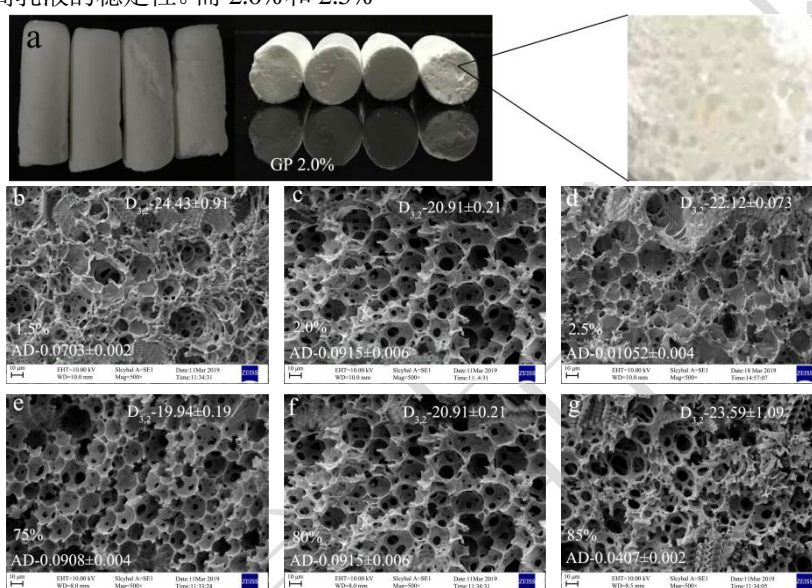


图 2 (a) 多孔材料外观; 蛋白浓度 (b~d) 和油相体积 (e~g) 对多孔材料的内部结构及表观密度的影响

Fig.2 (a) The appearance of porous materials; Effect of particle ratio (b~d) and internal phase volume (e~g) on pore size and apparent density of porous materials

多孔材料的形貌分析常采用外观表面观察、断面观察、微观结构扫描电镜方式进行分析对比。表观密度的大小在一定程度上可以衡量多孔材料的孔洞数量与致密程度。材料的内部形貌特征及表观密度对多孔材料的物理性能具有重要的影响^[16]。传统表面活性剂稳定高内相乳液模板制备的多孔材料多为闭孔结构^[17], 而图 2 的 a 图可看出, 上述醇溶蛋白颗粒可以制得均一稳定的高内相乳液模板并制备出具有开孔结构的聚合材料。所制备的多孔材料为直径约为 10 mm, 长度约为 20~30 mm 的白色圆柱体。从材料的断面可观察材料内部截面具有肉眼可见的分布较为均匀的孔洞。图 b~d、e~g 为不同蛋白浓度、内相体积下多孔材料内部结构的 SEM 图及表观密度。

当 GP 浓度为 1.5% 时, 材料的孔洞结构有一定的塌陷不太完整, 泡孔 $D_{3,2}$ 为 $24.43 \pm 0.91 \mu\text{m}$ 。2.0% 和 2.5% GP 的材料具有大小分布较为均匀的泡孔。2.0% 的泡孔直径比 1.5% 的小, 与 2.5% 相比泡孔直径没有

太大差异。随着 GP 增加, 通孔和孔洞壁上毛孔的数量减少, 连接壁厚。表观密度增加, 从 $0.0703 \pm 0.002 \text{ g}/\text{cm}^3$ 增至 $0.1052 \pm 0.004 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。当蛋白浓度较低时, 两相界面上吸附的颗粒不足导致界面强度不够, 聚合加热时, 水相和油相容易出现分离造成结构界面过薄, 通孔、毛孔较多。随着蛋白浓度升高, 吸附至界面的颗粒数量增加, 水相之间聚合单体的粘连, 聚合加热时两相之间的分离延迟造成连接壁厚, 通孔减少, 表观密度增大。

不同油相体积制备所得材料均具有开孔结构, 当油相为 75% 时呈二维结构, 具有完整均匀分布的泡孔, 通孔和毛孔数量较少。油相为 80% 时材料为三维结构, 毛孔和通孔的数量增加。油相体积 85% 时, 材料微观结构为堆叠的网状结构, 其中不同泡孔之间的连接处出现更密更细小的孔洞。多孔材料的表观密度分别为 $0.0908 \pm 0.003 \text{ g}/\text{cm}^3$, $0.0915 \pm 0.006 \text{ g}/\text{cm}^3$, $0.0407 \pm 0.0042 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。随着油相体积的增加, 泡孔 $D_{3,2}$

由 $19.94 \pm 0.19 \mu\text{m}$ 增至 $23.59 \pm 1.09 \mu\text{m}$, 这与油相体积对乳液粒径的影响正好相反。这是因为泡孔和通孔受油相体积的影响较大, 随着油相体积增大, 颗粒由聚集体稳定到分散稳定, 界面膜强度变小, 在聚合过程中因加热膨胀而使得孔径增大。同时高内相乳液中乳滴随着油相增加, 乳液之间堆积更为紧密, 界面膜变薄, 除去内相后具有更大的通孔。当油相为 85% 时其连接壁上出现了孔洞, 体积与孔径孔隙升高, 使得表观密度急剧下降。

2.3 多孔材料力学性能的测定

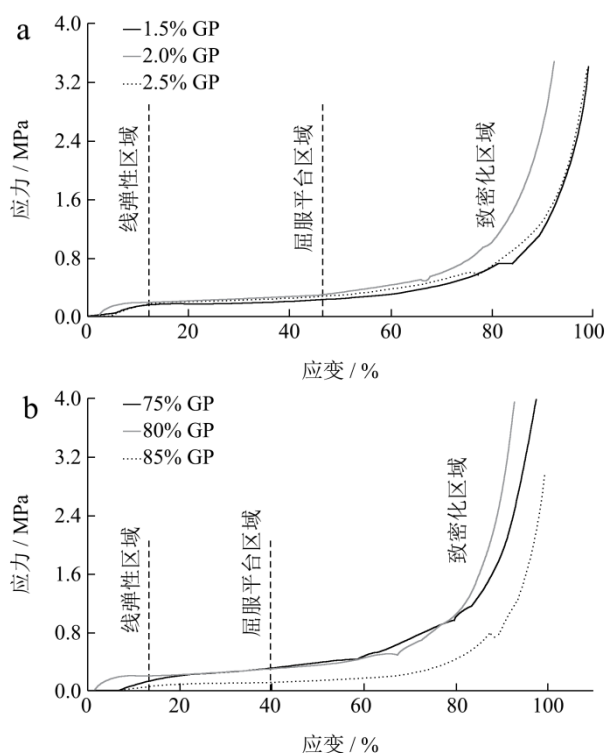


图3 蛋白浓度 (a) 和油相体积 (b) 对多孔材料力学性能的影响

Fig.3 Effect of particle ratio (a) and internal phase volume (b) on mechanical properties of porous materials

多孔材料的力学性能常用压缩应力—应变曲线表示, 曲线的变化通常由线性弹性区、屈服平台区、致密化区三个区域阶段组成^[18]。图3为蛋白浓度、油相体积对多孔材料力学性能的影响。实验中制备所得的多孔材料为直径大约 10 mm 的圆柱状, 为了减少尺寸对力学性能的影响, 所有待测样均切成等长段测试。蛋白浓度为 1.5%、2.0%、2.5% 时, 材料的压缩模量分别为 $15.16 \pm 0.16 \text{ MPa}$ 、 $16.56 \pm 0.51 \text{ MPa}$ 、 $18.01 \pm 0.42 \text{ MPa}$ 。随着油相体积从 75% 增加到 85%, 材料的压缩模量由 $22.58 \pm 1.09 \text{ MPa}$ 下降到 $14.67 \pm 0.38 \text{ MPa}$ 。从图 a、b 可看出, 随着应力的增加, 曲线经历线性增长、平缓增长和急速增长三个阶段。GP 浓度 1.5%、2.0%、

2.5% 所制备材料的压缩位移变化趋势及区域阶段变化阶段相差不大: 在压缩位移为 10% 时进入到平台区域, 在 40% 之后进入致密区。随着油相增加, 75% 油相制备的材料第一阶段比 80%、85% 要长, 大约在压缩形变为 15% 时才进入第二区域。80% 制备的材料在压缩位移约为 5% 时结束第一阶段, 85% 制备的材料线性弹性区域中较短, 快速的进入到平缓的平台区。

多孔材料的力学性能与材料的孔形密度有关。在压缩初期, 内部的变化主要为孔洞的弯曲。当荷载逐渐加重超过孔壁能承受的范围则进入塑性形变的阶段, 孔洞变形表现为折叠塌陷。经过平台阶段荷载继续增加, 材料进入致密区, 孔洞进一步塌陷逐渐堆叠。因此, 结合多孔材料内部结构的 SEM 图可以推断, 油相为 75% 时, 材料具有完整均匀分布的泡孔结构且连接壁较为坚固, 因此弹性模量较大。当油相为 85% 时呈现出堆积的网状结构, 孔径大孔隙多, 则随着应力的增加也一直处屈服平台阶段, 压缩位移超过 60% 时才进入致密区。而蛋白浓度增加孔洞连接壁变厚, 压缩模量增大, 但泡孔直径没有太大差异性, 因此应变曲线的变化趋势具有同步性。

2.4 多孔材料溶胀性能的测定

实验中溶胀性能的测定分为吸水速率曲线和溶胀平衡时溶胀率的测定。溶胀率和吸水速率与孔洞结构、孔径大小有关。孔洞结构较为均匀坚固时其储水能力较强, 吸水速率变化较为均匀。具有较好的吸水性且结构稳定是多孔材料在生物领域应用中的重要条件之一。图4为蛋白浓度、油相体积对多孔材料吸水速率的影响, 多孔材料在实验中经过 12 h 浸泡后还可以保持稳定的状态。由图 a 可得, 初始时样品以相同的增长速率快速增长, 10 min 后蛋白浓度为 2.5% 的吸水增长变得平缓。1.5% GP 稳定的材料在 240 min 左右趋于平衡, 此时 2.0% 的吸水速率持续增长, 720 min 左右达到溶胀平衡。到达溶胀平衡时其吸水率分别为 $8.65 \pm 0.42 \text{ g/g}$ 、 $10.18 \pm 0.59 \text{ g/g}$ 、 $5.71 \pm 0.25 \text{ g/g}$ 。图 b 中可以看出不同油相体积制备的样品在初始时的吸水速率较快, 呈线性增长, 经过 60 min 后 75%、80% 内相的样品吸水速率增长速度减缓。85% 的继续以原先的速度升高, 具有较快的吸水速率, 在 10 min 内就可以达到溶胀平衡的 50%, 到 200 min 左右达到吸水溶胀平衡。75%、80% 的样品在 720 min 左右达到溶胀平衡。当达到溶胀平衡状态时其吸水率分别为 $10.98 \pm 0.42 \text{ g/g}$ 、 $10.18 \pm 0.59 \text{ g/g}$ 、 $10.01 \pm 0.21 \text{ g/g}$ 。

当蛋白浓度为 2.5% 时, 样品的泡孔中因颗粒形成致密膜而没有毛孔结构存在, 吸水较慢, 导致 2.5% 的

样品溶胀率较低,为2.0%的二分之一。1.5%与2.0%相比,其孔径结构与孔壁较薄,因此吸水速率较快,提前到达溶胀平衡。但因其结构壁较弱,储水能力比2.0%小,最后溶胀率比较低。油相体积为85%的样品因其孔洞结构多,吸水速率快,提前到达溶胀平衡。75%与80%的吸水速率相差不大,但因其结构更为完整,所以最终溶胀比稍高一点,总体而言其平衡时溶胀比相差不大。

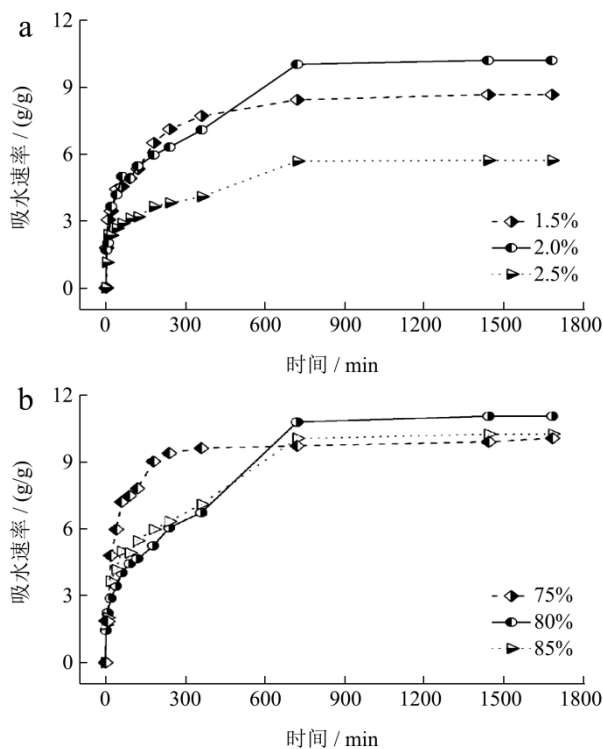


图4 蛋白浓度 (a) 和油相体积 (b) 对多孔材料吸水速率的影响

Fig.4 Effect of particle ratio (a) and internal phase volume (b) on water absorption rate of porous materials

3 结论

本文以自组装小麦醇溶蛋白颗粒稳定 Pickering HIPEs 为模板,制备出具有开孔结构的多孔材料并进行表征。通过改变蛋白浓度、油相体积实现对材料孔洞结构的控制。GP 溶液能够稳定油相为 75%、80%、85% 的 O/W 型 HIPEs 模板。蛋白浓度从 1.5% 增加至 2.5% 时,HIPEs 中乳液粒径减小,乳滴之间堆积更密。随着油相的增加,乳液粒径在一定程度上变小,分布更为均匀。改变油相体积和蛋白浓度能够有效的改变材料内部孔洞的结构及分布并影响多孔材料的物理性质。蛋白浓度增加,多孔材料内部结构孔壁变厚,表观密度增大,压缩模量增加,2% GP 时吸水率可达 10.18 ± 0.59 g/g。油相体积从 75% 增加至 85% 时,材料的孔洞直径由 19.94 ± 0.19 μm 增至 23.59 ± 1.09 μm ,表

观密度下降,压缩模量下降,吸水率上升。

参考文献

- [1] Tang Q, Zhang Q, Wu H, et al. Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt (II)-containing molecular sieves [J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 384-397
- [2] Peter K, Nermina L, Dejan S, et al. Preparation and characterisation of poly (high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1065(1): 69-73
- [3] Zhu H, Tan X, Tan L, et al. Magnetic porous polymers prepared via high internal phase emulsions for efficient removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 5206-5213
- [4] Ma H, Hei Y, Wei T, et al. Three-dimensional interconnected porous tablet ceramic: Synthesis and Pb (II) adsorption [J]. Materials Letters, 2017, 196: 396-399
- [5] Nathaniel H, Mooney D J. Inspiration and application in the evolution of biomaterials [J]. Nature, 2009, 462(7272): 426
- [6] Akay G, Birch M A, Bokhari M A. Microcellular polyHIPE polymer supports osteoblast growth and bone formation *in vitro* [J]. Biomaterials, 2004, 25(18): 3991-4000
- [7] Christenson E M, Soofi W, Holm J L, et al. Biodegradable fumarate-based polyhypes as tissue engineering scaffolds [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(12): 3806-3814
- [8] Moglia R, Holm J, Sears N, et al. Injectable PolyHIPEs as high-porosity bone grafts [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(10): 3621-3628
- [9] Feuerabendt F, Nithitanakul M, Pakeyangkoon P. Poly (HIPEs), applications and modifications [J]. International Journal of Engineering Research and Reviews, 2014, 2: 23-31
- [10] Kovacic S, Silverstein M. Hydrogels through emulsion templating: Sequential polymerization and double networks [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(40): 6319-6328
- [11] Liu F, Tang C H. Emulsifying properties of soy protein nanoparticles: Influence of the protein concentration and/or emulsification process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(12): 2644-2654
- [12] Li-Juan W, Ya-Qiong H, Shou-Wei Y, et al. Fabrication and characterization of antioxidant pickering emulsions stabilized by zein/chitosan complex particles (ZCPs) [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(9): 2514-2524

- [13] Yi W, Wu H, Wang H, et al. Interconnectivity of macroporous hydrogels prepared *via* graphene oxide-stabilized pickering high internal phase emulsions [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2016, 32(4): 982
- [14] Liu S, Min J, Chen Y, et al. High internal phase emulsions stabilised by supramolecular cellulose nanocrystals and the application for cell-adhesive macroporous hydrogel monoliths [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(14): 2671-2678
- [15] Hu Y Q, Yin S W, Zhu J H, et al. Fabrication and characterization of novel Pickering emulsions and pickering high internal emulsions stabilized by gliadin colloidal particles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 300-310
- [16] Menner A, Powell R, Bismarck A. Open porous polymer foams *via* inverse emulsion polymerization: Should the definition of high internal phase (Ratio) emulsions be extended [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2034-2035
- [17] Gui H, Tao Z, Guo Q. Closed-cell, emulsion-templated hydrogels for latent heat storage applications [J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(29): 3970-3973
- [18] Evans A G, Hutchinson J W, Ashby M F. Multifunctionality of cellular metal systems [J]. *Progress in Materials Science*, 1998, 43(3): 171-221

(上接第 282 页)

- [22] 梅宏辉,林伟萍.燕窝真伪优劣的检定[J].中草药,2005,36(8):1249-1250
MEI Hong-hui, LIN Wei-ping. Verification of bird's nest authenticity [J]. *Chinese Herbal Medicine*, 2005, 36(8): 1249-1250
- [23] 曹妍,徐杰,王静凤,等印尼白燕窝对免疫低下模型小鼠免疫调节作用的研究[J].营养学报,2012,34(2): 168-171
CAO Yan, XU Jie, WANG Jing-feng, et al. Immune regulation of indonesian white bird's nest on immune-compromised mice [J]. *Chinese Journal of Nutrition*, 2012, 34(2): 168-171
- [24] 黄毅.酱油中氨基酸和香气的分析及质量评价[D].保定:河北农业大学,2012
HUANG Yi. Analysis and quality evaluation of amino acid and aroma in soy sauce [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2012
- [25] 郭秋兰,孙艺,宋美英.电感耦合等离子体质谱法同时测定燕窝中 14 种元素含量[J].现代食品,2016,9(44):103-106
GUO Qiu-lan, SUN Yi, SONG Mei-ying. Simultaneous determination of 14 elements content in bird's-nest by ICP-MS [J]. *Modern Food*, 2016, 9(44): 103-106
- [26] 郑玉忠,董婷霞,陈嘉伦,等.48 批燕窝的亚硝酸盐含量测定及浸泡和炖煮对燕窝中亚硝酸盐含量的影响[J].中国医院用药评价与分析,2017,17(11):1441-1447
ZHENG Yu-zhong, DONG Ting-xia, CHEN Jia-lun, et al. Content determination of nitrite and effects of soaking and stewing on its content in 48 batches of edible bird's nest [J]. *Evaluation and Analysis of Drug-use in Hospital of China*, 2017, 17(11): 1441-1447