

原位聚合制备半纤维素基聚吡咯导电水凝胶

Preparation of conductive hydrogels with in situ polymerization of hemicellulose-based polypyrrole

张旭 孙辉 樊保民 杨彪

ZHANG Xu SUN Hui FAN Bao-min YANG Biao

(北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048)

(School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

摘要:以半纤维素水凝胶为基材,化学氧化法原位引发吡咯聚合,制备具有导电性能的半纤维素/聚吡咯复合水凝胶,对其化学结构和微观形貌进行表征,并分析其流变学性能和导电性能。结果表明,半纤维素水凝胶与聚吡咯成功复合,得到的导电水凝胶具有稳定的大孔结构,吸水能力强,平衡溶胀度为 420%;弹性较高,表现出典型的固体本质属性和一定的假塑性流体性质;具有良好的电学性能,直流电导率达 5.6×10^{-3} S/cm,其交流阻抗具有明显的频率依赖性。

关键词:半纤维素;水凝胶;导电;聚吡咯

Abstract: The hemicellulose hydrogel was used as the matrix to adsorb pyrrole monomer which undergoes in situ polymerization by chemical oxidation to form polypyrrole to produce the composite hydrogel with conductive properties. The chemical structure and microstructure were characterized and observed by using Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope. The rheological properties under low shear frequency were measured by the rotary rheometer. The electrical properties were tested by four-probe tester and electrochemical workstation. It was found that the polypyrrole was successfully combined with hemicellulose hydrogel, and the resulting conductive hydrogel had a stable macroporous structure with strong water absorption capacity, with equilibrium swelling degree up to 420%. The pre-

pared hydrogel shows high elasticity, exhibiting typical solid nature properties and certain pseudoplastic fluid properties. In addition, the composite hydrogels display good electrical properties. Its direct current conductivity reached 5.6×10^{-3} S/cm, and the alternating current impedance had obvious frequency dependence.

Keywords: hemicellulose; hydrogels; conductive; polypyrrole

水凝胶是一类含有大量亲水基团,可以吸水溶胀而不发生溶解的三维网状聚合物^[1],能对外界 pH、离子强度、溶剂组成、温度、电场和磁场变化等环境刺激作出响应的智能水凝胶^[2],不仅可以应用于生物医药领域^[3],还可应用于抑菌防腐^[4]、安全检测^[5]等食品工程领域。

导电聚合物(CPs)又称“有机金属”,是一类具有高度共轭结构,经掺杂后具有较高导电性能的聚合物^[6],主要包括聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩及其共聚物和衍生物等。聚吡咯因具有良好的导电性能和生物相容性,并且易于进行化学改性,备受到关注^[7]。将导电材料与水凝胶复合制备导电水凝胶(CHGs),并用导电水凝胶修饰工作电极制备生物传感器,是食品安全检测领域的研究热点^[8-9]。Shi 等^[10]在以聚(N-异丙基丙烯酰胺)为原料的水凝胶中加入了纳米结构的导电聚合物,获得了具有温控功能的导电智能水凝胶。Nuria 等^[11]将导电石墨微粒通过电沉积技术添加到海藻酸盐水凝胶中,获得了具有电寻址功能的导电杂化水凝胶,具有对细菌的电捕获能力,并且可以用于铁氰化物毒性的快速检测,在食品安全领域具有一定的应用前景。

半纤维素(HC)是自然界含量仅次于纤维素的天然高分子化合物^[12],与纤维素、木质素以及果胶等其他物质一起构成植物细胞壁^[13],其来源广泛,无毒,生物相容性好,可以与多种环境敏感型单体接枝聚合,是制备水凝胶的理想材料^[14]。Zhao 等^[15]提出了基于 O-乙酰-半乳糖

基金项目:国家自然科学基金(编号:31570575,21606005);北京市自然科学基金项目(编号:2192016);北京市属高校青年拔尖人才培养计划项目(编号:CIT8-TCD201904042)

作者简介:张旭,男,北京工商大学在读硕士研究生。

通信作者:孙辉(1967—),男,北京工商大学教授,博士生导师,博士。E-mail: sunhui@th.btbu.edu.cn

樊保民(1986—),男,北京工商大学副教授,硕士生导师,博士。E-mail: fanbaomin@btbu.edu.cn

收稿日期:2019-12-03

甘露聚糖(AcGGM)型半纤维素和导电苯胺四聚体合成导电半纤维素水凝胶的方法,并且又进一步提出了基于AcGGM和导电苯胺五聚体(AP)的温和、绿色合成的新方法^[16],制备的水凝胶电导率为 $1.12 \times 10^{-6} \sim 1.56 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。但是,在电化学活性要求高的领域,如生物传感器中的应用可能受到一定的限制^[17]。试验拟以杨木半纤维素为原料,通过自由基聚合的方法将丙烯酰胺接枝到半纤维素链上并聚合得到半纤维素水凝胶,并以此为基材,吸附吡咯单体进行原位聚合,制备导电性能较好的半纤维素基水凝胶,旨在进一步拓展半纤维素的应用领域,实现农林剩余物的高值化利用。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

杨木半纤维素:采用碱解醇沉法^[18]自制;

吡咯:分析纯,减压蒸馏后备用,上海麦克林试剂有限公司;

乙醇:95%,北京颐丰天成科技有限公司;

盐酸:37%,国药集团化学试剂有限公司;

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 Na_2SO_3 、丙烯酰胺(AM)、 N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、对甲苯磺酸钠(TsONa)等:分析纯,上海麦克林试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

恒温加热器:DF-101S型,郑州生化仪器有限公司;

冷冻干燥机:FD-1A-50型,上海聚莱实验仪器有限公司;

离心机:DT5-1型,上海精工实业有限公司;

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet iN10 MX型,美国Thermo Scientific公司;

扫描电子显微镜:Quanta FEG 250型,美国FEI公司;

四探针测试仪:RTS-9型,广州探针科技有限公司;

电化学工作站:CS350H型,武汉科思特仪器有限公司;

旋转流变仪:HAAKE MARS III型,美国Thermo Fisher公司。

1.2 方法

1.2.1 半纤维素基水凝胶的制备 采用自由基聚合^[19]。取0.5 g杨木半纤维素,60℃下溶于10 mL去离子水中,分别加入0.025 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 Na_2SO_3 作为引发剂,持续搅拌5 min,加入2 g AM和0.025 g MBA,持续搅拌直到体系变稠不能搅拌为止,得半纤维素水凝胶(HHG)。将水凝胶在大量去离子水中浸泡48 h,每6 h换一次水,除去未反应完全的单体和交联剂。

1.2.2 半纤维素/PPy复合水凝胶的制备 以 Fe^{3+} 为氧

化剂,TsONa为掺杂剂,通过化学氧化法^[20]引发吡咯单体原位聚合(见图1)。将水凝胶置于0.5 mol/L的 $\text{FeCl}_3/\text{TsONa}$ 混合溶液溶胀24 h,用滤纸拭去表面浮液,放入0.15 mol/L吡咯溶液中,用盐酸调节pH至0.65,冰浴6 h,得电子导电型半纤维素水凝胶(ECHHs)。水凝胶经去离子水多次淋洗后在大量去离子水中浸泡24 h,每6 h换一次水,以除去 FeCl_3 和TsONa等电解质。取适量半纤维素水凝胶和导电水凝胶冷冻干燥24 h,待测。

1.3 水凝胶结构与性能表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱测试 将半纤维素和冻干后的凝胶样品研磨成粉,与KBr粉末混合压片制样,测试分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数32次,扫描范围 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 干凝胶形貌观察 将冻干后的凝胶样品用导电胶固定于样品台,喷金处理后进行电子显微镜扫描。

1.3.3 溶胀性能 称取一定量冻干凝胶样品于25℃去离子水中,每1 h取出,用滤纸拭去表面浮液,称重,记录其质量变化,直至溶胀平衡。按式(1)计算水凝胶溶胀率。

$$\text{SR} = \frac{W_t - W_d}{W_d} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

SR——水凝胶溶胀率,%;

W_t ——水凝胶在 t 时间质量,g;

W_d ——干凝胶质量,g。

1.3.4 导电性能 将导电水凝胶制成直径3 cm,厚度3 mm的样片,采用直列型四探针探头测试其直流电导率,探针间距1 mm。采用三电极法^[21]测量导电水凝胶的交流阻抗谱。以 Ag/AgCl 电极为参比电极,Pt电极为对电极,水凝胶为工作电极组成三电极系统,电解液为1 mol/LKCl,电解槽测试面积 1 cm^2 。将导电水凝胶制成直径1.2 cm,厚度1 mm的样片,利用电化学工作站以幅值为5 mV的交流电在 $1 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 下扫描,测定其电化学阻抗谱(EIS)。

1.3.5 流变学性能 采用旋转流变仪进行测定。平板直径2 cm,平板间距1 mm。将导电水凝胶制成直径2 cm厚度1 mm的样片,5%形变量,0.1~100.0 rad/s剪切频

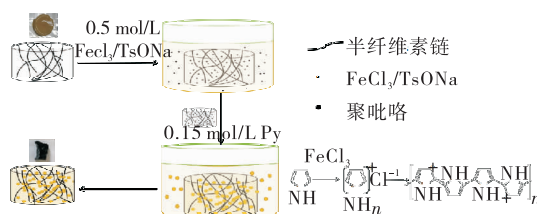


图1 导电半纤维素水凝胶形成示意图

Figure 1 Schematic diagram of ECHHs preparation

率下,测试导电水凝胶的流变学特性。按式(2)计算损耗模量(G'')与储能模量(G')的比值损耗角正切值 $\tan \delta$ ^[22]。

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2)$$

利用经典橡胶理论的简化模型估算导电水凝胶的弹性链有效浓度 N^* ,并按式(3)计算。

$$G_e = N^* RT, \quad (3)$$

式中:

G_e ——导电水凝胶的平衡剪切模量,Pa;

R ——气体常数,J/(mol·K);

T ——绝对温度,K。

将导电水凝胶分成以交联点为中心的立方体状微结构,其边长 L 的 $1/2$ 可近似看成是凝胶的孔径尺寸,并按式(4)计算。

$$L = \left(\frac{RT}{G_e N_A} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

式中:

L ——孔径尺寸,m;

N_A ——阿伏伽德罗常数,mol⁻¹。

1.3.6 数据处理 电化学阻抗谱用 Zsimpwin 软件进行等效电路拟合。数据用 Origin Pro 2018 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 化学结构

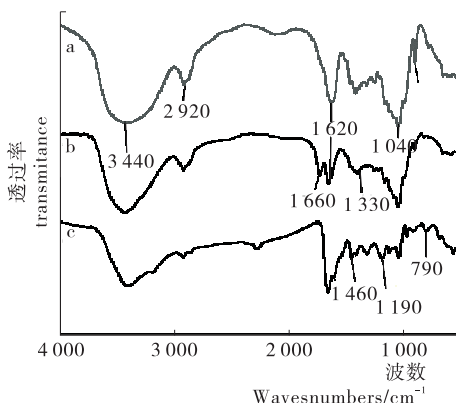
由图2可知,3 440,2 920 cm⁻¹处的吸收峰分别为半纤维素分子中—OH 和 C—H 的伸缩振动吸收峰^[23]; 1 620 cm⁻¹处的吸收峰是由半纤维素所含有的吸附水所致^[24]; 1 040 cm⁻¹处的吸收峰为糖单元醚键(C—O—C),表示杨木半纤维素的类型主要是木聚糖^[25]; 897 cm⁻¹处的吸收峰为糖单元之间 β -糖苷键的特征峰^[26]。半纤维素水凝胶谱图中含有丙烯酰胺特有的基团 C=O 和 C—N 键分别对应 1 660,1 330 cm⁻¹处的特征吸收峰,表明丙烯酰胺与半纤维素成功发生接枝聚合^[27]。导电水凝胶谱图中出现了吡咯的一系列特征吸收峰^[28],其中 1 460,1 180 cm⁻¹处的吸收峰分别为吡咯 C—N 伸缩振动和 C—H 平面外弯曲振动,790 cm⁻¹处的吸收峰是 α - α 连接的吡咯环的特征吸收峰,代表了吡咯环 β 位上 C—H 平面外弯曲振动。上述结果表明吡咯已成功聚合。

2.2 微观形貌

由图3可知,半纤维素水凝胶具有明显的大孔结构,使其具有较高的平衡溶胀度,并且有利于对吡咯单体以及氧化剂、掺杂剂的吸附。与 PPy 复合后的导电水凝胶结构变得致密,孔径明显变小,颗粒状 PPy 均匀分布于水凝胶基体并且紧密相连,构成了良好的导电网络结构。

2.3 溶胀性能

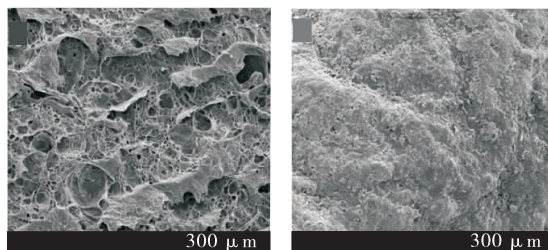
由图4可知,冻干后的水凝胶在浸入水中1 h内迅速吸水膨胀,而后吸水速率减慢,6h后基本达到溶胀平衡。



a. 半纤维素 b. 半纤维素水凝胶 c. 导电水凝胶

图2 红外光谱图

Figure 2 Infrared spectra of hemicellulose, HHGs and ECHHs



(a) 半纤维素水凝胶 (b) 导电水凝胶

图3 扫描电子显微镜图

Figure 3 Scanning electron microscopy of HHGs and ECHHs (500×)

半纤维素水凝胶和导电水凝胶的平衡溶胀率分别为850%,420%,导电水凝胶平衡溶胀度降低主要是因为疏水性物质 PPy 的存在降低了凝胶亲水基团的质量比例,而且由于与 PPy 的复合,水凝胶结构变得致密,孔径变小,吸水能力降低。干凝胶吸水重新达到溶胀平衡后,其质量接近未冻干前的,说明试验制备的水凝胶具有稳定的结构。

2.4 导电性能

试验导电水凝胶的直流电导率为 5.6×10^{-3} S/cm,

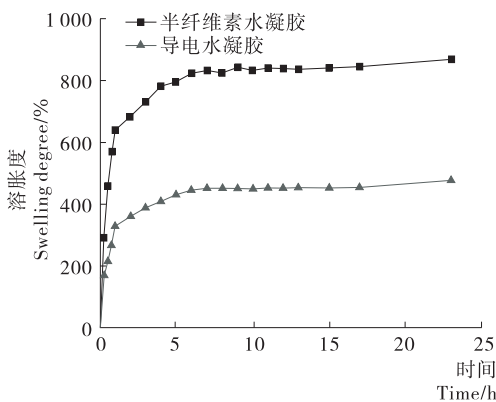


图4 溶胀动力学曲线

Figure 4 Swelling kinetics curves of hydrogels

表 1 几种导电水凝胶的导电率

Table 1 Conductivity of some conductive hydrogels

水凝胶基体	导电聚合物	导电率/ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	数据来源
微晶纤维素(MCC)	PPy	7.8×10^{-3}	[29]
聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)	PPy	1.3×10^{-2}	[30]
聚丙烯酸(PAC)	PPy	9.1×10^{-3}	[31]
壳聚糖(CTS)	PANI	6.8×10^{-8}	[32]
聚丙烯酰胺(PAM)	PANI	8.2×10^{-2}	[33]
甲基丙烯酸化酰肼明胶(MAAG)	PTAA	1.0×10^{-4}	[34]

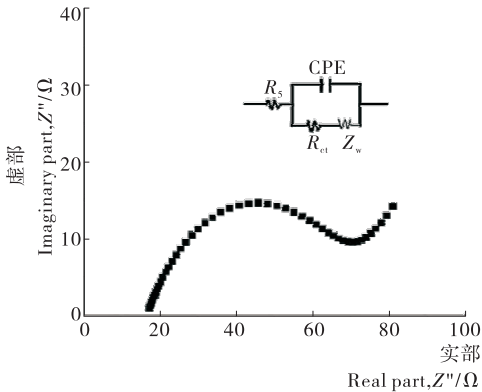
明显低于经掺杂的纯 PPy 电导率($10^2 \sim 10^3 \text{ S/cm}$),但在生物传感器等领域仍有一定的潜在应用价值,与微晶纤维素、甲基丙烯酸化酰肼明胶、壳聚糖等导电凝胶的直流电导率相似(表 1)。

由图 5 可知,导电水凝胶的 Nyquist 曲线是一个由电荷转移和扩散共同控制的电极过程^[35],其 R_{ct} 为 55Ω 。

由图 6 可知,交流阻抗模量 $|Z|$ 值随频率的增加而下降,当频率为 1 Hz 时, $|Z|$ 约为 83Ω ,当频率为 10^5 Hz 时, $|Z|$ 值约为 19Ω ,体现了导电水凝胶阻抗的频率依赖性^[36]。阻抗相位角的频率响应曲线存在一个明显的对称峰,是由电极与电解液之间的弛豫过程^[37]引起的。导电水凝胶的最大相位角(21.4°)出现在 939 Hz 处。

2.5 流变学性能

由图 7 可知,水凝胶的 G' 和 G'' 均未随剪切频率的变化而发生明显改变,且 $G' \gg G''$, $\tan \delta \approx 0.07 < 1.00$,体现了水凝胶的固体本质属性^[38],其在外力作用下的形变主要为弹性形变,表明导电水凝胶具有较为牢固的内部结构。导电水凝胶的剪切黏度随剪切频率的增加而降低,是由于导电水凝胶网络结构中的大分子链相互缠结,当剪切频率较低时黏度较大,当剪切频率升高时分子链由于受到层流间剪切应力的作用而减少了相互缠结,表



R_s : 电解液电阻 Z_w : 扩散电阻 R_{ct} : 导电水凝胶的电荷转移电阻

图 5 导电水凝胶的 Nyquist 曲线

Figure 5 Nyquist plots of ECHHs

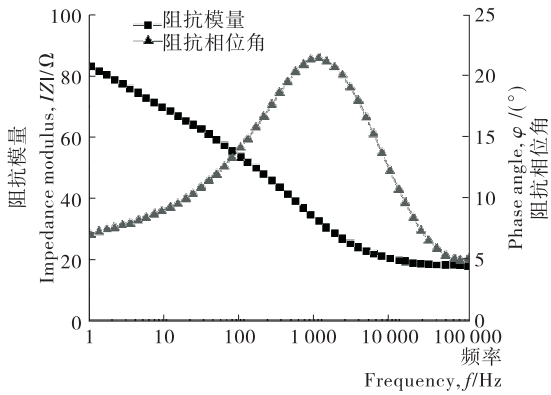


图 6 导电水凝胶的 Bode 曲线

Figure 6 Bode plots of ECHHs

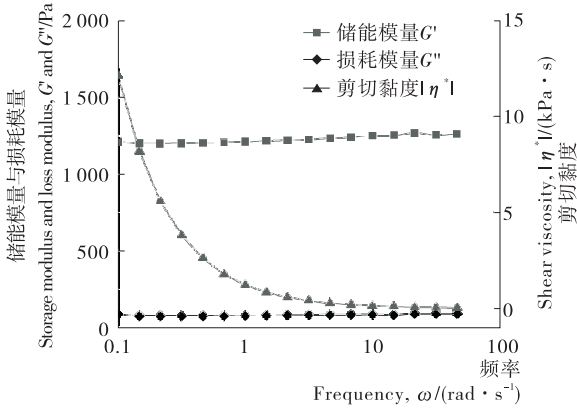


图 7 导电水凝胶的流变学性能

Figure 7 Rheological behavior of ECHHs

现出剪切变稀的现象,说明导电水凝胶具有假塑性流体特征^[39]。

由于 $G' \gg G''$, 且 G' 不随剪切频率的变化而发生明显改变,故 $G \approx G_e$,则导电水凝胶的 N^* 值为 0.512 mol/m^3 ; $L/2$ 为 7.4 nm ,与扫描电镜结果(约 100 nm)不同,可能是导电水凝胶在冻干过程中由于结合水的结晶膨胀使凝胶的孔径被撑大。

3 结论

利用来源广泛、价格低廉的杨木半纤维素为原料,通过原位聚合的方法制备了具有较高导电性能的聚吡咯型导电水凝胶,并对水凝胶的微观形貌、化学结构、溶胀性能、导电性能以及流变学性能进行了分析。结果表明,导电水凝胶结构稳定,具有较高的弹性并且表现出固体本质属性和一定的假塑性流体性质,平衡溶胀度为 420% ,吸水性能低于复合前的半纤维素水凝胶的;具有良好的导电性能,直流电导率为 $5.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,交流阻抗表现出明显的频率依赖性。通过原位聚合的方法制备导电半纤维素基水凝胶可能会造成导电聚合物分布不均匀,对导电性能有着负面影响,后续可通过改变制备条件和聚合方法来进一步改进。

参考文献

- [1] AHMED E M. Hydrogel; Preparation, characterization, and applications: A review[J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6(2): 105-121.
- [2] KOPECEK J, YANG Ji-yuan. Hydrogels as smart biomaterials[J]. Polymer International, 2007, 56(9): 1 078-1 098.
- [3] JOSEPH J G. Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21: 27-47.
- [4] 张琳, 周天啸, 王奔, 等. Fmoc-F 多肽水凝胶对丁香精油的控释作用研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(9): 8-11.
- [5] HERBER S, OLTHUIS W, BERGVELD P, et al. Exploitation of a pH-sensitive hydrogel disk for CO₂ detection[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 103(1): 284-289.
- [6] JOSEPH J G. Electronically conductive polymers[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2002, 13(9): 615-625.
- [7] STEJSKAL J. Conducting polymer hydrogels[J]. Chemical Papers, 2017, 71(2): 269-291.
- [8] 徐红斌, 叶青. 生物传感器研究进展及其在食品检测中的应用[J]. 食品安全质量监督学报, 2018, 9(17): 4 587-4 597.
- [9] ZHAI Dong-yuan, LIU Bo-rui, SHI Yi, et al. Highly sensitive glucose sensor based on Pt nanoparticle/polyaniline hydrogel heterostructures[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 3 540-3 546.
- [10] SHI Ye, MA Chong-bo, PENG Le-le, et al. Conductive “smart” hybrid hydrogels with PNIPAM and nanostructured conductive polymers[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(8): 1 219-1 225.
- [11] NURIA V, FERRAN P V, AUGUSTO M M, et al. Electro-addressable conductive alginate hydrogel for bacterial trapping and general toxicity determination[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1 036(7): 1-6.
- [12] HANSEN N M L, PLACKETT D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(6): 1 493-1 505.
- [13] 邵惠, 孙辉, 杨彪, 等. 半纤维素薄膜研究新进展[J]. 中国塑料, 2019, 33(4): 126-136.
- [14] 温敬运, 邱晓宇, 李明飞, 等. 半纤维素基水凝胶制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(2): 1-9.
- [15] ZHAO Wei-feng, GLAVAS L, ODELIUS K, et al. A robust pathway to electrically conductive hemicellulose hydrogels with high and controllable swelling behavior[J]. Polymer, 2014, 55(13): 2 967-2 976.
- [16] ZHAO Wei-feng, GLAVAS L, ODELIUS K, et al. Facile and green approach towards electrically conductive hemicellulose hydrogels with tunable conductivity and swelling behavior[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(14): 4 265-4 373.
- [17] DHANJAI, SINHA A, KALAMBATE P K, et al. Polymer hydrogel interfaces in electrochemical sensing strategies: A review[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2019, 118: 488-501.
- [18] SHAO Hui, SUN Hui, YANG Biao, et al. Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity via cross-linking with citric acid[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2019, 9: 2 395-2 401.
- [19] SUN Xiao-feng, WANG Hai-hong, JING Zhan-xin, et al. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2): 1 357-1 366.
- [20] SHI Zhu-qun, GAO Hui-chang, FENG Jiao, et al. In situ synthesis of robust conductive cellulose/polypyrrole composite aerogels and their potential application in nerve regeneration[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(21): 5 380-5 384.
- [21] MA Shao-meng, HOU Xian-hua, HUANG Yan-ling, et al. Polymer microsphere-assisted synthesis of lithium-rich cathode with improved electrochemical performance[J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 4 899-4 910.
- [22] LIN Wei-chun, FAN Wei, MARCELLAN A, et al. Large strain and fracture properties of poly(dimethylacrylamide)/silica hybrid hydrogels[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2 554-2 563.
- [23] SUN Xiao-feng, YE Qing, JING Zhan-xin, et al. Preparation of hemicellulose-g-poly(methacrylic acid)/carbon nanotube composite hydrogel and adsorption properties[J]. Polymer Composites, 2014, 35(1): 45-52.
- [24] 叶青, 孙晓峰, 景占鑫, 等. pH 敏感型半纤维素水凝胶的制备及释药性能研究[J]. 现代化工, 2012, 32(5): 62-66.
- [25] SUN Xiao-feng, XU Feng, SUN Run-cang, et al. Characteristics of degraded hemicellulose polymers obtained from steam exploded wheat straw[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(1): 15-26.
- [26] YUAN Tong-qi, XU Feng, HE Jing, et al. Structural and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasound-assisted extractions of partially delignified fast-growing poplar wood through organic solvent and alkaline solutions[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(5): 583-593.
- [27] DRAGAN E S, APOEI D F. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178(1): 252-263.
- [28] 于波, 徐学诚. 聚吡咯结构与导电性能的研究[J]. 华东师范大学学报: 自然科学版, 2014(4): 77-87.
- [29] LIANG Xiang-tao, QU Bing, LI Jun-rong, et al. Preparation of cellulose-based conductive hydrogels with ionic liquid[J]. Reactive & Functional Polymers, 2015, 86: 1-6.

(下转第 165 页)

总黄酮含量存在显著差异,其中西藏 QB31、QB35 和隆孜青稞中总多酚、总黄酮含量显著高于其他品种的。后续可扩大更多产地及品种数量且对青稞中多酚化合物及其他功能活性进行深入研究。

参考文献

- [1] 卢良恕. 中国大麦学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996: 16.
- [2] 臧靖巍, 阙建全. 陈宗道. 青稞的成分研究及应用状况[J]. 中国食品添加剂, 2004(4): 43-46.
- [3] 朱睦元, 张京. 大麦(青稞)营养分析及其食品加工[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2015: 5.
- [4] 范志红. 天然食品颜色越深营养越高[J]. 半月选读, 2009(4): 89.
- [5] 吴鼎坤. 食物的颜色与营养及食养、食补、食疗的关系[J]. 东方食疗与保健, 2004(10): 40-41.
- [6] 罗静, 李玉峰, 胥霞. 青稞中的活性物质及功能研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(9): 300-304.
- [7] 徐菲, 党斌, 杨希娟, 等. 不同青稞品种的营养品质评价[J]. 麦类作物学报, 2016, 36(9): 1 249-1 257.
- [8] 孟胜亚, 张文会, 于翠翠, 等. 西藏 12 个青稞品种籽粒营养品质的比较分析[J]. 大麦与谷类科学, 2019, 36(6): 1-5.
- [9] 罗磊, 张冰洁, 朱文学, 等. 响应面试验优化超声辅助提取金银花叶黄酮工艺及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 13-19.
- [10] 申迎宾, 张友维, 黄才欢, 等. 提取溶剂对青稞提取物总酚、总黄酮含量及其抗氧化活性的影响[J]. 食品与机械, 2016, 32(11): 133-136.
- [11] CHENG Hao-ran, FENG Shi-ling, JIA Xue-jing, et al. Structural characterization and antioxidant activities of polysaccharides extracted from *Epimedium acuminatum* [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 63-68.
- [12] 向卓亚, 夏陈, 杨开俊, 等. 青稞麸皮营养成分及提取物抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 163-168.
- [13] 包雪梅, 谢惠春. 青稞主要成分及其应用的研究进展[J]. 现代食品, 2019(2): 43-47.
- [14] 刘小娇, 王姗姗, 白婷, 等. 青稞营养及其制品研究进展[J]. 粮食与食品工业, 2019, 26(1): 47-51.
- [15] ABDEL-AAL E S M, CHOO T M. Differences in compositional properties of a hullless barley cultivar grown in 23 environments in Eastern Canada[J]. Can J Plant Sci, 2017, 94(5): 807-815.
- [16] 阎秀峰, 王洋, 李一蒙. 植物次生代谢及其与环境的关系[J]. 生态学报, 2007, 27(6): 2 554-2 562.
- [17] 朱勇. 青稞酚类化合物组成与抗氧化、抗肿瘤细胞增殖活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 29-30.
- [18] GONG Ling-xiao, JIN Cheng, WU Li-jiang, et al. Tibetan hull-less barley (*Hordeum vulgare* L.) as a potential source of antioxidants[J]. Cereal Chemistry, 2012, 89(6): 290-295.
- [19] 邢玉晓. 不同品种青稞的抗氧化活性及抗氧化作用的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017: 41.
- [20] ZHENG Gui-qing, DENG Jie, WEN Ling-rong, et al. Release of phenolic compounds and antioxidant capacity of Chinese hawthorn "*Crataegus pinnatifida*" during in vitro digestion[J]. Journal of Functional Foods, 2018, 40: 76-85.
- (上接第 79 页)
- [30] LIN Jian-ming, TANG Qun-wei, WU Ji-huai, et al. A multifunctional hydrogel with high-conductivity, pH-responsive, and release properties from polyacrylate/polypyrrole[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116: 1 376-1 383.
- [31] QIN Yuan-cheng, CHEN Xiao-xu, TANG Qun-wei, et al. Microporous gel electrolyte for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(11): 2 531-2 535.
- [32] KIM S J, KIM M S, KIM S I, et al. Self-oscillatory actuation at constant DC voltage with pH-sensitive chitosan/polyaniline hydrogel blend [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(24): 5 805-5 809.
- [33] WANG Kai, ZHANG Xiong, LI Chen, et al. Chemically crosslinked hydrogel film leads to integrated flexible supercapacitors with superior performance[J]. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7 451-7 457.
- [34] YANG Bo-guang, YAO Fang-lian, HAO Tong, et al. Development of electrically conductive double-network hydrogels via one-step facile strategy for cardiac tissue engineering[J]. Advanced Healthcare Materials, 2016, 5(4): 474-488.
- [35] YANG Li-ju, LI Yan-bin. AFM and impedance spectroscopy characterization of the immobilization of antibodies on indium-tin oxide electrode through self-assembled monolayer of epoxysilane and their capture of *Escherichia coli* O157:H7[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 20(7): 1 407-1 416.
- [36] LU Yi, LI Tao, ZHAO Xue-qing, et al. Electrodeposited polypyrrole/carbon nanotubes composite films electrodes for neural interfaces[J]. Biomaterials, 2010, 31(19): 5 169-5 181.
- [37] OZOEMENA K I, NYOKONG T, NKOSI D, et al. Insights into the surface and redox properties of single-walled carbon nanotube-cobalt (II) tetra-aminophthalocyanine self-assembled on gold electrode[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(12): 4 132-4 143.
- [38] 杨伯光. 聚噻吩基导电水凝胶的研制及其在心肌组织工程中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2016, 38.
- [39] WANG Shi-bin, TANG Hong-biao, GUO Jian-chun, et al. Effect of pH on the rheological properties of borate crosslinked hydroxypropyl guar gum hydrogel and hydroxypropyl guar gum [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147(20): 455-463.