

功能材料

α -纤维素/魔芋葡甘聚糖复合水凝胶的制备及其性能

刘子奇¹, 王 林², 王维海², 杨金初^{3*}, 吴先辉^{2,4*}, 庞 杰^{2*}

(1. 福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350000; 2. 福建农林大学 食品科学学院, 福建 福州 350000; 3. 河南中烟工业有限责任公司技术中心, 河南 郑州 450000; 4. 宁德职业技术学院, 福建 福安 355000)

摘要: 为提高魔芋葡甘聚糖 (Konjac glucomannan, KGM) 凝胶的热稳定性和凝胶强度, 通过与 α -纤维素 (α -Cellulose, α -CE) 按不同比例复配制得 α -CE/KGM 复合水凝胶。使用旋转流变仪测定加入不同量 α -CE 对复合水凝胶流变特性的影响, 利用 SEM、FTIR 和 DSC 表征了 α -CE/KGM 水凝胶的表观形貌、微观结构、特征官能团及其热稳定性。结果显示: KGM 溶胶和 α -CE/KGM 溶胶的黏度随剪切速率的增大而减小; 在 0~300 s⁻¹ 剪切速率内, 剪切应力随剪切速率的增大而增大; 在 0.1~100 Hz 频率内, α -CE/KGM 的储能模量 (G') 低于其损耗模量 (G''), α -CE 的添加使复合水凝胶的模量升高。在不同质量比的 α -CE/KGM 凝胶体系中, 当 $m(\alpha\text{-CE}) : m(\text{KGM})=1 : 1$ (即 $\alpha\text{-CE}4$) 时得到的复合水凝胶, 熔融吸收峰对应的温度为 122.3 °C, 热稳定性较 KGM 水凝胶有所提高。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; α -纤维素; 复合水凝胶; 流变性能; 热稳定性; 功能材料

中图分类号: TQ314 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 07-1131-06

Preparation and Properties of α -Cellulose/Konjac Glucomannan Composite Hydrogels

LIU Zi-qi¹, WANG Lin², WANG Wei-hai², YANG Jin-chu^{3*}, WU Xian-hui^{2,4*}, PANG Jie^{2*}

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350000, Fujian, China; 2. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350000, Fujian, China; 3. Technology Center, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, Henan, China; 4. Ningde Vocational and Technical College, Fuan 355000, Fujian, China)

Abstract: α -CE/KGM composite hydrogels were prepared by mixing konjac glucomannan (KGM) and α -cellulose (α -CE) in different proportions to improve the thermal stability and gel strength of KGM hydrogels. The influence of added amount of α -CE on the rheological properties of the KGM gels was discussed by rotational rheometer. The surface morphology, microstructure, characteristic functional groups and thermal stability of α -CE/KGM hydrogels were characterized by SEM, FTIR and DSC. Results revealed that the viscosity of KGM sol solution decreased with the increase of shear rate, and that of α -CE/KGM sol solution displayed the same trend. When the shear rate was in the range of 0 to 300 s⁻¹, the shear stress increased with the increase of shear rate. At the selected frequency from 0.1 to 100 Hz, the storage modulus (G') of α -CE/KGM was lower than its loss modulus (G''). Moreover, the addition of α -CE increased the modulus of composite hydrogels. Especially when the mass ratio of α -CE to KGM was 1 : 1, the resulting hydrogel ($\alpha\text{-CE}4$) showed a melting absorption peak of 122.3 °C, indicating that the introduction of α -CE improved the thermal stability of composite hydrogel.

Key words: konjac glucomannan; α -cellulose; composite hydrogel; rheological property; thermal stability; functional materials

Foundation items: Natural Science Foundation of China (31471704); Natural Science Foundation of Fujian

收稿日期: 2017-07-24; 定用日期: 2018-01-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170600

基金项目: 国家自然科学基金 (31471704); 福建省自然科学基金 (2018J01142, 2017J01155); 宁德市科技计划项目 (2017137)

作者简介: 刘子奇 (1997—), 女, 本科生。联系人: 杨金初 (1987—), 男, 硕士, 工程师, E-mail: yjinchu@163.com; 吴先辉 (1972—), 男, 硕士, 教授, E-mail: 1141091857@qq.com; 庞 杰 (1965—), 男, 博士, 研究员, E-mail: pang3721941@163.com。

Province (2018J01142, 2017J01155); Ningde City Science and Technology Project (2017137)

水凝胶是一类具有三维网状结构,能够吸收并保持大量水分,而又不溶于水的功能高分子材料,目前有关水凝胶的合成、理化性质及其在食品、医学等领域中的应用研究十分活跃^[1-3]。水凝胶按照制备原料的不同可分为天然高分子水凝胶和合成高分子水凝胶,近年来,天然高分子水凝胶以其良好的生物相容性和易降解的特点成为新型材料的研究热点^[4]。魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan, KGM)是一种非离子型线型中性多糖^[5-6],主链是由D-葡萄糖和D-甘露糖以 β -1,4吡喃糖苷链连接而成的杂多糖,支链结构通过 β -1,3键和主链相连^[7],具有良好的成膜性、生物相容性、可降解性和凝胶性^[8-10],被用作增稠剂、乳化剂和包装薄膜材料。由KGM制成的KGM水凝胶是一种热不可逆型水凝胶^[11-12],在食品、医药、化工等领域有着广泛的应用^[13-15]。然而热稳定性差和抗拉伸能力弱成为制约KGM水凝胶广泛应用的主要原因^[16-17]。

目前,为了改善KGM水凝胶的性能,Fan^[18]等以KGM中的醛基与羧甲基壳聚糖的氨基间的席夫碱反应制备了复合水凝胶,其溶胀能力、机械性能和力学性能等都有所提高;Li^[19]等用天然聚合物KGM和聚丙烯酰胺反应合成了一种自愈能力强、高抗拉强度和高伸长率的复合水凝胶,满足对材料的功能性要求^[20-21]。 α -纤维素(α -Cellulose, α -CE)是世界上储量较为丰富的天然可再生高分子资源,具有优异的力学性能和极佳的生物适应性^[22]。从空间构象上看,纤维素的D-吡喃式葡萄糖基为椅式构象^[23-24]。在这种结构中, β -D-葡萄糖环中的所有取代基均处于平伏状态,使得纤维素呈线型,具有拉伸为纤维的性能。功能基—OH在纤维素链上呈平伏状态,它们沿着纤维素分子平伏着向外伸出,这就使纤维素的—OH很容易获得氢键^[25]。因此, α -纤维素是一种理想的KGM水凝胶增强材料^[26-28]。

为了克服KGM水凝胶对热不稳定、吸湿性强等缺点,本文将 α -CE和KGM复配,二者可以通过分子间氢键作用力及物理缠结作用协同增效,并考察了组分对材料表面形貌、黏度和热稳定性的影响^[29-33],以期得到热稳定性高、综合性能优良的 α -CE/KGM复合水凝胶,为 α -CE/KGM复合水凝胶在食品、生物、医药、化工等领域的应用提供理论基础与技术指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

魔芋葡甘聚糖,食品级,云南昭通三艾有机魔芋发展有限责任公司; α -纤维素,试剂级,上海阿

拉丁生化科技股份有限公司;其他试剂均为市售AR。

DV III+型 MCR301 流变仪,奥地利安东帕有限公司;PL402-C型电子分析天平,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;JB200-S型数字显示转速电动搅拌机,上海标本模型厂;HH-2型数显恒温水浴锅,江阴市保利科研器械有限公司;AVATAR360型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 尼高力公司;JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社(JEOL);DSC200F3 差示扫描量热计,耐驰(上海)机械仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 α -CE/KGM 复合水凝胶的制备

准确称取5份1.0 g KGM和质量分别为0、0.2、0.5、0.8和1.0 g的 α -CE粉末,将两种粉末按上述比例混合后,倒入盛有去离子水(KGM、 α -CE和去离子水的总质量为100 g)的烧杯中,再将烧杯置于50℃恒温水浴锅中,用电动搅拌器以350 r/min搅拌30 min,形成均匀溶胶,备用。在除进行流变特性分析外的其他数据测定前,则需将其静置、冷却使其处于凝胶状态。根据 α -CE质量为0、0.2、0.5、0.8和1.0 g,依次将复合水凝胶体系编为 α -CE0、 α -CE1、 α -CE2、 α -CE3及 α -CE4。

1.2.2 溶胶的流变特性分析

用流变仪测试加入不同质量 α -CE的KGM溶胶的流变性,测试条件如下(所有流变特性测试均选择PP50探头,平行板间距1 mm):25℃下,在0~180 Pa的剪切应力范围内测试1.2.1节制得的 α -CE/KGM溶胶的稳态剪切黏度;在0~300 s⁻¹剪切速率范围内测试 α -CE/KGM溶胶的剪切应力;在0.1~100 Hz的频率范围内进行动态频率扫描,测试不同 α -CE/KGM溶胶的弹性模量(G')和损耗模量(G'');在频率为1 Hz的条件下,在0.1%~100%的应变范围内对不同比例的 α -CE/KGM溶胶进行动态应变扫描,测试弹性模量(G')和损耗模量(G'')随应变的变化。

1.2.3 扫描电镜分析

取3.0 mg α -CE/KGM凝胶样品,喷金粉20 min后在扫描电镜下观察其表面形貌。放大倍率:1000倍;最大加速电压:15 kV。

1.2.4 红外光谱分析

将 α -CE/KGM凝胶与KBr按质量比为1:100混匀并在玛瑙研钵中研碎、压片,用红外光谱仪在500~4000 cm⁻¹内测定。

1.2.5 DSC 分析

用量热计在N₂氛围下,取3.0 mg α -CE/KGM溶胶冻干样品于铝坩埚,以5℃/min的升温速率在25~400℃内测试 α -CE/KGM溶胶样品的热失重曲线。

2 结果与讨论

2.1 α -CE/KGM 溶胶的流变特性分析

高分子溶液流变学性质取决于其受到剪切应力时的力学效应, 用牛顿幂律方程表示为:

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n$$

式中: K 为稠度系数, 是液体流动时内摩擦或阻力的量度, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$; n 为非牛顿流体指数, 表示与牛顿流体偏离的程度。对于假塑性流体, 随剪切速率增加, 表观黏度逐渐降低, $n < 1$ 。 n 偏离 1 的程度越大, 表明流体的假塑性越强。根据流变曲线, 可以拟合出稠度系数 K 、非牛顿流体指数 n , 进而得出剪切应力和剪切速率的方程。 α -CE/KGM 溶胶的剪切应力和剪切速率的关系如表 1 所示。

表 1 α -CE/KGM 溶胶的流变数据拟合表
Table 1 Rheological data fitting table

	K	n	模拟方程	R^2
α -CE0	12.04	0.4539	$\tau = 12.04 \dot{\gamma}^{0.4539}$	0.8644
α -CE1	13.71	0.4500	$\tau = 13.71 \dot{\gamma}^{0.4500}$	0.8675
α -CE2	14.92	0.4454	$\tau = 14.92 \dot{\gamma}^{0.4454}$	0.8617
α -CE3	18.55	0.4399	$\tau = 18.55 \dot{\gamma}^{0.4399}$	0.8581
α -CE4	19.67	0.4357	$\tau = 19.67 \dot{\gamma}^{0.4357}$	0.8565

由表 1 可知, 随着 α -CE 加入量的增多, n 呈下降的趋势, K 值则呈增大的趋势, 说明在相对拥挤的空间内其分子链的运动变得困难, 内摩擦力增大导致黏度不断增加。

在 25 °C 下, 加入不同量 α -CE 所形成的 α -CE/KGM 溶胶的稳态剪切黏度测试结果如图 1 所示。

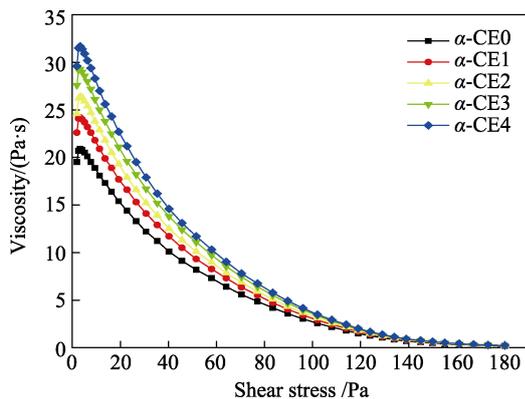


图 1 KGM 和 α -CE/KGM 溶胶的剪切应力-黏度曲线
Fig. 1 Shear rate-viscosity curves of KGM and α -CE/KGM solutions

由图 1 可见, 随着剪切速率的增大, KGM 溶胶和 α -CE/KGM 溶胶的黏度都快速减小, 表明它们都存在剪切稀化现象, 这是由于在剪切外力作用下, KGM 分子链或分子链段沿剪切力的方向伸展取向,

从而使相邻聚合物链间的相互作用减小, 溶胶黏度减小。在其他多糖中也发现了类似的流动特性^[18-19]。

剪切稀化现象也可以通过剪切应力随剪切速率的变化分析, 结果如图 2 所示。在 25 °C 下, α -CE/KGM 复合溶胶随着剪切速率的增加, 剪切应力随之变大, 但当剪切速率达到一定值后, 剪切应力的增加呈平缓趋势, 表现出剪切稀化现象。从图 2 可看出, 随着 α -CE 加入量的增多, α -CE/KGM 复合溶胶的剪切应力也随之增强, α -CE 与 KGM 分子间协同增效作用更强。

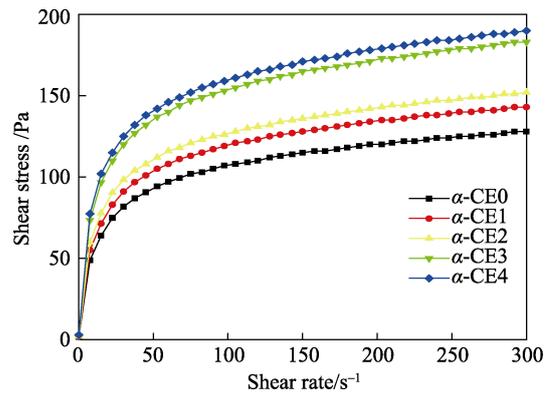


图 2 剪切应力随剪切速率的变化
Fig. 2 Changes of shear stress with shear rate

采用动态频率扫描可以更准确地显示不同比例 α -CE/KGM 溶胶的结构完整性和机械强度, 结构的完整性是通过测定结构在长振荡频率或短振荡频率下对形变的响应。储存模量 (Storage Modulus, G') 和损耗模量 (Loss Modulus, G'') 是判断黏弹性材料的弹性和黏性的重要参数, 其中, 储存模量 G' 代表体系的弹性指标, 它与应变同相位能够反映材料形变的回弹能力; 而损耗模量 G'' 则代表体系的黏性指标, 反映的是材料形变时的内耗程度。在 25 °C, 1% 的应变下采用动态频率扫描测定不同比例 α -CE/KGM 溶胶的动态黏弹性随频率的变化, 结果如图 3 所示。

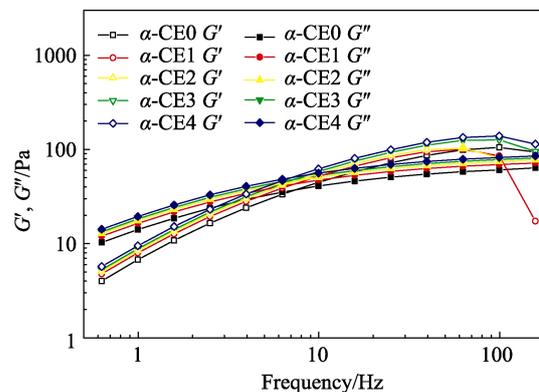


图 3 25 °C 下, G' 和 G'' 随频率的变化
Fig. 3 Changes of G' and G'' with frequency at 25 °C

在 α -CE/KGM 复配体系中, 随着 α -CE 加量的增加, 复配体系中 G' 和 G'' 随之增加, 表明 α -CE 有利于 KGM 形成网络结构, 有效地提高 KGM 溶胶的黏弹性, 二者存在较强的协同作用。当频率较小时, $G' < G''$, 表现为黏性流体, 但随着频率增大, G' 快速增大, G'' 缓慢增大, 直至 G' 曲线与 G'' 曲线产生交点, 此后 $G' > G''$, 表现为弹性流体。此交点即为溶胶-凝胶转化点, 溶胶趋向于凝胶化。此时, KGM 溶胶和 α -CE/KGM 溶胶的弹性形变优于黏性形变, 开始生成结构贯穿整个体系的产物, 为进一步形成凝胶打下基础。因此, 添加适量的 α -CE, 可以提高 KGM 的黏弹性。利用这一性质, 可将 α -CE/KGM 复合水凝胶体系应用到食品工业中, 以使产品达到更好的凝胶效果。

保持频率为 1 Hz, 在 0.1%~100% 的应变范围内测定 G' 、 G'' 随应变的变化, 结果如图 4 所示。

G' 和 G'' 保持不变的应变范围称为线性黏弹区 (Linear viscoelastic region, LVR)。从图 4 中可以发现, KGM 溶胶和 α -CE/KGM 溶胶的 G' 和 G'' 在 0.1%~30% 的应变范围内基本保持不变, 而当应变超过

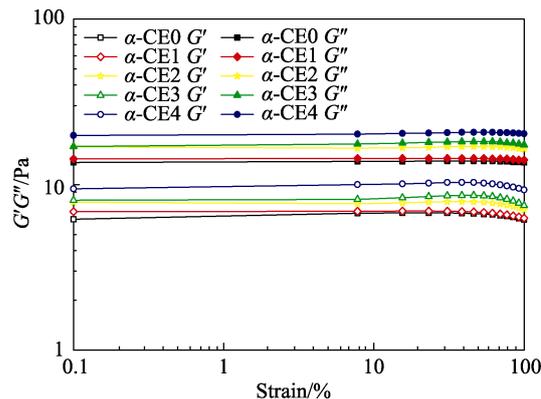


图 4 25 °C 下, G' 和 G'' 随应力的变化

Fig. 4 Changes of G' and G'' with strain at 25 °C

30% 后, 储存模量 (G') 和损耗模量 (G'') 都有所下降, G' 下降更为明显。因此, KGM 溶胶和 α -CE/KGM 溶胶的线性黏弹区为 0.1%~50%; α -CE 的加入使得 KGM 溶胶和 α -CE/KGM 溶胶黏弹性特征有所增强, 与以上流变测试结果基本相同。

2.2 扫描电镜分析

KGM 水凝胶和 α -CE/KGM 复合水凝胶的扫描电镜照片如图 5 所示。

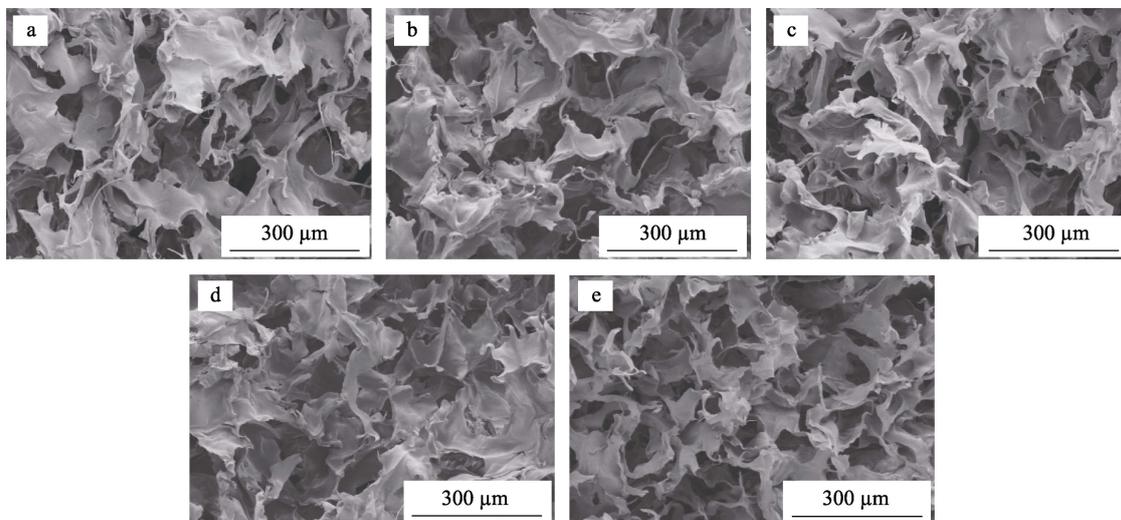


图 5 (a) α -CE0, (b) α -CE1, (c) α -CE2, (d) α -CE3 和 (e) α -CE4 凝胶样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (a) α -CE0, (b) α -CE1, (c) α -CE2, (d) α -CE3 and (e) α -CE4 gels

由图 5 看出, 纯 KGM 水凝胶呈紧密的分层片状结构, 有较多孔隙充斥在内部, 空洞间的连接部分粗细分布不均匀, 结构坍塌, 断裂现象严重。当 α -CE 与 KGM 复配后, 复合水凝胶中断裂现象减弱, 孔隙结构更加丰富, 水凝胶的密度减小, 此时材料的内部孔隙结构更为复杂。当 α -CE 加量较高 (α -CE4) 时, 可以观察到 α -CE/KGM 复合水凝胶的网状结构以及丰富的孔隙, 使得水凝胶具有良好的凝胶强度。由此说明, α -CE 和 KGM 存在明显的相互作用, 有

效地改善了 KGM 水凝胶的结构与性能。

2.3 红外光谱分析

KGM 水凝胶和 α -CE/KGM 复合水凝胶的红外光谱如图 6 所示。

由图 6 可见, KGM 水凝胶和 α -CE/KGM 复合水凝胶的谱线基本一致。3430 cm^{-1} 附近处是—OH 的伸缩振动吸收峰, 为多糖的特征峰; KGM 中—OH 的吸收峰出现在 3433.2 cm^{-1} ; α -CE1、 α -CE2、 α -CE3 和 α -CE4 中—OH 的吸收峰分别出现在 3431.3、

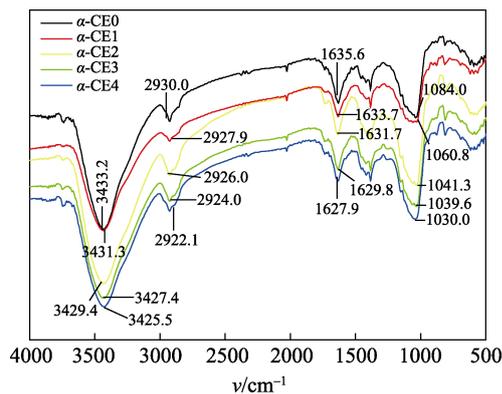


图 6 KGM 溶胶和 α -CE/KGM 溶胶的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of KGM and α -CE/KGM hydrogels

3429.4、3427.4 和 3425.5 cm^{-1} , 相较于 KGM 水凝胶, 此吸收峰更宽、强度减弱, 且发生红移, 说明 KGM 和 α -CE 相互作用后氢键形成, 导致 —OH 吸收峰强度降低。KGM 中 C=O 吸收峰出现在 2930.0 cm^{-1} , α -CE1、 α -CE2、 α -CE3 和 α -CE4 中 C=O 的吸收峰分别出现在 2927.9、2926.0、2924.0、2922.1 cm^{-1} , 相对于 KGM 水凝胶的 C=O 吸收峰发生了红移。1630 cm^{-1} 附近是氢键的吸收峰, KGM 中氢键吸收峰出现在 1635.6 cm^{-1} , α -CE1、 α -CE2、 α -CE3 和 α -CE4 中氢键的吸收峰从 1633.7 cm^{-1} 逐渐变为 1627.9 cm^{-1} , 相对于 KGM 凝胶的氢键吸收峰也发生了红移。KGM 中醇羟基 (CH—OH) 的 C—O 伸缩振动吸收峰在 1084.0 cm^{-1} , α -CE1、 α -CE2、 α -CE3 和 α -CE4 中醇羟基的吸收峰分别出现在 1060.8、1041.3、1039.6 和 1030.0 cm^{-1} , 相对于 KGM 水凝胶也发生了红移。因此, 通过 KGM 水凝胶和 α -CE/KGM 复合水凝胶的红外光谱曲线的比较, 可以说明在复配过程中, KGM 与 α -CE 分子间确实发生了相互作用。

2.4 差式量热扫描分析

将 1.2.1 节制得 KGM 水凝胶和 α -CE/KGM 水凝胶冻干, 用差示扫描量热计测得其 DSC 曲线如图 7 所示。

由图 7 看出, KGM 水凝胶与 α -CE/KGM 复合水凝胶相比, 吸热峰形状未发生明显变化, 随着 α -CE 加量的增多, 熔融吸收峰的峰值所对应的温度分别为 106.0、113.0、115.4、117.6 和 122.3 $^{\circ}\text{C}$, 说明 α -CE/KGM 复合水凝胶的热稳定性逐渐增强。 α -CE/KGM 复合水凝胶的熔融吸收峰的峰面积相较于 KGM 水凝胶明显增大, 表明 KGM 与 α -CE 在形成复合水凝胶的过程中, 分子链之间氢键相互结合形成氢键作用力, 以及聚合物分子链团相互靠近、缠结, 发生了物理缠结的相互作用, 也相应提高了 α -CE/KGM 水凝胶的热稳定性。

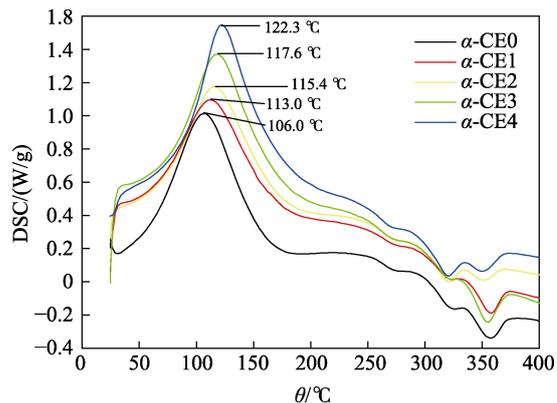


图 7 KGM 水凝胶和 α -CE/KGM 水凝胶的差式扫描量热分析

Fig. 7 DSC curves of KGM and α -CE/KGM hydrogels

3 结论

在不同 α -CE 添加量的 α -CE/KGM 复合水凝胶体系中, 随着 α -CE 质量的增加, 复合水凝胶体系的抗剪切能力有所增强, 黏度升高。当 $m(\alpha\text{-CE}) : m(\text{KGM}) = 1 : 1$ (α -CE4) 时, 水凝胶结构相对稳定, 增加了 KGM 水凝胶的弹性和韧性。由 SEM 分析可知, 随着 α -CE 的加入, α -CE/KGM 复合水凝胶内部断裂情况减弱, 并且可以观察到更加丰富的孔隙和网状结构, 使得水凝胶具有良好的凝胶强度, 有效地改善了 KGM 水凝胶的结构与性能。由热失重分析可知, α -CE/KGM 复合水凝胶与 KGM 水凝胶相比, 吸收峰更宽且向高温方向移动, 克服了 KGM 水凝胶热稳定性差的缺点。因其具有良好的生物相容性和可降解性, α -CE/KGM 复合水凝胶在药物缓释、吸附重金属等方面的开发应用具有良好的前景。

参考文献:

- [1] Oliveira J P, Bruni G P, Lima K O, *et al.* Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 153-160.
- [2] Saludas L, Pascual-Gil S, Prósper F, *et al.* Hydrogel based approaches for cardiac tissue engineering[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2016, 523(2): 454.
- [3] Adibnia V, Hill R J. Viscoelasticity of near-critical silica-polyacrylamide hydrogel nanocomposites[J]. Polymer, 2017, 112: 457-465.
- [4] Tu H, Yu Y, Chen J, *et al.* Highly cost-effective and high-strength hydrogels as dye adsorbents from natural polymers: chitosan and cellulose[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(19): 2913-2921.
- [5] Nie H, Shen X, Zhou Z, *et al.* Electrospinning and characterization of konjac glucomannan/chitosan nanofibrous scaffolds favoring the growth of bone mesenchymal stem cells[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(3): 681-686.
- [6] Jian W, Siu K C, Wu J Y. Effects of pH and temperature on colloidal properties and molecular characteristics of Konjac glucomannan[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 285.

(下转第 1143 页)