

壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的制备及其保湿缓释性能研究

黄东业¹, 张扬², 刘鸿¹, 吴嘉杰², 潘连华¹, 吴彦¹, 朱海波^{2,3}, 涂涛²

(1. 广西中烟工业有限责任公司技术中心, 广西南宁 530001) (2. 复旦大学化学系, 上海 200438)

(3. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西南昌 330013)

摘要: 在1%的柠檬酸存在条件下, 将一定量的壳聚糖和琼脂糖通过加热-冷却操作, 本文成功制备了一类新型壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶。之后对该凝胶进行包括相变温度、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、流变学测试等一系列详细表征。研究表明壳聚糖比例越低、凝胶剂浓度越大, 所制备的双组份水凝胶相变温度越高、稳定性越好。电镜结果表明该双组分凝胶材料具有疏松多孔的结构。随后将水凝胶冷冻干燥后制成干凝胶粉末, 通过制粒技术将干凝胶粉末制备成干凝胶颗粒。在高温干燥环境下, 干凝胶颗粒所吸附的水分可以逐步释放到环境中, 从而起到持续、缓释保湿效果, 在包装食品保湿、改善食品口味方面具有较好的应用前景。结合干凝胶颗粒水汽吸附实验和热重分析, 本文提出了相应干凝胶颗粒的保湿机理。

关键词: 壳聚糖; 琼脂糖; 双组份水凝胶; 干凝胶; 缓释保湿

文章编号: 1673-9078(2018)11-145-150

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.11.023

Preparation of Chitosan/Agarose Two-Component Hydrogels and Its Water Holding and Sustained Release Properties

HUANG Dong-ye¹, ZHANG Yang², LIU Hong¹, WU Jia-jie², PAN Lian-hua¹, WU Yan¹, ZHU Hai-bo^{2,3}, TU Tao²

(1. China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning 530001, China)

(2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China)

(3. School of Chemistry, Biology and Material Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Novel chitosan/agarose two-component hydrogels were successfully prepared using chitosan and agarose in the presence of 1% citric acid and through a heating-cooling process. The resulting two-component hydrogels were characterized through the determination of phase transition temperature, scanning electron microscopy (SEM) analysis, transmission electron microscopy (TEM) analysis and rheological measurements. The obtained results showed that a lower proportion of chitosan and higher gelator concentration resulted in hydrogels with a higher phase transition temperature and higher stability. SEM and TEM analyses revealed that the hydrogels had a loose porous structure. Then, the hydrogels were freeze-dried and ground into powder, and such a xerogel powder was made into granules by a granulation technique. In a high temperature and dry environment, the water adsorbed by the xerogel granules was gradually released into the environment, thereby exhibiting a sustained and slow moisturizing effect, which has a good application prospect in keeping packaged food moisturized and improving food taste. The water retention and moisturizing mechanisms of xerogel granules were proposed based on the water vapor adsorption experiment and thermogravimetric analysis.

Key words: chitosan; agarose; two-component hydrogels; xerogels; water holding and sustained release

水凝胶是一种以水为分散介质并具有三维网络结

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 江西省教育厅青年科学基金项目 (GJJ170432); 江西省对外科技合作计划资助项目 (20151BDH80045)

作者简介: 黄东业 (1986-), 硕士, 工程师, 研究方向: 天然植物资源在卷烟中应用; 张扬 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 超分子材料

通讯作者: 朱海波 (1987-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 有机化学; 涂涛 (1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 超分子材料

构的新型高分子材料, 其中水是该材料的主要组成部分。因此, 利用简单的凝胶剂和水就可以实现水凝胶的制备。这类三维网络结构不但可以锁住大量水分而自身又不会被水溶解^[1], 具有优异的性能、良好的生物相容性以及易加工的特点, 在食品、药物缓释、仿生材料等领域有着广阔的应用前景^[2-6]。食品长期在干燥环境下存储会逐渐释放出水分而变得干燥, 这对食品的口感会产生很大的影响。开发出一种能在干燥环

境中缓慢释放水分的材料对于食品保湿、改善食品口味具有十分重要的意义。近年来水凝胶在包装食品保湿方面显示出特殊的优势。与过去的食品保湿技术不同,凝胶保湿技术不再需要通过复杂的含甘油的高分子芯材与吸湿添加剂联用,理论上在高温环境下或干燥的条件下,由于与外部产生湿度差,凝胶中的水分可以逐步释放。利用这种机能适当保持湿度,达到防止包装食品变得干燥的目的,但在这一领域的研究报道并不多见。

壳聚糖,又名壳多糖、氨基多糖、甲壳糖等,化学名称是聚(1,4)-2-氨基- β -D-葡萄糖,是甲壳素在碱性溶液中水解,部分脱去乙酰基后生成的衍生物,其结构如图 1-a 所示^[7]。壳聚糖是一种白色或者灰白色半透明片状或者粉末状的固体,无味、无臭无毒性,纯的壳聚糖略带珍珠光泽。壳聚糖中含有的丰富 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等活性基团,在高湿度的环境下能与水分子形成氢键,而壳聚糖水凝胶具有的三维网络结构可以有效锁住水分;在高温干燥的环境下,结合水可以缓慢释放到环境中,这使其在食品保湿领域具有较好的应用前景^[8-11]。壳聚糖水凝胶的制备方法有很多,按形成机理可以分为壳聚糖物理凝胶和化学凝胶^[12]。物理凝胶的力学性能以及耐酸性较差,而使用化学方法制备壳聚糖水凝胶往往需要用到戊二醛、环氧氯丙烷等小分子交联剂,这限制了壳聚糖水凝胶在食品、生物医药等领域的应用^[13,14]。近年来,壳聚糖基水凝胶尤其是将壳聚糖和其它天然高分子聚合物混合制备出复合水凝胶受到越来越多的关注。琼脂糖是从红藻中提取的一种中性线性的多聚物,基本结构是 1,3 连接的 β -D-半乳糖和 1,4 连接的 3,6-内醚-L-半乳糖交替连接起来的长链,其结构如图 1b 所示。琼脂糖具有显著的溶胶-凝胶转变行为,室温条件下,琼脂糖分子链之间通过氢键缔合形成螺旋链构象,进而发生凝胶化,而在高温时,琼脂糖分子链解螺旋,形成高度溶剂化的无规则线团,从而转变为溶液^[15,16]。目前,琼脂糖已被广泛地应用于食品、医药等领域。基于本课题组在凝胶制备领域的研究基础^[17-19],将壳聚糖和琼脂糖按一定的比例混合,在添加适量的柠檬酸条件下成功制备了壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶。在进行一系列表征后,将其冷冻干燥后得到的干凝胶粉末通过制粒技术制备成干凝胶颗粒。对干凝胶颗粒进行水汽吸附以及热重分析实验,表明制备的干凝胶颗粒在高温干燥的环境下可以缓慢的释放出水分,在食品保湿领域显示了很好的应用前景。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器设备

1.1.1 试验材料与试剂

壳聚糖(纯度 $\geq 99\%$),上海隆葛生物科技有限公司;琼脂糖(纯度 $\geq 99\%$),上海全旺食品有限公司;柠檬酸(纯度 $\geq 99\%$),美国百灵威。

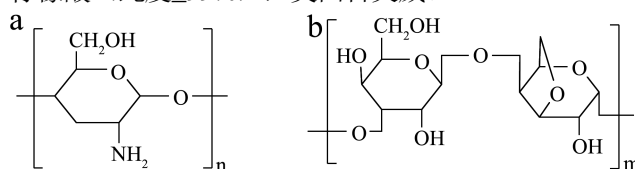


图1 壳聚糖和琼脂糖的结构式

Fig.1 Structural formula of chitosan and agarose

注: (a): 壳聚糖; (b): 琼脂糖。

1.1.2 试验仪器

冷冻干燥机;流变仪(MCR301型, physica);扫描电子显微镜(SEM)(physica, philips);投射电子显微镜(JEOL JEM-2010)、磁力搅拌器(85-1型),杭州惠创;电子智能温控仪(ZNHK型)。

1.2 试验方法

1.2.1 壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的制备

先将一定量的壳聚糖在室温搅拌条件下溶解在1%的柠檬酸水溶液中,在壳聚糖完全溶解之后加入适量的琼脂糖,加热到90℃时琼脂糖完全溶解,冷却静置,30 min后可以形成稳定的壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶。经过一系列凝胶制备条件的摸索,发现壳聚糖、琼脂糖的质量比不同,形成的水凝胶颜色、性状都有所不同(见表1)。

表1 凝胶形成条件优化

Table 1 Optimization of gel formation

多糖比例 (壳:琼)	浓度/wt%	1%柠檬酸溶 液/mL	成胶效果
1:1	20	10	透明凝胶
2:1	20	10	透明凝胶
3:1	20	10	透明凝胶
1:1	30	10	透明凝胶
2:1	30	10	透明凝胶
3:1	30	10	淡黄色凝胶

1.2.2 壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的相变温度

将含有水凝胶的样品瓶倒置浸入油浴中,加热升温,控制升温的速率在0.5℃/min左右。随着油浴温度升高,凝胶逐渐溶解,且其强度也逐渐变弱。当凝胶无法支撑其自身重力,从样品瓶瓶底塌陷掉落时,那一刻的油浴温度被规定为凝胶至溶液的相变温度,

所有样品的相变温度测量两次,取平均值。

1.2.3 流变学 (Rheology) 测试

凝胶流变学 (Rheology) 测试使用的流变仪型号为 MCR301。选用锥角为 4° , 直径为 40 mm 的椎板作为测量夹具, 测量系统模式选用 dynamic oscillatory, 测试温度为 25°C 。

1.2.4 壳聚糖/琼脂糖双组份干凝胶颗粒制备

冷冻干燥上述制得的六种壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶得到相应的干凝胶, 干凝胶经机械粉碎后, 过筛得到细致均匀的壳聚糖/琼脂糖干凝胶粉末。将干凝胶粉末和粘合剂 (1% 的壳聚糖水溶液) 按质量比为 20:1 均匀混合, 采用高速搅拌制粒的方法制备成颗粒, 在 60°C 恒温干燥箱中干燥半小时得到壳聚糖/琼脂糖干凝胶颗粒。过筛筛选得到 20~40 目、堆积密度约 0.405 g/mL 的标准样品颗粒。

1.2.5 热重分析

热重分析使用的同步热分析仪型号为 TGA8000。氮气氛围, 测试范围为 $30\sim600^\circ\text{C}$, 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2.6 水汽吸附实验

水汽吸附实验使用吸附仪的型号为 IGA100B。在 80°C 条件下活化 1 h。测试温度为 25°C 。

1.2.7 数据统计分析

所有试验数据重复三次, 取平均值, 结果以 $\bar{x}\pm\text{sd}$ (平均值 $\pm$ 标准偏差) 表示。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的相变温度

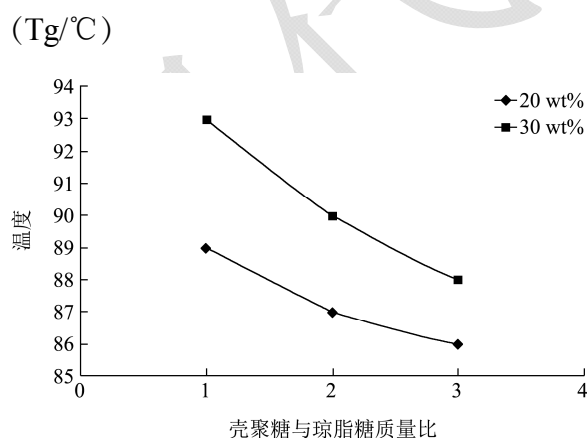


图2 不同比例及浓度的壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的相变温度

Fig.2 Tg of chitosan/agarose two component hydrogels with different ratios and concentrations

在得到壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶后, 对其相变

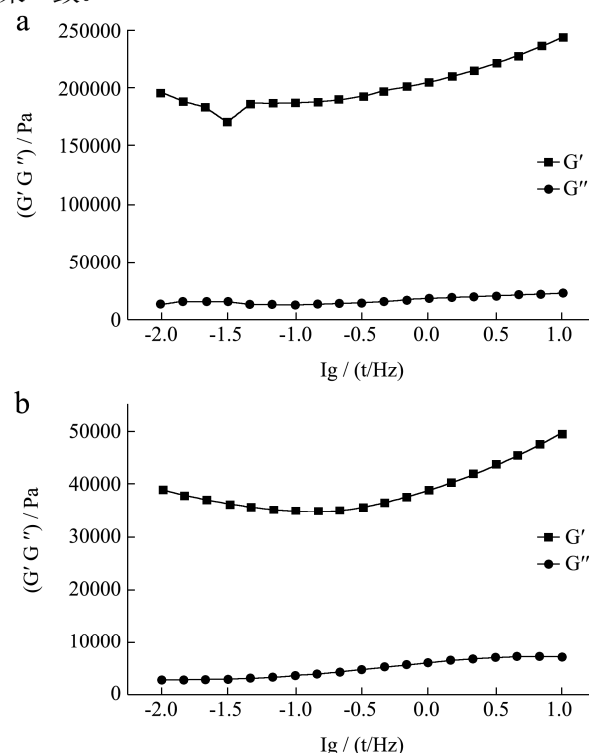
温度进行表征。

相变温度测试结果表明, 制备的壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的相变温度都超过了 $(80\pm0.47)^\circ\text{C}$, 这表明制备的水凝胶具有较高的热稳定。相同的凝胶剂浓度条件下 (30 wt%), 随着壳聚糖比例增大, 凝胶的相变温度变小, 当壳聚糖/琼脂糖的比例从 1:1 提高到 3:1 时, 凝胶的相变温度从 $(93.01\pm0.58)^\circ\text{C}$ 降低到 $(88.04\pm0.47)^\circ\text{C}$ 。相同条件下, 降低凝胶剂的浓度, 凝胶的相变温度也随之降低。

2.2 壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的流变学研究

进一步利用流变仪对所得的双组份水凝胶的流变力学性质的进行了考察 (凝胶剂浓度 20 wt%)。首先, 在室温下考察储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随频率的变化情况。

从扫描结果来看 (如图 3 所示), 所有形成的凝胶都显示出胶体的性质, 其中 G' 都大于 G'' , 基本上大出一个数量级, 说明这些水凝胶都具备较好的伸缩弹性, 这与使用琼脂糖、壳聚糖这些天然高分子聚合物不无关系。而且这些水凝胶也表现出一定的自修复能力。当全使用琼脂糖时, 储模量达到了 20000 Pa; 壳聚糖和琼脂糖比例为 3:1 时, 储模量只有 650 Pa。这表明琼脂糖的比例越高, 双组份水凝胶储模量也就越大, 机械强度也越高。凝胶流变结果与相变温度结果一致。



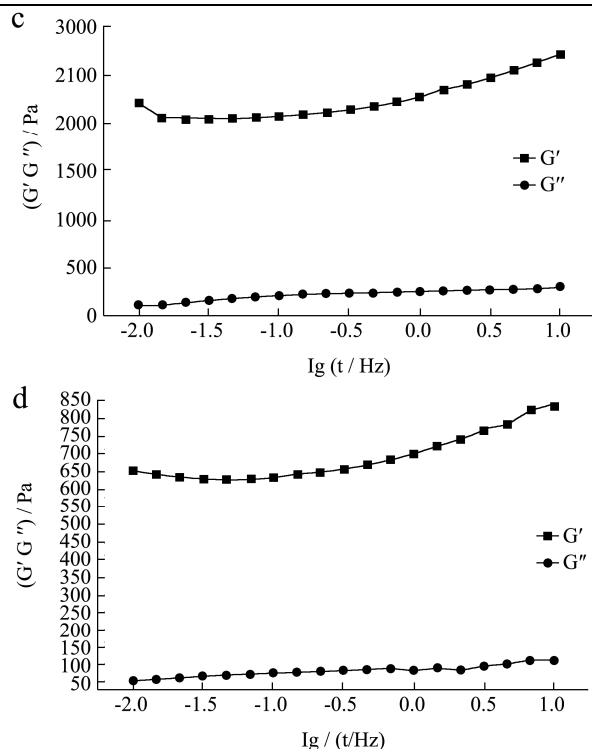


图3 不同比例的壳聚糖/琼脂糖双组分水凝胶频率扫描结果

Fig.3 Frequency scan results of chitosan/agarose hydrogels with different ratio

注: (a) 琼脂糖凝胶; (b) 壳聚糖:琼脂糖=1:1; (c) 壳聚糖:琼脂糖=2:1; (d) 壳聚糖:琼脂糖=3:1。

2.3 壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶的形貌研究

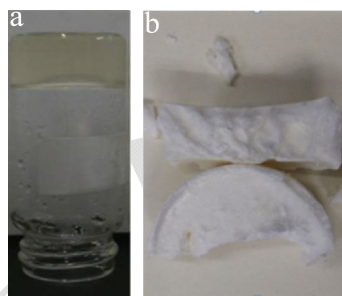


图4 壳聚糖/琼脂糖双组份凝胶

Fig.4 Chitosan/agarose two-component gels

注: (a)水凝胶; (b)干凝胶。

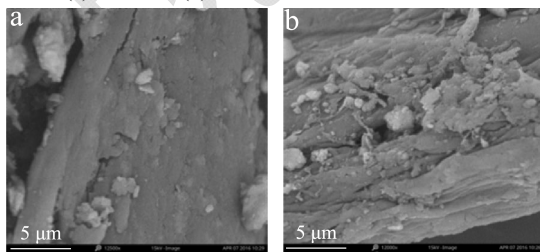


图5 壳聚糖/琼脂糖双组份凝胶 SEM 图片

Fig.5 SEM images of chitosan/agarose xerogel

将制备好的壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶(如图4a, 壳聚糖:琼脂糖=3:1, 凝胶剂浓度=20%)进行冷冻

干燥三天后,得到奶白色块状干凝胶(如图4b所示)。通过碾压实验发现经冷冻干燥得到的干凝胶是一种疏松多孔的材料。

利用扫描电镜(SEM)对疏松多孔的干凝胶材料的形貌进行更为深入的研究(图5)。这类干凝胶材料(如壳聚糖:琼脂糖=3:1, 凝胶剂浓度=20%)在微观条件下显示出纤维片状结构(标尺为5 μm),进一步用透射电镜(TEM)放大可以发现这些片状结构其实是由更小的块状小颗粒组成(图6)。尽管这些块状不是很规律,但是大多是在1~20 nm的方块,进一步证明材料具有疏松多孔的结构。

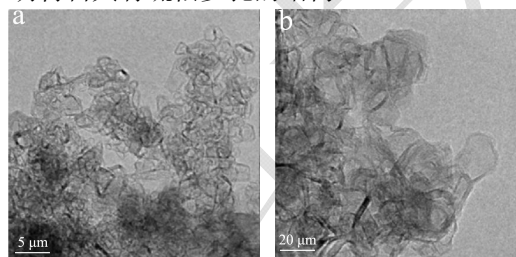


图6 壳聚糖/琼脂糖双组份凝胶 TEM 照片

Fig.6 TEM images of chitosan/agarose xerogel

2.4 壳聚糖/琼脂糖双组份干凝胶对水汽的吸附测试

附测试

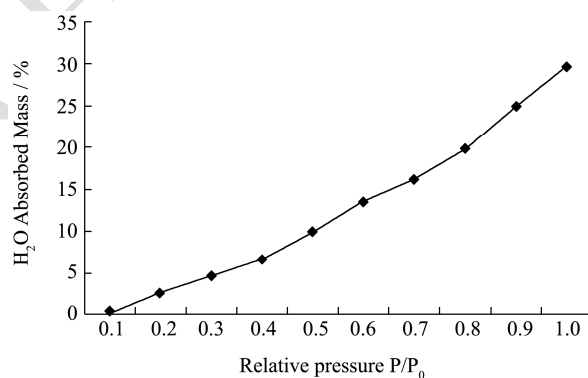


图7 壳聚糖/琼脂糖干凝胶颗粒对水汽的吸附曲线

Fig.7 Adsorption curves of chitosan/ agarose xerogel granules on water vapour

为了考察干凝胶材料的水汽缓释行为,在对干凝胶进行详细的表征后,进一步对干凝胶材料进行了水汽吸附实验(如图7所示)。一般而言对水汽具有较高吸附能力的材料可以在湿度较高时吸附部分水汽,而在湿度较低的情况下材料会释放出部分水汽,从而表现出相应保湿的作用。从图7可以看出,在1个大气压下,该凝胶材料可以吸附自身重量约30%±1.53%左右的水汽。而在低压区,干凝胶颗粒对水汽的吸附性能较差,说明该材料在湿度较低的情况下能够释放出水汽,从而起到保湿作用。

2.5 壳聚糖/琼脂糖双组份干凝胶颗粒的热重

曲线

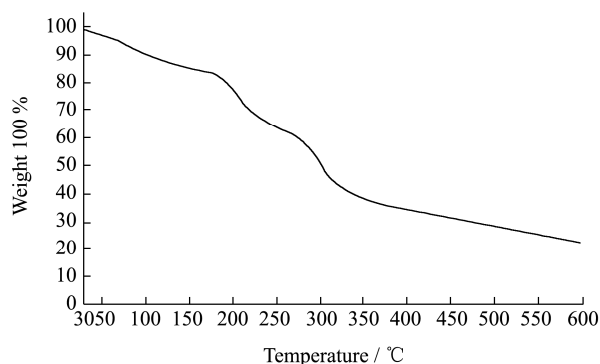


图8 壳聚糖/琼脂糖干凝胶颗粒热重曲线

Fig.8 Thermogravimetric curve of chitosan/ agarosexerogel granules

为了进一步明确壳聚糖/琼脂糖双组份干凝胶颗粒的保湿机理,对干凝胶颗粒(壳聚糖:琼脂糖=3:1,浓度20%)进行了热失重分析。结果表明,干凝胶颗粒在30~180℃时失重约16%±0.58%(见图8)。这与干凝胶颗粒样品中的水分及结合水等挥发性物质的含量对应。结合水汽吸附实验和热重分析实验,提出了干凝胶颗粒的保湿机理,即该材料在高湿度的条件下能够吸附水汽从而保持较高的含水率,而在干燥环境下,水汽能够持续释放起到保湿的作用。这也为进一步将其应用于包装食品的保湿奠定了基础。

3 结论

本文制备了一类新型的壳聚糖/琼脂糖双组份水凝胶,将水凝胶冷冻干燥后得到干凝胶粉末,使用制粒技术将干凝胶制备成干凝胶颗粒。该干凝胶颗粒显示出了较好的保湿效果。对凝胶材料进行详细的表征,包括微观相变温度、流变力学性质、样貌分析(SEM、TEM)、水汽吸附、热重分析等,提出了干凝胶颗粒保湿作用的可能机理:在湿度较大的环境下,干凝胶上富含的-OH, -NH₂基团可以有效地吸附水分子,而凝胶具有疏松多孔的结构,其三维网络结构可以有效地锁住水分;在高温干燥环境下,凝胶材料所吸附的水分可以逐步释放到环境中,从而起到持续、缓释保湿效果,因此可以应用于包装食品的保湿。

参考文献

[1] 刘锋,卓仁禧.水凝胶的制备及应用[J].高分子通报,1995,4:205-216
LIU Feng, ZHUO Ren-xi. Preparation of hydrogels and

their applications [J]. Chinese Polymer Bulletin, 1995, 4: 205-216

- [2] 饶思奇,徐祖顺,路国红.磁性水凝胶的制备及其应用研究进展[J].工新型材料,2013,41(11):187-189
RAO Si-qi, XU Zu-shun, LU Guo-hong. Preparation and application of magnetic sensitive hydrogel [J]. New Chemical Materials, 2013, 41(11): 187-189
- [3] 高春梅,柳明珠,吕少瑜,等.海藻酸钠水凝胶的制备及其在药物释放中的应用[J].化学进展,2013,25(6):1012-1022
GAO Chun-mei, LIU Ming-zhu, LV Shao-yu, et al. Preparation of sodium alginate hydrogel and its application in drug release [J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(6): 1012-1022
- [4] 李钊,张金龙,尹玉姬.生物医用高强度水凝胶的研究进展[J].化工进展,2012,31(11):2511-2534
LI Fan, ZHANG Jin-long, YIN Yu-ji. Research progress of high mechanical strength hydrogels for biomedical application [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(11): 2511-2534
- [5] 胡小红,朱旻,高长有.用于软骨修复的水凝胶[J].化学进展,2009,21(10):2164-2174
HU Xiao-hong, ZHU Yang, GAO Chang-you. Hydrogels for cartilage regeneration [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(10): 2164-2174
- [6] 孙旭平.水凝胶传感器用于裸眼检测生物指标分子[J].化学传感器,2015,35(2):68
SUN Xu-ping. Hydrogel sensors for naked eye detection of biomarker molecules [J]. Chemical Sensors, 2015, 35(2): 68
- [7] 康肸,邓爱鹏,杨树林.壳聚糖基温敏水凝胶的研究进展[J].中国生物工程杂志,2018,5:79-84
KANG Xin, DENG Ai-peng, YANG Shu-lin. Research progress of chitosan based thermosensitive hydrogels [J]. China Biotechnology, 2018, 5: 79-84
- [8] 姜帅,李媛媛,赵畅,等.微凝胶在食品中的应用及研究进展[J].食品工业科技,2016,37(22):365-368
JIANG Shuai, LI Yuan-yuan, ZHAO Chang, et al. Research progress of polymer microgel in food emulsion [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(22): 365-368
- [9] 詹晓北,韩杰.热凝胶的性质及其在食品中的应用[J].食品工业科技,2001,22(2):85-88
ZHAN Xiao-bei, HAN Jie. The properties and application of thermal gel in food [J]. Science and Technology of

- Food Industry, 2001, 22(2): 85-88
- [10] 王跃强,杨小敏,高厚斌,等.胶体在食品中的功能和应用[J].粮食与食品工业,2016,23(1):63-67
WANG Yue-qiang, YANG Xiao-min, GAO Hou-bin, et al. The function and application of hydrocolloids in food [J]. Cereal and Food Industry, 2016, 23(1): 63-67
- [11] 谷利伟.凝胶多糖在食品中的应用[J].食品工业,1999,3: 14-16
GUN Li-wei. Application of curdlan in food [J]. The Food Industry, 1999, 3: 14-16
- [12] Bhattarai N, Gunn J, Zhang M Q. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2010, 62(1): 83-99
- [13] Hennink W E, Van Nostrum CF. Novel crosslinking methods to design hydrogels [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002, 54(1): 13-36
- [14] Berger J, Reist M, Mayer J M, et al. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications [J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2004, 57(1): 19-34
- [15] Rachas C, Brulet A, Guenet J M. Thermally reversible gelation of agarose in water/dimethyl sulfoxide mixtures [J]. Macromolecules, 1994, 27(14): 3830-3835
- [16] Tako M, Nakamura S. Gelation mechanism of agarose [J]. Carbohydrate Research, 1988,180(2): 277-284
- [17] Fang W, Liu C, Chen J, et al. The electronic effects of ligands on metalcoordination geometry: A key role in the visual discrimination of dimethylaminopyridine and its application towards chemo-switch [J]. Chemical Communications, 2015, 51(20): 4267-4270
- [18] Fang Weiwei, et al. Tunable reversible metallo-hydrogels: A new platform for visual discrimination of biothiols [J]. Chemical Communications, 2014, 50(70): 10118-10121
- [19] Fang Weiwei, et al. Photoresponsive metallo hydrogels based on visual discrimination of the positional isomers through selective thixotropic gel collapse [J]. Chemical Communications, 2014, 50(25): 3313-3316