

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2020.04.011

文章编号:2095-6002(2020)04-0087-07

引用格式:宁芊,郭永辉,吴春华,等.羧基化纤维素纳米晶须对魔芋葡甘聚糖复合凝胶性能的影响[J].食品科学技术学报,2020,38(4):87-93.



NING Qian, GUO Yonghui, WU Chunhua, et al. Effect of carboxyl cellulose nanocrystalline on properties of konjac glucomannan composite hydrogel[J]. Journal of Food Science and Technology, 2020,38(4):87-93.

羧基化纤维素纳米晶须对魔芋葡甘聚糖复合凝胶性能的影响

宁芊¹, 郭永辉¹, 吴春华², 庞杰^{2,*}, 吴先辉^{3,*}

(1. 福建农林大学金山学院, 福建福州 350002; 2. 福建农林大学食品科学学院, 福建福州 350002; 3. 宁德职业技术学院, 福建福安 355000)

摘要:为改善魔芋葡甘聚糖(KGM)凝胶的黏弹性、凝胶强度以及在高温下的热性能,在1.5 g KGM中分别加入0.2、0.5、0.8、1.0 g的羧基化纤维素纳米晶须(CCNC),制得CCNC/KGM复合水凝胶并做空白对照。利用流变仪分析不同配比下的CCNC/KGM的流体行为,对CCNC/KGM水凝胶的微观结构、特征官能团进行表征,并分析其热重情况。结果表明,CCNC添加量为0.8 g以内,CCNC/KGM复合凝胶体系黏度逐渐加大。扫描电镜结果显示,CCNC的添加量在0.8 g时,CCNC与KGM协同所形成的凝胶网状结构空隙丰富,且在熔融状态出现后,此复配比下的凝胶质量损失较纯KGM水凝胶降低了近50%,在高温中表现出更好的热性能,并保留了一定的凝胶特性;因此CCNC和KGM质量比约为0.8:1.5时,水凝胶的黏弹性、凝胶强度以及高温下的热性能均达到最优,凝胶特性凸显。

关键词:魔芋葡甘聚糖;羧基化纤维素纳米晶须;复合凝胶;黏弹性;凝胶强度;热性能

中图分类号: TS202.3; TQ314.2

文献标志码: A

魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)是一种平均相对分子质量在200~2000 kDa的非离子线性中性多糖^[1-2]。KGM通过甘露聚糖酶和纤维素酶在酸性条件下水解,可以产生D-葡萄糖和D-甘露糖^[3-4]。KGM是一种极为丰富的可再生天然高分子资源,在我国已经被确认为食品添加剂和健康食品原料^[5]。KGM优良的理化性质如凝胶性、增稠性、流变性和持水性等使其在食品工业、生物医学、功能材料等领域具有广阔的应用前景^[6]。凝胶性能是KGM最为突出的性质,当KGM单独形成纯凝胶时,由于其脆度高而力学强度差且对热不稳定,极

大地限制了其在各领域的综合应用和发展^[7-8]。近年来,将KGM与其他多糖复配,以改善凝胶特性,使KGM更好地应用于食品领域的研究^[9-12]较多。龚静妮等^[13]、倪俊杰等^[14]、王晓珊等^[7]、刘子奇等^[15]的研究均通过优化KGM与其他多糖的配比,制得较好热稳定性和凝胶强度的复合水凝胶。

纳米纤维素是以自然界中分布最广的、可再生的生物高分子物质^[8]——纤维材料作为原料。纳米纤维素不仅具有良好的生物相容性和生物降解性^[16],耐高温和低温,而且由于其表面积大而露出大量羟基^[17],具有很强的亲水性,同时还兼具乳化

收稿日期:2019-08-10

基金项目:福建省教育厅科研项目(JAT170891);福建省自然科学基金资助项目(2018J01142)。

第一作者:宁芊,女,讲师,主要从事食品质量与安全控制方面的研究。

*通信作者:庞杰,男,教授,博士,主要从事食品化学与营养方面的研究;

吴先辉,男,教授,主要从事多糖的结构与功能方面的研究。

和增稠的作用。有研究发现,添加少量的纳米微晶纤维素,就能够对复合物材料产生明显的增强效应,而经改性后的羧基化纳米纤维素,通过酰胺化反应,在羧基化纳米纤维素表面引入疏水基团或作为基体与不同分子(氟化物、抗体、多肽等)接枝复合,更加扩展其在不同领域的应用^[12,18-19]。目前,有关将魔芋葡甘聚糖(KGM)与羧基化纤维素纳米晶须(CCNC)复合成水凝胶的研究,尚少见报道。本研究拟将KGM与CCNC进行复配,使之产生交联状态以及协同增效作用,研究KGM与CCNC的不同配比对复合凝胶的流变特性和质构特性的影响,以期得到热稳定性、凝胶特性等综合性能均优良的复合凝胶,并为其在纳米食品的生产、包装以及精细化工等领域的应用提供新的理论参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

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;羧基化纤维素纳米晶须,100~500 nm,桂林奇宏科技有限公司。

1.2 仪器与设备

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;MCR301型流变仪,奥地利安东帕有限公司;HH-2型数显恒温水浴锅,江阴市保利科研器械有限公司;JSM-7500F型冷场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社(JEOL);AVATAR360型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司;DSC200F3型差示扫描量热计,上海鲁致科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 CCNC与KGM复合凝胶的制备

分别称取0.2、0.5、0.8、1.0 g的CCNC粉末,与4份1.5 g KGM两两混合,另称取1.5 g KGM做空白对照。在25℃下,将不同比例的CCNC与KGM的混合物倒入装有去离子水(每份KGM、CCNC和去离子水的质量之和保持在100.0 g)的烧杯中,后将它们置于60℃的水浴锅内,在电动搅拌器中以500 r/min将其均匀搅拌30 min,使其形成复合凝胶。流变特性分析之外的数据测定需另备上述凝胶样品进行冷却、静置并制成冻干。依据羧基化纤维素纳米晶须的添加量为:0、0.2、0.5、0.8、1.0 g,可

将复合凝胶样品依次编号为KGM、CCNC0.2、CCNC0.5、CCNC0.8、CCNC1.0。

1.3.2 复合凝胶流变特性的测定

使用流变仪测试加入不同质量CCNC的KGM复合凝胶的流变性。测试条件为:室温25℃下,选择PP-50探头,平行板间距1.0 mm,频率0.1~100 Hz。测量不同比例的CCNC/KGM凝胶的 G' (弹性模量)和 G'' (黏性模量);测量范围在0~100 Pa的剪切应力下,CCNC/KGM复合凝胶的稳态剪切黏度。在0~160 s⁻¹剪切速率范围内测量CCNC/KGM凝胶的剪切力。

1.3.3 扫描电镜分析

称取冻干后(-80℃、24 h)的CCNC/KGM复合凝胶4.00 mg,将其表面均匀喷洒金粉20 min,最大加速电压15 kV。将扫描电镜(SEM)的放大倍率调至1000倍,观察复合凝胶的表面形貌。依次对不同浓度的复合凝胶进行实验,并保存多份复合凝胶样品成像。

1.3.4 红外光谱分析

从冻干后(-80℃、24 h)的CCNC/KGM复合凝胶刮下粉末,置于玛瑙研钵中,按1:100的比例与KBr混匀并研磨至粉末均匀一体,再进行压片,用红外光谱仪在4000~500 cm⁻¹波长范围内扫描测定。

1.3.5 热重曲线分析

在氮气氛围下,将冻干的复合凝胶样品约3.00 mg,置于铝坩埚中,以5℃/min的升温速率在25~400℃内用量热计测试,得到CCNC/KGM复合凝胶样品的热重(TG)曲线。

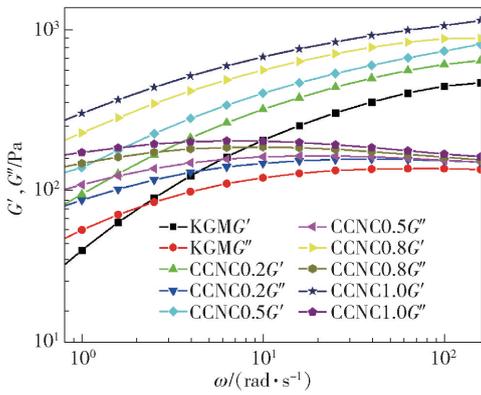
1.4 数据分析

采用Excel 2017和Origin 2018软件对实验结果进行数据处理和绘图分析。

2 结果与分析

2.1 CCNC/KGM凝胶的流变特性分析

弹性模量 G' 是材料在发生形变时,代表弹性形变而储存能量的大小,可以反映出凝胶弹性的大小;黏性模量 G'' 是材料在发生形变时,代表黏性形变而损耗的能量大小,可以反映出凝胶黏性大小。通过流变仪扫描测定CCNC/KGM复合凝胶的动态黏弹性随频率变化情况^[13],可以反映出不同浓度的CCNC/KGM复合凝胶体系的机械强度和结构完整性,实验结果见图1。

图1 G' 和 G'' 随角频率的变化Fig. 1 Changes of G' and G'' with angular frequency

从图1中可以看到,纯KGM凝胶的 G' 和 G'' 随着角频率的增加,黏性流体($G' < G''$)转化成弹性流体($G' > G''$),出现从溶胶转为凝胶的交换点。随着CCNC含量的增加,可以看到 G' 增加明显, G'' 趋于平稳甚至有些许下降趋势,这是因为随着CCNC加入量的增多,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。从CCNC的开始加入,其趋势始终保持 $G' > G''$,即CCNC/KGM复合凝胶体系的弹性形变比黏性形变更加优秀,保证了CCNC/KGM体系的凝胶化,增强了胶体的力学强度。当CCNC添加为0.8 g和1.0 g时,所得到的弹性模量和黏性模量曲线非常接近,复合凝胶体系的黏弹性不再有明显的提升。

在25℃下,加入不同量CCNC所形成的CCNC/KGM凝胶的稳态剪切黏度测试结果如图2。

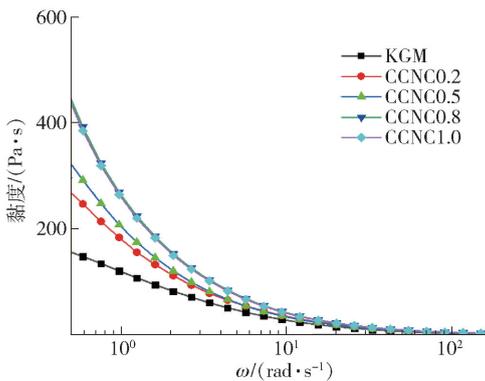


图2 CCNC/KGM复合凝胶的剪切应力-黏度曲线

Fig. 2 Shear stress-viscosity curve of CCNC/KGM composite gel

由图2可知,复合凝胶的黏度随着剪切应力的增大而减小,这是因为聚合物分子链受剪切应力的

作用发生定向,同时缠绕逐步解体,使其在流动方向上从较为散乱的随机排列趋于一致,减少了相互连结,从而使相邻聚合物链之间的相互作用减小,出现剪切稀化现象。这种剪切稀化行为是一种导向作用的结果^[20-21],大多含有高分子的胶体粒子也有发生类似流动特性^[22-23]的情况。随着CCNC所含比例的增加,体系黏度明显高于纯KGM凝胶,这主要是因为添加CCNC越多,高聚合分子的自由运动越受到限制,分子链间缠绕增强,导致黏度增加,假塑性提高^[7]。据Hosseini等^[20]的报道,假塑性胶体在流动状态下,容易冲模成型,并会使消费者产生更为愉悦的口感体验。当CCNC添加量为0.8 g时,黏度增长不再明显。

图3表示的是在室温下(25℃),复合凝胶的剪切应力随着剪切速率的变化情况。由图3可知,随着复合凝胶剪切速率的增加,剪切应力急剧增大,随后到达一定速率后便趋于平缓,这也是剪切稀化现象的表现之一。从图中可以得出,复合凝胶的剪切应力随着CCNC含量的增加而增大,当CCNC与KGM质量比为0.8:1.5时,剪切应力随剪切速率的变化不再明显,这主要是因为分子交联点的解体和重建达到了一个动态平衡,复合凝胶体系达到了相对理想的状态。相对于单一的纯KGM凝胶,复合凝胶具有更大的剪切应力,这是在CCNC与KGM间的分子协同作用下,大分子缠结形成交联空间网状结构,分子间的作用力对外力的破坏作用具有一定的抵抗所致^[24]。

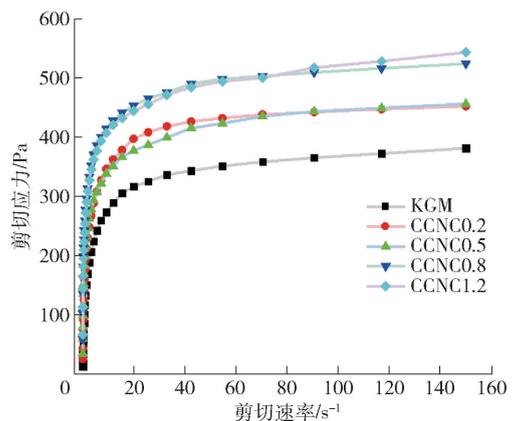


图3 剪切应力随剪切速率的变化

Fig. 3 Shear stress changes with shear rate

2.2 复合凝胶结构分析

2.2.1 复合凝胶扫描电镜分析结果

CCNC/KGM复合凝胶的电镜照片见图4。由

图4可以看出,纯KGM所形成的微观结构呈现出较完整的薄壁状,排列致密有序,较为平整,但大面积的连续结构导致了相当高的分子间摩擦力^[25],断层堆叠下的凝胶结构,不够稳定且太过脆弱而易于受到破坏;随着CCNC的加入,复合凝胶的结构间隙所造成的断层得到了改善,由片状层叠转而形成交

联空间网状结构,且当CCNC添加量增加到0.8 g时,CCNC与KGM的复配,使得水凝胶的密度减小,内部孔隙结构更加丰富,凝胶结构与性能得以凸显。然而当CCNC添加量增加到1.0 g时,复合凝胶的结构变得非常匀实但却失去了部分蜂窝状内部空隙,反而失去部分凝胶特性。

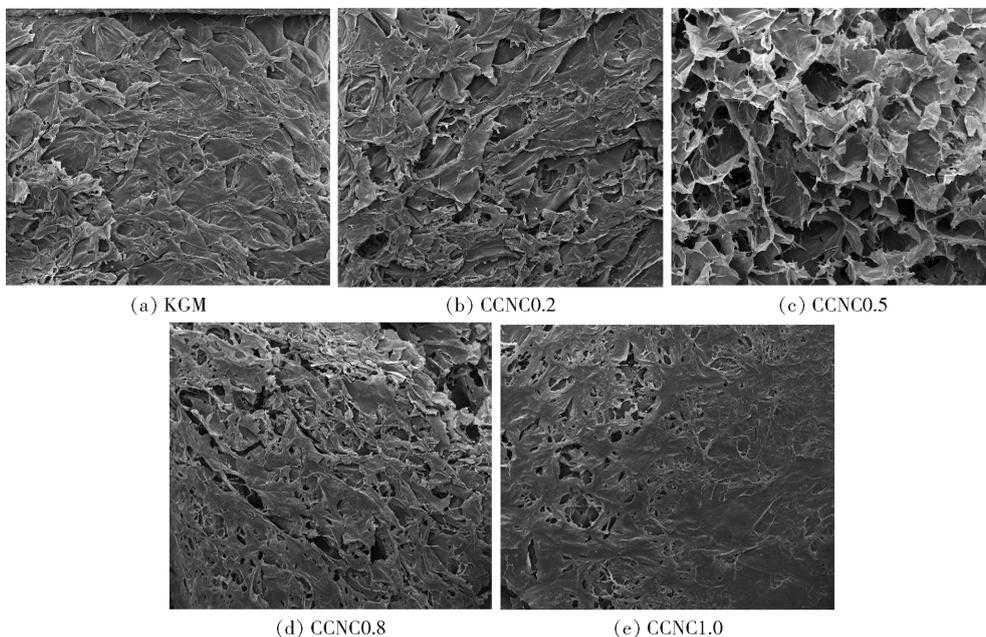


图4 CCNC/KGM复合凝胶的SEM图

Fig. 4 SEM images of CCNC/KEM composite gel

2.2.2 复合凝胶红外光谱分析结果

CCNC/KGM复合凝胶的红外光谱见图5。

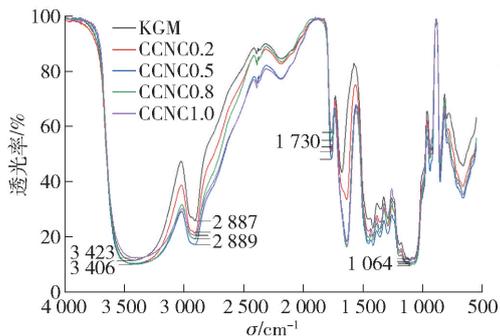


图5 CCNC与KGM复合凝胶的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of CCNC and KGM composite gel

在图5中,可以通过多糖的特征吸收峰来判断多糖的官能团^[20]。KGM中醇羟基(CH—OH)的C—O伸缩振动吸收峰在1084.00 cm⁻¹,而CCNC0.2、CCNC0.5、CCNC0.8和CCNC1.0中醇羟基的吸收峰发生红移,均出现在1065 cm⁻¹,说明有

序结构增加^[26]。而在1650~1900 cm⁻¹附近出现的吸收峰,说明分子间存在C=O双键的伸缩振动^[21],KGM、CCNC0.2、CCNC0.5、CCNC0.8和CCNC1.0红外光谱曲线中吸收峰均出现在1730.38 cm⁻¹,说明复合凝胶体系分子间存在C=O双键的伸缩振动。3200~3650 cm⁻¹附近处是—OH基的伸缩振动吸收峰^[15],为多糖的特征峰;KGM中—OH基的吸收峰出现在3424 cm⁻¹;CCNC0.2、CCNC0.5、CCNC0.8和CCNC1.0中—OH基的吸收峰分别出现在3414、3414、3414、3406 cm⁻¹,相较于KGM水凝胶,此吸收峰更宽、强度减弱,可以表明KGM和CCNC相互作用后分子间存在—OH基伸缩振动,降低了吸收峰强度。在2800~3000 cm⁻¹范围内出现吸收峰表明存在C—H键伸缩振动^[23],KGM吸收峰出现在2887 cm⁻¹,对于CCNC0.2、CCNC0.5、CCNC0.8和CCNC1.0,则在2889、2889、2887、2889 cm⁻¹观察到主要吸收峰。

KGM水凝胶和CCNC/KGM复合凝胶的红外光

谱比较,可以说明,这一系列特征峰的伸缩振动与 CCNC 分子间存在氢键等相对较弱的分子作用力,使得 CCNC/KGM 复合凝胶对温度较为敏感,当温度超过一定范围时,结构容易被破坏。

2.2.3 热重曲线分析结果

CCNC/KGM 复合凝胶的热重曲线见图 6。从图 6 中明显看到,当温度达到 100 °C 时,所有凝胶样品质量有略微减少,这主要为凝胶样品中结合水分的去除。随着温度的上升,样品在未达到 242 °C 之前,质量较为稳定,此时应是凝胶多糖物质发生解聚的诱导期,还没有发生分解反应。当温度达到 242 °C 后, KGM 水凝胶熔融,质量损失率极高,最终在 344 °C 质量只剩下 18% 左右;而添加了 0.2、0.5、0.8、1.0 g 的 CCNC 后,凝胶分别在 228、233、231、219 °C 就发生了熔融现象,这是因为复合凝胶结构中的纤维素成分逐渐热降解,引起空间网络骨架和分子链的断裂,从而导致了分子链上基团的分解^[19],此现象与 2.2.2 分析结果一致。虽然 CCNC 的加入降低了复合凝胶的熔点温度,但是 CCNC/KGM 质量比为 0.8:1.5 时形成的凝胶,在 344 °C 左右的质量还有 38% 左右,其质量损失率仅为 KGM 水凝胶的一半。较低的质量损失率可能是因为 CCNC 和 KGM 在复配形成凝胶的过程中其分子链间形成的空间网络结构,以及聚合物分子链团相互靠近、缠结,导致其结构更加紧凑,此种特性使得添加复合凝胶后的产品在高温中仍能保持一定的凝胶特性。

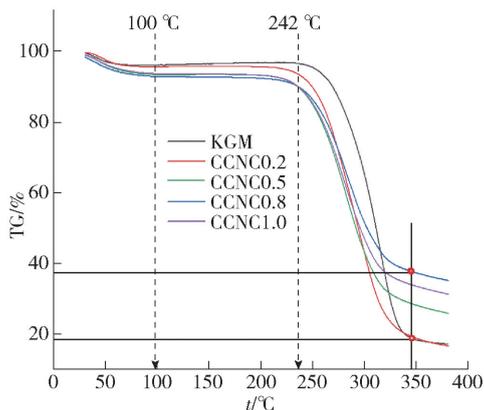


图 6 CCNC 与 KGM 复合凝胶的热重曲线

Fig. 6 Thermogravimetric curves of CCNC and KGM composite gels

3 结 论

本研究将 2 种高分子多糖,即魔芋葡甘聚糖

(KGM) 与羧基化纤维素纳米晶须(CCNC),以不同比例进行复配,结果表明,在一定范围内(≤ 0.8 g),随着 CCNC 质量的增加,复合凝胶的弹性也随之增大,抗剪切能力得到了有效提高。观察复合凝胶的结构可以发现,通过添加 CCNC,减少了复配体系的结构断层和空洞,改善了结构的紧密性和稳定性,获得了更加优秀的凝胶性能。红外光谱分析和热重曲线分析发现,由于 KGM 与 CCNC 分子间存在氢键等相对较弱的分子作用力,CCNC/KGM 复合凝胶对温度较为敏感,CCNC 的添加并未能有效提高复合凝胶体系的熔融温度,但却极大提高了复合凝胶的保重率,使其在高温中仍能保留一定的凝胶特性。通过以上指标可以得出,CCNC 与 KGM 的较优质量比为 0.8:1.5。

CCNC 的加入有效提高了 KGM 复合凝胶的黏弹性、凝胶强度和高温下的质量保留率,这些优良的性能将使复合凝胶应用到更加广泛的领域。希望本研究能为 CCNC 与 KGM 复合凝胶的开发和应用提供参考,但是目前,CCNC 与 KGM 的分子作用机制尚不够明确,有待下一步深入研究。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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, 134:285-292.
- [3] MAEKAJIK K. Determination of acidic component of konjac mannan [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1978, 42(1):177-178.
- [4] KATO K, WATANABE T, MATSUDA K. Studies on the chemical structure of konjac mannan part II: isolation and characterization of oligosaccharides from the enzymatic hydrolysate of mannan [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1970, 34:532-539.
- [5] SHIMAHARA H, SUAUKI H, SUGIYAMA N, et al. Isolation and characterization of oligosaccharides from an enzymic hydrolysate of konjac glucomannan [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1975, 39(2): 293-299.

- [6] FITZSIMONS S M, TOBIN J T, MORRIS E R. Synergistic binding of konjac glucomannan to xanthan on mixing at room temperature [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22: 36 – 46.
- [7] 王晓珊, 袁毅, 龚静妮, 等. 刺云实胶/魔芋葡甘聚糖复合凝胶流变性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(10): 1707 – 1712.
- WANG X S, YUAN Y, GONG J N, et al. Rheological properties of tara gum/konjac glucomannan blend hydrogels [J]. *Fine Chemical*, 2018, 35(10): 1707 – 1712.
- [8] 姚文润, 徐清华. 纳米纤维素制备的研究进展[J]. *纸和造纸*, 2014, 33(11): 49 – 55.
- YAO W R, XU Q H. Research development of nanocellulose preparation [J]. *Paper and Paper Making*, 2014, 33(11): 49 – 55.
- [9] XU X, LI B, KENNEDY J F, et al. Characterization of konjac glucomannan-gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 70(2): 192 – 197.
- [10] WU C, PENG S, WEN C, et al. Structural characterization and properties of konjac glucomannan/curdlan blend films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 497 – 503.
- [11] ALVAREZ M F, LANDIN M, LACIK I, et al. Konjac glucomannan and konjac glucomannan/xanthan gum mixtures as excipients for controlled drug delivery systems: diffusion of small drugs [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, 349(1/2): 11 – 18.
- [12] 温成荣, 潘娟, 庞杰. 魔芋葡甘聚糖/威兰胶体系流变性能研究[J]. *粮食与油脂*, 2014, 27(6): 31 – 35.
- WEN C R, PAN J, PANG J. Study on rheological properties of KGM/WG blending system [J]. *Cereals & Oils*, 2014, 27(6): 31 – 35.
- [13] 龚静妮, 杨金初, 袁毅, 等. 魔芋葡甘聚糖/黄耆胶复合水凝胶的流变特性及质构性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(12): 78 – 84.
- GONG J N, YANG J C, YUAN Y, et al. Rheology and texture properties of konjac glucomannan-gum tragacanth hydrogel [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(12): 78 – 84.
- [14] 倪俊杰, 曹连鹏, 傅玉颖, 等. 魔芋葡甘聚糖与黄原胶复配凝胶的协同作用及其流变特性[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(10): 64 – 74.
- NI J J, CAO L P, FU Y Y, et al. The synergy of mixed gels of konjac glucomannan and xanthan and its rheological behavior [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018, 18(10): 64 – 74.
- [15] 刘子奇, 王林, 王维海, 等. α -纤维素/魔芋葡甘聚糖复合水凝胶的制备及其性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(7): 1131 – 1143.
- LIU Z Q, WANG L, WANG W H, et al. Preparation and properties of α -cellulose/konjac glucomannan composite hydrogels [J]. *Fine Chemical*, 2018, 35(7): 1131 – 1143.
- [16] 张碟, 蔡杰, 徐威, 等. 纤维素纳米纤维水凝胶的构筑与吸附性能研究[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(2): 92 – 98.
- ZHANG D, CAI J, XU W, et al. Synthesis, characterization and adsorption property of cellulose nanofiber-based hydrogels [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(2): 92 – 98.
- [17] 王昭. 聚乳酸/纤维素晶须复合物的结晶行为与性能可控性研究[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2015.
- WANG Z. Crystallization behavior and controllable performance of poly(lactic acid)/nanocellulose whiskers composites [D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2015.
- [18] 郭瑞, 丁恩勇. K-卡拉胶与纳米微晶纤维素凝胶化的研究[J]. *林产化学与工业*, 2007, 27(2): 120 – 122.
- GUO R, DING E Y. Study on gelation of K-carrageenan with cellulose nanocrystals [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2007, 27(2): 120 – 122.
- [19] TAKAYANAGI M, UEMURA S, MINAMI S. Application of equivalent model method to dynamic rheological properties of crystalline polymer [J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 2007, (5): 113 – 122.
- [20] HOSSEINI P S H, MATIA M L, GOH K K T, et al. Steady shear flow behavior of gum extracted from *Ocimum basilicum* L. seed: effect of concentration and temperature [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 101(3): 236 – 243.
- [21] YAICH H, GARNA H, BESBES S, et al. Impact of extraction procedures on the chemical, rheological and textural properties of ulvan from *Ulva lactuca* of Tunisia coast [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 40(11): 53 – 63.
- [22] FAN L, YI J, TON J, et al. Preparation and characterization of oxidized konjac glucomannan/carboxymethyl chitosan/graphene oxide hydrogel [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 91: 358 – 367.
- [23] LI Z, SU Y, HAQ M A, et al. Konjac glucomannan/

- polyacrylamide bicomponent hydrogels: self-healing originating from semi-interpenetrating network [J]. *Polymer*, 2016, 103: 146 – 151.
- [24] XIN C, CHEN J, LIANG H, et al. Confirmation and measurement of hydrophobic interaction in sol-gel system of konjac glucomannan with different degree of deacetylation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 337 – 342.
- [25] LUO X, HE P, LIN X. The mechanism of sodium hydroxide solution promoting the gelation of konjac glucomannan (KGM) [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(1): 92 – 99.
- [26] DERKACH S R, ILYIN S O, MAKLAKOVA A A, et al. The rheology of gelatin hydrogels modified by K-carrageenan [J]. *LWT Food Science and Technology*, 2015, 63(1): 612 – 619.

Effect of Carboxyl Cellulose Nanocrystalline on Properties of Konjac Glucomannan Composite Hydrogel

NING Qian¹, GUO Yonghui¹, WU Chunhua², PANG Jie^{2,*}, WU Xianhui^{3,*}

(1. *Jinshan College of Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China;*

2. *College of Food Science, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China;*

3. *Ningde Vocational and Technical College, Fu'an 355000, China)*

Abstract: In order to improve the viscoelasticity, gel strength and thermal properties at high temperature of konjac glucomannan (KGM) gels, 0.2, 0.5, 0.8 g, and 1.0 g carboxyl cellulose nanocrystalline (CCNC) was used to mix with 1.5 g KGM, and the composite hydrogel and blank control were prepared. The microstructure, characteristic functional groups and quality retention of CCNC/KGM hydrogels with different proportions were characterized by rheometer, scanning electron microscope, infrared spectroscopy and thermogravimetry analysis. The results showed that in a certain proportion range (≤ 0.8 g), the viscosity of the system was higher with the increasing of CCNC proportion. Scanning electron microscopy showed that the gel network structure formed by synergistic interaction with KGM was rich in addition of 0.8 g CCNC, and the gel weight loss of this compound ratio decreased by nearly 50% compared with that of pure KGM hydrogel at the molten state. The composite hydrogel exerted better thermal performance and retained some gel properties at high temperature. When the mass ratio of CCNC/KGM was about 0.8 : 1.5, the viscoelasticity, gel strength and thermal properties at high temperature of the hydrogel were optimal.

Keywords: konjac glucomannan; carboxyl cellulose nanocrystalline; composite hydrogel; viscoelasticity; gel strength; thermal properties

(责任编辑:叶红波)