

## 钙离子诱导的海藻酸钠/黄原胶凝胶化临界行为研究\*

张 帆 毛 鹏 孔慧玲 赵 萌 方亚鹏\*\* Katsuyoshi Nishinari Glyn O. Phillips

(湖北工业大学轻工学部食品与制药工程学院 菲利普斯亲水胶体研究中心 武汉 430068)

**摘 要** 研究了海藻酸钠/黄原胶混合体系的相行为及其对海藻酸钠-钙离子凝胶化临界行为的影响. 当海藻酸钠浓度为 0.5 wt% 时, 随着黄原胶的添加, 混合体系出现相容、相分离及液晶 3 种不同的相行为. 与纯黄原胶溶液相比, 海藻酸钠/黄原胶混合溶液在更低的黄原胶浓度下开始形成液晶, 这是由于混合体系中相分离的发生导致了黄原胶有效浓度升高. 利用葡萄糖酸内酯 (GDL) 在线酸化 Ca-EDTA, 释放钙离子, 研究了不同钙离子引入量时 ( $f = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{COO}^-]$ ) 混合体系的黏弹性. Winter-Chambon 分析发现临界凝胶点 ( $f_{\text{gel}}$ ) 随黄原胶浓度的增加而降低. 当相分离发生时, 临界凝胶点急剧降低, 当液晶结构形成后, 临界凝胶点呈现上升趋势. 通过对比 Winter-Chambon 方法和临界凝胶点模量松弛法所测得的松弛临界指数 ( $n''$  和  $n'$ ), 发现黄原胶的添加使海藻酸钠临界凝胶失去结构自相似性. 相分离的发生导致临界凝胶结构排列更加致密, 而液晶的出现使临界凝胶结构排列相对疏松.

**关键词** 海藻酸钠, 黄原胶, 混合物, 凝胶化, 临界行为, 分形维数

天然高分子包括多糖、蛋白质等亲水胶体. 由于具有环境友好性、生体适应性、生物活性等诸多优点, 它们在食品、化妆品、医学材料、包装材料等领域应用极为广泛. 全球每年消耗水溶性天然高分子接近  $2 \times 10^7$  万吨, 市值达 240 亿美元. 但是, 天然高分子在材料设计时受自身固有弱点的限制: 种类有限、化学结构相对单一, 在物性设计中可利用的选择较少. 利用天然高分子混合溶液复杂多样的相行为, 如分子构象转变、溶胶-凝胶转变、相分离、液晶转变等, 可达到丰富材料微结构和物性的目的, 是解决该瓶颈的重要手段. 这些相行为在天然高分子混合溶液中往往可同时存在, 目前有关它们之间如何相互耦合共同影响材料物性的研究还较少报道.

海藻酸钠 (sodium alginate) 是由  $\alpha$ -L-古罗糖醛酸 (G) 和  $\beta$ -D-甘露糖醛酸 (M) 通过 (1→4) 连接形成的线性嵌段共聚物, 分子嵌段包括 M 嵌段、G 嵌段、和 MG 嵌段<sup>[1]</sup>. 海藻酸钠广泛应用于食品、化妆品、医药、生物技术等领域, 其与二价金属离子的络合及凝胶化是上述应用的关键科学基

础. 早在 1973 年, Rees 等就提出海藻酸钠与二价金属离子凝胶化的“蛋盒模型” (egg-box model)<sup>[2]</sup>. 在该模型中, 海藻酸钠的两个 G 嵌段与多个  $\text{Ca}^{2+}$  离子发生螯合作用,  $\text{Ca}^{2+}$  离子被两根分子嵌段夹在中间, 形成类似蛋盒的结构. 蛋盒结构起到交联点的作用, 从而诱导凝胶化<sup>[1, 2]</sup>. 黄原胶 (xanthan gum) 为野油菜黄单胞菌 (*xanthomonas campestris*) 产生的一种胞外多糖, 它由 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、D-甘露糖醛酸构成了五糖重复单元聚合体<sup>[3]</sup>. 黄原胶水溶液表现为典型的假塑性流体, 在较宽的 pH 及温度范围内具有优越的黏度稳定性, 因此黄原胶作为增稠剂、悬浮剂和稳定剂被广泛应用在食品、日用化工、医药、纺织、印染等领域. 黄原胶的高级结构是侧链和主链间通过氢键维系形成的双螺旋结构, 分子链刚性度相当大, 相关长度 (persistence length) 在高离子强度下就可达  $106 \text{ nm}$ <sup>[4]</sup>. 正是由于不对称刚性的分子结构, 黄原胶在一定的临界浓度以上可形成溶致液晶<sup>[5-7]</sup>.

近年, 海藻酸钠和黄原胶的混合体系引起人

\* 2013-02-27 收稿, 2013-05-30 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 31322043, 31171751, 31101260)、教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (项目号 NCET-12-0710)、教育部科学技术研究重点项目 (项目号 212117)、武汉市科技局科技攻关计划项目 (项目号 201120822280) 和湖北省自然科学基金杰出青年人才项目 (项目号 2012FFA004) 资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: y. fang@glyndwr. ac. uk; fangyp@mail. hbut. edu. cn

doi: 10. 3724/SP. J. 1105. 2013. 13071

们的极大兴趣,被视为一种新型的治疗胃食管反流病(gastro oesophageal reflux disease, GORD)的制剂.传统的海藻酸钠或黄原胶单一制剂基于其在胃液环境中的弱凝胶及假塑性流变性质,只能被动地阻止胃食管反流<sup>[8-13]</sup>.Boyd等<sup>[14]</sup>发现当混合海藻酸钠和黄原胶时,伴随着相分离发生体系出现液晶现象,会引起黏弹性的显著降低,而当稀释混合物时(比如人体服用后胃部的稀释),黏弹性反而出现数十倍的增加.利用该现象可开发效果更佳的响应型 GORD 制剂,同时可降低成本.

凝胶是高分子三维网络与溶剂构成的多元体系,凝胶化(gelation)是指体系从分子分散状态向形成贯穿整个体系的无限大三维网络转变的过程<sup>[15]</sup>.凝胶化转变的实质是体系中出现分子量无限大的三维高分子网络,导致产生无限长的松弛时间,溶液的黏度变得无限大,开始出现平衡模量<sup>[15]</sup>.目前,描述凝胶化转变的理论包括 Flory 和 Stockmayer 建立的支化理论、de Gennes 和 Stauffer 提出的逾渗模型等.Winter 和 Chambon 以共价键交联化学凝胶为研究对象,建立了以体系黏弹性为标尺、描述凝胶临界化行为的 Winter-Chambon 准则<sup>[16, 17]</sup>.Muthukumar 等提出了有关临界凝胶结构的分形维数概念,建立了不同条件下松弛临界指数与分形维数之间的定量关系<sup>[18]</sup>.

本文以海藻酸钠/黄原胶为研究对象,表征了混合体系的相行为,考察了相分离、液晶转变对钙离子诱导的凝胶化过程的影响,特别是对凝胶化临界行为的影响,研究结果有助于完善复杂相行为耦合下的物理凝胶化理论.此外,由于胃食管中存在复杂的混合过程和凝胶化(由钙离子和氢离子诱导),该研究对海藻酸钠/黄原胶在新型 GORD 制剂中的应用有重要指导意义.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

海藻酸钠(挪威, FMC Biopolymer),黄原胶(美国, CP Kelco),乙二胺四乙酸(EDTA)(美国, Sigma),CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(美国, Sigma),葡萄糖酸内酯(GDL)(美国, Sigma),去离子水(美国, Millipore),重水(美国, Cambridge Isotope Laboratories),4,4-二甲基-4-硅代戊磺酸钠(DSS)(美国, Cambridge Isotope Laboratories).

### 1.2 样品表征

采用凝胶渗透色谱-多角度激光光散射仪(GPC-MALLS)(美国, Wyatt Technology)测定海藻酸钠和黄原胶的分子量及分子量分布,凝胶色谱柱为 ShodexOHpak SB-805 HQ,流动相为 0.1 mol/L NaCl 水溶液,海藻酸钠 dn/dc 值为 0.150 mL/g<sup>[19]</sup>,黄原胶 dn/dc 值为 0.144 mL/g<sup>[20]</sup>.测得海藻酸钠分子量  $M_w$  为  $2.99 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.794$ ,黄原胶分子量  $M_w$  为  $3.30 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.426$ .

用<sup>1</sup>H-NMR(瑞士, Bruker AV400)测定海藻酸钠的 M、G 含量及嵌段度.样品经过适度的酸降解,具体方法见参考文献[21].实验条件:溶剂为重水,浓度为 15 mg/mL,0.5 wt% DSS 作为内标,实验温度 80 °C.测得的海藻酸钠样品的核磁图谱见图 1,根据  $\underline{GGM-5}$ 、 $\underline{MGM-5}$ 、 $\underline{GGG-5}$ 、 $\underline{MGG-5}$ 、 $\underline{MG-1}$ 、 $\underline{MM-1}$  位 H 原子所对应的峰面积<sup>[22]</sup>,可计算出 M、G 单元以及不同二体、三体的摩尔分数: $F_G = 0.473$ 、 $F_M = 0.527$ 、 $F_{GM} = 0.204$ 、 $F_{GG} = 0.290$ 、 $F_{MM} = 0.323$ 、 $F_{GGG} = 0.267$ 、 $F_{MGM} = 0.129$ 、 $F_{GGM} = 0.054$ .其中,GM、GG 和 MM 为不同的二体,GGG、MGM 和 GGM 为不同的三体.根据上述序列结构信息,进一步可计算出 G 嵌段的平均长度  $N = (F_G - F_{MGM})/F_{GGM} = 6.4$ <sup>[23]</sup>.

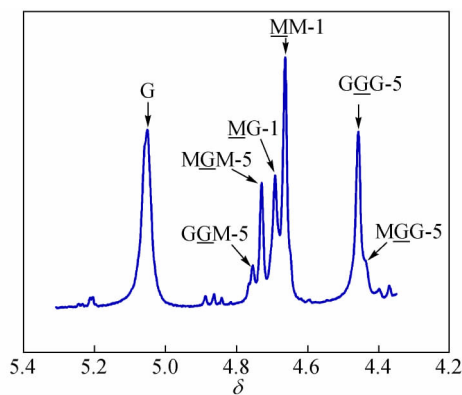


Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectra of sodium alginate sample  
The relevant peaks were assigned according to the Ref. [22]

### 1.3 海藻酸钠/黄原胶混合体系相行为的表征

配制 2 wt% 的海藻酸钠溶液和 8 wt% 的黄原胶溶液(如无特殊说明,下文中均为质量百分浓度),放置在滚轴混合器上过夜充分溶解,留作母液备用.将海藻酸钠母液和黄原胶母液以一定比例混合,保持海藻酸钠终浓度为 0.5%,改变黄原胶终浓度为 0.025%,0.05%,0.075%,0.1%,

0.25%, 0.5%, 1%, 2%, 4%, 6%.

为研究海藻酸钠/黄原胶混合体系的分相现象,将上述混合溶液在 5000 r/min 下离心 60 min,目测法判断是否有宏观相分离发生.为研究海藻酸钠/黄原胶混合体系的液晶转变,将上述混合溶液放置在偏光显微镜(丹东市百特仪器有限公司, BT-1600)下观察并拍照.

#### 1.4 Ca-EDTA 诱导海藻酸钠/黄原胶的凝胶化

海藻酸钠/黄原胶混合体系的凝胶化采用钙离子缓释法,  $f$  值表示  $\text{Ca}^{2+}$  与海藻酸钠中羧基的摩尔比值

$$f = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{COO}^-]}$$

具体实验方法:将 2% 的海藻酸钠溶液与 2% 的黄原胶溶液按一定的比例混合摇匀 3 h,加入一定浓度的 Ca-EDTA 溶液和 GDL 粉末,保持海藻酸钠的终浓度为 0.5%,改变黄原胶的终浓度: 0%, 0.02%, 0.2%, 0.5%, 1%. Ca-EDTA 的浓度根据所需的  $f$  值来决定,固定  $[\text{Ca-EDTA}]/[\text{GDL}] = 0.395$ . 标定实验表明  $[\text{Ca-EDTA}]/[\text{GDL}] = 0.395$  可保证体系最终  $\text{pH} = 4.0$ ,以使 Ca-EDTA 完全释放钙离子<sup>[24]</sup>.加入 Ca-EDTA 和 GDL 后,将样品快速搅拌均匀,静置 24 h 后进行动态流变测试.

#### 1.5 流变测试

所有流变实验均在 Haake RheoStress 6000 型(美国, Thermo Scientific)旋转流变仪上进行,采用直径为 60 mm 的平行板夹具(型号 P60 TiL),测量间距为 1 mm,温度为 25 °C.

不同  $f$  值的溶液/凝胶体系的黏弹性通过小振幅动态频率扫描和应力松弛实验表征.样品首先经应力-应变扫描实验确定线性黏弹区范围,保证小振幅动态频率扫描和应力松弛实验在线性黏弹区进行.小振幅动态频率扫描测定体系的弹性储能模量( $G'$ )和黏性损耗模量( $G''$ )随角频率  $\omega$  的变化,扫描频率范围为 0.1 ~ 100  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ .在应力松弛实验中,施加固定的剪切应变,测量松弛模量  $G(t)$  随时间  $t$  的变化,松弛时间为 20 s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 海藻酸钠/黄原胶混合体系的相行为

当固定海藻酸钠浓度为 0.5% 时,随着黄原胶浓度的增加,混合体系出现 3 种不同的相行为:相容、相分离、液晶形成.如图 2(a)所示,当黄原胶浓度为 0.025% 时,混合体系离心后无明显的相界面,可认为此时海藻酸钠与黄原胶是相容的;当黄原胶浓度高于 0.05% 时,离心后可观察到清楚的相界面,说明此时混合体系处于不相容区,发生了相分离.

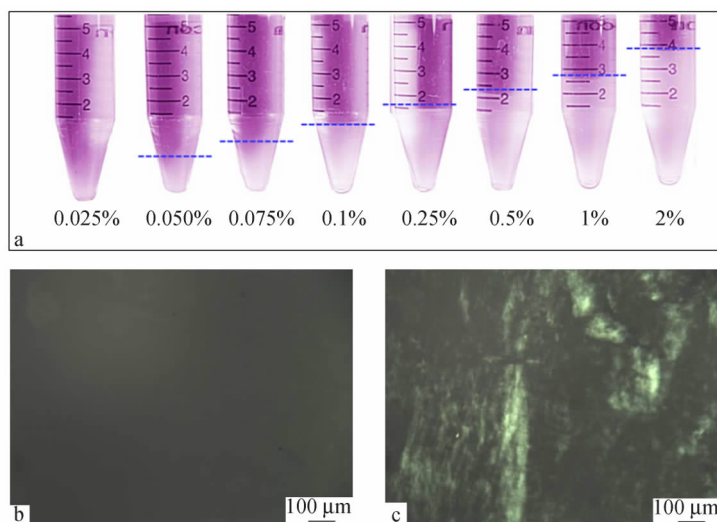


Fig. 2 Images of alginate/xanthan mixed solutions after centrifugation showing phase separation (a) and representative polarised light microscopy images showing formation of liquid crystalline structure: (b) 0.5% xanthan; (c) 2% xanthan

The alginate concentration was fixed at 0.5% and the xanthan concentration was varied.

此外,利用偏光显微镜跟踪混合体系中取向结构的形成,发现黄原胶浓度高于 0.5% 时,出现双折射各向异性(明场),说明在该浓度以上,海藻酸钠/黄原胶混合体系形成了溶致液晶<sup>[5-7]</sup>. 液晶的形成由刚性的黄原胶分子所引起<sup>[4, 25, 26]</sup>. 图 2(b) 和 2(c) 给出了特征浓度下混合体系的偏光显微镜照片. 对于 0.5% 的海藻酸钠,当黄原胶浓度为 0.5% 时,偏光显微镜视野内为均匀黑场,无明显双折射各向异性. 当黄原胶浓度为 2% 时,在偏光显微镜下可以观察到样品具有液晶态的双折射各向异性现象,表现为绞股状的纹理结构. 此外,实验结果表明,随着黄原胶浓度的增大,绞股状结构变得愈来愈粗壮(照片未给出),这与 Boyd 等的观察相一致<sup>[10]</sup>.

通过上述方法,我们绘制了海藻酸钠/黄原胶混合体系的二维相图,如图 3 所示. 两者只在非常低的浓度区间相容(图中实线以下区域),而只有当海藻酸钠 < 0.1% 或黄原胶 < 0.025% 时,两者才可在任何比率下相容. 当超出该浓度区间,相分离即可发生,随着黄原胶浓度的进一步提高,在相分离的基础上出现了液晶区. 液晶发生所需的临界黄原胶浓度(图中点线所示)随着海藻酸钠浓度的升高而降低. 对于纯黄原胶溶液,偏光显微镜观测到的临界液晶浓度为 2% (图中断线所示),与 Lee 等报道的近似分子量的黄原胶实验数据基本一致<sup>[4]</sup>. 可以看出,纯黄原胶的临界液晶浓度明显高于海藻酸钠/黄原胶混合体系的临界液晶浓度. 这可归结于相分离的发生,导致黄原胶富集相中有效浓度的升高,从而促进了液晶在较低黄原胶浓度下即可形成.

## 2.2 钙离子诱导的海藻酸钠/黄原胶混合体系的溶胶-凝胶转变

通过小振幅动态流变实验跟踪了海藻酸钠/黄原胶混合体系在不同  $f$  值下的黏弹性变化. 图 4(a) 显示了 0.5% 海藻酸钠纯溶液在不同  $f$  值下  $G'$  和  $G''$  的角频率  $\omega$  依赖性. 图 4(b) 示例了一个典型混合体系(0.5% 海藻酸钠/0.02% 黄原胶)在不同  $f$  值下  $G'$  和  $G''$  的  $\omega$  依赖性. 可以看出,  $f$  值较小时,在低频区  $G' < G''$ ,在高频区  $G' > G''$ ,这是典型黏弹性液体的特征行为<sup>[27]</sup>. 此时,虽然海藻酸钠与钙离子发生络合、交联作用,分子尺寸增大,但钙离子添加量较少,三维凝胶结构尚未形成. 当  $f$  达到某一个临界值,  $G'$  平行于  $G''$ . 随着  $f$  值的进一步增大,  $G'$  与  $G''$  再度出现交叉,但是在

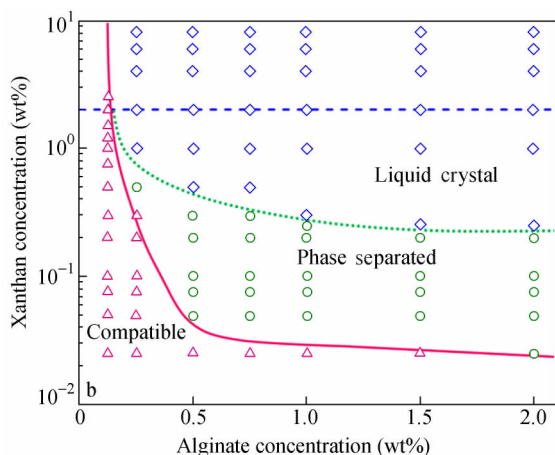


Fig. 3 Phase diagram of alginate/xanthan mixed solutions; ( $\Delta$ ) compatible region, ( $\circ$ ) phase separation and ( $\diamond$ ) liquid crystalline region

The solid and dotted lines represent the phase boundaries. The dashed line marks the threshold concentration of xanthan required to form liquid crystals in the absence of alginate

低频区  $G' > G''$ ,在高频区  $G' < G''$ ,这是橡胶状弹性体的特性行为<sup>[28]</sup>. 此时,钙离子的添加量足以交联海藻酸钠分子,形成贯穿整个体系的无限大三维网络结构,动态模量中弹性的贡献已经超过了黏性的贡献. 高频区  $G' < G''$  的现象在 Lu 等的研究中也报道<sup>[27]</sup>,可能原因包括:(1)凝胶结构在高频区破坏,导致黏性贡献增加;(2)局部分子链段或凝胶次级结构在高频区发生松弛,导致能量损耗,黏性增加.

Winter 和 Chambon 仔细研究了化学交联凝胶在凝胶化过程中黏弹性的变化<sup>[16, 17]</sup>,发现在临界凝胶点时,储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  与角频率  $\omega$  有如下关系

$$G' \sim G'' \propto \omega^n \quad (1)$$

同时,损耗角的正切值  $\tan\delta$  为

$$\tan\delta = G'(\omega)/G''(\omega) = \tan(n\pi/2), \quad (2)$$

$n$  为临界指数.

方程(1)和(2)说明在临界凝胶点  $G'$  和  $G''$  具有相同的角频率依赖性,在双对数图上互相平行,同时  $\tan\delta$  在临界凝胶点失去角频率依赖性,不同角频率下的  $\tan\delta$  交汇于一点. 虽然 Winter-Chambon 准则是基于化学凝胶建立起来的半经验公式,但大量研究表明它同样可适用于物理凝胶<sup>[29-32]</sup>. 根据 Winter-Chambon 准则中  $G'$  和  $G''$  的平行关系,可判断 0.5% 的海藻酸钠的临界凝胶点在  $f_{gel} = 0.10$ , 见图 4(a); 0.5% 海藻酸钠/

0.02% 黄原胶的  $f_{\text{gel}} = 0.09$ , 见图 4(b). 图 4(c) 和图 4(d) 为这两个代表性体系在不同角频率下  $\tan\delta$  随  $f$  的变化图.  $\tan\delta$  值分别交汇于  $f_{\text{gel}} = 0.101$

和 0.094, 与前述方法确定的临界凝胶点一致, 说明 Winter-Chambon 准则适用于钙离子诱导的海藻酸钠/黄原胶凝胶化过程.

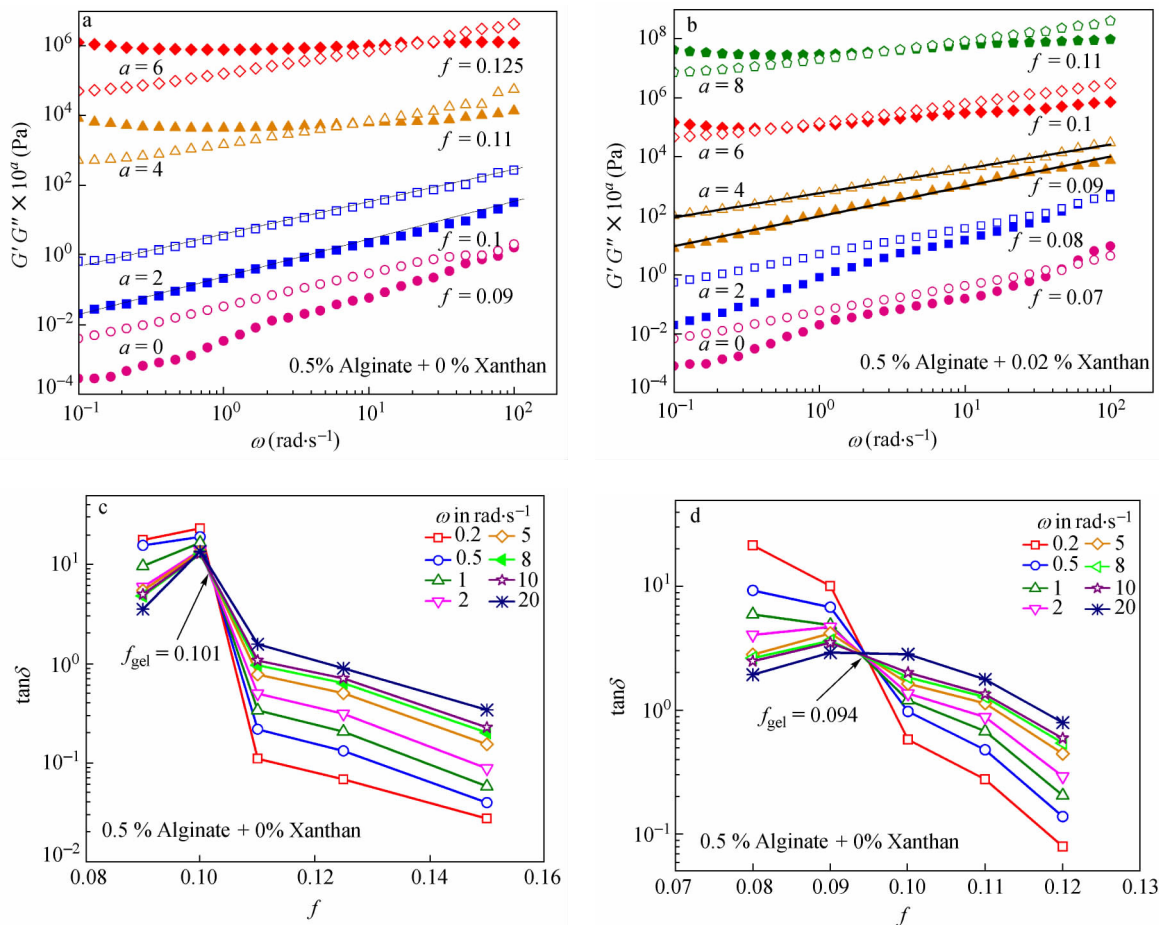


Fig. 4 Angular frequency  $\omega$  dependence of storage modulus  $G'$  (solid symbol) and loss modulus  $G''$  (open symbol) for 0.5% alginate (a) and 0.5% alginate/0.02% xanthan (b) with different  $f$  values

The data have been vertically shifted by a factor of  $10^a$  to avoid overlapping. The corresponding plots of  $\tan\delta$  against  $f$  at different angular frequencies  $\omega$  are presented in (c) and (d), respectively.

以此类推, 可求得海藻酸钠浓度为 0.5%, 不同黄原胶添加量  $c_x$  下的  $f_{\text{gel}}$  值, 见表 1 和图 5. 表 1 也给出了一组文献报道的纯海藻酸钠 MLGH 的临界凝胶参数<sup>[24,27]</sup>. MLGH 与本研究中所用海藻酸钠具有相近的分子参数:  $M_w = 6.20 \times 10^5$ ,  $F_C = 0.62$ . 当  $c_x = 0$  时 (即纯海藻酸钠),  $f_{\text{gel}}$  为 0.101, 接近于 2% MLGH 的  $f_{\text{gel}} = 0.098$ . 当  $c_x = 0.02\%$  时 (相容区),  $f_{\text{gel}}$  为 0.094, 与纯海藻酸钠的  $f_{\text{gel}}$  无明显差别. 当  $c_x > 0.02\%$ ,  $f_{\text{gel}}$  陡然降低至 0.03 附近. 该降低与相分离出现在同一浓度区间, 推测可能由相分离所引起. 当  $c_x > 0.5\%$ ,  $f_{\text{gel}}$  转为上升趋势, 这与液晶的形成同步. 对于海藻酸钠/黄原胶

混合溶液, 伴随着相分离的发生, 出现不同的微相区域. 由于相分离的富集作用, 导致海藻酸钠富集相的有效浓度显著提高, 因此更容易形成贯穿整个体系的三维凝胶网络结构, 导致临界凝胶点所需的钙离子浓度减少,  $f_{\text{gel}}$  显著降低. 在海藻酸钠纯溶液的凝胶化过程中, Lu 等发现  $f_{\text{gel}}$  随着海藻酸钠浓度的升高而降低<sup>[33]</sup>. 当液晶形成时, 混合体系中出现明显的纹股状纹理结构 (如图 2 所示), 该液晶结构可能会影响凝胶过程中海藻酸钠三维网络结构的形成, 因此临界凝胶点所需的钙离子浓度增加, 导致  $f_{\text{gel}}$  升高.

**Table 1** Critical gel parameters for alginate/xanthan mixtures

Alginate (wt%)	Xanthan (wt%)	Phase behaviour	$f_{gel}$	$n^w$	$n^r$
0.5	0.00	Compatible	0.101	0.661	0.645
0.5	0.02	Compatible	0.094	0.624	0.601
0.5	0.20	Phase separation	0.030	0.471	0.370
0.5	0.50	Phase separation	0.029	0.430	0.290
0.5	1.00	Liquid crystal	0.043	0.448	0.347
2% MLGH *	0.00	N/A	0.098	0.720	0.630

\* According to the Refs. [24, 27]

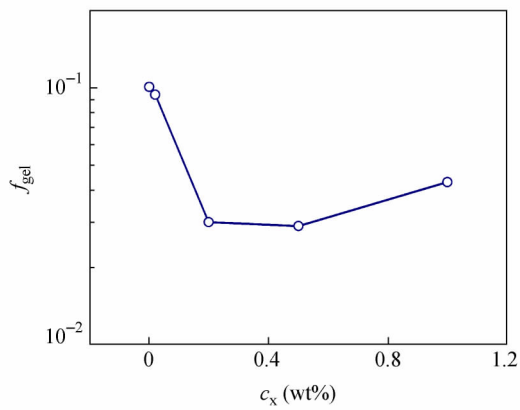


Fig. 5 Plot of critical gel point  $f_{gel}$  as a function of xanthan concentration  $c_x$  for the gelation of alginate/xanthan mixtures at a fixed alginate concentration of 0.5%

### 2.3 钙离子诱导的海藻酸钠与黄原胶混合体系的凝胶化临界行为

Winter 和 Chambon 准则的建立是基于下述普适的凝胶化临界状态松弛模量  $G(t)$ :

$$G(t) = St^{-n} \quad (3)$$

其中  $S$  是凝胶刚性,  $n$  为临界指数. 如图 6 所示, 在临界凝胶点附近, 不同的海藻酸钠/黄原胶混合溶液  $G(t)$  与  $t$  在双对数坐标中具有近似线性关系, 说明这些临界凝胶符合普适的松弛模量方程. 通过方程(2)和方程(3), 也即为图 4 中  $\tan\delta$  的交汇点以及图 6 中直线的斜率, 可求得松弛临界指数, 分别标记为  $n^w$  和  $n^r$  (见表 1). 图 7 比较了  $n^w$  和  $n^r$  以及它们随黄原胶浓度  $c_x$  的变化趋势. 在相容区, 即  $c_x = 0$  和 0.02%, 两种方法计算的松弛临界指数基本一致, 说明相容区海藻酸钠/黄原胶混合体系的临界凝胶结构具有自相似性<sup>[34]</sup>. 在相分离和液晶区, 即  $c_x > 0.02\%$ ,  $n^w$  与  $n^r$  明显有较大差别, 且  $n^w > n^r$ , 说明临界凝胶不具备自相似的分形结构<sup>[34]</sup>. 这可能是在相分离和液晶区, 由于相分离微相结构和液晶相结构的出现, 使整个临界凝胶体系失去了自相似结构. 另一方面, 这些异相结

构有可能干扰凝胶化过程的随机交联, 扰乱了自相似凝胶分形结构的生长. Lu 等<sup>[15, 27, 33-34]</sup> 研究了不同分子量、不同 M/G 含量以及不同浓度海藻酸钠的凝胶化临界行为, 发现  $n^w$  与  $n^r$  基本相等, 说明纯海藻酸钠不论分子参数和浓度, 临界凝胶普遍具有自相似结构. 当引入黄原胶时, 这种结构自相似性在相容区得到了保留, 而在相分离和液晶区得到了破坏.

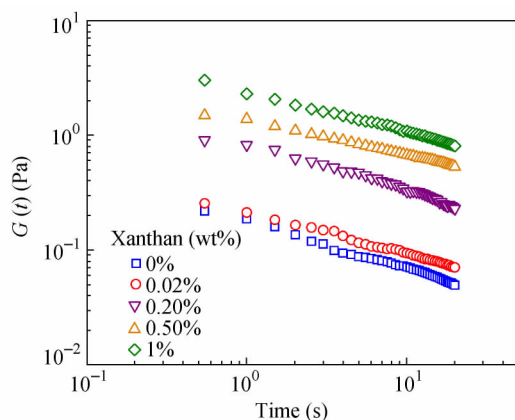


Fig. 6 Time dependence of relaxation modulus  $G(t)$  for different alginate/xanthan mixtures in the proximity of critical gel points

The alginate concentration was fixed at 0.5% and the xanthan concentration was varied.

随着黄原胶浓度  $c_x$  的升高,  $n^w$  和  $n^r$  先急剧降低后略微升高, 分别对应于相分离和液晶的出现, 暗示临界凝胶结构的排列随不同相行为的出现, 发生明显改变<sup>[33]</sup>, 这可在分形维数的讨论中得到更直观的体现. 此外, 对于所有体系,  $n^w$  和  $n^r$  都低于逾渗模型预测的 0.71, 表明凝胶结构的生长不具有完全随机的特性<sup>[27]</sup>. 纯海藻酸钠的临界指数  $n^w$  和  $n^r$  会随分子量、M/G 含量和海藻酸钠浓度的不同而改变, 但总体上在 0.80 ~ 0.30 之间变化<sup>[15, 27, 33, 34]</sup>. 海藻酸钠/黄原胶混合体系的临界指数处于同一数值范围.

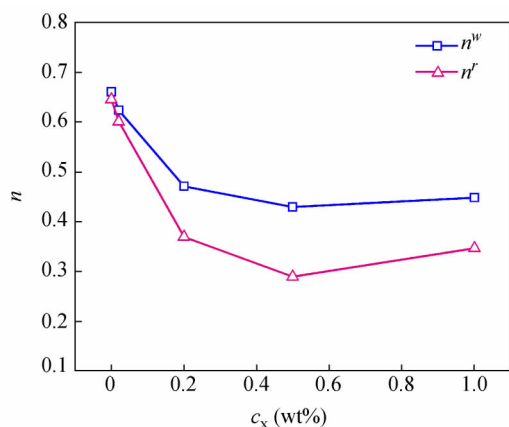


Fig. 7 Change of relaxation critical exponent  $n^w$  and  $n^r$  as a function of xanthan concentration  $c_x$  for alginate/xanthan mixtures at critical gel points

The alginate concentration was fixed at 0.5% and xanthan concentration was varied.

## 2.4 海藻酸钠/黄原胶混合体系临界凝胶的分形维数

Muthukumar 研究了多分散体系的凝胶化过程<sup>[18]</sup>,指出当流体力学相互作用被完全屏蔽而排斥体积作用占主导地位时,分形维数  $d_f$  与松弛临界指数  $n$  的关系如下:

$$n = \frac{d}{d_f + 2} \quad (4)$$

当流体力学相互作用和排斥体积作用都被完全屏蔽时,  $d_f$  与  $n$  的关系如下:

$$n = \frac{d}{d_f + 2} = \frac{d(d + 2 - 2d_f)}{2(d + 2 - d_f)} \quad (5)$$

其中  $d$  为空间维度,在该研究中  $d = 3$ . 根据 Muthukumar 的理论假设,分形维数  $d_f$  愈大,临界凝胶的结构排列愈致密,分形维数  $d_f$  愈小,临界凝胶的结构排列愈疏松.

基于  $n^w$  和  $n^r$ ,利用方程(4)和(5)计算的海藻酸钠/黄原胶混合体系的临界凝胶分形维数 ( $d_f^w, d_f^r$ ) 分别见图 8(a) 和 8(b). 图 8(a) 中大部分的分形维数远远大于 3, 超过实际空间维度,说明利用方程(4)计算分形维数不合理. 这可能是由于随着黄原胶浓度的增加,体系的排斥体积作用被明显减弱,分子接近于无扰状态<sup>[27]</sup>. 当假定排斥体积作用被完全屏蔽,计算所得的分形维数低于 3, 如图 8(b) 所示, 比较合理. 当  $c_x > 0.02\%$  时,即出现相分离时,分形维数  $d_f^w$  和  $d_f^r$  都显著增大,说明临界凝胶的结构排列更加致密. 当  $c_x > 0.5\%$  时,即液晶形成时,分形维数  $d_f^w$  和  $d_f^r$  略有

降低趋势,说明临界凝胶的结构排列趋于疏松. 这同样可从相分离和液晶引起的微相结构变化来解释:相分离的发生将海藻酸钠富集于海藻酸钠富集相,等同于海藻酸钠有效浓度的升高,从而使临界凝胶点时的凝胶结构更加致密;在液晶区,由于黄原胶液晶结构的形成,特别是粗壮的纹股状纹理结构的存在,阻碍了凝胶结构的多维度生长,使临界凝胶结构变得相对疏松. 对于纯海藻酸钠,分子量或浓度的增加会导致  $d_f$  变大,使临界凝胶的结构排列更加致密<sup>[15,27,33-34]</sup>.

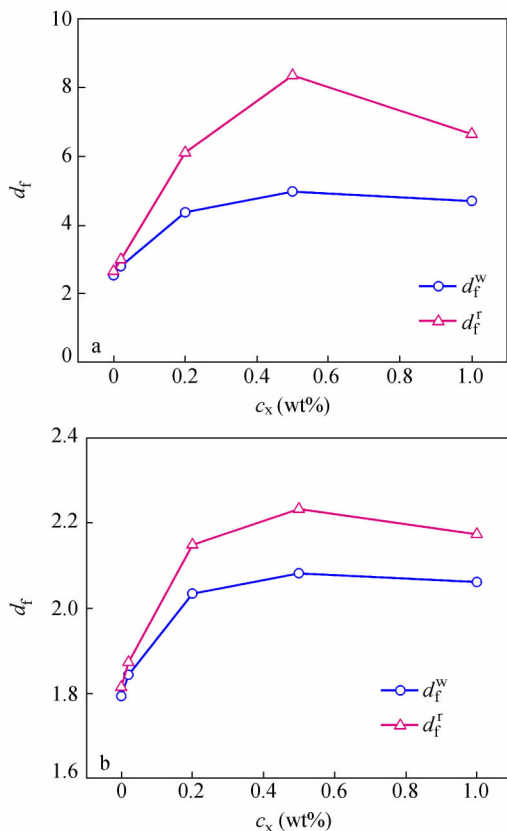


Fig. 8 Effect of xanthan concentration on the fractal dimension  $d_f$  of the critical gels of alginate/xanthan mixtures: (a) according to equation (4) where excluded volume effect is dominant; (b) according to equation (5) where excluded volume effect is completely screened

The alginate concentration was fixed at 0.5% and xanthan concentration was varied.

## 3 结论

在不同的浓度区间,海藻酸钠与黄原胶混合溶液可出现 3 种相行为:相容、相分离及液晶. 当钙离子诱导的海藻酸钠凝胶化与 3 种相行为耦合时,表现出不同的临界行为. 在相容区,海藻酸钠/黄原胶混合体系的临界凝胶具有结构自相似性,

而在相分离和液晶区则失去结构自相似性. 相分离的出现引起临界凝胶点急剧降低(即所需钙离子显著减少), 临界凝胶在结构排列上变得致密, 这是由于相分离的富集作用在一定程度上增大了

海藻酸钠的有效浓度. 与之相对应, 液晶的形成引起临界凝胶点升高(即所需钙离子增多), 临界凝胶在结构排列上趋于疏松, 这是胶股状液晶结构影响所致.

## REFERENCES

- Fang Y P, Al-assaif S, Phillips G O, Nishinari K, Funami T, Williams P A, Li L B. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 2456 ~ 2462
- Grant G T, Morris E R, Rees D A, Smith P J C, Thomas D. *FEBS Lett*, 1973, 32(1): 195 ~ 198
- Morris E R. *Abstr Am Chem Soc*, 1976, 172( SEP3 ): 19 ~ 19
- Lee H C, Brant D A. *Macromolecules*, 2002, 35: 2212 ~ 2222
- Maret G, Milas M, Rinaudo M. *Polym Bull*, 1981, 4(5): 291 ~ 297
- Rinaudo M, Milas M. *Carbohydr Polym*, 1982, 2: 264 ~ 269
- Milas M, Rinaudo M. *Polym Bull*, 1983, 10(5-6): 271 ~ 273
- Boyd M J, Mitchell J R, Hampson F C, Jolliffe I G, Dettmar P W, Melia C D. *J Pharm Pharmacol*, 2004, 56S: S48 ~ S49
- Boyd M J, Mitchell J R, Hampson F C, Jolliffe I G, Dettmar P W, Melia C D. *Phase Separation Behaviour in Xanthan and Sodium Alginate Mixtures*. In: Williams P A, Phillips G O, eds. *Gums and Stabilizers for the Food Industry 12*. England: Royal Soc Chemistry, 2004. 262 ~ 271
- Boyd M J, Hampson F C, Jolliffe I G, Dettmar P W, Mitchell J R, Melia C D. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23: 2458 ~ 2467
- Mandel K G, Daggy B P, Brodie D A, Jacoby H I. *Aliment Pharm Therap*, 2000, 14(6): 669 ~ 690
- Marciani L, Gowland P A, Spiller R C, Manoj P, Moore R J, Young P, Al-Sahab S, Bush D, Wright J, Fillery-Travis J. *J Nutr*, 2000, 130(1): 122 ~ 127
- Tang M, Dettmar P W, Batchelor H K. *Int J Pharm*, 2005, 292: 169 ~ 177
- Boyd M J. *The Phase Behaviour of Xanthan Based Biopolymer Mixtures*. Doctoral Dissertation of the University of Nottingham, 2005
- Lu Lu (鲁路), Liu Xinxing (刘新星), Tong Zhen (童真). *Polym Bull(高分子通报)*, 2008, (11): 39 ~ 46
- Winter H H, Chambon F. *J Rheol*, 1986, 30(2): 367 ~ 382
- Chambon F, Winter H H. *J Rheol*, 1987, 31(8): 683 ~ 697
- Muthukumar M. *Macromolecules*, 1989, 22: 4656 ~ 4658
- Rioux L E, Turgeon S L, Beaulieu M. *Carbohydr Polym*, 2007, 69(3): 530 ~ 537
- Sato T, Norisuye T, Fujita H. *Polym J*, 1984, 16(4): 341 ~ 350
- Grasdalen H, Larsen B, Smidsrod O. *Carbohydr Res*, 1979, 68: 23 ~ 31
- Grasdalen H. *Carbohydr Res*, 1983, 118: 255 ~ 260
- Funami T, Fang Y P, Noda S, Ishihara S, Nakauma M, Draget K I, Nishinari K, Phillips G O. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23: 1746 ~ 1755
- Liu X X, Qian L Y, Shu T, Tong Z. *Polymer*, 2003, 44: 407 ~ 412
- Lee H C, Brant D A. *Macromolecules*, 2002, 35: 2223 ~ 2234
- Lee H C, Brant D A. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 742 ~ 753
- Lu L, Liu X X, Dai L, Tong Z. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2150 ~ 2156
- Fang Y P, Takahashi R, Nishinari K. *Biopolymers*, 2004, 74: 302 ~ 315
- Fang Y P, Nishinari K. *Biopolymers*, 2004, 73: 44 ~ 60
- Nijenhuis K T, Winter H H. *Macromolecules*, 1989, 22: 411 ~ 414
- Richtering H W, Gagnon K D, Lenz R W, Fuller R C, Winter H H. *Macromolecules*, 1992, 25: 2429 ~ 2433
- Michon C, Cuvelier G, Launay B. *Rheol Acta*, 1993, 32: 94 ~ 103
- Liu Xinxing (刘新星), Qian Liying (钱丽颖), Shu Tan (舒坦), Lu Lu (鲁路), Tong Zhen (童真). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 484 ~ 488
- Lu L, Liu X X, Tong Z, Gao Q X. *J Phys Chem B*, 2006, 110(49): 25013 ~ 25020

## CRITICAL BEHAVIOR OF GELATION OF ALGINATE/XANTHAN MIXTURES INDUCED BY $\text{Ca}^{2+}$ IONS

Fan Zhang, Peng Mao, Hui-ling Kong, Meng Zhao, Ya-peng Fang,  
Katsuyoshi Nishinari, Glyn O. Phillips

(Glyn O. Phillips Hydrocolloid Research Center, School of Food and Pharmaceutical Engineering,  
Faculty of Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068)

**Abstract** The phase behaviors of alginate/xanthan mixtures and their influence on the critical gelation of alginate induced by  $\text{Ca}^{2+}$  ions were investigated. At a fixed concentration of alginate (0.5 wt%) and with increasing xanthan concentration, the mixtures exhibited compatible, phase separating and liquid crystalline behaviors. The formation of liquid crystals was found to occur at much lower xanthan concentrations in mixtures than that in pure xanthan solution, suggesting that the presence of alginate promoted the formation of xanthan liquid crystals. This was attributed to the increase in the effective concentration of xanthan as a result of segregative phase separation of alginate/xanthan. Via glucono- $\delta$ -lactone (GDL)-induced *in situ* release of  $\text{Ca}^{2+}$  from Ca-EDTA, the viscoelastic properties of alginate/xanthan mixtures at different levels of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $f = [\text{Ca}^{2+}]/[\text{COO}^-]$ ) were measured. Analysis by the Winter-Chambon criteria showed that the critical gel point ( $f_{\text{gel}}$ ) decreased with increasing xanthan concentration. Accompanying phase separation,  $f_{\text{gel}}$  decreased dramatically while it turned to increase in the liquid crystalline region. Comparison of the relaxation critical exponents obtained from the Winter-Chambon method and relaxation modulus suggested that the addition of xanthan led to the loss of structural self-similarity for alginate gels at the critical points. Phase separation resulted in a more compact critical gel structure whereas liquid crystalline formation made it relatively looser.

**Keywords** Alginate, Xanthan, Mixtures, Gelation, Critical behavior, Fractal dimension