

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180919001

银离子对结冷胶/聚丙烯酰胺双网络水凝胶的增强作用

刘瑞雪, 李义梦, 李迎博, 田奉献, 朱益民, 张晓静
(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450001)

摘要: 首先,以结冷胶(GG)为基体,丙烯酰胺(AAm)为单体, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,通过“一锅法”制备 GG/PAAm 双网络水凝胶(GG/PAAm DN);然后将 GG/PAAm DN 浸泡在硝酸银溶液中制得 Ag^+ 增强的 GG/PAAm DN(GG- Ag^+ /PAAm DN)。通过扫描电子显微镜、流变仪、原子吸收光谱仪、力学性能测试等手段研究了 AAm、MBA 用量及 Ag^+ 对水凝胶流变性能、微观形貌、力学性能的影响。结果表明:与 GG/PAAm DN 相比 GG- Ag^+ /PAAm DN 的储能模量升高,力学性能明显增强,压缩强度由 4.88 MPa 增大到 11.8 MPa,,断裂伸长率由 236% 增大到 320%,断裂强度由 0.1 MPa 提高到 0.26 MPa。抗菌实验表明 GG- Ag^+ /PAAm DN 具有良好的抗菌性能。

关键词: 结冷胶; 丙烯酰胺; 双网络水凝胶; 银离子

中图分类号: TB324

文献标志码: A

Enhancement Effect of Gellan Gum/Polyacrylamide Double Network Hydrogel by Silver Ion

LIU Ruixue, LI Yimeng, LI Yingbo, TIAN Fengxian, ZHU Yimin, ZHANG Xiaojing
(College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The GG/PAAm double network hydrogel was prepared by a simple “one pot method” of aqueous mixture of gellan gum (GG), acrylamide (AAm), containing N,N' -methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent, the Ag^+ enhanced GG/PAAm double network hydrogel was obtained after soaking in silver nitrate solution. The effects of AAm, MBA content and Ag^+ on the hydrogel rheological properties, microstructure and mechanical properties were studied, the results showed that a series of hydrogels could be prepared by changing the amount of crosslinking agent MBA in the system, SEM showed the double network hydrogel has an interconnected porous structure, the storage modulus of GG/PAAm hydrogels increased and $\tan \delta$ decreased significantly with the increase of MBA content in the hydrogel, due to the fact that an increasingly perfect network structure is formed inside the GG/PAAm hydrogel, indicating that the elastic properties are dominant in the hydrogel. After immersed in silver nitrate solution, Ag^+ can reorganizes the network structure, both the storage modulus and mechanical performance of GG/PAAm hydrogel is obviously enhanced, the storage modulus of hydrogel rapidly increases from 7.5 kPa to 38 kPa, which is more than 5 times higher than that of the GG/PAAm hydrogel, the compressive strength can

收稿日期: 2018-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21474092, U1704160); 河南省留学归国人员择优资助项目(002422)

作者简介: 刘瑞雪(1971-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子水凝胶、功能高分子材料。

通信联系人: 刘瑞雪, E-mail: lrx1218@hotmail.com

reach 11.8 MPa, much higher than GG/PAAm hydrogel (compression strength is 4.88 MPa), and elongation at break increased from 236% to 320%, and fracture strength increased from 0.1 MPa to 0.26 MPa. Meanwhile, antibacterial experiments show that Ag^+ enhanced GG/PAAm double network hydrogel has good antibacterial properties. Considering these excellent performance, this composite hydrogels have great potential application in antibacterial materials.

Key words: gellan gum; acrylamide; double network hydrogel; silver ion

结冷胶(GG)是一种含有羧酸根的阴离子多糖,在较高温度(约 90 °C)下溶于水,在降温冷却过程中其无规线团可形成双螺旋链,并聚集成三维网状结构脆性胶^[1-4]。GG 具有无毒^[5]、良好的生物相容性^[6]、可生物降解^[7]、强度受 pH 影响小^[8]和形成的凝胶透明度高^[9]等优点,在生物工程诸多领域中展现出广阔的应用前景^[10]。Wang 等^[12]通过冻融循环的方法制备了聚乙烯醇(PVA)-GG- Al^{3+} 复合水凝胶^[11]和 PVA-GG- Ca^{2+} 复合水凝胶,其中的阳离子起到了交联剂的作用,提高了水凝胶的力学性能和热稳定性。Bakarich^[13]等制备 Ca^{2+} 物理交联的 GG 与共价键交联的聚丙烯酰胺形成的互穿网络水凝胶,展现出优异的韧性,其可逆的离子键作用赋予水凝胶在大应变下良好的可恢复性,第一次压缩循环后应变可恢复(53±4)%。Coutinho^[14]等用甲基丙烯酸酯将 GG 功能化,进一步引发聚合制备了基于物理和化学共同交联的、性能可调节的、生物相容性良好的水凝胶。

水凝胶广泛用于伤口敷料^[15-17]。但目前报道的离子(如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等)交联的 GG 复合凝胶虽然能够显著地提高 GG 的力学性能,但以 GG 为基体制备具有抗菌性能水凝胶的研究鲜见报道。银是一种广泛使用的和公认的广谱抗菌剂,可以有效杀灭并抑制细菌、真菌和病毒^[18-19]。将银离子引入到水凝胶中,既可以进一步交联 GG 分子链提高其力学性能又可以赋予其抗菌性能。

本文设计在刚而脆的 GG 网络中加入柔而韧的聚丙烯酰胺网络,利用“一锅法”制备了 GG/PAAm 双网络水凝胶(GG/PAAm DN)。通过调节交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)的用量,得到一系列性能可控的 GG/PAAm DN。将 GG/PAAm DN 在硝酸银溶液中浸泡后,制得 Ag^+ 增强的双网络水凝胶(GG- Ag^+ /PAAm DN)。研究表明通过构筑双网络可以改善 GG 的脆性,引入 Ag^+ 可以重整网络结构增强其的力学性能,同时赋予其抗菌性能,GG- Ag^+ /PAAm DN 有望作为抗菌材料应用于生物医学领域。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

GG、丙烯酰胺(AAm)、过硫酸铵(APS):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;MBA:分析纯,天津傲然精细化工研究所;硝酸银(AgNO_3):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。其他试剂均为分析纯试剂,实验用水均为去离子水。

1.2 水凝胶的测试与表征

将制备好的水凝胶冷冻干燥,取干凝胶内部断面对其喷金处理,使用扫描电子显微镜(SEM)(JSM-6490 LV 型,日本 JEOL 公司)观察样品内部的微观结构。使用流变仪(美国 HAAKE MARS III 型,德国赛默飞世尔公司)对水凝胶的储能模量(G')和损耗因子($\tan \delta$)等流变性能进行测试,在 25 °C,应变为 1%时,对水凝胶样品进行频率扫描,扫描范围为 0.1~10 Hz。力学性能测试(拉伸和压缩)使用电子万能试验机(UTM2202,深圳三思纵横科技股份有限公司),拉伸测试中水凝胶试样为长条状,拉伸速率为 50 mm/min,压缩测试的水凝胶试样为圆柱状,压缩速率为 2 mm/min。使用原子吸收光谱仪(AAS),(ContrAA700,德国耶拿)测定水凝胶样品的银含量。

抗菌实验采用大肠杆菌(ATCC 15597)细胞,实验之前将水凝胶(样品直径 10 mm,高 1.5 mm)进行紫外灭菌 2 h,参照 Cheng^[20]的方法将大肠杆菌的悬浮液接种在琼脂培养基平板中,将样品置于其上并在 37 °C 下孵育 24 h。有抑菌作用的样品周围会呈现清晰的抑菌圈,采用光学照片评估凝胶样品的抑菌作用。

1.3 GG/PAAm DN 的制备

GG/PAAm DN 通过“一锅法”制备。首先将 GG 溶于去离子水中($w(\text{GG})=2.5\%$),于 90 °C 恒温水浴

加热搅拌至形成均匀透明的溶液;然后降温至 70 ℃,将一定量的 AAm 加入到 GG 溶液中使其完全溶解,混合溶液通氮气除氧 20 min 后,加入 APS($m(\text{APS}) : m(\text{AAm}) = 0.3\%$),MBA,混合均匀后转移至模具中,70 ℃ 水浴加热反应 12 h,制得 GG/PAAm DN。改变 AAm 或 MBA 的用量,得到一系列 GG/PAAm DN 样品。

1.4 GG-Ag⁺/PAAm DN 的制备及其 Ag⁺ 含量的测定

选取 GG/PAAm DN 样品,浸泡在 0.1 mol / L 硝酸银溶液中,制备不同浸泡时间 Ag⁺ 增强的 GG-Ag⁺/PAAm DN。称取冷冻干燥后的水凝胶(质量 m , g)溶于无机酸溶液中,待其充分溶解后,定容配制成 100 mL 的溶液,通过原子吸收光谱测定溶液中的银离子浓度($c(\text{Ag}^+)$, mg/L),计算得到冷冻干燥后凝胶中的银离子含量为 $\frac{0.1c(\text{Ag}^+)}{1\ 000m}$;同时测定水凝胶的固含量 x (x 为干凝胶与湿凝胶的质量之比),得到水凝胶中银离子含量为 $\frac{0.1c(\text{Ag}^+)}{1\ 000m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 GG/PAAm DN 的流变性能

2.1.1 AAm 用量对 GG/PAAm DN 流变性能的影响 图 1 所示为 GG/PAAm DN ($m(\text{MBA}) : m(\text{AAm}) = 0.3\%$) 流变性能的测试结果。由图 1 可以看出,只有 $w(\text{AAm})$ 大于 15% 后,GG/PAAm DN 的 (G') 才大于 GG。这是由于 GG/PAAm 体系中,AAm 含有的氨基与 GG 的羧基之间产生了氢键,破坏了 GG 在形成凝胶时的网络结构,形成了新结构的 GG/PAAm DN。就 GG/PAAm DN 而言,其 G' 随 $w(\text{AAm})$ 的增加而增加。且其损耗因子 ($\tan \delta$) (图 1, (b)) 在实验范围内随 $w(\text{AAm})$ 的增加逐步减小,表明 GG/PAAm DN 内部具有稳定的三维网络结构,对比 GG,虽然其 G' 高达 9 kPa 以上,但是在扫描频率范围内 G' 有波动,且 $\tan \delta$ 较高、随扫描频率变化较大,证明水凝胶内部结构不均匀。

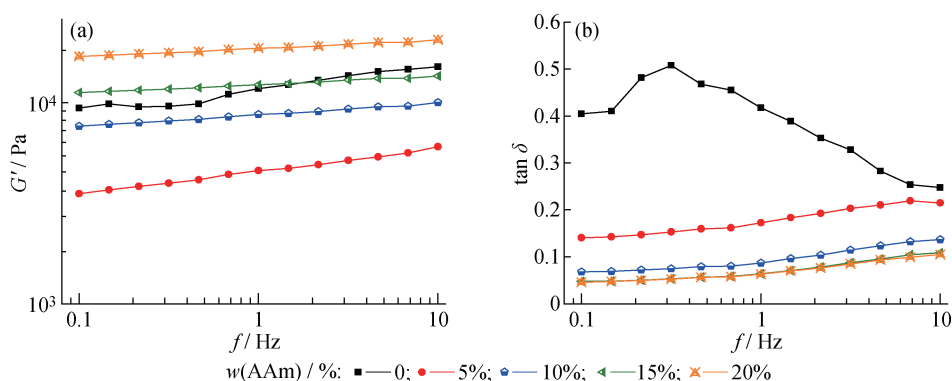


图 1 GG/PAAm DN 的储能模量(a)和损耗因子(b)随频率的变化曲线(应变为 1%)

Fig. 1 storage moduli (a) and loss factor (b) of GG/PAAm DN curves as a function of frequency (strain of 1%)

2.1.2 MBA 用量对 GG/PAAm DN 流变性能的影响 图 2 所示为 MBA 用量对 GG/PAAm DN 水凝胶流变性能的影响。随着交联剂 MBA 用量 ($m(\text{MBA}) : m(\text{AAM})$, 下文同) 的增大,水凝胶的 G' 也逐渐增大,且对频率的依赖性越来越小。这是由于交联剂 MBA 用量的增大,使 PAAm 网络的交联密度提高、以及 PAAm 与 GG 之间的氢键作用,使水凝胶内部形成了越来越完善的网络结构所致。 $\tan \delta$ 远低于 1,表明水凝胶的弹性特性占主导地位。

2.2 GG/PAAm DN 的力学性能

图 3 所示为 GG/PAAm DN 的拉伸应变-应力曲线。由图可以看出,当 MBA 用量为 0.05% 时,GG/PAAm DN 的交联密度不高,拉伸强度和断裂伸长率均较低,当 MBA 用量增大为 0.1% 时,水凝胶内部有效交联形成稳定的网络结构,强度提升,断裂伸长率可达 490%,当 MBA 用量继续增大时 GG/PAAm DN 的第二网络交联密度逐渐变大,水凝胶的强度进一步提升,韧性下降,断裂伸长率逐渐减小。当 MBA 用量

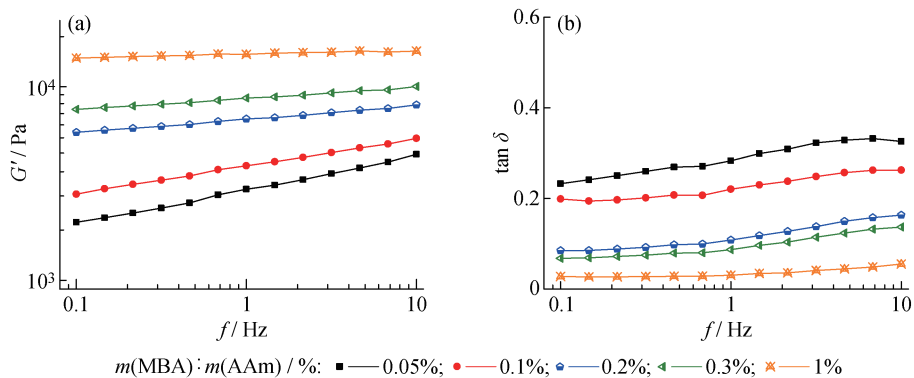


图2 GG/PAAm DN 的储能模量(a)、损耗因子(b)随频率的变化曲线

Fig. 2 Storage moduli (a) and loss factor (b) curves of GG/PAAm DN as a function of frequency ($w(\text{AAm})=10\%$, strain of 1%)

为 0.3% 时,水凝胶的拉伸强度最大,下文用该样品浸泡硝酸银溶液,研究浸泡时间对水凝胶性能的影响。

图4为GG/PAAm DN的压缩应变-应力曲线。当MBA用量较低时(0.05%)水凝胶性能较差,在压缩应变为 88% 时水凝胶遭到破坏。MBA用量增大时,GG/PAAm DN的压缩强度逐渐提高,在压缩应变为 95% 时水凝胶仍没有遭到破坏,MBA用量为 0.3% 时其压缩强度可达 4.88 MPa ,压缩性能优异;但当MBA用量增大到 1% 时,其韧性变差,压缩应变为 83% 时就完全破裂成小碎块。可见,通过控制体系中交联剂MBA的用量,改变PAAm链的交联密度,调节水凝胶的力学性能。

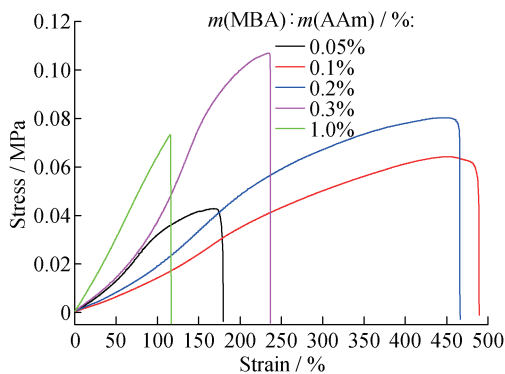


图3 GG/PAAm DN 的拉伸应力-应变曲线

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of GG/PAAm DN

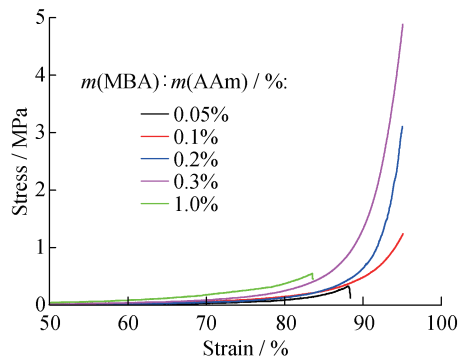


图4 GG/PAAm DN 的压缩应力-应变曲线

Fig. 4 Compression stress-strain curves of GG/PAAm DN

2.3 Ag^+ 对 GG/PAAm DN 的增强作用研究

GG/PAAm DN($w(\text{AAm})=10\%$, $m(\text{MBA}):m(\text{AAm})=0.3\%$)浸泡在 0.1 mol/L 的硝酸银溶液中得到 Ag^+ 增强的水凝胶GG- Ag^+ /PAAm DN。体系中 Ag^+ 的含量与浸泡时间有关,凝胶中银的含量见表1。 Ag^+ 与GG相互作用的可能机理是:GG分子的羧基侧链由于静电作用互相排斥,阻碍了螺旋的紧密聚集^[21-22],引入阳离子 Ag^+ 可以屏蔽这种静电排斥作用,与GG分子链间形成羧酸酯- Ag^+ - H_2O - Ag^+ -羧酸酯结构,稳定双螺旋结构,加速双螺旋形成三维网状结构,提高水凝胶的力学强度^[23-24]。

GG/PAAm DN 浸泡在 0.1 mol/L AgNO_3 溶液中,不同时刻GG- Ag^+ /PAAm DN的质量增加比列于表1。由表中数据可得,GG/PAAm DN 经 AgNO_3 溶液浸泡后其质量变化不大,浸泡 12 h 后质量仅增加了

表1 不同浸泡时间的GG- Ag^+ /PAAm DN 中银的含量及水凝胶的增重率

Table 1 Content of silver and the mass gain ratio of GG- Ag^+ /PAAm DN with different soaking time

| Soaking time/h | Silver content/% | Mass gain ratio/% |
|----------------|------------------|-------------------|
| 4 | 0.026 | 9.82 |
| 8 | 0.035 | 10.72 |
| 12 | 0.039 | 11.55 |

11.55%, 体积没有发现明显的变化, 浸泡过程对其性能的影响不大。

2.3.1 水凝胶的微观形貌 图5为各水凝胶样品的 SEM 照片。由图5(a)可以看出 GG 中没有孔洞, 呈现取向的片层结构。GG/PAAm DN(图5(b))的微观结构与 GG 的片层结构不同, 存在明显的三维网络孔洞, 同时孔壁较薄。AAm 的加入破坏了 GG 分子链的有序排列, GG/PAAm DN 的力学性能由于三维网络结构的排列而增强。这与流变性能测试结果相一致。Ag⁺-GG/PAAm DN 的孔洞与 GG/PAAm DN 相比变得更加致密, 孔壁透明性略有降低。

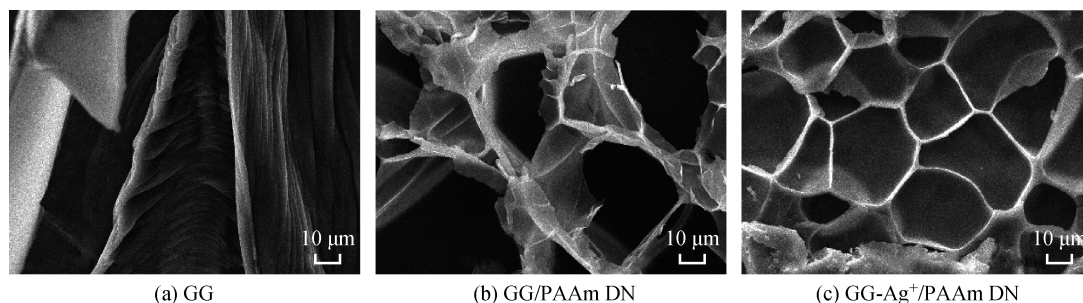


图5 水凝胶的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of hydrogels

2.3.2 GG-Ag⁺/PAAm DN 的流变性能 图6为 GG-Ag⁺/PAAm DN 的流变性能曲线, 与 GG/PAAm DN 对比, 其 G' 由 7.5 kPa 迅速增大到 38 kPa, 是后者的 5 倍。当浸泡时间过长时, Ag⁺ 含量过高不利于 GG 双螺旋结构的有序聚集, 也会影响互穿网络的形成, 造成水凝胶内部结构不稳定, 在较大扫描频率下水凝胶的 G' 下降, $\tan \delta$ 也会迅速上升。水凝胶的 $\tan \delta$ 在扫描频率范围内均低于 1, 说明水凝胶内部形成了有效交联的网络结构。

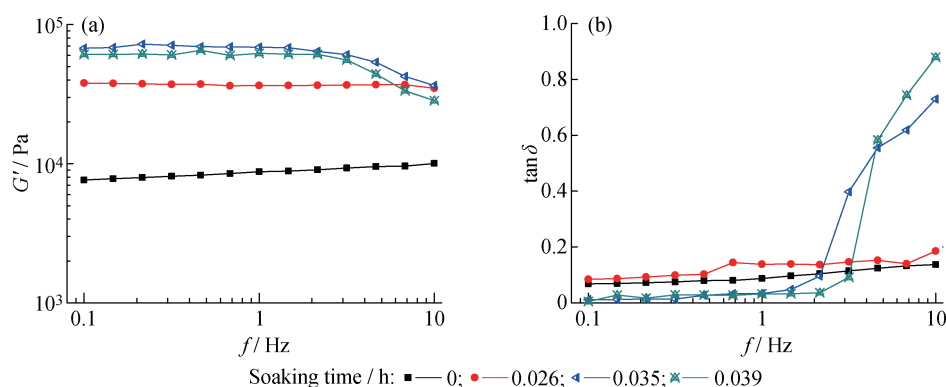


图6 不同浸泡时间的 GG-Ag⁺/PAAm DN 水凝胶的储能模量(a)、损耗因子(b)随频率的变化曲线

Fig. 6 Storage moduli (a) and loss factor (b) curves GG-Ag⁺/PAAm DN with different soaking time as a function of frequency

2.3.3 GG-Ag⁺/PAAm DN 的力学性能 图7为 GG-Ag⁺/PAAm DN 的拉伸应力-应变曲线。当浸泡时间较短时, 水凝胶的 Ag⁺ 含量低, Ag⁺ 可能没有充分浸润到水凝胶内部, 只是与 GG/PAAm DN 表面的 GG 分子链相互作用, 使水凝胶的拉伸强度大幅提高, 但断裂伸长率没有提高反而下降。当浸泡时间延长, Ag⁺ 含量增大时, 水凝胶内部均匀交联形成较为完善的网络结构, 其强度和韧性同时提升, 断裂伸长率显著增大。当浸泡时间过长时, Ag⁺ 含量过大, 虽然水凝胶的拉伸强度大幅提高, 但交联密度过高, 使其断裂伸长率降低, 韧性下降。

图8为 GG-Ag⁺/PAAm DN 的压缩应力-应变曲线。压缩应变为 95% 时, 浸泡时间为 8 h 的 GG-Ag⁺/PAAm DN 压缩强度为 11.81 MPa, 远远高于 GG/PAAm DN (压缩强度为 4.88 MPa), 进一步表明浸泡 Ag⁺ 溶液可以有效地提高水凝胶的力学强度。

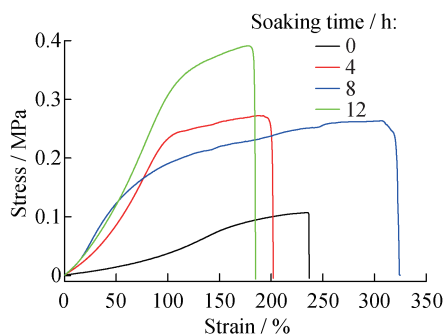


图7 不同浸泡时间的 GG-Ag⁺/PAAm DN 的拉伸应力-应变曲线

Fig. 7 Tensile stress-strain curves of GG-Ag⁺/PAAm DN with different soaking time

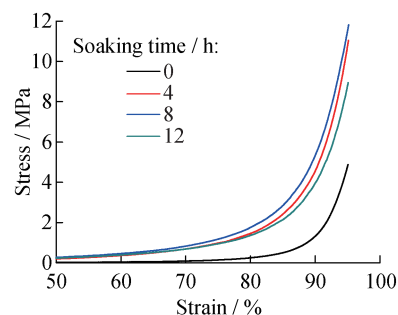


图8 不同浸泡时间的 GG-Ag⁺/PAAm DN 的压缩应力-应变曲线

Fig. 8 Compression stress-strain curves of GG-Ag⁺/PAAm DN with different soaking time

2.3.4 水凝胶的抗菌性能 水凝胶样品的抗菌活性测试,结果如图9所示。24 h后,GG及GG/PAAm DN没有出现抑菌圈,表明其对大肠杆菌没有抑制作用;GG-Ag⁺/PAAm DN周围出现清晰的抑菌圈,表明其具有良好的抗菌性能,有望用于进一步的抗菌材料应用研究。

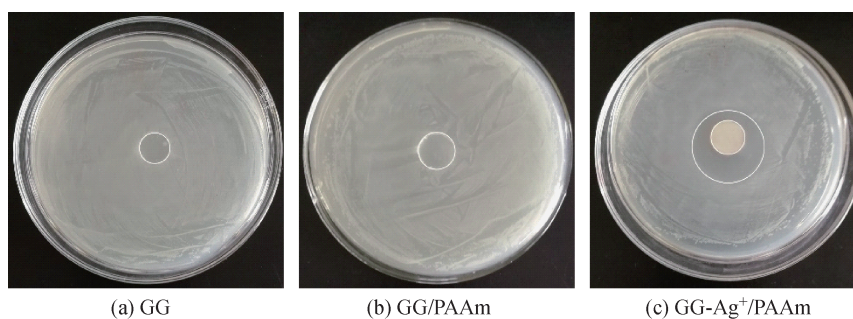


图9 培养24 h后水凝胶对大肠杆菌的抑制作用数码图片

Fig. 9 Antibacterial effect of hydrogels against *E. coli* photographed by digital camera after 24 h contact time

3 结论

(1) 以GG和AAm为主要原料,通过简单的“一锅法”成功制备了GG/PAAm DN。可通过控制体系中AAm及交联剂用量对水凝胶的性能进行调节。

(2) GG-Ag⁺/PAAm DN的力学性能与GG/PAAm DN比明显增强。

(3) GG-Ag⁺/PAAm DN具有抗菌性能,在抗菌材料方面具有很大的应用前景。

参考文献:

- [1] BACELAR A H, SILVACORREIA J, OLIVEIRA J M, *et al.* Recent progress in gellan gum hydrogels provided by functionalization strategies[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(37): 6164-6174.
- [2] OSMALEK T, FROELICH A, TASAREK S. Application of gellan gum in pharmacy and medicine[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 466(1-2): 328-340.
- [3] CARVALHO C R, WROBEL S, MEYER C, *et al.* Gellan Gum-based luminal fillers for peripheral nerve regeneration: An in vivo study in the rat sciatic nerve repair model[J]. *Biomaterials Science*, 2018, 6(5): 1059-1075.
- [4] FUCHIGAMI M, TERAMOTO A. Texture and structure of high-pressure-frozen gellan gum gel [J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(6): 895-899.

- [5] KANG K S, VEEDER G T, MIRRASOUL P J, *et al.* Agar-like polysaccharide produced by a pseudomonas species: Production and basic properties[J]. Appl Environ Microbiol, 1982, 43(5): 1086-1091.
- [6] FERRIS C J, GILMORE K J, WALLACE G G, *et al.* Modified gellan gum hydrogels for tissue engineering applications [J]. Soft Matter, 2013, 9(14): 3705-3711.
- [7] SURI S, BANERJEE R. *In vitro* evaluation of *in situ* gels as short term vitreous substitutes[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006, 79A(3): 650-664.
- [8] GIAVASIS I, HARVEY L M, MCNEIL B. Gellan gum[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2000, 20(3): 177-211.
- [9] SMITH A M, SHELTON R M, PERRIE Y, *et al.* An initial evaluation of gellan gum as a material for tissue engineering applications[J]. Journal of Biomaterials Applications, 2007, 22(3): 241-254.
- [10] SAHRARO M, BARIKANI M, DAEMI H. Mechanical reinforcement of gellan gum polyelectrolyte hydrogels by cationic polyurethane soft nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 187: 102-109.
- [11] WANG F, WEN Y, BAI T. Thermal behavior of polyvinyl alcohol-gellan gum- Al^{3+} composite hydrogels with improved network structure and mechanical property[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017, 127(3): 2447-2457.
- [12] WANG F, WEN Y, BAI T. The composite hydrogels of polyvinyl alcohol-gellan gum- Ca^{2+} with improved network structure and mechanical property[J]. Mater Sci Eng C: Mater Biol Appl, 2016, 69: 268-275.
- [13] BAKARICH S E, PIDCOCK G C, BALDING P, *et al.* Recovery from applied strain in interpenetrating polymer network hydrogels with ionic and covalent cross-links[J]. Soft Matter, 2012, 8(39): 9985-9988.
- [14] COUTINHO D F, SANT S H, OLIVEIRA J T, *et al.* Modified gellan gum hydrogels with tunable physical and mechanical properties[J]. Biomaterials, 2010, 31(29): 7494-7502.
- [15] ZHOU Q, KANG H, BIELEC M, *et al.* Influence of different divalent ions cross-linking sodium alginate-polyacrylamide hydrogels on antibacterial properties and wound healing[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 197: 292-304.
- [16] 黄迎, 雷昆, 黎朝, 等. 基于儿茶酚基功能化聚乙二醇水凝胶的制备及其力学性能[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(4): 315-321.
- [17] 王健强, 肖艳. 基于聚肽和海藻酸钠自交联水凝胶的制备与表征[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(1): 69-74.
- [18] KIM J S, KUK E, YU K N, *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles[J]. Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine, 2007, 3(1): 95-101.
- [19] ZHANG S, TANG Y, VLAHOVIC B. A review on preparation and applications of silver-containing nanofibers[J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1): 1-8.
- [20] CHENG F, GAO J, WANG L, *et al.* Composite chitosan/poly(ethylene oxide) electrospun nanofibrous mats as novel wound dressing matrixes for the controlled release of drugs[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(24): 1-8.
- [21] 汪争光, 胡朵, 吴东蔚, 等. 结冷胶与聚乙二醇丙烯酸酯双网络凝胶的制备及生物相容性评价[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(2): 275-283.
- [22] MIYOSHI E, TAKAYA T, NISHINARI K. Rheological and thermal studies of gel-sol transition in gellan gum aqueous solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 30(2): 109-119.
- [23] MORRIS E R, NISHINARI K, RINAUDO M. Gelation of gellan: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(2): 373-411.
- [24] 李璠, 朱家壁. 新型高分子材料结冷胶的性质和应用[J]. 中国药业, 2007, 16(9): 1-3.