

壳聚糖/玉米醇溶蛋白膜液的流变与膜热性能

张利铭, 刘战丽*, 王相友, 孙 阳

(山东理工大学 农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 将壳聚糖与玉米醇溶蛋白按不同质量比共混得到了系列共混膜液 (C/Z-0、C/Z-1、C/Z-3、C/Z-5) 并通过溶液浇铸制得相应共混膜。通过旋转流变仪、SEM 及 DSC 分析了不同质量比对共混膜液体系的流变特性、共混膜的微观结构及共混膜热特性的影响。结果表明: 不同质量比的共混膜液均具有假塑性, 且随着玉米醇溶蛋白质量分数的增加, 膜液的稠度系数减小, 流动指数增大 (从 0.849 增加到 0.882), 共混膜液的活化能均逐渐升高。动态频率扫描流变学分析表明, 储能模量和损耗模量均表现出对频率的依赖性, 且随着玉米醇溶蛋白质量分数的增加, 两者数值均上升, 此外, 交叉点向低频方向移动, 表明分子间氢键作用力增强。C/Z-1 共混膜中壳聚糖与玉米醇溶蛋白分子结合紧密, 相容性好, 这也导致了共混膜热稳定性的提高。

关键词: 壳聚糖; 玉米醇溶蛋白; 流变特性; 微观结构; 热特性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)03-0374-07

Rheological Properties of Chitosan/Zein Blend Solutions and Thermal Behaviour of Blend Films

ZHANG Li-ming, LIU Zhan-li*, WANG Xiang-you, SUN Yang

(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: Chitosan was mixed with zein at different mass ratios to obtain a series of blend solutions (C/Z-0, C/Z-1, C/Z-3, C/Z-5), and then corresponding blend films were prepared by solution casting. The effects of mass ratios of chitosan to zein on the rheological properties of blend solution, the microstructure and thermal properties of blend film were analyzed by rotational rheometer, SEM and DSC. The results showed that all these blend solutions had pseudoplastic properties. With the increase of zein content, the consistency coefficient of blend solution decreased, and the fluid index increased from 0.849 to 0.882. Furthermore, the activation energy of blend solution increased gradually. The dynamic frequency scanning rheological analysis showed that both storage modulus and loss modulus were dependent on frequency. With the increase of zein content, both values increased, and the crossing point moved towards the low-frequency, indicating that the intermolecular hydrogen bonding force was enhanced. In C/Z-1 blend film, chitosan and zein molecules bound tightly and had good compatibility, which led to the improvement of thermal stability of blend film.

Key words: chitosan; zein; rheological properties; microstructure; thermal properties

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (31301570, 30871757)

塑料包装难回收, 难降解导致环境污染日益严重^[1]。解决塑料对环境污染的主要对策是用环境友好型材料替代塑料包装。可食用膜作为一种新型、无污染和可降解材料成为当前的研究热点, 其良好的阻隔性能和抑菌性能被广泛应用到食品包装领域, 以期达到在食品贮藏、运输和销售的过程中保

持良好品质以及延长保质期的作用^[2]。

壳聚糖是由几丁质经过脱乙酰作用得到的聚合物, 由于其具有多胺特性, 因此对 pH 有很高的敏感性。壳聚糖易溶于稀酸, 在溶液中结合 H⁺, 可形成带正电荷的聚电解质^[3], 其作为一种可降解且有良好抑菌性材料被广泛地应用到膜材料中^[4]。但壳

聚糖膜因含有大量的亲水基团而易于溶胀, 导致膜稳定性变差。玉米醇溶蛋白是玉米淀粉副产物中的主要成分, 由于其具有较多的疏水基团, 因此不溶于水, 只有溶解在乙醇或丙酮溶液中, 分子才能自由结合, 呈现无规则线性结构^[5]。其具有良好的阻气、阻油性能, 但是纯玉米醇溶蛋白膜较脆, 塑性较差^[6], 因此本文拟将具有良好成膜性能的壳聚糖与良好阻隔性能的玉米醇溶蛋白共混进行性能优化。近年来, 为了预测或控制膜制备的效果, 成膜液的流变特性成为研究的热点内容^[7]。Sun^[8]等对 k-卡拉胶与羟丙甲纤维素混合后的膜液进行流变特性研究, 发现两者形成致密交联网状结构。Ma^[9]等采用铸造法制备塔拉胶/聚乙烯醇共混膜, 研究不同共混比膜液的流变特性, 发现聚乙烯醇的加入能提高共混膜的弹性。Dai^[10]等通过流变学研究发现玉米醇溶蛋白与阿拉伯胶混合具有凝胶网络结构产生, 凝胶结构的形成提高了溶液的稳定性。

目前国内外已有共混膜液流变学特性的报道, 但是有关玉米醇溶蛋白与壳聚糖共混膜液流变学特性的研究鲜有报道。本研究以不同质量比共混的玉米醇溶蛋白和壳聚糖为成膜原料, 分析共混体系粘度和弹性变化规律、网络结构形成和热学特性, 揭示共混体系的动态形成过程, 为玉米醇溶蛋白和壳聚糖共混膜的制备及商业化应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$, 相对分子质量 8×10^5 Da, 黏度为 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), 上海蓝季生物公司; 玉米醇溶蛋白(蛋白质量分数为 92% , 水质量分数 $\leq 8\%$), 南京都莱试剂有限公司; 冰乙酸、硅油, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 丙三醇, 分析纯, 烟台市双双化工有限责任公司; 乙醇, 分析纯, 烟台远东精细化工有限责任公司。

BSA223S-CW 型分析天平, 北京赛多利斯科学仪器有限公司; DK-98-II 型电热恒温水浴锅, 天津市泰斯特仪器有限公司; DHG-9623A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏设备有限公司; Kinexus lab⁺ 旋转流变仪, 英国马尔文仪器有限公司; Quanta250 型扫描电子显微镜, FEI 香港有限公司; Q2000-DSC 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司。

1.2 方法

1.2.1 膜液的制备

称取一定量的壳聚糖和玉米醇溶蛋白, 室温下用体积分数分别为 1% 乙酸和 90% 乙醇配制成质量浓度为 20 g/L 的壳聚糖膜液和玉米醇溶蛋白膜液, 再将两种膜溶液按照一定质量比混合并搅拌均匀

后, 放入 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中溶解 30 min 。根据壳聚糖与玉米醇溶蛋白质量比不同(分别为 $1:0$ 、 $1:1$ 、 $3:1$ 、 $5:1$), 依次将共混膜液体系编号为 C/Z-0、C/Z-1、C/Z-3、C/Z-5。

1.2.2 共混膜的制备

分别量取 0.1 L 制备好的不同质量比共混膜液浇铸至塑料板($25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm} \times 1.8 \text{ cm}$), 置于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h 。制备好的共混膜于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为 52% 下平衡 48 h 待测。

1.2.3 静态流变特性测定

1.2.3.1 剪切速率对共混膜液黏度的影响

在温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 采用旋转流变仪用平板-锥系统测定不同质量比共混的膜液在剪切速率为 $0 \sim 300 \text{ s}^{-1}$ 内黏度的变化, 其中锥板直径为 40 mm , 角度为 4° , 得到共混膜液在不同剪切速率下的流变曲线。

1.2.3.2 温度对共混膜液黏度的影响

采用旋转流变仪在剪切速率为 100 r/min 时, 用平板-锥系统测定不同质量比共混的膜液在 $20 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 内黏度的变化, 其中锥板直径为 40 mm , 角度为 4° 。

1.2.4 频率扫描对共混膜液模量的影响

采用旋转流变仪, 测定前先用平板-锥系统进行应力扫描, 其中锥板直径为 40 mm , 角度为 4° , 根据扫描结果设定扫描应变值为 0.1% 。随后进行频率扫描测试, 在线性黏弹区内, 扫描范围 $0.1 \sim 100.0 \text{ Hz}$, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定共混膜液的储能模量(G')和损耗模量(G''), 绘制频率与模量的曲线并进行分析。

1.2.5 共混膜微观结构观察

用液氮将共混膜脆断成 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的碎片, 用镊子固定到样品台上, 喷金镀膜处理 5 min , 真空度为 200 Pa , 加速电压为 5 kV , 采用电子显微镜观察共混膜的表面结构。

1.2.6 共混膜热特性分析

将每个处理组裁剪成质量为 $0.9 \sim 1.5 \text{ mg}$ 的样品, 使用差示扫描量热仪测定, 以氮气为载气, 温度 $10 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。以空坩埚作为对照。

1.3 数据处理

所有实验均重复 3 次, 用 Excel 2010 统计分析所有数据并计算标准误差, 用 origin8.5 绘制图像。用 SPSS21.0 软件对数据进行统计分析, 采用 Duncan 法进行数据差异显著性多重比较。

2 结果与讨论

2.1 剪切速率对膜液黏度的影响

成膜液的流动性质可以影响液体镀层的铺展

性、厚度、均匀性、力学性能，因此需要研究成膜液的流变特性^[11]。壳聚糖与玉米醇溶蛋白共混膜液的表观黏度随剪切速率的变化关系如图 1 所示。初始时，随着剪切速率的增大，体系黏度逐渐减小，呈现假塑性，具有剪切稀化的特点。蒋艳伟^[12]等研究发现季铵盐壳聚糖与淀粉纳米晶复配的乳液也具有剪切稀化现象，与该实验研究结果一致。Glusac^[13]等研究发现马铃薯蛋白与玉米醇溶蛋白交联同样有类似的剪切稀化现象。剪切稀化现象可能是由于壳聚糖与玉米醇溶蛋白分子流体在静止时分子彼此缠绕，一旦受到剪切力作用缠结点被解开，使比较散乱的链状粒子收缩成团，减少了相互缠绕的状态，分子沿流动方向排列成线，流层间的剪切力减小，黏度下降^[14]。膜液在倾倒过程中往往需要良好的铺展性，剪切稀化现象可以证明原料具有良好的铺展性^[15]。然而，剪切速率在 200~300 s⁻¹ 内黏度的变化趋于平稳，造成这种现象的原因可能是随着剪切速率增大，缠结的分子结构被分解成单体，聚合物分子链重新排列缠绕的速率小于被剪切拉伸的速率，受到作用力的方向与剪切力的方向一致，所以在高剪切速率下黏度趋于稳定^[16]。这与杨颖^[17]等在研究球磨处理对全果原浆静态剪切流变特性时的结果一致。同时根据幂律方程（式 1）计算流动指数(*n*)和稠度系数(*K*)^[18]：

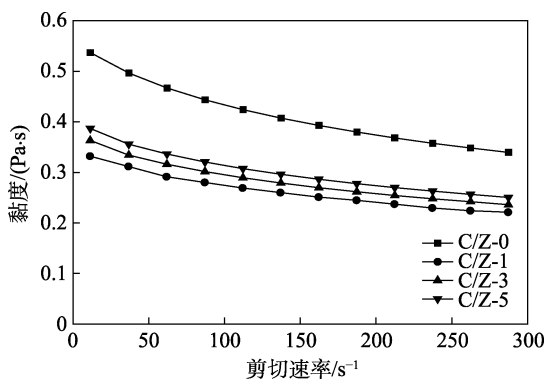


图 1 共混膜液的黏度与剪切速率关系

Fig. 1 Relationship between viscosity and the shear rate of blend solutions

$$\lg \tau = n \lg \gamma + \lg K \quad (1)$$

式中： τ —剪切应力，Pa； K —稠度系数，Pa·s； γ —剪切速率，s⁻¹； n —流动指数。如表 1 所示，随着玉米醇溶蛋白质量分数的增加，膜液的稠度系数减小，流动指数增大（0.849 增加到 0.882），逐渐接近 1，表明流体的假塑性减弱，且共混膜液流体黏度与剪切速率的相关性越来越强，这可能是由于壳聚糖与玉米醇溶蛋白混合后高聚合分子的自由运动受到限制^[19]，分子发生缠结，交联增强，聚集形成凝胶^[20]。

表 1 共混膜液的流动指数和稠度系数

Table 1 Fluid index and the consistency coefficient of blend solutions

样品	稠度系数 $K/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	流动指数 n	R^2
C/Z-0	0.843±0.030 ^a	0.849±0.002 ^b	0.997
C/Z-1	0.558±0.029 ^c	0.882±0.010 ^a	0.995
C/Z-3	0.561±0.020 ^b	0.865±0.003 ^a	0.998
C/Z-5	0.564±0.052 ^b	0.859±0.001 ^a	0.998

2.2 温度对膜液黏度的影响

温度影响高分子聚物流变性质，不同温度对不同质量比共混膜液黏度的影响如图 2 所示。随着温度的升高，膜液的黏度逐渐降低。Wang^[21]等研究脱乙酰魔芋葡甘露聚糖黏度随温度的变化也得到了类似结果。这是由于温度升高，壳聚糖分子和玉米醇溶蛋白分子的热运动加剧，增大了流体体积，分子间相互作用减弱，分子流动阻力下降，从而使膜液的黏度下降。在适当的温度范围内，流体的黏度与温度之间的关系符合阿伦尼乌斯方程^[22]（式 2）：

$$\ln \eta = \ln K_0 + E/RT \quad (2)$$

式中： η —黏度，Pa·s； K_0 —频率因子； R —气体常数，8.314J/(mol·K)； T —绝对温度，K； E —黏流活化能，kJ/mol。将阿伦尼乌斯方程转化为 $\ln \eta$ (y) 与 $1/T$ (x) 的直线方程，方程的斜率为 E/R ，截距为 $\ln K_0$ ^[23]，求出活化能和频率因子的值，如表 2 所示。温度对膜液黏度的影响用阿伦尼乌斯方程拟合，拟合的决定系数均在 0.95 以上，说明具有较高的拟合精度。黏流活化能是描述材料黏度对温度依赖性的参数，指高分子材料在流动过程中，分子链段用于克服位垒，由原位置跃迁到附近“空穴”所需的最小能量^[24]。活化能的值反映了黏度对温度的敏感程度，活化能越大，温度对黏度的影响也越大。随着玉米醇溶蛋白质量分数的增加，共混膜液的活化能逐渐升高。这可能是由于壳聚糖和玉米醇溶蛋白分子间作用力较大，因此克服分子间作用力所需的

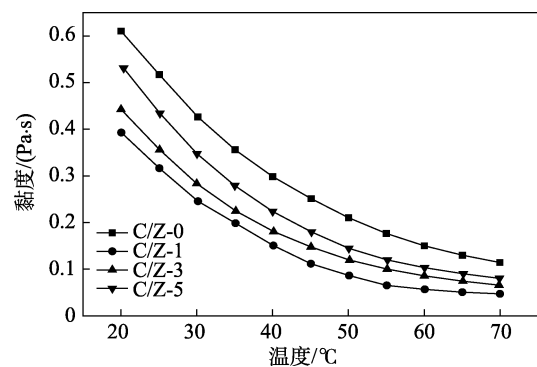


图 2 共混膜液的黏度与温度关系

Fig. 2 Relationship between viscosity and the temperature of blend solutions

能量较高,与蛋白构象的变化有关^[25]。这与Ni^[26]等研究发现随着玉米醇溶蛋白含量的增加,魔芋葡甘聚糖-玉米蛋白混合体系的活化能增加的结果一致。刘晶如^[27]等在稳态流变实验中也研究发现由于温度升高,分子链运动受到的阻力变大,导致 HBP—OH—G2、HBP—OH—G3、HBP—OH—G4、HBP—OH—G5 端羟基超支化聚酯的黏流活化能增大。而频率因子的变化趋势与活化能相反,说明两者之间存在补偿关系^[28]。

表 2 共混膜液的活化能和常数

Table 2 Activation energy and constant of blend solutions

样品	活化能 $E/(\text{kJ/mol})$	频率因子 $K_0/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	R^2
C/Z-0	30.137±0.531 ^b	3.112×10 ⁻⁶ ±1.949×10 ^{-6b}	0.999
C/Z-1	33.205±0.273 ^a	6.308×10 ⁻⁷ ±8.265×10 ^{-7b}	0.987
C/Z-3	32.730±0.599 ^{ac}	7.242×10 ⁻⁷ ±4.936×10 ^{-7a}	0.997
C/Z-5	31.361±0.966 ^{bc}	9.983×10 ⁻⁷ ±5.262×10 ^{-7b}	0.996

2.3 模量随扫描频率的变化关系

频率扫描可以反映膜液各组分的相互作用和结构特征,从而推测其成膜特性^[29]。其中储能模量(G')又称为弹性模量,表示物质由于受力产生弹性形变的程度;损耗模量(G'')又称为黏性模量,表示物质由于受到外力作用阻碍物体流动的特性^[30]。如图 3 所示,所有样品的弹性模量和黏性模量均随扫描频率的增大而呈上升趋势,说明膜液与频率具有相关性^[31]。在低频率下, G'' 均大于 G' ,表示黏性特征占主导地位,体系呈液体状态^[32]。然而,随着频率增加, G' 和 G'' 有明显交叉点产生, G' 均大于 G'' ,表明体系转变为以弹性为主导的固态行为^[33]。这与 Arfat^[34]等对鱼皮明胶和纳米粒子混合膜液在添加不同浓度纳米粒子的处理下的变化结果类似。这可能是由于在低频率下,聚合物分子链有更多的时间均匀分散并且重新排列,从而形成黏性流体,然而在高频率下聚合物分子链在短时间内无法均匀分散,它们的缠结点充当三维网络结构的临时结,有临时网状结构产生,导致弹性占主导地位^[35]。虽然质量浓度 20 g/L 的壳聚糖膜液和壳聚糖/玉米醇溶蛋白共混膜液均有交叉点产生,但是并不意味着凝胶体系的形成,由于 G' 和 G'' 仍表现出对频率的依赖性,被认为是典型的聚合物溶液缠结行为^[36]。随着玉米醇溶蛋白含量的增加,共混膜液的 G' 和 G'' 值均增加,并且交叉点向低频方向移动,说明缠结能力和氢键作用力增强。这是由于玉米醇溶蛋白含量增加导致氢键增强^[37],从而增加大分子链的缠结^[38],通过增加模量显示出来。由于缠结效应并不存在于胶体悬浮液中^[39],这说明玉米醇溶蛋白与壳聚糖混合均匀,相容性好。

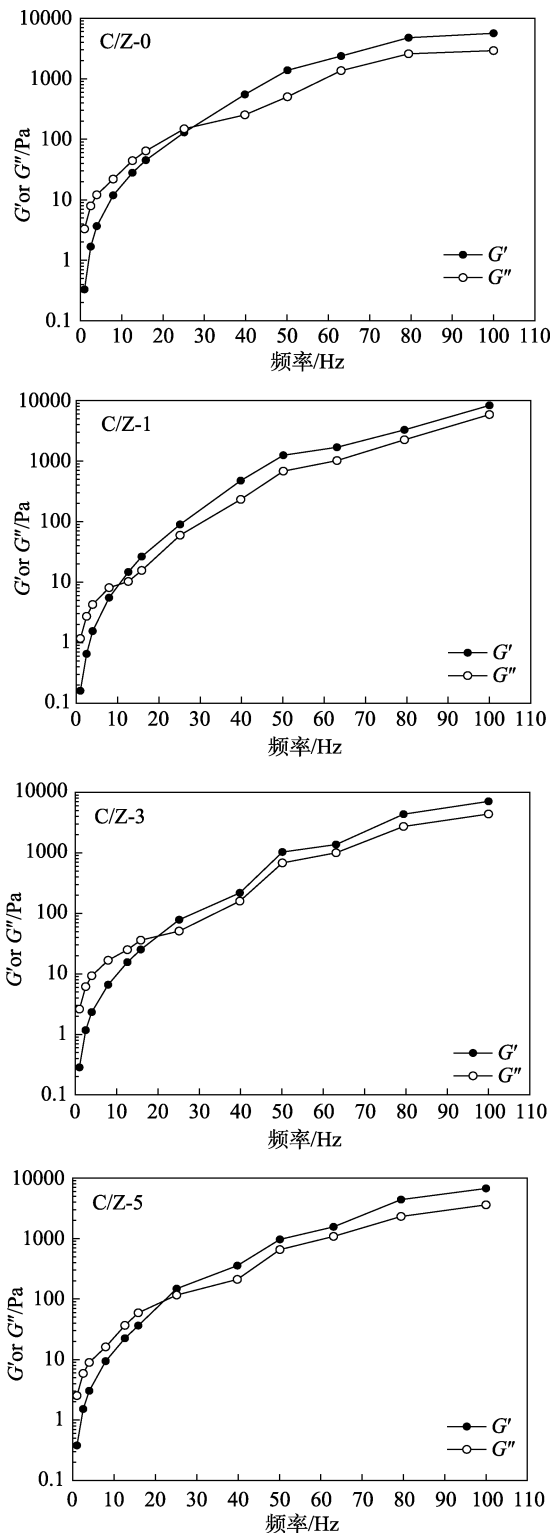


图 3 共混膜液的模量与频率关系

Fig. 3 Relationship between modulus and the frequency of blend solutions

2.4 共混膜微观结构

扫描电镜可反映膜的微观结构,可以看出共混膜各组分分布的均匀度及各相的分散状态,从而证明共混膜的阻隔性能。如图 4 所示,共混膜的表面都较光滑平整,没有发生相分离现象。C/Z-0 存在部分未完全熔化分散的壳聚糖颗粒^[40]。随着玉米醇溶

蛋白质量分数的增加,未熔化颗粒减少,各组分分布均匀,这可能是由于玉米醇溶蛋白和壳聚糖具有较好的相容性,并且通过氢键作用形成致密的网状结构^[41]。这与 Baspinar^[42]等研究结果一致,随着玉米醇溶蛋白浓度增加,玉米醇溶蛋白颗粒表面光滑,结构致密,促进了聚合物分子链间的交联。刘娟丽^[43]等通过扫描电镜研究发现海泡石、玉米醇溶蛋白和壳聚糖之间具有较好的相容性。玉米醇溶蛋白和壳聚糖交联使表面的亲水基团数目增多,流延的共混膜表明更光滑、均匀^[44]。当玉米醇溶蛋白添加量较高时(C/Z-1),观察到明显的蛋白结构,且结构更光滑、连续,这与其具有最强网络结构的结果一致。致密的网状结构也能体现出膜内部两种大分子链状结构的柔韧性,这也是 CZ-1 具有较高的弹性的原因^[42]。

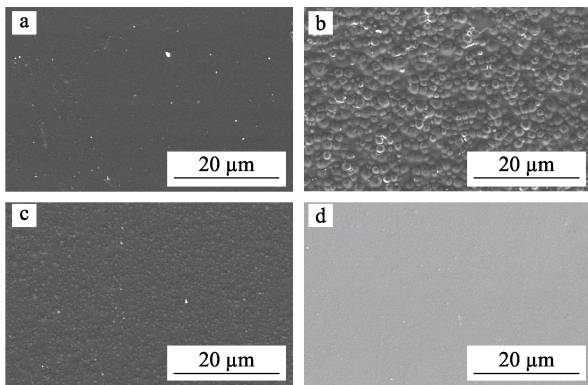


图 4 共混膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of blend films

2.5 共混膜差示扫描量热分析

DSC 有助于分析膜材料的表征,可反映出热条件对膜的影响,热性能的变化影响膜的性能^[45],如图 5 所示,薄膜的峰形相似,膜材料在 80.23~153.00 °C 有一个明显的热吸收峰,这是由于结合水从聚合物中蒸发^[46]。Chen^[47]等指出壳聚糖在 89.20 °C 的吸热峰是由于结合水的蒸发引起的。C/Z-0、C/Z-1、C/Z-3、C/Z-5 对应的吸热峰温度分别是 129.23、148.83、137.66、130.66 °C,表明随着玉米醇溶蛋白增加,吸热峰右移。Zhang^[48]等研究发现薄膜的含水量会影响薄膜的热性能。实验中 4 种共混膜的含水量相同,因此吸热峰右移的原因可能是壳聚糖和玉米醇溶蛋白分子发生相互作用破坏其原有的晶体结构,导致吸热峰发生变化,这说明添加玉米醇溶蛋白可以提高共混膜的热稳定性。这与左贯杰^[49]等研究发现玉米醇溶蛋白具有较好的热塑性结果一致。添加玉米醇溶蛋白后共混膜吸热峰的峰面积较壳聚糖膜大,这表明壳聚糖和玉米醇溶蛋白分子间相互结合形成氢键作用力,并且聚合物分子链团相

互靠近,缠结,相应提高膜的热稳定性^[50]。C/Z-0、C/Z-1、C/Z-3、C/Z-5 处理对应的 T_g 值分别为 50.80、64.12、58.95、53.73 °C,发现玉米醇溶蛋白与壳聚糖的共混能够改善壳聚糖的热性能^[51],其中 C/Z-1 的玻璃化转变温度最高,说明此处理的膜具有良好的热稳定性、相容性和最强的分子间作用力^[52],这与前文提到的 C/Z-1 具有较大的活化能结果一致。

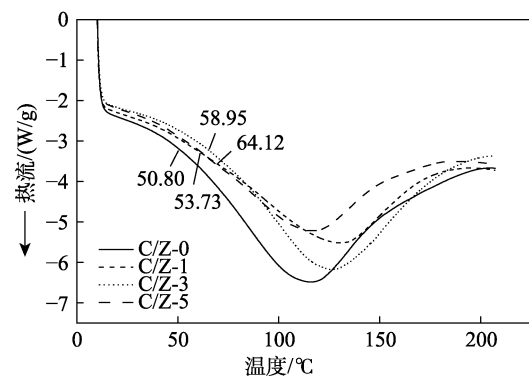


图 5 共混膜的热性质扫描图

Fig. 5 Thermal properties of blend films

3 结论

根据流变学技术分析了不同质量比共混的膜液的流变学特性,发现不同膜液的黏度随剪切速率的增加均逐渐降低,具有剪切变稀的特点,为非牛顿假塑性流体。并且随着玉米醇溶蛋白量的增多,膜液逐渐接近牛顿性流体,其黏度不受外力影响。另外,添加玉米醇溶蛋白后活化能相对提高,说明分子间作用力增强。动态频率扫描显示随着玉米醇溶蛋白含量的增加,膜液的 G' 和 G'' 值均增加,并且交叉点向低频方向移动,说明 CZ-1 具有较强的网络结构。通过扫描电镜可以更加直观地观察到添加玉米醇溶蛋白后,壳聚糖和玉米醇溶蛋白分子交联,加强了分子间作用力,形成的共混膜更均匀光滑。利用热特性分析技术研究发现添加玉米醇溶蛋白可以提高共混膜的热稳定性。该共混膜在食品包装方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Zhou Bingyan (周炳炎), Guo Linlin (郭琳琳), Li Li (李丽), *et al.* Characteristics of generation and recycling of plastic packaging waste in China and management countermeasures[J]. *Research of Environmental Sciences (环境科学研究)*, 2010, 23(3): 282-287.
- [2] Zhang Yuchen (张毓琛), Lin Shurong (林述荣), Lin Binbin (林彬彬), *et al.* Studies on fresh-keeping strawberry using TiO₂/SPI composite film[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2015, 15(5): 120-125.
- [3] Escárcega-Galaz A A, Sánchez-Machado D I, López-Cervantes J, *et al.* Mechanical, structural and physical aspects of chitosan-based films as antimicrobial dressings[J]. *International Journal of Biological*

- Macromolecules, 2018, 116(9): 472-481.
- [4] Jin L, Hua Y, Wang X, *et al.* Encapsulation of epigallocatechin gallate in zein/chitosan nanoparticles for controlled applications in food systems[J]. Food Chemistry, 2017, 231(9): 19-24.
- [5] Xu Hui (徐慧), Chen Ye (陈野). Effects of ethyl alcohol concentrations on properties of zein films produced by casting under electric field[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery (农业机械学报), 2015, 46(10): 298-303.
- [6] Zhang Huiyun (张慧芸), Guo Xinyu (郭新宇), Wu Jingjuan (吴静娟). Effect of clove essential oil on the properties and structure of zein edible films[J]. Food Science (食品科学), 2016, 37(12): 7-12.
- [7] Wu C, Tian J, Li S, *et al.* Structural properties of films and rheology of film-forming solutions of chitosan gallate for food packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 146(8): 10-19.
- [8] Sun G, Liang T, Tan W, *et al.* Rheological behaviors and physical properties of plasticized hydrogel films developed from κ -carrageenan incorporating hydroxypropyl methylcellulose[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85(12): 61-68.
- [9] Ma Q, Du L, Yang Y, *et al.* Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA)[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63(2): 677-684.
- [10] Dai L, Sun C, Wei Y, *et al.* Characterization of Pickering emulsion gels stabilized by zein/gum arabic complex colloidal nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 74(1): 239-248.
- [11] Chen C H, Wenshiuh K, Lai L S. Rheological and physical characterization of film-forming solutions and edible films from tapioca starch/decolorized hsian-tiao leaf gum[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(8): 2132-2140.
- [12] Jiang Yanwei (蒋艳伟), Liang Rong (梁荣), Cao Guangqun (曹光群). Study on pickering emulsions stabilized by starch nanocrystal with quaternized chitosan[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(3): 346-350,360.
- [13] Glusac J, Davidesko-Vardi I, Isaschar -Ovdat S, *et al.* Gel-like emulsions stabilized by tyrosinase-crosslinked potato and zein proteins[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82(9): 53-63.
- [14] Chang Rui (常蕊). The adhesion and rheological properties of modified zein[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2010.
- [15] Rusu L C, Kaya D A, Ghica M V, *et al.* Eucalyptus-collagen composite gels for dentistry applications[J]. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures, 2014, 9(1): 317-323.
- [16] Haminiuk C W I, Sierakowski M, Branco I G, *et al.* Rheological study of ternary mixtures and pectic gels of red fruit pulps[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 42(6): 629-639.
- [17] Yang Ying (杨颖), Zhang Mengling (张梦玲), Ding Shenghua (丁胜华), *et al.* Effect of ball milling on particle size and rheological properties of gannan navel orange whole pulp[J/OL]. Food Science (食品科学):1-12[2018-10-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20180821.1411.068.html>.
- [18] Wu Guojie (吴国杰), Yao Ruhua (姚汝华). Study on rheological properties of chitosan solution [J]. Journal of South China University of Technology (华南理工大学学报), 1997, 25(10): 62-66.
- [19] Wang Xiaoshan (王晓珊), Yuan Yi (袁毅), Gong Jingni (龚静妮), *et al.* Rheological properties of tara gum/konjac glucomannan blend hydrogels[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(10): 1707-1712.
- [20] Wu Leiyun (吴磊燕). Study on modification, surface properties and film forming properties of zein[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2010.
- [21] Wang S, Zhan Y, Wu X, *et al.* Dissolution and rheological behavior of deacetylated konjac glucomannan in urea aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101(1): 499-504.
- [22] Dak M, Verma R C, Jaaffrey S N A. Effect of temperature and concentration on Rheological properties of "Kesar" mango juice[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(4): 1011-1015.
- [23] Tan Hongzhuo (谭洪卓), Tan Bin (谭斌), Liu Ming (刘明), *et al.* Advances in the study of rheological properties of starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association (中国粮油学报), 2008, 23(4): 215-220.
- [24] Li Peilong (栗培龙), Ma Lixia (马莉霞), Feng Zhengang (冯振刚), *et al.* Rheological properties of aged asphalt based on Arrhenius equation[J]. Journal of Chang'an University:Natural Science Edition (长安大学学报:自然科学版), 2017, 37(5): 1-7,14.
- [25] Danzer L A, Ades H, Rees E D. The helical content of zein, a water insoluble protein, in non-aqueous solvents[J]. Biochimica et biophysica acta, 1975, 386(1): 26-31.
- [26] Ni X, Wang K, Wu K, *et al.* Stability, microstructure and rheological behavior of konjac glucomannan-zein mixed systems[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 188(5): 260-267.
- [27] Liu Jingru (刘晶如), Huang Gaojun (黄高军), Yu Qiang (俞强). Rheological behavior of different generations of hydroxyl-terminated hyperbranched polyesters and their binary blends[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(4): 368-374.
- [28] Wu Yun (武运), Miao Sen (苗森), Wang Lu (王璐), *et al.* Studies on the rheological properties and dynamic model of fresh mare's milk [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2017, 17(6): 67-74.
- [29] Chi Yujie (迟玉杰), Zhang Haokai (张好凯), Chi Yuan (迟媛), *et al.* Stability and rheological properties of liquid of egg and green pepper processed by high pressure homogenization cooperated with high acyl gellan gum [J/OL]. Food Science (食品科学): 1-11[2018-09-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20180716.1420.050.html>.
- [30] Fu Yuying (傅玉颖), Shen Yali (沈亚丽), Chen Guowen (陈国文), *et al.* Effects of Na^+ and Ca^{2+} concentrations on dynamic rheological properties of konjac glucomannan and xanthan gum gels [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报), 2018, 34(1): 301-307.
- [31] Liu Ruixue (刘瑞雪), Fan Xiaomin (樊晓敏), Fu Xiaoming (傅晓明), *et al.* Synthesis and properties of thermo-sensitive PEG hydrogel[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(3): 429-436.
- [32] Nonthanun P, Lee Y, Padua G W. Effect of pH and ethanol content of solvent on rheology of zein solutions[J]. Journal of Cereal Science, 2013, 58(1): 76-81.
- [33] Pan Junxian (潘俊娴), Jiang Yulan (蒋玉兰), Lv Yangjun (吕杨俊), *et al.* Effect of tea products on the rheological properties of dough[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2018, 18(1): 113-118.
- [34] Arfat Y A, Ahmed J, Hiremath N, *et al.* Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 62(1): 191-202.
- [35] Yoshimura M, Takaya T, Nishinari K. Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac-glucomannan[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35(1): 71-79.
- [36] Nishinari K. Some Thoughts on the definition of a gel[M]// Gels: Structures, Properties, and Functions. 2009: 87-94. DOI:10.1007/978-3-642-00865-8_12.
- [37] Jing Y, Huang J, Yu X. Preparation, characterization, and functional evaluation of proanthocyanidin-chitosan conjugate[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 194(4): 139-145.
- [38] 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.
- [39] Tanaka H, Nishikawa Y, Koyama T. Network-forming phase separation of colloidal suspensions[J]. Journal of Physics Condens Matter, 2005, 17(15): L143-L153.
- [40] Sun Shenglin (孙圣麟), Liu Pengfei (刘鹏飞), Qin Yang (秦洋), *et al.* Effects of modification methods and maleic anhydride content on the properties of starch/polyhydroxyalkanoate composite films [J]. Food Science (食品科学), 2018, 39(7): 221-229.