

УДК 541.64:532.73

КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ НАБУХАНИЯ ЖЕЛАТИНОВЫХ ГЕЛЕЙ

© 1994 г. В. В. Клепко*, Ю. Б. Мельниченко**

* Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины
253660 Киев, Харьковское шоссе, 48** Институт полимерных исследований им. Макса Планка
55021 Майнц, Германия

Поступила в редакцию 01.05.93 г.

Изучены кинетика и равновесие набухания тонких (~0.5 мм) слоев желатиновых гелей в хорошем растворителе. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты коллективной диффузии, которые согласуются с результатами измерений методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Показано, что в изученном диапазоне времен созревания (1 - 5 ч), температур золь-гель-перехода (4 - 22°C) и концентраций желатины в исходном растворе (0.02 - 0.13) равновесная степень набухания зависит от исходной концентрации геля как $\phi_0^{-0.4}$, что соответствует предсказываемому теорией Флори поведению сеток, набухших в хорошем растворителе.

Водные растворы и гели желатины находят широкое применение в различных областях науки и техники, таких, как фото- и голография, медицинская и пищевая промышленности и т.д. Многие технологии применения желатиновых гелей основаны на их набухании в воде или в смешанном растворителе. Известно [1 - 4], что особенности набухания в значительной степени определяются структурой полимерных сеток, а также коллективной диффузией фрагментов макромолекул в окружающий их растворитель. Желатина представляет собой полиэлектролитный сополимер биологического происхождения со сложной иерархией структур [5], определяющей разнообразие динамики ее макромолекул. Структура и свойства гелей на основе желатины существенно зависят от условий их приготовления. Несмотря на широкое использование таких гелей, детальные исследования их равновесных свойств и кинетики набухания относительно немногочисленны [6 - 8]. Цель настоящей работы – исследование влияния термодинамических условий и предыстории формирования желатиновых гелей на кинетические и равновесные характеристики их набухания.

Рассмотрим некоторые результаты теоретического описания кинетики и равновесия набухания полимерных сеток. Для сетки, набухшей в хорошем растворителе, классическая теория Флори [1, 2] предсказывает зависимость равновесной степени набухания Q_e ($Q_e = V_e/V_0 = 1/\phi_e$, где V_e – объем геля в равновесном состоянии, V_0 – объем полимера, ϕ_e – равновесная концентрация) от объемной доли полимера при формировании сетки ϕ_0 , средней степени полимеризации цепей сетки N и второго вириального коэффициента

взаимодействия звеньев в полимерном растворе B ($B = 1/2 - \chi$):

$$Q_e \sim B^{3/5} \phi_0^{-v} N^m, \quad (1)$$

где $v = 2/5$; $m = 3/5$. Однако теория Флори не может адекватно описать набухание сеток с сильно-перепутанными цепями, в которых важную роль играют топологические ограничения. Поэтому более реалистичные модели в той или иной форме учитывают топологические ограничения [9, 10].

В работе [11] предложена простая модификация классической теории, которая позволяет учесть топологические ограничения и неаффинную деформацию сетки с сильно-перепутанными цепями. Помимо растяжения цепей при набухании, модель принимает во внимание эффект "расплывания" цепей, связанный с их разворачиванием, расхождением различных участков и протягиванием петель [3, 12]. В этом случае показатели степени v и m в уравнении (1) принимают значения $v = 0.1$ и $m = 3/4$. Дополнительный учет топологических ограничений как физических узлов приводит к $v = 0.85$ и $m = 3/4$. Таким образом, равновесная степень набухания зависит от структуры геля, и эта зависимость проявляется в основном через параметр ϕ_0 .

Для описания кинетики набухания полимерных сеток обычно используют выражение Танаки и др. [13], полученное при решении уравнения движения полимерной сетки в среде растворителя для геля сферической формы. Упомянутое выражение справедливо при условии, что $\mu/M_{os} \rightarrow 0$ ($M_{os} = K_{os} + 4/3\mu$, где M_{os} , K_{os} и μ – соответственно осмотический продольный модуль, модуль сжатия и модуль сдвига). Однако это условие, строго говоря, не выполняется для ре-

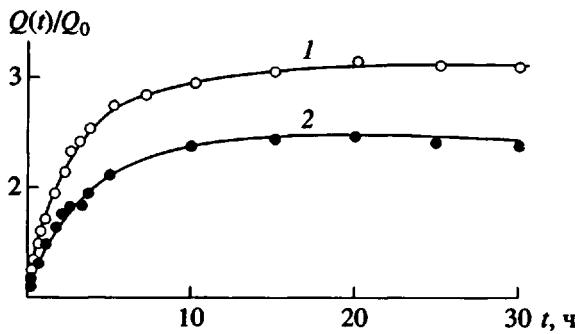


Рис. 1. Кинетические кривые набухания желатиновых гелей. $\phi_0 = 0.0625$ (1) и 0.0308 (2). $T_g = 22^\circ\text{C}$; $t_g = 1$ ч.

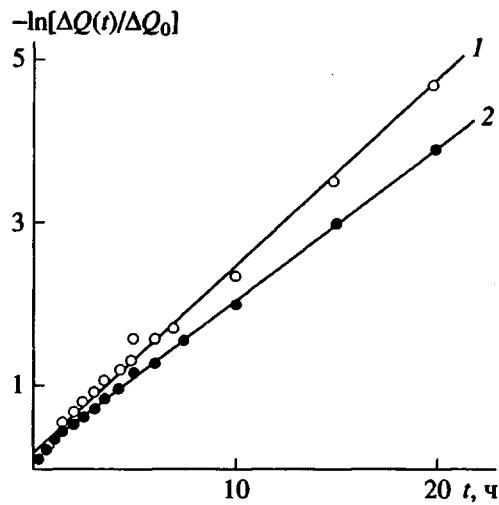


Рис. 2. Кинетические зависимости набухания желатиновых гелей в координатах уравнений (2) и (3). $\phi_0 = 0.0625$ (1) и 0.0308 (2). $T_g = 22^\circ\text{C}$; $t_g = 1$ ч.

альных гелей. Решение уравнения движения сетки в растворителе при $\mu/M_{os} \neq 0$ получено в работе [14]. Для геля, представляющего собой бесконечный плоский диск, что соответствует условию пренебрежимо малой величины отношения толщины геля l к его площади S : $l/S \rightarrow 0$. Это решение имеет вид

$$u(t) \equiv u_0 \frac{8}{\pi^2} \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right), \quad (2)$$

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D_c (1 + \mu/M_{os})}, \quad (3)$$

где $u(t)$ и u_0 — смещение фрагмента сетки по отношению к его конечному положению в момент времени t и $t = 0$ соответственно; τ — характеристическое время диффузионного процесса; D_c — коэффициент коллективной диффузии. Уравне-

ния (2) и (3) применимы к исследуемым в данной работе тонким пленкам геля.

Для приготовления желатиновых гелей использована фотографическая желатина производства Казанского завода "Полимерфото". Вязкость водного раствора с объемной долей полимера 0.0625 при 40°C составляла 20 сП, изоэлектрическая точка желатины 4.7, а pH водных растворов желатины 6.2. Гели готовили по методике [15]. Однородный горячий ($t \geq 45^\circ\text{C}$) водный раствор желатины заданной концентрации поливали на предметные стекла (толщина наносимого слоя ≈ 0.5 мм). Стекла с нанесенным раствором резко охлаждали до требуемой температуры гелеобразования T_g , варяя время гелеобразования t_g . Величины ϕ_0 , T_g и t_g варьировали в следующих пределах: 0.021 - 0.1288, 4 - 22°C и 1 - 5 ч соответственно. Часть образцов перед набуханием предварительно высушивали.

После приготовления гели на стеклянных подложках помещали в резервуар с дистиллированной водой при 22°C . Массу гелей как функцию времени $m(t)$ измеряли взвешиванием. Степень набухания $Q(t)$, равную отношению объема геля V в момент времени t к объему полимера V_0 ($Q(t) = V(t)/V_0$), рассчитывали из экспериментальных зависимостей $m(t)$ по формуле

$$Q(t) = 1 + \left(\frac{m(t)}{m_0} - 1 \right) \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (4)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности полимера и растворителя соответственно; m_0 — исходная масса полимера. Кинетические зависимости относительной степени набухания Q_e/Q_0 желатиновых гелей для двух разных исходных концентраций представлены на рис. 1. Величина Q_e/Q_0 характеризует соотношение между объемом геля в ходе набухания и его объемом при золь-гель-переходе. Как видно, набухание быстро растет в течение нескольких часов и достигает насыщения за время порядка 1 сут. После этого величина Q не изменяется в пределах погрешностей измерений и может быть принята в качестве равновесной степени набухания Q_e . Следует подчеркнуть, что в описываемом эксперименте речь идет о степени набухания как макроскопически измеряемом параметре, и характеристическое время достижения равновесия τ^* в геле определяется скоростью коллективной диффузии молекул полимера. Для исследуемых желатиновых пленок толщиной $l_0 \approx 0.1$ см, $D_c \approx 10^{-7}$ см²/с [16] и величина τ^* лежит в пределах 20 - 30 ч. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 1 показывает, что набухание геля с большей концентрацией происходит быстрее, что свидетельствует о более быстрой коллективной диффузии фрагментов сетки в более плотном геле.

Для определения коэффициентов коллективной диффузии макромолекул желатины из полученных экспериментальных данных это соотношение

$u(t)/u_0$ в уравнении (2) выражено через равновесное набухание геля:

$$\frac{u(t)/u_0}{l_e - l_0} = \frac{l_e - l(t)}{Q_e - Q_0} = \frac{\Delta Q(t)}{\Delta Q_0}, \quad (5)$$

где l_e , l_0 и $l(t)$, а также Q_e , Q_0 и $Q(t)$ – соответственно толщина и степень набухания образца геля при равновесии в исходном состоянии и в момент времени t .

Полученные данные обработаны по уравнениям (2), (5) и представлены на рис. 2. Видно, что практически на протяжении всего времени кинетика набухания желатиновых гелей адекватно описывается уравнением (2). Тангенс угла наклона прямых линий на рис. 2 соответствует характеристическому времени диффузии τ , значения которого приведены в табл. 1. Из полученных значений τ по формуле (3) рассчитаны коэффициенты коллективной диффузии, которые также представлены в табл. 1. При этом отношение μ/M_{os} рассчитано по уравнению [17]:

$$\mu/M_{os} = 2.25 + \left[1 + 0.5 \left(\frac{C_e}{C_0} \right)^{2/3} \right] / \left[1 - 0.5 \left(\frac{C_e}{C_0} \right)^{2/3} \right]. \quad (6)$$

Сравнение показывает, что полученные с помощью макроскопических измерений набухания значения D_c близки к коэффициентам коллективной диффузии, измеренным методом фотонно-корреляционной спектроскопии (т.е. по динамике микроскопических флуктуаций плотности) [16], для желатиновых гелей с близкими значениями концентрации полимера и температуры гелеобразования.

Результаты исследований равновесного набухания желатиновых гелей с различной исходной концентрацией, сформированных при различных температурах и временах гелеобразования, представлены в табл. 2. Обработка полученных зависимостей $Q_e(\Phi_0)$ позволила определить индекс v , который не зависит от условий приготовления гелей (рис. 3) и в пределах погрешности эксперимента близок к 0.4. Полученный результат соответствует классической теории набухания, что является довольно неожиданным, принимая во внимание сложную и неоднородную структуру желатиновых гелей [5]. Вместе с тем существенное отличие индекса v от значений $v = 0.1$ и $v = 0.85$, полученных для сеток со сложной топологией [11], свидетельствует о незначительных топологических ограничениях и близкой к аффинной деформации сетки желатины при набухании. Последний факт может быть объяснен высокой жесткостью макромолекул желатиновых гелей, которая обусловлена наличием в них спиральных

Таблица 1. Коэффициенты коллективной диффузии и другие параметры уравнений (3) и (6) для желатиновых гелей с исходной концентрацией Φ_0

Φ_0	l_e , см	C_0/C_e	M_{os}/μ	τ , ч	$D_c \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$
0.0308	0.18	2.5	0.255	5.2	1.4
0.0625	0.19	3.2	0.264	4.4	1.8

Таблица 2. Равновесная степень набухания тонких пленок желатиновых гелей, полученных при различных условиях

T_g , °C	t_g , ч	Значения равновесной степени набухания при Φ_0			
		0.021	0.0308	0.0625	0.1288
Тонкие пленки желатиновых гелей					
4	1	–	71	51	39
10	1	86	69	50	–
22	1	87	80	51	41
4	3	–	55	40	37
10	3	70	58	39	–
22	3	74	63	47	34
4	5	–	56	42	32
10	5	67	57	38	–
22	5	62	51	39	29
Предварительно “высущенные” желатиновые гели					
4	1	–	59	55	31
10	1	60	52	36	–
22	1	44	35	30	22
4	3	–	52	45	32
10	3	57	49	31	–
22	3	41	35	28	22
4	5	–	68	50	39
10	5	53	46	26	–
22	5	39	35	28	21

коллагеноподобных участков [18]. Высокая жесткость цепей препятствует их “расплыванию” и изменению кратности перекрывания при набухании. Еще большей жесткостью обладают предварительно высущенные желатиновые сетки, так как при сушке увеличивается плотность сшивания сетки за счет образования дополнительных сшивок между макромолекулами, а также микрокристаллических областей [19].

Равновесное набухание желатиновых гелей в зависимости от условий их приготовления оказалось возможным описать с помощью эмпирического уравнения

$$Q_e = A \Delta T^{-x} t_g^{-y} \Phi_0^{-0.4}, \quad (7)$$

где A – константа; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_g$ ($T_{\text{пл}} = 36^\circ\text{C}$). Для “влажных” образцов $A = 24$; $x = 0.1$; $y = 0.15$, а для “сухих” желатиновых пленок соответственно

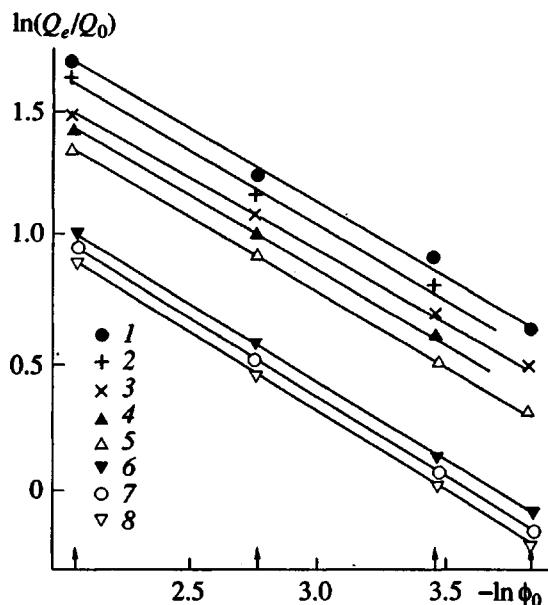


Рис. 3. Зависимости относительной степени набухания желатиновых гелей Q_e/Q_0 от исходной концентрации желатинового раствора ϕ_0 : 1 – $T_g = 22^\circ\text{C}$, $t_g = 1$ ч; 2 – $T_g = 22^\circ\text{C}$, $t_g = 3$ ч; 3 – $T_g = 22^\circ\text{C}$, $t_g = 5$ ч; 4 – $T_g = 4^\circ\text{C}$, $t_g = 1$ ч; 5 – $T_g = 4^\circ\text{C}$, $t_g = 5$ ч (“влажные”); 6 – $T_g = 22^\circ\text{C}$, $t_g = 1$ ч; 7 – $T_g = 22^\circ\text{C}$, $t_g = 3$ ч; 8 – $T_g = 22^\circ\text{C}$, $t_g = 5$ ч (“высушенные”).

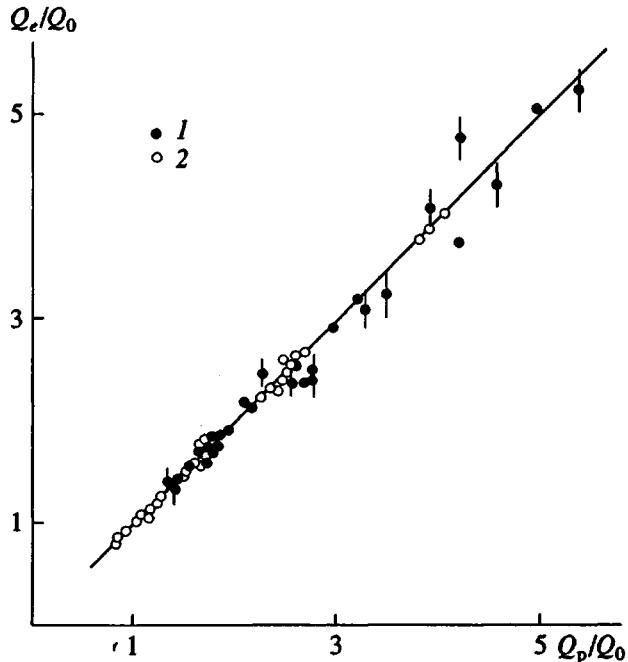


Рис. 4. Корреляция между результатами расчетов по уравнению (7) и экспериментальными данными по набуханию тонких желатиновых пленок, полученных при различных условиях приготовления: 1 – “влажные”, 2 – “высушенные”.

$A = 9.2$; $x = -0.5$; $y = 0.04$. Корреляция между экспериментальными и расчетными значениями равновесной степени набухания представлена на рис. 4.

Как видно из полученных результатов, степень набухания гелей уменьшается по мере увеличения времени их созревания, что, как уже отмечалось, связано с повышением жесткости сетки вследствие роста числа спирализованных макромолекул. Более сложная и неоднозначная картина наблюдается при уменьшении температуры гелеобразования. Хорошо известно [18], что понижение температуры способствует росту числа макромолекул, имеющих конформацию коллагеноподобных спиралей. Это приводит к увеличению жесткости сетки и, следовательно, к уменьшению ее способности к набуханию. Однако если для большинства “влажных” гелей наблюдается ожидаемое уменьшение Q_e при понижении T_g , то для “высушенных” гелей характерна зависимость, обратная ожидаемой: $Q_e \sim T_g^{-0.5}$. Такое поведение можно объяснить на основании данных рентгеноструктурных исследований. Как показано в работе [19], в высушенных желатиновых гелях до 10% полимера может находиться в микрокристаллической фазе, следы которой сохраняются в сетке при ее последующем набухании в растворителе. Доля образующейся при высыпании микрокристаллической фазы зависит от гибкости фрагментов макромолекул, которая уменьшается при понижении температуры гелеобразования. Следовательно, большее число микрокристаллитов должно образовываться при высушивании гелей, сформированных при высоких температурах. Из сказанного следует, что гели, обладающие более гибкой сеткой (т.е. сформированные при высокой T_g), при их последующей сушке становятся более сшитыми вследствие образования большого количества (~10%) микрокристаллических областей. В свою очередь, это является причиной уменьшения их равновесного набухания.

Авторы благодарны Л.З. Роговиной за полезные замечания при чтении рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 108.
2. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1978.
3. Bastide J., Picot C., Candau S. // J. Macromol. Sci. B. 1981. V. 19. № 1. P. 13.
4. Sherer G.W. // J. Non. Cryst. Sol. 1987. V. 91. № 1. P. 83.
5. Djabourov M. // Contemp. Phys. 1988. V. 29. № 3. P. 273.
6. Robinson J.D. // J. Photogr. Sci. Eng. 1964. V. 8. № 2. P. 220.

7. Libicky A., Bermane D. // Photogr. Gel. Proc. Symp. 1970. P. 39.
8. Ofner C.M., Schott R. // J. Pharm. Sci. 1986. V. 75. № 8. P. 786.
9. Marrucci G. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 434.
10. Ball R., Doi M., Edwards S., Warner M. // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1010.
11. Гандельман М.И., Будтюс В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 825.
12. Khokhlov A.R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
13. Tanaka T., Filmore J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1214.
14. Peters A., Candau S.J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2278.
15. Mel'nicenko Yu. B., Klepko V.V., Lobko T.A., Shilov V.V. // Polym. Bull. 1990. V. 24. № 4. P. 123.
16. Amis E.J. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 441.
17. Hecht A.M., Geissler E. // Polym. Commun. 1983. V. 24. № 24. P. 98.
18. Djabourov M., Leblond J., Papon P. // J. Phys. Fr. 1988. V. 49. № 2. P. 319.
19. Mel'nicenko Yu.B., Gomza Yu.P., Shilov V.V., Osi-pov S.I. // Polym. Int. 1991. V. 25. № 3. P. 153.

Swelling Kinetics and Equilibrium in Gelatin Gels

V. V. Klepko* and Yu. B. Mel'nicenko**

* Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253660 Ukraine

** Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, 55021 Germany

Abstract – Kinetics and equilibrium of swelling of ca. 0.5-mm-thick layers of gelatin gels in a good solvent were studied. The values of cooperative diffusion coefficient calculated based on the experimental data obtained, agree well with those obtained using photon-correlation spectroscopy. It was shown that within the studied limits of maturation time (1 - 5 h), temperature of sol-gel transition (4 - 22°C) and gelatin concentration (0.02 - 0.13) the equilibrium swelling degrees are scaled with initial gel concentration as $\phi_0^{-0.4}$ that is consistent with predictions of Flory's theory on the network swelling in a good solvent.