

УДК 541.64:547.96

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЖЕЛАТИНА–АЛЬГИНАТ НАТРИЯ–ВОДА

© 2001 г. И. В. Федусенко*, Т. Е. Ерышканова**, В. И. Кленин*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410026 Саратов, Астраханская ул., 83

**Научно-исследовательский институт химии Саратовского государственного университета
410026 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 30.10.2000 г.

Принята в печать 03.04.2001 г.

Изучен процесс гелеобразования в системе желатина–альгинат натрия–вода при суммарной концентрации полимеров 3 мас. %. Двумя различными способами получен фрагмент диаграммы состояния системы, имеющий характерный вид кривой ликвидуса с острым пиком при массовом соотношении желатина : альгинат натрия = 9 : 1. На основании этих данных и результатов измерений модуля упругости показано, что гелеобразование в системе обусловлено локальной кристаллизацией полимеров. При содержании желатины в смеси полимеров 90% образуется комплекс. Гели такого состава имеют более высокую температуру плавления (застудневания) и большее значение модуля упругости.

Фазовый анализ смесей полимеров представляет собой методологическую основу для определения условий получения изделий с определенным комплексом физико-химических и механических свойств [1]. Особый интерес представляют системы полимер 1–полимер 2–низкомолекулярная жидкость [1–3]. Большинство работ, посвященных таким системам, относится к синтетическим полимерам и производным целлюлозы [1, 2]. Работ, касающихся совместимости биополимеров, в литературе встречается гораздо меньше. Между тем, изучение этих систем представляет большой интерес как с теоретической точки зрения, так и в плане их практического применения, особенно в пищевой промышленности. Фазовый анализ имеет определяющее значение для разработки новых процессов концентрирования и фракционирования биополимеров [4, 5]. Фазовое разделение смесей полимеров проявляет значительное своеобразие по сравнению с разделением смесей низкомолекулярных соединений. Установлено, что в большинстве случаев системы полимер 1–полимер 2–низко-

молекулярная жидкость несовместимы в широком диапазоне изменения композиции компонентов [6–8].

Изучению водных систем желатина–альгинат натрия посвящен ряд работ. Авторы [9], изучая совместимость белков и полисахаридов, установили, что водные смеси желатины и альгината натрия при низкой ионной силе и pH выше изоэлектрической точки желатины однофазны. Высказано предположение о том, что совместимость желатины с анионными полисахаридами обусловлена образованием между ними комплексов различной природы. В работе, посвященной изучению смешанных студней желатины и альгината кальция [10], указывается на существование двух независимых пространственных сеток.

Цель настоящей работы – фазовый анализ системы желатина–альгинат натрия–вода с суммарной концентрацией полимеров 3 мас. % на основе изучения реологических свойств системы.

Объектами исследования служили образец желатины марки “пищевая” производства Казанского желатинового завода и очищенный методом пересаждения образец альгината натрия производства Архангельского опытного водорослевого комби-

E-mail: KleninVI@info.sgu.ru (Федусенко Ирина Валентиновна).

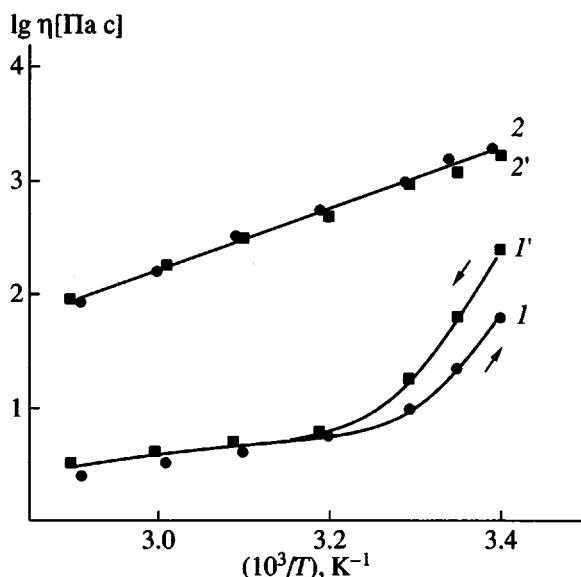


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости 3%-ных водных растворов желатины (1, 1') и альгината натрия (2, 2'). 1, 2 – режим охлаждения; 1', 2' – режим нагревания.

ната. Последний имел следующие характеристики: влажность 1.73%, зольность 19.6%, $M_{\eta} = 1.6 \times 10^5$. Молекулярную массу полимера рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка с константами $K = 2 \times 10^{-5}$ дл/г, $a = 1.0$ [11]. Для подавления полиэлектролитного эффекта вязкость измеряли в 1 н. растворе NaCl.

Растворы альгината натрия с концентрацией полимера 3 мас. % готовили при перемешивании в течение 30 мин при 20°C после предварительного набухания полимера в растворителе при этой же температуре в течение 1 ч. Растворы желатины с такой же концентрацией полимера готовили при перемешивании в течение 1 ч при 60°C после предварительного набухания полимера в растворителе при 20°C в течение 40 мин. Свежеприготовленные растворы желатины и альгината натрия одинаковой концентрациисливали вместе при 60°C и перемешивали в течение 5 мин. Растворы исходных компонентов смешивали при массовых соотношениях желатина : альгинат натрия = 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4 и 1 : 1.

Вязкость полученных систем с суммарной концентрацией полимеров 3% измеряли на вискозиметрах Гепплера и Реотест-2 в диапазоне 20–70°C в режимах охлаждения и нагревания через каждые 5 ± 0.1 °C. Сразу после смешения растворов желатины и альгината натрия измеряли вязкость системы в процессе охлаждения со скоростью 10 град/ч. На-

гревание системы со скоростью 10 град/ч проводили через 1 сутки после ее охлаждения. Время термостатирования при каждой измеряемой температуре T составляло 15 мин. Исследования на вискозиметре Реотест-2 с рабочими узлами цилиндр–цилиндр для водных растворов желатины, альгината натрия и их смесей осуществляли при напряжениях сдвига до 10^3 Па и градиентах скорости 0.6–1300 с⁻¹. Модуль упругости гелей определяли по стандартной методике на консистометре Гепплера при продольном сжатии образца в специальной кювете.

В результате исследований установлено, что вязкость 3%-ных растворов альгината натрия не изменяется во времени во всем изучаемом диапазоне температур в течение 10 суток. Зависимость вязкости растворов альгината натрия от температуры является линейной в координатах $\lg \eta - 1/T$ и воспроизводится в цикле охлаждение–нагревание (рис. 1, прямые 2 и 2'). Для растворов желатины характерно отклонение зависимости $\lg \eta - 1/T$ от линейной в области 20–40°C (рис. 1, кривые 1 и 1'). При некоторой температуре вязкость раствора желатины начинает возрастать во времени вплоть до застудневания системы [12]. Температуру, при которой это отклонение наблюдалось в режиме охлаждения системы, принимали за температуру застудневания. В режиме нагревания в интервале 20–40°C наблюдали гистерезис вязкости. Характер зависимости $\lg \eta - 1/T$ для системы желатина–альгинат натрия–вода при соотношении полимерных компонентов 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4 и 1 : 1 такой же, как для растворов желатины. Особый интерес представляет система с соотношением полимерных компонентов 9 : 1 (рис. 2). В этом случае при нагревании вязкость системы не снижается до значений, наблюдаемых при охлаждении, во всем изученном диапазоне температур. По-видимому, гелевая структура системы, сформированная при охлаждении, при нагревании плавится только частично. Энергия активации вязкого течения, рассчитанная по уравнению Эйринга–Френкеля из графика в координатах $\lg \eta - 1/T$, для системы с соотношением полимерных компонентов 9 : 1 составляет 36 ± 2 кДж/моль. Для остальных изученных систем эта величина находится в пределах 20–24 кДж/моль.

Температура застудневания для каждой композиции, определенная по началу отклонения температурной зависимости вязкости от линейной в координатах $\lg \eta - 1/T$, приведена на рис. 3 (кривая 1). Максимальное значение температура застудневания системы желатина–альгинат натрия–вода принимает для композиции с соотно-

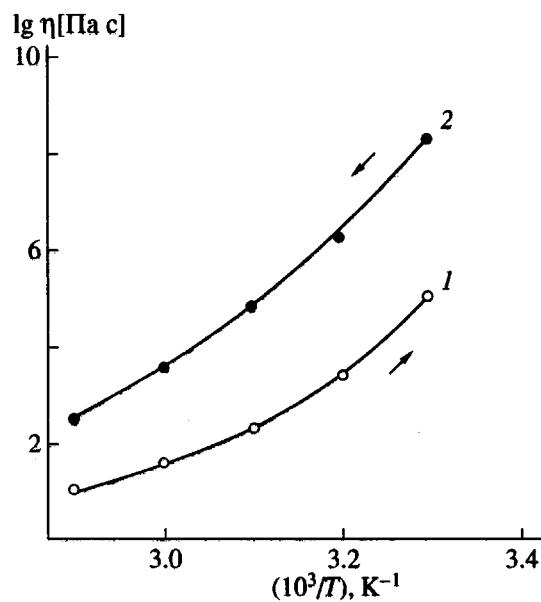


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости 3%-ной системы желатина–альгинат натрия–вода при соотношении полимерных компонентов 9 : 1. 1 – режим охлаждения, 2 – режим нагревания.

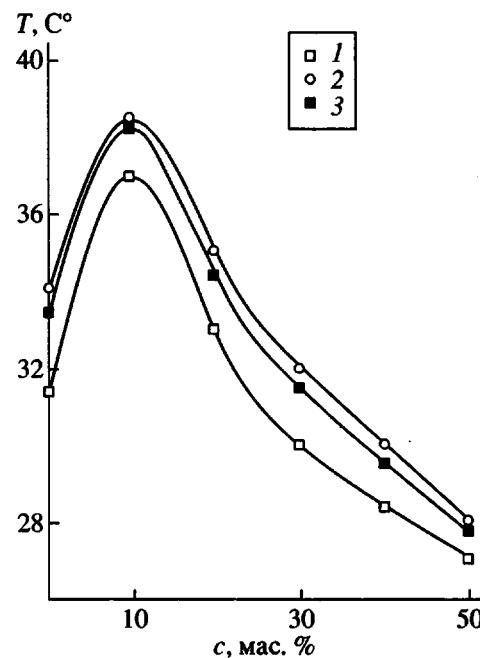


Рис. 3. Зависимость температуры застудневания (1, 2) и температуры плавления (3) от содержания альгината натрия в его смеси с желатином с.

шением желатина : альгинат натрия = 9 : 1. Температура застудневания указанной системы была также найдена при изучении кинетики структурообразования системы по возрастанию вязкости во времени при нескольких постоянных температурах (рис. 3, кривая 2). Ее определяли, экстраполируя зависимость скорости увеличения вязкости от температуры к нулевому значению скорости. При содержании альгината натрия в смеси полимеров более 50 мас. % гелеобразования не происходит. Температуру плавления композиций определяли как температуру, при которой начинает перемещаться шарик, находящийся на поверхности медленно нагреваемого студня в вискозиметре Гепплера (рис. 3, кривая 3).

Кривая температур плавления гелей представляет собой типичную кривую ликвидуса с острым максимумом при соотношении полимерных компонентов 9 : 1. Таким образом, гелеобразование в системе желатина–альгинат натрия–вода обусловлено локальной кристаллизацией полимеров. При содержании желатины в смеси полимеров, равном 90 мас. %, образуется комплекс с максимальной температурой плавления [13, 14].

Реологическое поведение 3%-ных систем альгинат натрия–вода, желатина–вода, желатина–альгинат натрия–вода изучали при различном соотношении полимеров в широком диапазоне напряже-

ний сдвига в интервале 20–70°C. На рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости вязкости от напряжения сдвига τ для указанных систем с массовым соотношением полимеров 9 : 1 при температуре 25°C. Для растворов альгината натрия (рис. 4, кривая 1) во всем исследуемом ди-

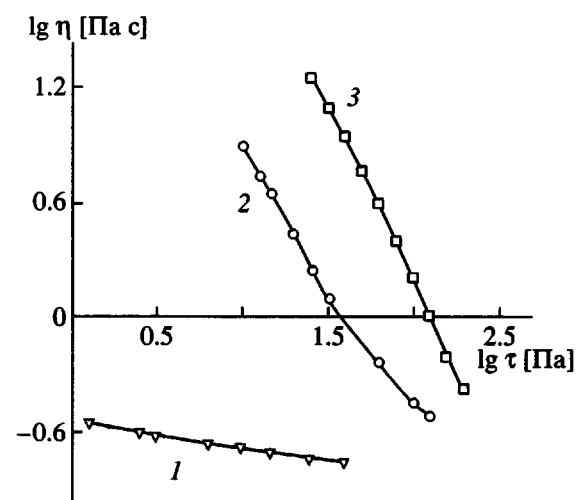


Рис. 4. Зависимость $\lg \eta$ от $\lg \tau$ для 3%-ных водных растворов альгината натрия (1), желатины (2) и смеси желатина–альгинат натрия с соотношением компонентов 9 : 1 (3) при 25°C.

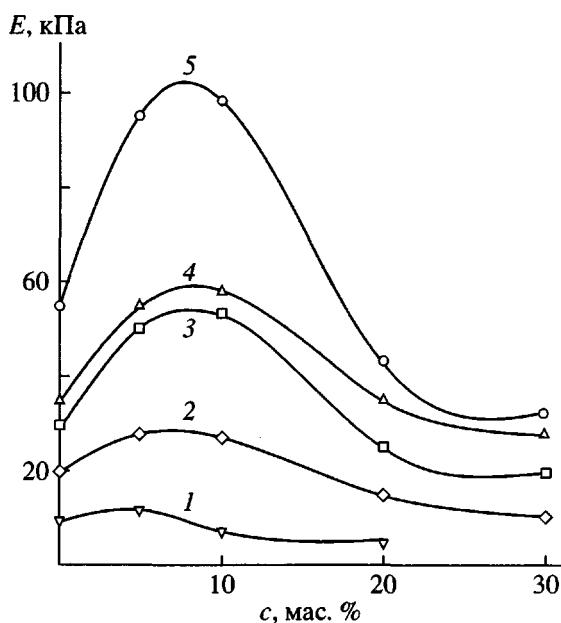


Рис. 5. Зависимость модуля упругости от содержания альгината натрия в полимерной смеси с для композиций желатина–альгинат натрия–вода разного состава, сформованных при 15°C и суммарной концентрации полимеров 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4) и 6% (5).

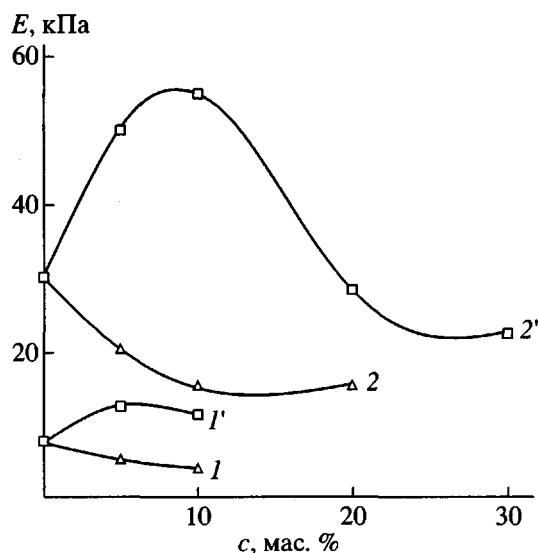


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от содержания альгината натрия в полимерной смеси с для композиций желатина–альгинат натрия–вода разного состава, сформованных при суммарной концентрации полимеров 2 (1, 1') и 4% (2, 2') и температуре 25 (1, 2) и 15°C (1', 2').

апазоне напряжений сдвига и температур вязкость от напряжения сдвига зависит незначительно, т.е. растворы альгината натрия являются практически ньютоновскими жидкостями. Для растворов же-

тины в области 35–70°C вязкость также практически не зависит от напряжения сдвига. Однако в области более низких температур (20–30°C) их характер течения резко меняется. Наблюдается значительный эффект структурной вязкости (рис. 4, кривая 2). Для системы желатина–альгинат натрия–вода при массовом соотношении полимеров 9 : 1 характерны более высокие значения вязкости по сравнению с вязкостью растворов каждого из индивидуальных компонентов (рис. 4, кривая 3).

Кривые течения для систем с высоким содержанием желатины в полимерной смеси повторяют характерные особенности кривой для системы желатина–вода. При соотношении полимерных компонентов 1 : 1 кривые течения похожи на кривую течения раствора альгината натрия: наблюдается монотонный спад вязкости при увеличении напряжения сдвига в диапазоне 20–30°C и практическое постоянное значение вязкости при более высоких температурах. Изменение характера кривых течения свидетельствует о том, что в системе желатина–альгинат натрия–вода в определенном диапазоне температур и при определенном соотношении полимеров формируется сложная структура, связанная с существованием кристаллитов, играющих роль физических узлов сетки полимерных цепей.

Нами исследованы физико-механические свойства гелевых композиций. Методика приготовления этих композиций заключалась в следующем. Исходные растворы желатины и альгината натрия с концентрацией полимера 2–6% готовили как описано выше. После смешения растворов в том же диапазоне составов композиции выдерживали в течение 1 суток при 15 и 25°C для формирования гелевой структуры.

На рис. 5 представлена зависимость модуля упругости полученных систем от соотношения полимеров. Как видно, максимальный модуль имеет система с соотношением желатина : альгинат натрия = 9 : 1. С повышением общей концентрации полимеров модуль упругости геля увеличивается. С ростом содержания альгината натрия модуль снижается. При соотношении полимеров 1 : 1 гели не образуются.

Увеличение температуры, при которой происходит формирование структуры, приводит к снижению модуля упругости композиции желатина–альгинат натрия–вода (рис. 6).

Для классических, химически сшитых гелей (имеющих постоянное число сшивок) модуль упругости увеличивается при повышении температуры [6, 12, 15]

$$E = \frac{RTv_c}{V},$$

где E – модуль сжатия, R – универсальная газовая постоянная, v_c – число сшивок в молях, V – объем системы. Для гелей, образованных кристаллитами, модуль является экстремальной функцией температуры, так как при повышении температуры уменьшается число сшивок в единице объема за счет плавления кристаллитов. На рис. 6 как раз и показан этот эффект. Данные этого рисунка также свидетельствуют о том, что гелеобразование в рассматриваемой системе связано с локальной кристаллизацией полимерных гелей.

Из изученных в настоящей работе композиций наибольший интерес представляет система, содержащая 90% желатины и 10% альгината натрия. Для низкомолекулярных соединений, согласно данным [13, 14], острый пик на кривой фазового разделения свидетельствует о возникновении комплексных соединений. Именно такая форма кривой фазового разделения и наблюдается для системы желатина–альгинат натрия–вода (рис. 3). Исходя из этого, можно полагать, что при соотношении полимерных компонентов 9 : 1 образуется новое комплексное соединение, обладающее рядом специфических свойств, отличающих его от индивидуальных компонентов и смесей другого состава. Температура застудневания (плавления) комплекса на 4–5°C выше, соответствующие студни имеют более высокие модули упругости, а растворы, полученные после плавления студней, – более высокую вязкость, чем исходные растворы.

Известно, что альгинат натрия в отсутствие солей поливалентных металлов не образует пространственно сшитых структур. Таким образом, в изучаемой системе происходит фазовое разделение типа жидкость–кристалл, а при содержании желатины в системе желатина–альгинат натрия–вода в количестве 90 мас. % от суммарного содер-

жания полимеров образуется комплекс. Гели такого состава имеют более высокую температуру плавления (застудневания) и большее значение модуля упругости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981.
2. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1974.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
4. Антонов Ю.А., Плетенко М.Г., Толстогузов В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2477.
5. Толстогузов В.Б. Искусственные продукты питания. М.: Наука, 1978.
6. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1995.
7. Антонов Ю.А., Гринберг В.Я., Толстогузов В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 566.
8. Гринберг В.Я., Додаев С.Х., Борисов Ю.А., Толстогузов В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 145.
9. Мухин М.А., Толстогузов В.Б. // Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1980. С. 236.
10. Толстогузов В.Б. // Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1980. С. 238.
11. Smidsrod O., Haug A. // J. Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 3. P. 797.
12. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
13. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Наука, 1968.
14. Физическая химия / Под ред. Никольского Б.И. Л.: Наука, 1984.
15. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.

Gelation in the Gelatin–Sodium Alginate–Water System

I. V. Fedusenko*, T. E. Eryshkanova**, and V. I. Klenin*

**Saratov State University,
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia*

***Research Institute of Chemistry, Saratov State University,
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia*

Abstract—The process of gelation in the gelatin–sodium alginate–water system at a total polymer concentration of 3 wt % was studied. A fragment of the phase diagram of the system was obtained by two different methods. This fragment is characterized by the presence of a liquidus curve with a sharp peak at the gelatin : sodium alginate weight ratio of 9 : 1. On the basis of this data and the results of measurements of the bulk modulus, it is shown that gelation in the system is due to local crystallization of the polymers. A complex is formed at the gelatin content in the polymer blend of 90%. Gels of this composition have a higher melting (gelation) temperature and larger elastic modulus.