

*А. С. ЖОЛБОЛСЫНОВА<sup>1</sup>, З. Г. АККУЛОВА<sup>2</sup>,  
А. У. БЕКТЕМИСОВА<sup>1</sup>, К. Е. МУСТАФИНА<sup>1</sup>*

## НАБУХАНИЕ И СТАРЕНИЕ СТУДНЕЙ СМЕШАННЫХ СИСТЕМ ЖЕЛАТИН-ГУМАТ НАТРИЯ

<sup>1</sup>Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,  
Петропавловск, Казахстан,

<sup>2</sup>ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда, Казахстан.  
E-mail: abektemisova@mail.ru

**Аннотация.** Изучено влияние состава смешанного студня, рН желатина на старение и набухание студней. По мере возрастания содержания гумата натрия в смешанном студне старение ускоряется независимо от рН желатина. На процесс набухания большое влияние оказывает рН среды. Степень набухания минимальна в изоэлектрической точке и возрастает при смещении рН в щелочную и кислую область.

**Ключевые слова:** желатин, гумат натрия, набухание, старение, студень

Много работ посвящено исследованию набухания и коллапса гетерогенных сеток, в том числе гелей желатина в водной среде, как одной из характеристик пористости сформированных структур. В работе [1] показано, что при набухании полимерных сеток с неоднородным распределением сшивок, возникают локальные внутренние напряжения, величина которых зависит от степени набухания, типа и структуры сетки. Эффективный коэффициент набухания таких сеток меньше соответствующего среднего значения. Его относительное изменение, а также статистические характеристики внутренних напряжений определяются структурными особенностями сетки, выраженными через корреляционную функцию флуктуаций макромолекулярных цепей, соединяющих соседние узлы. Исследована зависимость рассеяния света от степени набухания. Сделан вывод: с увеличением степени набухания интенсивность рассеяния проходит через максимум.

В работе [2] исследовано изменение объема гелей желатина в зависимости от рН и ионной силы водных растворов. Отмечена зависимость от этих факторов силы набухания геля (силы, оказывающей давление на полимерную сетку, когда она заключена в ячейке постоянного объема). Отмечается влияние изменения объема гелей и силы набухания на хемо-механическую энергию, а также на изменение реологических свойств.

Для термообратимых гелей желатина измерено равновесное давление набухания в ультрацентрифуге [3]. Отмечается большая роль золь-фракции в равновесном давлении набухания, так как происходит суперпозиция седиментационно-диффузионного равновесия от золя и геля. Литературные данные исследования кинетики набухания гелей желатина противоречивы.

В. В. Клепко и сотр. изучали кинетику и равновесие набухания желатиновых гелей в хорошем растворителе [4]. Показано, что в изученном диапазоне времен созревания (1÷5) ч., температур золь-гель перехода (4÷22)<sup>0</sup> С и

концентрацией желатина в исходном растворе (0,02÷0,13) равновесная степень набухания зависит от исходной концентрации геля как  $\Phi_0^{-0,4}$ , что соответствует теории Флори.

На основе рассмотрения набухания как диффузионно-контролируемого процесса сделан вывод, что использование кинетики первого порядка верно лишь на начальных и средних стадиях процесса набухания. На стадии обширного набухания кинетика первого порядка не применима. Объяснение этому сделано на основании допущений, что скорость набухания прямо пропорциональна относительному набуханию за время  $\tau$  и удельной площади  $S_{int}$ , ограничивающей те места полимерной сетки, которые еще не прореагировали с водой за время  $\tau$ , но будут гидратированы [5].

Применение нового интерферометрического сенсора и специального интерферометра позволило авторам [6] изучить кинетику набухания тонких пленок желатина. Измерения *in situ* проводились как на временах в несколько минут, так и нескольких суток. Отмечается, что данные по набуханию хорошо подходят под схему кинетики реакции первого порядка, что противоречит предыдущей работе.

Противоречия объяснили существенной разницей процессов в растворителе и на воздухе, а также спецификой гелей желатина. Отмечается наличие корреляционной зависимости между модулем сдвига, продольным модулем упругости и кооперативным коэффициентом диффузии.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению структурообразования желатина, гумата натрия, вопросы возникновения и развития пространственных структур с определенными механическими свойствами смесей желатина с природным полимером – гумат натрия не изучались.

Необходимо отметить, что изучение механизма структурирования в таких системах важно с точки зрения увеличения возможностей практического применения исследуемой системы в различных отраслях промышленности. В работе использован пищевой желатин, полученный из коллагена с ММ 14000, в цепи макромолекулы которого содержится до 120-140 аминокислотных остатков. Каждый третий фрагмент макромолекулы желатина является остатком глицина. Изоэлектрическая точка желатина составляет рН 5,0. Гумат натрия получен в ТОО «Институт органического синтеза и углеродной РК» извлечением из окисленного угля Шубаркольского месторождения, растворим в воде до 70%, зольность 13-15%, содержание кислотных групп до 5 мг-экв./г.

Степень набухания в работе определяли объемным методом (измерение уменьшения объема жидкости, в которой происходит процесс набухания).

Изучение набухания осуществляли по методике, разработанной Б.А. Догадкиным [7]. В прибор Догадкина, установленном вертикально, наливают растворитель так, чтобы уровень ее находился немного ниже верхнего деления градуированной части трубки. Исследуемое вещество прикрепляют к стеклянному крючку в пробке прибора. Вдувая воздух через отверстие, перемещают жидкость так, чтобы она полностью покрывала пластинку

набухающего вещества. Через определенный промежуток времени измеряли объема поглощенной жидкости, спуская жидкость и отмечая ее уровень в градуированной трубке. Так поступают до тех пор, пока набухание не прекратится. Изучение набухания проводили при термостатировании при стандартной температуре  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . Ошибка при использовании этого метода за счет испарения растворителя за сутки составляет (2-3)% при  $t = (17 \div 23)^\circ\text{C}$ , и  $(0,5 \div 1)\%$  при  $t = \text{const} = (20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

Степень набухания определялась по формуле:

$$\alpha\tau = V_0 - V_\tau / V_0, \quad (1)$$

где  $V_0$  – объем жидкости до набухания студня;  $V_\tau$  – объем жидкости после набухания студня к моменту времени  $\tau$ .

Определяя степень набухания через заданные промежутки времени, можно получить кривые, характеризующие кинетику набухания, описываемую дифференциальным уравнением:

$$dQ/d\tau = K[Q_\infty - Q_\tau], \quad (2)$$

где  $Q_\infty$  – максимальное количество поглощенной жидкости, мл;  $Q_\tau$  – количество жидкости, поглощенное студнем за время  $\tau$ , мл;  $K$  – константа скорости набухания.

Дифференциальная кривая построена в зависимости:

$$dQ/d\tau = f(\tau), \quad (3)$$

где  $Q$  – количество жидкости, поглощенное студнем в определенный промежуток времени, мл;  $\tau$  – время, часы.

Константу скорости набухания определяют, интегрируя уравнение кинетики набухания:

$$K = 2.3/\tau(\lg Q_\infty / (Q_\infty - Q)), \quad (4)$$

где  $\tau$  – время, часы;  $K$  – константа скорости набухания;  $Q_\infty$  – максимальное количество поглощенной жидкости, мл;  $Q$  – количество жидкости, поглощенное студнем за время  $\tau$ , мл.

Угол наклона прямой, выходящей из начала координат позволяет рассчитать константу скорости набухания:  $\text{tg } \alpha = K$ . Степень набухания показывает количество грамм растворителя, которое поглощает 1 г полимера при определенной температуре. Степень набухания можно определить массовым и объемным методами.

Массовый метод:

$$\alpha = (m_2 - m_1) / m_1, \quad (5)$$

где  $m_1$  – масса полимера до набухания, г;  $m_2$  – масса набухшего полимера, г.

Объемный метод:

$$\alpha = (V_2 - V_1) / V_1, \quad (6)$$

где  $V_1$  – объем исходного полимера, мл;  $V_2$  – объем набухшего полимера, мл.

Определение старения студней желатина, и смешанных систем осуществляли для сформированных в течение 4-х суток гелей. Для изучения старения гелей смешанных систем гумата натрия вводили в различных концен-

трациях. Гели желатины и желатина с гуматом натрия готовили при разных рН. Степень старения оценивали по изменению формы и величины студня по величинам изменения массы ( $\Delta m$ , г) и изменения высоты ( $\Delta h$ , %).

На свойства студней, в частности смешанных, влияет старение. Студнеобразование не всегда является конечной стадией изменений, происходящих в застудневающей системе. Студень, содержащий определенное количество жидкости, со временем начинает постепенно изменять свои свойства, что приводит к старению системы. При стоянии студней происходит изменение их физических характеристик под действием присутствующих в системе кислорода и других примесей. Кислород может вызвать либо деструкцию макромолекул, либо их связывание. Аналогичное действие оказывают и некоторые примеси. Студни высокомолекулярных соединений не подвержены процессу собственного старения, и изменение некоторых их свойств при длительном стоянии обусловлено влиянием посторонних веществ.

Изучено влияние состава смешанного студня, рН желатина в нем на старение через изменение его массы и формы (высоты). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Старение смешанных студней желатина и гумата натрия от состава при  $t = 20^{\circ}\text{C}$

Соотношение желатины и гумата натрия, %	Изменение массы, $\Delta m$ , % при рН			Изменение высоты, $\Delta h$ , % при рН		
	3	5	9	3	5	9
100:0	5,9	5,0	5,3	9,3	7,8	8,7
95:5	–	5,5	5,5	–	8,6	9,4
85:15	7,2	6,0	6,2	11,9	10,2	10,8
75:25	8,0	6,4	6,9	13,5	11,8	12,2
65:35	–	7,0	7,0	–	13,2	13,5
50:50	10,0	7,8	7,8	17,7	15,4	15,6

Видно, что по мере возрастания содержания гумата натрия в смешанном студне старение ускоряется независимо от рН желатина.

К числу важных свойств студней относится и набухание. Оно характеризуется степенью набухания, которая увеличивается во времени, постепенно приближаясь к равновесному значению. Конечная или равновесная степень набухания зависит от того, до какой степени можно растянуть молекулярную сетку студня.

Набухание – процесс избирательный, то есть студни и высокополимеры способны набухать только в тех жидкостях, которые по отношению к ним служат растворителями. На основании предварительных опытов, выбрали рабочую концентрацию смешанного раствора желатина и гумата натрия, образующую достаточные прочные студни.

Полученные экспериментальные данные степени набухания в зависимости от состава смеси (желатин: гуMAT натрия) и рН (3, 5, 9) представлены в таблицах 2–4.

Таблица 2 – Кинетика изменения степени набухания студней смешанных систем: желатин – гумат натрия при рН = 3, t 20 °С, концентрация 7% (по массе)

Состав, об % желатин - гумат натрия	степень набухания , $\alpha$ %, в течение времени, т, ч				
	0	1	4	7	12
100 : 0	0	26,4	44,8	51,8	54,8
75 : 25	0	29,5	51,4	54,2	55,6
50 : 50	0	32,5	54,5	57,3	58,1

Таблица 3 – Кинетика изменения степени набухания студней смешанных систем: желатин – гумат натрия при рН = 5, t 20 °С, концентрация 7% (по массе)

Состав, об % желатин - гумат натрия	степень набухания , $\alpha$ %, в течение времени, т, ч				
	0	1	4	7	12
100 : 0	0	22,2	34,9	42,0	42,2
75 : 25	0	24,4	37,1	44,2	44,2
50 : 50	0	26,6	39,2	46,4	46,4

Таблица 4 – Кинетика изменения степени набухания студней смешанных систем: желатин – гумат натрия при рН = 9, t 20 °С, концентрация 7% (по массе)

Состав, об % желатин - гумат натрия	степень набухания , $\alpha$ %, в течение времени, т, ч				
	0	1	4	7	12
100 : 0	0	23,9	35,9	46,2	47,4
75 : 25	0	26,1	37,1	48,4	49,6
50 : 50	0	28,3	39,3	50,6	51,8

Из приведенных данных следует, что на процесс набухания большое влияние оказывает рН среды. Степень набухания минимальна в изоэлектрической точке и возрастает при смещении рН в щелочную, и кислую область. Этот факт можно объяснить влиянием заряда: при рН 9 он локализуется в определенной области, а при рН 3 распределяется по всей цепи. Именно это обуславливает меньшую скорость образования агрегатов и их последующее взаимодействие с изоточкой.

Введение гумата натрия способствует более высокому значению степени набухания. Это влияние можно объяснить возникновением водородных связей между водой и гуматом натрия, что приводит к уменьшению содержания в системе воды, необходимой для стабилизации спиральной конформации макромолекул желатина.

Графическое отображение расчетов степени набухания по дифференциальным уравнениям показывает экспоненциальное увеличение скорости набухания. Максимальное набухание для студней, содержащих гумат натрия, наблюдается первые пять часов и неизменно увеличивается с течением времени.

### Литература

- [1] Патлажан С.А. Внутренние напряжения и рассеяние света при набухании и коллапсе гетерогенных сеток // Высокомолек. соед. – 2002. – Сер. А., 44, 6. – С. 1029-1037.
- [2] Y. Xion J., Zheng Pei J. Swelling behaviour and elastic properties of gelatin gels // Brit. Polym. J. – 1997. – 44, 4. – P. 448-452.
- [3] Cölfen H., Borchard W. Swelling pressure equilibrium of swollen crosslinked systems in an external field. III. Unsolved problems concerning the systems gelatin/ water and k-carrageenan/ water // Progr. Colloid and Polym. Sci. – 1991. – 86. – P. 102-110.
- [4] Клепко В.В., Мельниченко Ю.Б. Кинетика и равновесие набухания желатиновых гелей // Высокомолек. соед. сер. А-Б. – 1994. – 36, 3. – С. 461А- 465А.
- [5] Николаев А.В., Нейман Р.Э. К вопросу о характерном состоянии студней ВМС // Коллоид. ж. – 1957. – 19,1. – С. 121-124.
- [6] Chi W., Chui-Sing Y. Studies of the swelling and drying kinetics of thin gelatin gel films by in situ interferometry // Macromolecules. – 1994. – 27, 16. – P. 4516-4520.
- [7] Путилова И.Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. – Гос хим. издат., 1978. – С. 234-236.

### Резюме

*Ә. С. Жолболсынова, З. Г. Аккулова, А. Ө. Бектемісова, К. Е. Мустафина*

#### ЖЕЛАТИН-НАТРИЙ ГУМАТЫ АРАЛАСҚАН ЖҮЙЕЛЕРІ ІРКІЛДЕГІНІҢ ІСІНУІ ЖӘНЕ ҚАРТАЮЫ

Араласқан іркілдек құрамының, желатиннің рН-ының іркілдектердің ісінуі мен қартаюуына әсері зерттелген. Араласқан іркілдекте натрий гуматының мөлшері артқан сайын қартаюу желатин рН-ына тәуелсіз жылдамдатылады. Ісіну үрдісіне ортаның рН-ы көп әсер етеді. Ісіну дәрежесі изоэлектр нүктесінде ең аз және рН сілтілі, немесе қышқылды аймаққа ығысқанда артады.

**Тірек сөздер:** желатин, натрий гуматы, ісіну, қартаюу, іркілдек.

### Summary

*A. S. Zholbolsynova, Z. G. Akkulova, A. U. Bektemisova, K. E. Mustafina*

#### SWELLING AND AGING GELS MIXED SYSTEMS GELATIN-SODIUM HUMATE

The influence of the composition of the mixed jelly, gelatin pH on aging and swelling of the gels. With increasing content of sodium humate in mixed jelly accelerated aging, regardless of the pH of the gelatin. At the swelling process is greatly influenced by pH of the medium. The degree of swelling is minimum at the isoelectric point, and increases when the alkaline pH shift and an acid region.

**Key words:** gelatin, sodium humate, swelling, aging, jelly.