

Дополнительные материалы

к статье В.А. Киселева, Р.Х.Мударисовой, Л.А. Бадыковой, С.В. Колесова, В.З.Мингалеева «Реологические свойства и кинетика набухания гидрогелей на основе полимерных комплексов пектина и арабиногалактана».

Дополнительные материалы к экспериментальной части

Определение степени метоксилирования ПК проводили следующим образом: к 0.1 г ПК прибавляли 10 мл дистиллированной воды, затем прикапывали 1 каплю индикатора Хинтона (желтый раствор). Титровали раствором NaOH (0.1 н.) до красного окрашивания. Учитывали объем (V_1), израсходованного раствора NaOH. Затем к пробе добавляли 1 мл раствора NaOH (0.5 н.) и оставляли на 2 часа. После этого прибавляли 1 мл раствора HCl (0.5 н.) и вновь титровали раствором NaOH. Учитывали объем (V_2), пошедший на титрование.

Степень метоксилирования в процентах вычисляли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot 100$$

Влажность ПК и АГ определяли следующим образом: 1.0 г полисахарида высушивали при 80-85°C в вакуумном сушильном шкафу до достижения постоянного веса. Расчет производили по формуле:

$$B = \frac{(P - P_1)}{P} \cdot 100$$

где B - влажность, %; P - вес влажного образца, г; P_1 – вес высушенного образца, г.

Содержание свободных карбоксильных групп полисахарида определяли следующим образом: к 1.0 г полисахарида, смоченного спиртом (во избежание комкования), прибавляли 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 40°C, при перемешивании. Растворяли в течение 2 часов и оттитровывали 0.1 н NaOH с фенолфталеином до слабо-розовой окраски. Содержание свободных карбоксильных групп COOH (K_c) вычисляли по формуле:

$$K_c = \frac{V(\text{NaOH})}{m} \cdot 0.45$$

где $V(\text{NaOH})$ – количество 0.1 н NaOH, израсходованное на титрование, мл (1 мл NaOH соответствует 0.0045 г карбоксильных групп), m - навеска образца, г (табл. 1).

Молекулярную массу АГ определяли методом седиментационного равновесия в ультрацентрифуге при скорости вращения ротора 30000 об/мин. Для ускорения установления седиментационного равновесия вначале разгоняли ультрацентрифугу до 50-60тыс. об/мин для седиментации всего вещества на дно, а затем тормозили до требуемого числа об/мин. Время

установления равновесия было определено в специальном опыте и составляло ~7 часов, при более длительном времени ММ уже не менялась.

Опыты проводили в двух - секторной 12мм алюминиевой ячейке при 25°C, растворитель – фосфатнобуферный раствор рН=7. Термостатирование проводилось с точностью до 0.1°C. Подготовленную, промытую и высушенную кювету заполняли при помощи шприца с затупленной иглой раствором полимера. В кювету помещали 0.4-0.8 мл раствора. Собранную ячейку уравнивали на аналитических весах противовесом. Затем кюветы устанавливали в ротор и термостатировали.

Подготовив раствор и заполнив кювету, включали ротор и наблюдали смещение кривых в кювете.

Шлирен снимки (угол наклона щели 25°) снимались на видеокамеру и затем оцифровывались с помощью специальной программы. Расчет молекулярной массы проводился по формуле:

$$M_z = \frac{RT}{(-v \rho_0 \omega^2)} \cdot \frac{dC/dX}{XC(X)}$$

X_i – расстояние от оси вращения ротора до данной точки кривой на снимке, $Z_i=dC/dX$ – высота градиентной кривой (градиент концентрации) в данной точке X_i .

$R=8.31$ Дж/моль·К (газовая постоянная);

T – абсолютная температура;

$\omega = 2\pi n$ рад/сек угловая скорость вращения ротора ультрацентрифуги;

$(1-v\rho_0)$ – Архимедов множитель, где v – удельный парциальный объем полимера;

ρ_0 – плотность растворителя.

Дополнительные материалы к разделу: Исследование взаимодействия между пектином и арабиногалактаном

На рисунке приведены УФ-спектры поглощения водных растворов смесей ПК и АГ, взятых в мольном соотношении 1:1 и спектры индивидуальных полисахаридов. В электронном спектре АГ присутствуют интенсивная полоса поглощения (ПП) при 210 нм и широкая малоинтенсивная ПП при 290 нм, которая свидетельствует о присутствии в АГ небольшого количества дигидрокверцетина. Электронный спектр ПК характеризуется наличием одного максимума поглощения при 210 нм. При смешении полисахаридов наблюдается гиперхромный эффект обеих ПП и гипсохромный сдвиг ПП до 286 нм по сравнению с ПП индивидуального АГ (290 нм). Спектральные изменения свидетельствуют о перестройке электронной структуры вследствие кооперативного взаимодействия между макромолекулами ПК и АГ.

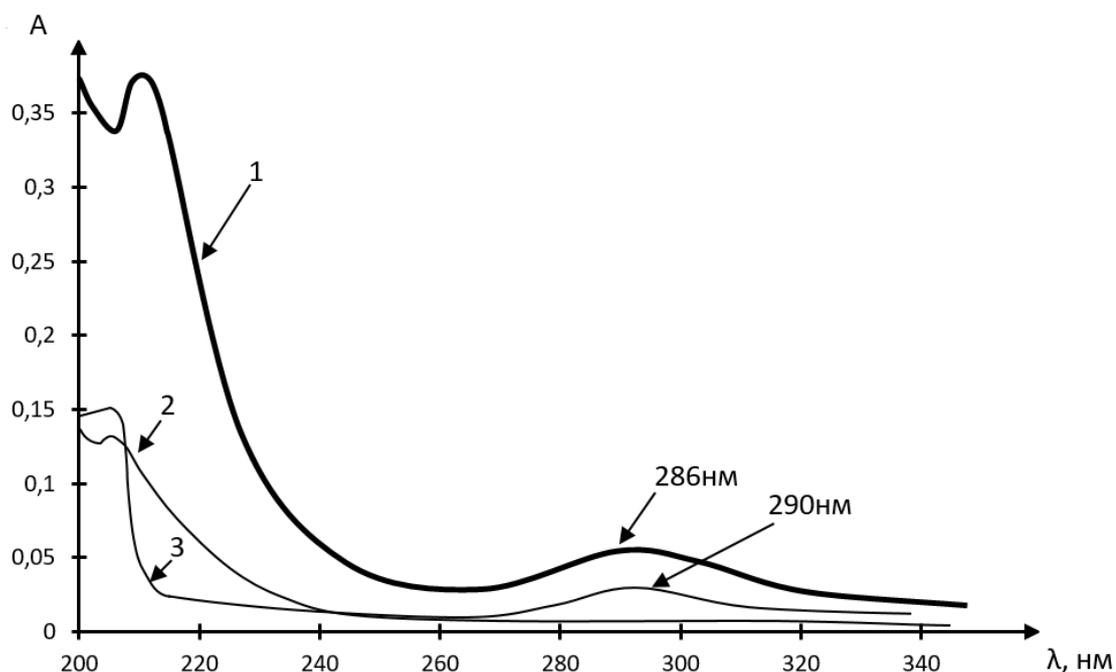


Рисунок. УФ-спектры ПК-АГ (1), АГ (2), ПК (3); $[АГ] = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л; $[ПК] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПК-АГ] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1.0$ см, $T = 25^\circ C$, растворитель – вода.

Дополнительные материалы к разделу: Реологические характеристики гидрогелей ПК- Ca^{2+} и ПК-АГ- Ca^{2+} .

Молекулярные параметры полимерной сети гидрогелей ПК-АГ- Ca^{2+} рассчитывали с использованием модуля сдвига, G , который является одной из характеристик упругих свойств материала и описывает его способность сопротивляться сдвиговой деформации. Согласно теории эластичности полимерной сети [1] при небольших деформациях молярная концентрация сшивок ν и модуль сдвига связаны соотношением:

$$\nu = \frac{G}{RT} \quad (1)$$

где R - универсальная газовая постоянная, T - температура. Используя значения концентрации сшивков, можно рассчитать средний размер ячеек, ξ , в соответствии с теорией эквивалентных сеток следующим образом [2]:

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi\nu N_A}} \quad (2)$$

где N_A - число Авогадро.

Обобщенная вязкоупругая модель Максвелла может применяться к результатам реологических тестов с разверткой по времени и частоте. В тесте развертки по времени измеряемый вязкоупругий отклик представляет собой зависимый от времени модуль релаксации, $G(t)$. Характерное затухание во времени функции $G(t)$ связано с релаксационными процессами, которые количественно характеризуются временем релаксации τ [3]. Как правило, полимеры неоднородны по величине τ . Поэтому время релаксации описывается непрерывным спектром (распределением плотности вероятности), $H(\tau)$. В этом случае временная функция модуля релаксации описывается следующим выражением [4]:

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (3)$$

В рамках обобщенной модели вязкоупругости Максвелла выражение (3) упрощается за счет представления в дискретной форме [5]:

$$G(t) = G_e + \sum_{j=1}^N g_j e^{-\frac{t}{\tau_j}}, \quad \tau_j = \frac{\eta_j}{g_j} \quad (4)$$

где N - число вязкоупругих элементов Максвелла, g_j, η_j - жесткость пружины и вязкость демпфера j -того элемента Максвелла, G_e -модуль упругости, который описывает долговременную (не расслабляемую при $t \rightarrow \infty$) упругость.

Реологический тест развертки по частоте позволяет извлечь и наглядно визуализировать упругую реакцию геля (модуль накопления, G') и его вязкостную реакцию (модуль потерь, G'') на приложенное напряжение [3, 4]. Развертка по частоте и развертка по времени связаны между собой через преобразование Фурье следующим образом:

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt \quad (5')$$

где $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ - комплексный модуль сдвига, ω - угловая частота. Применяя преобразование Фурье (5') к выражению для модуля релаксации (4) можно получить выражения (6') и (7'), которые описывают частотные зависимости модулей накопления и потерь в терминах обобщенной вязкоупругой модели Максвелла

$$G'(\omega) = G_e + \sum_{j=1}^N \frac{g_j \tau_j^2 \omega^2}{1 + \tau_j^2 \omega^2} \quad (6')$$

$$G''(\omega) = \sum_{j=1}^N \frac{g_j \tau_j \omega}{1 + \tau_j^2 \omega^2} \quad (7')$$

Таким образом, модуль сдвига может быть определен как сумма всех упругих составляющих элементов Максвелла [3]:

$$G = G_e + \sum_{j=1}^N g_j \quad (8')$$

Выражения (6') и (7') использовались нами для обработки результатов реологического теста с разверткой по частоте. Поиск оптимальных параметров обобщенной модели Максвелла в выражениях (6') и (7') осуществлялся путем минимизации суммы квадратов отклонений по всем экспериментальным значениям, которая имеет следующий вид:

$$\chi^2 = \left[\sum_{\omega} \left(\frac{G'(\omega)}{G'(\omega)_{ex}} - 1 \right)^2 + \sum_{\omega} \left(\frac{G''(\omega)}{G''(\omega)_{ex}} - 1 \right)^2 \right] \rightarrow \min \quad (9)$$

где $G'(\omega)_{ex}$, $G''(\omega)_{ex}$ - экспериментальные значения модуля накопления и модуля потерь. Расчеты проводили с использованием инструмента - поиск решения в MS Excel. Найденные оптимальные значения параметров обобщенной модели Максвелла использовались для расчета модуля сдвига по выражению (8'), после чего рассчитывались усредненные значения параметров сети гидрогеля по выражениям (1') и (2'), которые показаны в статье.

Найденные параметры, необходимые для расчета модуля сдвига (8'), показаны в Таблице. Для достижения минимального значения F требовалось 4-5 вязкоупругих элементов Максвелла. В этом случае средняя абсолютная процентная ошибка аппроксимации (MAPE) экспериментальных зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ обобщенной вязкоупругой моделью Максвелла не превышала 6%.

Таблица. Реологические характеристики гидрогелей ПК- Ca^{2+} и ПК-АГ- Ca^{2+} , [ПК] и [ПК-АГ]= 2% масс., 25°C.

Образец		1	2	3	4	5	G_e	F	G'	G''
									MAPE	MAPE
ПК+0.25% масс. Ca^{2+}	gi	3919.5	2350.9	2300.0	2269.6	2361.1	6738.9	0.04	3.56	1.39
	li	0.008	0.063	0.387	2.265	10.358				
ПК-АГ(75:25 об.%.)+0.25% масс. Ca^{2+}	gi	2032.3	3363.4	2691.9	2507.3	3207.5	4685.6	0.07	4.25	2.72
	li	0.001	0.010	0.105	1.036	10.262				
ПК-АГ(50:50 об.%.)+0.25% масс. Ca^{2+}	gi	633.8	1567.3	1180.6	1042.2	1285.8	1894.3	0.07	4.60	2.79
	li	0.001	0.012	0.132	1.218	13.046				
ПК-АГ(25:75 об.%.)+0.25% масс. Ca^{2+}	gi	609.5	102.2	93.8	60.7	129.1	162.2	0.08	4.14	3.16
	li	0.001	0.032	0.194	1.099	10.569				
ПК+0.1% масс. Ca^{2+} 0.2г	gi	79.3	45.1	45.7	44.7	66.8	216.0	0.01	0.72	1.40
	li	0.01	0.05	0.32	1.95	14.93				
ПК-АГ(50:50 об.%.)+0.1% масс. Ca^{2+}	gi	1984.2	347.1	294.9	263.8	309.2	774.9	0.06	4.03	1.99
	li	0.001	0.034	0.227	1.469	11.452				
ПК-АГ(50:50 об.%.)+0.05% масс. Ca^{2+}	gi	0	9.8	1.5	1.0	1.6	7.0	1.78	3.79	4.35
	li	0.001	0.013	0.188	1.795	13.403				
ПК-АГ(50:50 об.%.)+0.5% масс. Ca^{2+}	gi	20282	3305.4	2895.8	4385.9	5529.9	5149.7	0.14	5.13	3.58
	li	0.001	0.036	0.260	1.781	15.012				
ПК+0.05% масс. Ca^{2+}	gi	0	6.3	1.1	0.6	0.9	1.3	1.51	4.85	3.21
	li	0.001	0.044	0.419	1.804	11.904				
ПК-АГ(50:50 об.%.)+0.5% масс. Ca^{2+}	gi	12425	2665.9	2216.9	1886.7	2781.4	2513.2	0.22	3.36	3.91
	li	0.001	0.0289	0.214	1.563	16.494				

1-5 - вязкоупругие элементы Максвелла;

MAPE – средняя абсолютная процентная ошибка:

$$MAPE = \frac{1}{N} \sum_{w=1}^N \frac{|E_w - C_w|}{E_w} 100$$

где: E_w –экспериментальное значение модуля накопления или модуля потерь при частоте w , C_w -расчётное значение модуля накопления или модуля потерь при частоте w . N –число экспериментальных точек.

Список литературы

1. *Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. 1953. Cornell University Press, 672 p*
2. *Schurz J. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 1.*
3. *Kopac T., Rucigaj A., Krajnc M. // Int. J. of Biological Macromol. 2020. V. 159. P. 557.*
4. *Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics. Ed. by Alberto Fernandez Nieves and Antonio Manuel Puertas. Hoboken, New Jersey: John Wiley Sons, 2016. 432 p.*
5. *The Science and Technology of Rubber / Ed. by James E. Mark, Burak Erman, C. Michael Roland. Academic Press, 2013. Ch. 5. P. 193.*