

海藻酸钠水溶液的 Sol-Gel 转变与凝胶化点的决定*

刘新星 钱丽颖 舒坦 鲁路 童真**

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510640)

摘 要 测定了4个分子量和分子量分布不同、M/G不同的海藻酸钠试样在不同浓度下的恒温(25℃)动态粘弹谱,发现4个试样随溶液浓度升高都会发生溶胶-凝胶(Sol-gel)转变.实验结果表明,该转变符合 Winter 和 Chambon 的凝胶化点临界状态的松弛模量 $G(t)$ 方程,由 $\tan\delta$ 不依赖于 ω 的判据求出了海藻酸钠水溶液随浓度变化发生 Sol-gel 转变、出现物理凝胶化的凝胶化点溶液浓度 c_{gel} 和临界指数 n . $c_{gel} = 7.6\text{wt}\% \sim 8.0\text{wt}\%$, 基本与分子量无关;分子量较高的3个试样的 $n = 0.32 \sim 0.38$, 而分子量低的试样的 $n = 0.61$. 该结果表明,物理凝胶化主要是由大分子重复单元间的相互作用决定,分子链越长则凝胶化点的交联结构越完善.

关键词 海藻酸钠, Sol-gel 转变, 凝胶点, 临界指数, 动态模量

海藻酸(Alginate)是直链型(1→4)键合的 β -D-甘露糖醛酸(M)与 α -L-古洛糖醛酸(G)的无规嵌段共聚物,其中 G 是 M 在 C-5 位的立体异构体,分子链的序列由一定长度的 G 嵌段、M 段和 GM 交替嵌段组成^[1].研究表明,G 单元的均方末端距是 M 单元的 2.2 倍,说明 G 单元的刚性比 M 单元的刚性大;而且 G 嵌段会折叠成“蛋盒结构”,增强分子链间的相互作用^[2].海藻酸一价盐水溶液能通过分子间相互作用形成物理凝胶^[2];在海藻酸盐水溶液中加入二价金属离子(除 Mg^{2+} 外),可以形成以螯合作用为主的凝胶^[3,4].影响海藻酸盐凝胶化的因素包括海藻酸的分子量和分子量分布、M/G 值和序列分布、溶液的浓度、金属离子的种类及浓度等.至今的研究揭示了上述影响因素与海藻酸盐凝胶的结构、强度的关系^[3,5-8],而对于海藻酸钠凝胶化过程中发生 Sol-gel 转变的凝胶化点的测定及临界行为的研究鲜见报道.

在凝胶化点,体系中开始出现宏观尺度的三维交联网络结构,导致产生无限长的松弛时间,溶液的粘度变得无穷大,并开始出现平衡模量 G_e . 由粘度决定凝胶化点只能靠凝胶化前的数据外推,受到浓度等的诸多限制^[9,10].我们利用动态粘弹谱跟踪了海藻酸钠水溶液的 Sol-gel 转变,根据 Winter 和 Chambon 提出的凝胶化点普适的松弛模量 $G(t)$ ^[11,12],确定了凝胶化点的海藻酸钠浓度 c_{gel} 和临界指数 n .

1 实验部分

1.1 海藻酸钠试样精制

海藻酸钠试样为日本君津化学工业株式会社产品,用截止分子量为 8000 ~ 10000 的透析袋透析,并用 G2 的耐酸砂芯漏斗过滤,冷冻干燥后使用.采用经蒸馏、Millipore 纯水器处理的超纯水配制海藻酸钠水溶液,浓度范围为 3wt% ~ 9wt%.

1.2 海藻酸钠试样表征

用 Waters GPC 仪测定了海藻酸钠样品的分子量及分子量分布,采用 Ultrahydrogel 3 根色谱柱串联,流动相为 0.1 mol/L $NaSO_4$ 水溶液,柱温 40℃,工作曲线由窄分布的 PEO 和 PEG 标样建立.GPC 图谱(图 1)表明试样的分布较宽,特别是 Na-MLGL-4 试样.用 S-5000 型原子吸收光谱测定了试样中钠离子含量为 8.87wt%,即约 73mol% 的重复单元为海藻酸钠,其它为海藻酸.根据 Grasdalen 等的方法^[13,14],采用 ^1H -NMR 测定了海藻酸试样的组成(M/G 值)及序列分布(F_G 、 F_M 、 F_{GM} 分别为 M 嵌段、G 嵌段、GM 嵌段的摩尔分数,M/G 为 M 与 G 嵌段摩尔分数之比).所用仪器为 Varian Unity Inova 500 MHz,重水为溶剂,浓度 14 mg/mL,温度 70℃.4 个海藻酸钠试样的表征结果列于表 1.

1.3 动态粘弹谱的测定

用 Rheometrics RFS-II 应变控制型流变仪测定

* 2002-08-16 收稿,2002-10-30 修稿;国家杰出青年科学基金和国家自然科学基金资助项目(基金号 29725411;90206010);** 通讯联系人

了海藻酸钠水溶液的储存模量 G' 和损耗模量 G'' 随角频率 ω 的变化,夹具为锥板 (Cone-plate), 圆板和锥板的直径均为 50 mm, 锥板锥度为 0.04 rad, 实验温度为 25℃, 传感器扭矩范围为 0.004 ~ 10 gcm.

Table 1 Molecular weight and composition of sodium alginate samples

Sample	$M_w \times 10^4$	M_w/M_n	F_G	F_M	M/G	F_{CM}
Na-MHGH-1	349	14	0.52	0.48	0.91	0.08
Na-MLGH-2	41	6	0.63	0.38	0.60	0.18
Na-MHGL-3	323	12	0.35	0.65	1.85	0.39
Na-MLGL-4	122	24	0.35	0.65	1.85	0.18

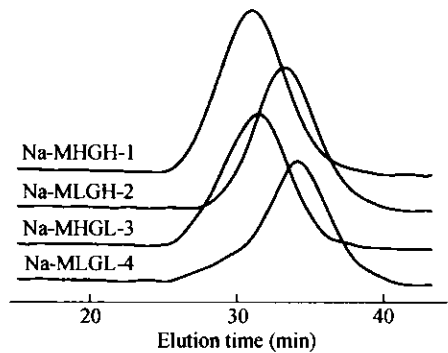


Fig. 1 GPC chart for the alginate samples

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠 Sol-gel 转变的粘弹性行为

为了保证实验在线性粘弹领域进行,分别测定了 Na-MHGH-1、Na-MLGH-2、Na-MHGL-3、Na-MLGL-4 水溶液在浓度高于和低于凝胶化点浓度 c_{gel} 时,动态模量 G^* 与应变 γ 的关系.以图 2 的 Na-MHGH-1 的应变扫描曲线为例,可见在测试的浓度范围,在相当宽的 γ 动态模量 G^* 都不随应变变化,说明海藻酸钠水溶液的线性粘弹性范围很宽.其它试样也有同样的结果,在此不赘述.本研究所有动态粘弹性实验在保证线性响应的前提下,应变 γ 取 2% ~ 4%,以便获得合理的扭矩,提高数据精度.

对 4 个海藻酸钠试样水溶液,测定了浓度为 3wt% ~ 9wt% 时角频率 ω 在 10^{-2} ~ 10^2 rad/s 范围的储存模量 G' 、损耗模量 G'' .图 3 是测试结果的汇总,为了避免数据重叠,在纵坐标方向移动了 10^4 , α 值也在图中给出.可见,这 4 个试样在 3wt% ~ 7wt% 浓度范围内,在所有的频率都有 $G' < G''$,而且 $G'' \propto \omega^1$,表现出典型的均相粘弹性液体的性质.因为试样的分子量分布很宽,无法观察到 $G' - \omega^2$ 的关系.

当溶液浓度达到 8wt% 或 9wt% 时,呈现出 G'

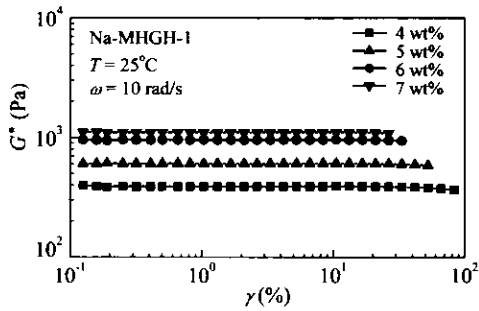


Fig. 2 Strain γ dependence of dynamic modulus G^* for Na-MHGH-1 sample in water solutions at 25℃

> G'' ,表明动态模量中弹性的贡献已超过了粘性的贡献.低频区域 G' 更是出现了明显的平台 (Plateau),说明在此浓度下应变已不能完全松弛,意味着海藻酸钠溶液发生了凝胶化,形成了三维交联的网络结构.因为此时的三维网络结构并不完善,交联点仍会在更长的时间松弛.所以,在更低的频率 ($\omega < 10^{-1}$ rad/s), G' 急剧减小.

4 个试样凝胶化点的海藻酸钠浓度 $c_{gel} \approx 7\text{wt}\% \sim 8\text{wt}\%$,基本与分子量无关.说明是大分子重复单元间的相互作用(如氢键)在海藻酸钠物理凝胶化中起决定作用,高分子浓度与这种相互作用点的密度成比例,达到一定值后发生凝胶化,与整个分子链的长短无关.如果凝胶化是因分子链缠结引起的,那么, $c_{gel} M_w$ 应于缠结点之间的临界分子量 M_c 成正比,对于同种高分子应为常数.上述结果意味着海藻酸钠溶液的凝胶化不单纯是分子链缠结的结果,而是分子链间的各种相互作用的结果.

2.2 海藻酸钠 Sol-gel 转变的临界行为

海藻酸钠水溶液达到一定浓度时,因分子链间的缠结和各种相互作用,会形成三维网络结构的凝胶.我们定义 c_{gel} 为海藻酸钠水溶液在 Sol-gel 转变时的凝胶化点浓度,由于物理凝胶既没有特征的长度标尺也没有特征的时间标尺,难以通过实验直接确定准确的凝胶点 c_{gel} .

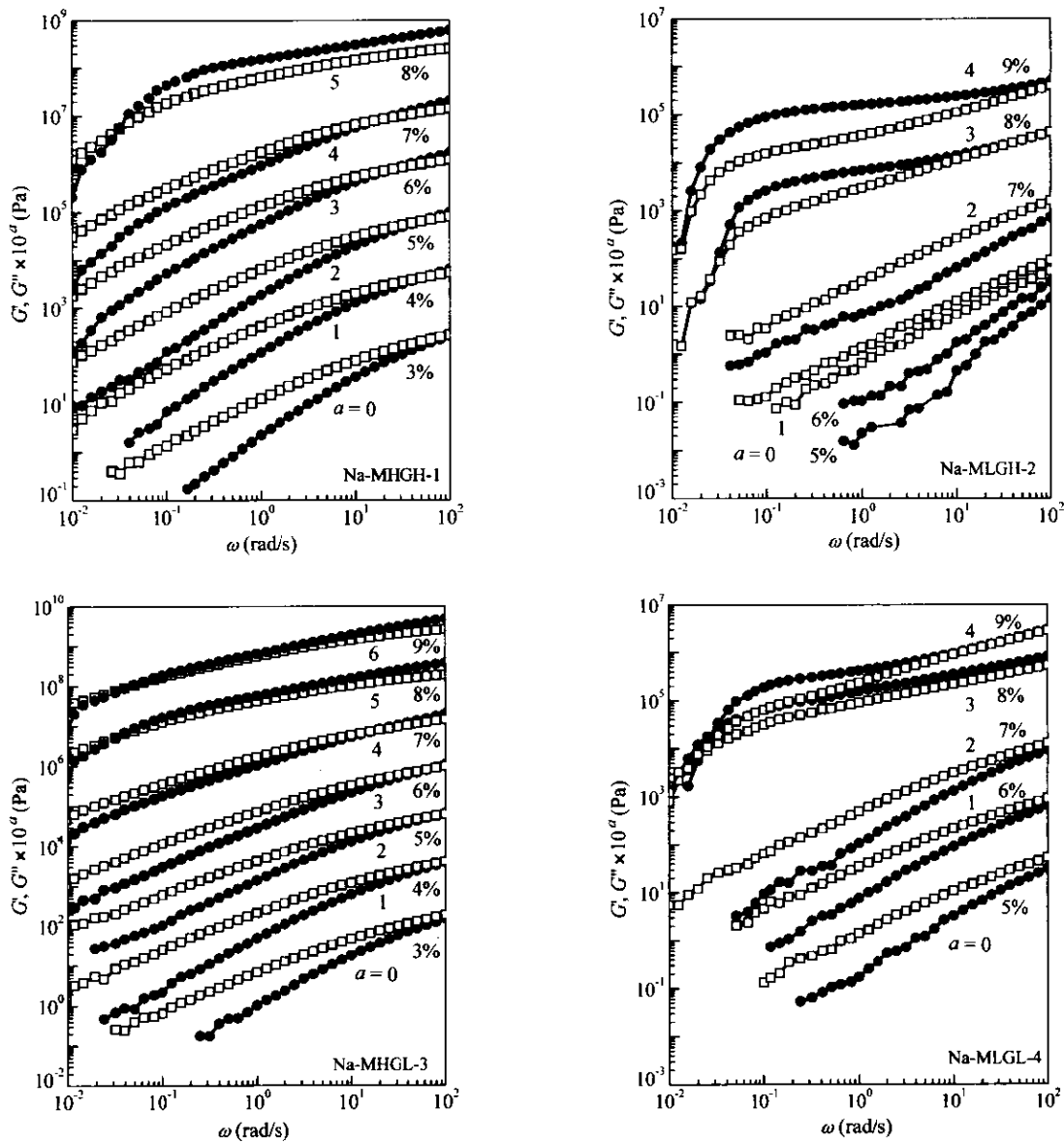


Fig. 3 Angular frequency dependence of storage modulus G' (●) and loss modulus G'' (□) at 25 °C for aqueous solutions of 4 sodium alginate samples with indicated concentrations

Data were vertically shifted by 10^a with given a value to avoid overlapping.

Winter 和 Chambon 根据聚二甲基硅氧烷化学交联凝胶化过程的动态模量变化,提出了普适的凝胶化临界状态松弛模量 $G(t)^{[11,12]}$

$$G(t) = St^{-n} \tag{1}$$

S 是凝胶刚性, n 为凝胶化临界指数. 所以,凝胶化点的动态模量与频率有如下关系

$$G' \sim G'' \propto \omega^n \tag{2}$$

同时,损耗角的正切 $\tan \delta$ 为

$$\tan \delta = G''(\omega)/G'(\omega) = \tan(n\pi/2) \tag{3}$$

即在凝胶化点, $\tan \delta$ 与频率 ω 无关. 反之,如果可以确定凝胶化体系的 $\tan \delta$ 与 ω 无关,则该体系符

合 Winter 的自相似松弛模型,并由(3)式可得到临界指数 n .

我们先将图3转变成不同海藻酸钠浓度下的 $\tan \delta$ 对 ω 曲线,在图中取给定频率下的 $\tan \delta$ 对海藻酸钠浓度 c 做图,得到图4. 其给出了 Na-MLGH-2 和 Na-MLGL-4 两个试样的结果为代表. 图中不同频率 $\tan \delta \sim c$ 曲线可以交于一点,交点处的 $\tan \delta$ 与频率 ω 无关,此交点的浓度值即为 C_{gel} ,由此点的 $\tan \delta$ 值算出临界指数 n ,结果列入表2.

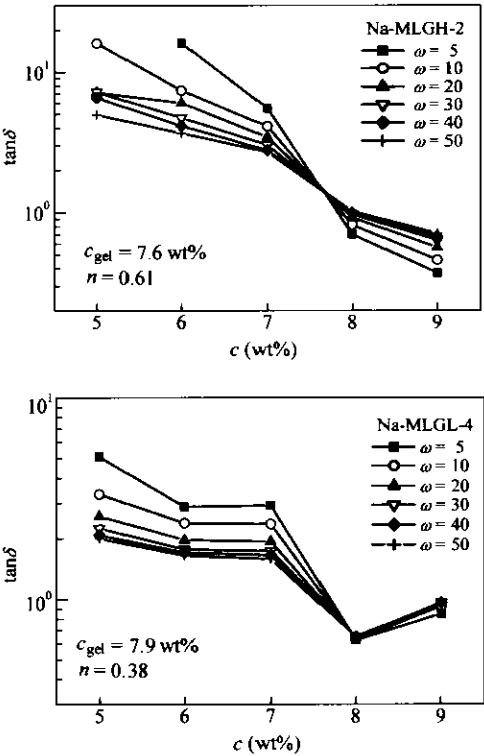


Fig. 4 Concentration dependence of $\tan\delta$ for sodium alginate solutions at indicated angular frequency ω

Table 2 The gel point c_{gel} and critical exponent n of sodium alginate solutions

Sample	$M_w \times 10^4$	M_w/M_n	M/G	c_{gel} (wt%)	n
Na-MHGH-1	349	14	0.91	7.8	0.32
Na-MLGH-2	41	6	0.60	7.6	0.61
Na-MHGL-3	323	12	1.85	8.0	0.38
Na-MLGL-4	122	24	1.85	7.9	0.38

结果表明,海藻酸钠水溶液的 Sol-gel 转变遵从 Winter 模型,凝胶化结构具有自相似性,即不同的松弛时间对应于不同空间尺度的三维交联网络. n 值的差异意味着三维网络微观交联状态存在着差异^[15]. 分子量高的 3 个试样的 $n < 0.5$, 即 $G' > G''$, 说明此时网络的交联结构已比较完善; 而分子量小的试样则在凝胶化点时, $G' < G''$, 交联结构尚不完善, 分子链间的滑移还占主要地位, 2.1 节中指出海藻酸钠分子链间相互作用导致凝胶化的发生与分子量基本无关, 此处则说明凝胶化点的凝胶交联结构与分子量有关. 不难想象, 长的分子链所联结的交联点比短分子链要多, 对弹性的贡献要大.

REFERENCES

1 Ji Minghou(纪明侯). Chemistry of Seaweed(海藻化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1997. 231 ~ 251

2 Matsumoto T, Kawai M, Masuda T. J Chem Soc Faraday Trans, 1992, 88: 2673 ~ 2676

3 Moe S T, Draget K I, Skjåk-Bræk G, Smidsrød O. Alginates. In: Stephen A M, eds. Food Polysaccharides and Their Applications. New York: Marcel Dekker Inc, 1995. 245 ~ 285

4 Draget K I, Skjåk-Bræk G, Smidsrød O. Int J Biol Macromol, 1997, 21: 47 ~ 55

5 Papageorgiou M, Kasapis S, Gothard M G. Carbohydr Polym, 1994, 24: 199 ~ 207

6 Draget K I, Skjåk-Bræk G, Smidsrød O. Carbohydr Polym, 1994, 25: 31 ~ 38

7 Wang Z, Zhang Q, Konno M, Saito S. Biopolymers, 1993, 33: 703 ~ 711

8 Stokke B T, Draget K I, Smidsrød O, Yuguchi Y, Urakawa H, Kajiwaru K. Macromolecules, 2000, 33: 1853 ~ 1863

9 Wang Z, Zhang Q, Konno M, Saito S. Biopolymers, 1994, 34: 737 ~ 746

10 Zheng H, Zhang Q, Jiang K, Zhang H, Wang J. J Chem Phys. 1996, 105: 7746 ~ 7752

11 Winter H H, Chambon F. J Rheo, 1986, 30: 367 ~ 697

12 Chambon F, Winter H H. J Rheo, 1987, 31: 683 ~ 697

13 Grasdalén H, Larsen B, Smidsrød O. Carbohydr Res, 1979, 68: 23 ~ 31

14 Grasdalén H. Carbohydr Res, 1983, 118: 255 ~ 260

15 Izuka A, Winter H H, Hashimoto T. Macromolecules, 1992, 25: 2422 ~ 2428

SOL-GEL TRANSITION AND GEL POINT DETERMINATION FOR AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM ALGINATE

LIU Xinxing, QIAN Liying, SHU Tan, LU Lu, TONG Zhen

(*Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract The aqueous solutions of 4 sodium alginate samples with different molecular weights, molecular weight distributions and M/G ratios were characterized with GPC, elemental analysis, and $^1\text{H-NMR}$. The sol-gel transition was determined by monitoring the dynamic moduli of these solutions with increasing their concentration within the linear viscoelasticity region at 25°C . This transition was found to obey the Winter and Chambon's relaxation modulus equation $G(t)$. From the independency of $\tan\delta$ on frequency ω , the concentration of the gel point c_{gel} and the critical exponent for the sol-gel transition n were estimated. For all samples c_{gel} is 7.6wt% ~ 8.0wt%, almost independent of molecular weight M_w , and n equals 0.32 ~ 0.38 for three samples with higher M_w and 0.61 for the sample with lower M_w . This finding indicates that physical gelation in aqueous solutions of sodium alginate is mainly induced by the interaction between repeat units of the macromolecules, and that the longer chains contribute more perfect crosslinking structure at the gel point.

Key words Sodium alginate, Sol-gel transition, Gel point, Critical exponent, Dynamic modulus