

# 明胶胶凝过程中的流变力学性质研究

张渭滨

(电气技术系)

**摘要** 本文研究了明胶胶凝过程中的流变力学性质,发现粘滞系数 $\eta$ 与切速 $\dot{\gamma}$ 有幂律关系,在胶凝发展过程中,指数 $n$ 从0逐渐变化到胶凝点 $n=-1/2$ .还发现 $\eta$ 按 $\epsilon^{-1}$ 发散,在 $f=0.005\text{Hz}$ 条件下,实验测得 $k=1.48$ ,而幂律发散范围为 $0.1-0.2 \leq \epsilon \leq 0.6-0.7$ ,随着浓度增加,幂律发散范围减小.

**关键词** 明胶胶凝,粘滞系数,幂律关系,幂律发散

## 0 引言

明胶是一种变性胶原,在食品、药品、化妆品以及照相胶卷,胶水等生产领域中有大量应用.弄清它从溶胶到凝胶相变过程中的变化规律,无疑有重大意义.从更普遍的观点看来,明胶的胶凝过程是一种物理胶凝过程,而物理胶凝过程是生命系统及生物聚合物中非常重要的一种过程.因此,对明胶胶凝过程的研究有更深刻的意义.近年来,新的研究热情来自胶凝过程的渗流模型(Percolation theory)的提出<sup>(1-2)</sup>.人们用动态光散射技术,核磁共振、x射线衍射、差示扫描量热法,旋光实验以及流变力学方法对胶凝过程进行了广泛的研究<sup>(3-4)</sup>.

胶原分子具有三链螺旋体结构,长度为300nm,每股链分子量为 $10^6$ ,且都拧成间距为9Å的左螺旋体,而这三股螺旋体再互相扭成间距为86Å的右螺旋结构.明胶由胶原水解而成,在某些条件下,可以从胶原无损坏地提取明胶.明胶可以在 $40^\circ-50^\circ\text{C}$ 下溶于水,此时,明胶分子变性成为线圈状结构,当溶胶冷却到一定温度以下,则出现相反的由线圈状结构向螺旋状结构的变性复原过程.电子显微镜实验发现了由于胶原再生而出现的纤维状物;x射线衍射实验证实了胶凝过程中三链螺旋体的形成过程,而旋光实验可以给出线圈状结构向螺旋状结构转变的比例.

近年来,这方面的理论工作主要集中在渗流理论的模型上,但是关于溶胶胶凝过程中的流变力学性质方面的信息较少,这主要是因为胶凝过程是一种动态过程,不可能使之停下来进行流变力学实验,一般是采用使胶凝过程减慢下来的办法(如升温或加入某种物质使胶凝过程减

本文1990年-12-25收到.

慢)。另一困难是由于测量本身破坏了胶凝过程,因此,必须使这种破坏尽可能减少。

本文研究了明胶胶凝过程中的流变力学性质,发现了一些新现象,并对这些现象进行了讨论。

## 1 实验方法

### 1.1 样品

用去离子水制成不同浓度的明胶溶液(本文浓度均是指  $w/w$  百分比),先把明胶加水后置于  $45^{\circ}\text{C}$  的恒温水箱中搅拌,溶解后继续放置在该恒温水箱中 1h(所有样品均在同种条件下制成,以避免热史造成的影响)。样品制成后,迅速移入粘滞计样品池。对于粘滞计配  $0.8^{\circ}$  圆锥,样品体积为 2ml,而对于粘滞计配  $3^{\circ}$  圆锥,样品体积为 0.5ml。样品从  $45^{\circ}\text{C}$  猝灭到测试温度只需要 1—2min。以样品移入样品室的时间作为测试时间零点,实验中通过对样品流动性质的观察来确定胶凝时间  $t_{gel}^{(5)}$ ,我们曾用同一浓度溶液在同一猝灭温度下进行多达 10 多次重复实验,发现每次确定的胶凝时间基本相同,误差小于 5%。

### 1.2 温度控制

利用 RTE—210 恒温器水箱控制粘滞计样品室温度,样品室及恒温箱外水循环系统都经严格绝热,在所有实验中,温度非常稳定,其波动小于  $0.1^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3 粘滞系数测量

利用 Wells—Brookfield 的圆锥平面粘滞计(配有  $0.8^{\circ}$  及  $3.0^{\circ}$  两个圆锥)测量粘滞系数。 $0.8^{\circ}$  圆锥最低切速  $\dot{\gamma} = 2.25\text{s}^{-1}$ ,  $3^{\circ}$  圆锥最低切速为  $0.6\text{s}^{-1}$ ,均对应  $f = 0.005\text{Hz}$ 。实验中基本上利用最低切速档进行粘滞系数的测量。

## 2 实验结果

### 2.1 粘滞系数 $\eta$ 和切速 $\dot{\gamma}$ 的关系

图 1(a)、(b) 分别给出了  $0.8^{\circ}$  和  $3^{\circ}$  两个圆锥测出的  $\eta-\dot{\gamma}$  关系。 $\eta$  与  $\dot{\gamma}$  在双对数坐标中存在非常好的线性关系,即

$$\eta \propto \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

我们共对五种不同浓度的样品 ( $C = 2.5\%$ ,  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $C = 3.5\%$ ,  $T = 28^{\circ}\text{C}$ ;  $C = 5\%$ ,  $T = 29^{\circ}\text{C}$ ;  $C = 7\%$ ,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ;  $C = 10\%$ ,  $T = 31.5^{\circ}\text{C}$ ) 进行了测量,发现都有相同的  $\eta \propto \dot{\gamma}^n$  规律。在实验开始阶段(猝灭时间较小时), $\eta$  基本上不随  $\dot{\gamma}$  变化,这时溶液具有牛顿流体性质。但是随着猝灭时间增加,非牛顿流体的性质越来越明显,在胶凝点,五个样品均有  $n = -1/2$  的结果。

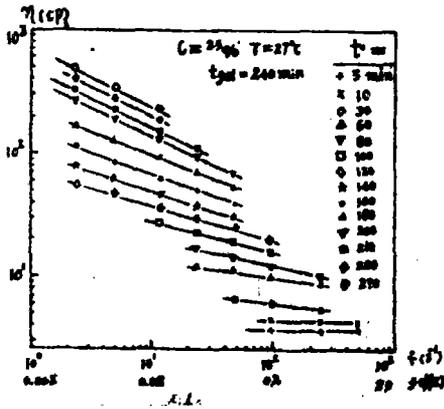
### 2.2 粘滞系数在胶凝过程中的幂律发散

描述溶胶到凝胶胶凝过程的渗流理论的一个重要结论是各种特征物理量的幂律发散行为。此预言近年为某些实验所证实<sup>(3)</sup>。据此理论,在胶凝点以下的临界区域,粘滞系数  $\eta$  有

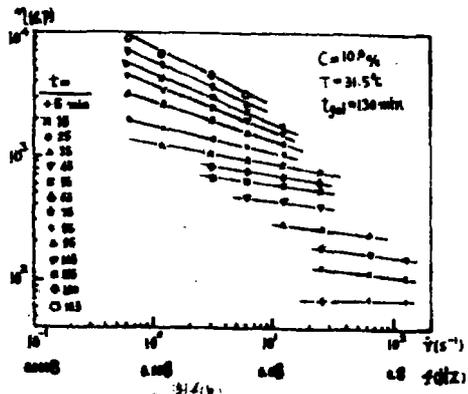
$$\eta \propto \epsilon^{-\nu} = |p_c - p|^{-\nu} \quad (2)$$

而在临界点之上,弹性模量  $E$  有

$$E \propto \epsilon^{\nu} = |p - p_c|^{\nu} \quad (3)$$



(a) 利用0.8°圆锥测试  $C=2.5\%$ ,  $T=27^\circ\text{C}$  样品的  $\eta-\dot{\gamma}$  关系图



(b) 利用3°圆锥测试  $C=10.0\%$ ,  $T=31.5^\circ\text{C}$  样品的  $\eta-\dot{\gamma}$  关系图

图1 粘滞系数  $\eta$  和切速  $\dot{\gamma}$  的关系图

式中  $p$  为转换因子(即溶液中已结合的粒子连结点占全部可能的连结点的比例),而  $p_c$  为胶凝临界点的转换因子.一般认为,在实验过程中,可通过对猝灭时间  $t$  及胶凝时间  $t_{gel}$  的测量得到参数  $\epsilon$  ( $\epsilon = |t_{gel} - t| / t_{gel}$ ).

我们共进行了不同浓度不同温度的19个实验,表1列出了实验结果,其中部分结果如图2所示.所有这些结果都是在  $\dot{\gamma} = 2.25\text{s}^{-1}$  ( $f = 0.005\text{Hz}$ ) 条件下做的.我们发现,粘滞系数  $\eta \propto \epsilon^{-k}$ ,  $k = 1.48 \pm 0.1$ . 作为比较,把结果按  $\eta \propto \epsilon^{-k}$  规律外延到  $\dot{\gamma} = 0.05\text{s}^{-1}$  (对应  $f = 10^{-4}\text{Hz}$ ). 得到的结果与测量值示于图3. 我们还曾经对同一样品利用不同切速档测量  $\eta$ , 发现尽管在不同切速下测量的  $\eta$  值不同,但是,它们各自都遵循幂律发散规律. 图4给出了不同切速下的  $\eta \propto \epsilon^{-k}$  图. 在实验中同一测量点(对应于同一猝灭时间),几个切速下的总测量时间不超过1min. 作为比较,图4给出了用另一台仪器( $f = 400\text{Hz}$ )测量的结果,由于切速太大,  $\eta$  明显减小,偏离静态  $\eta$  太远.

### 2.3 胶凝时间、幂律范围与浓度 $C$ 的关系

实验中发现胶凝时间  $t_{gel}$  与样品浓度  $C$  有  $t_{gel} \propto 1/C^{0.2}$  的简单关系. 图5给出了  $25^\circ\text{C}$ 、 $26^\circ\text{C}$ 、 $27^\circ\text{C}$  及  $28^\circ\text{C}$  温度下的  $t_{gel}$  与浓度  $C$  的双对数坐标图. 此外还发现,随着浓度增加,  $\eta \propto \epsilon^{-k}$  的幂律发散范围减小(表1).

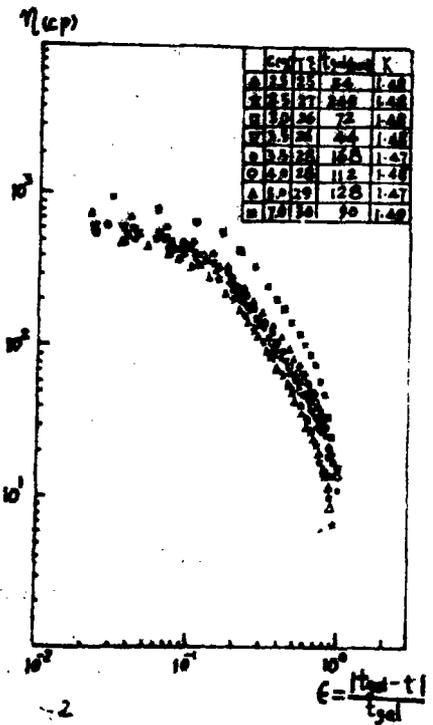


图2 粘滞系数对  $\epsilon$  的幂律发散行为

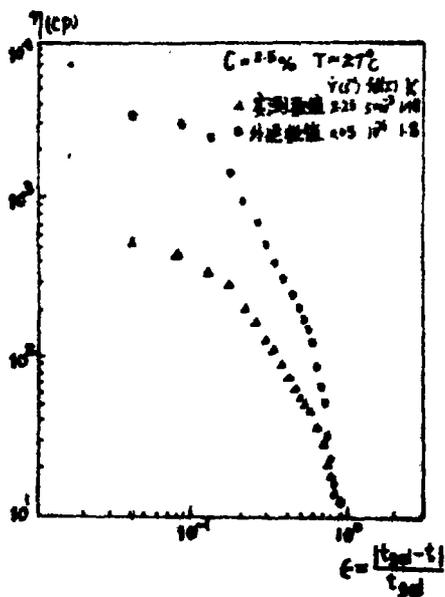


图3  $\dot{\gamma}=2.25s^{-1}$ 条件下的实测值与外延到 $\dot{\gamma}=0.05s^{-1}$ 的数值比较

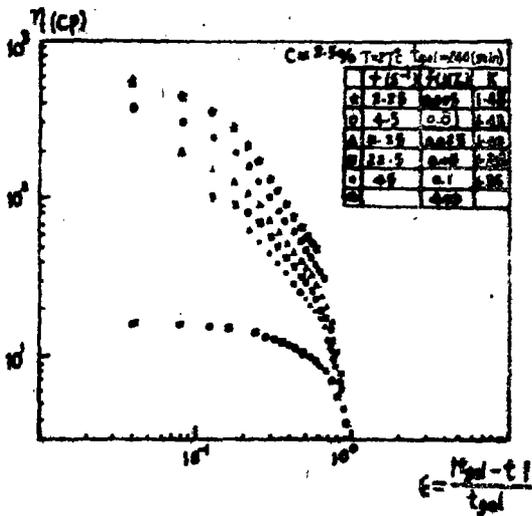


图4 不同切速下的幂律分散

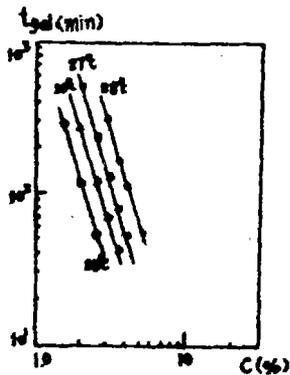


图5 胶凝时间与浓度关系图

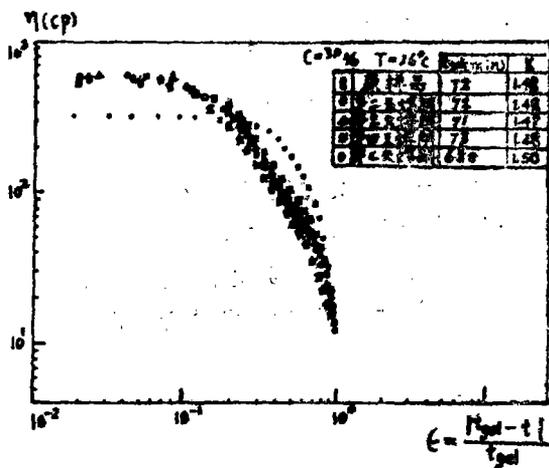


图6 胶凝可逆性实验结果

表1 不同条件下的胶凝时间及幂律发散指数

T(°C)	C(%)	t <sub>gel</sub> (min)	k	幂律发散范围	T(°C)	C(%)	t <sub>gel</sub> (min)	k	幂律发散范围
25	1.5	290	1.48	0.1 ≤ ε ≤ 0.7	27	3.5	80	1.48	0.25 ≤ ε ≤ 0.65
	2.0	120	1.47	0.15 ≤ ε ≤ 0.7		4.0	54	1.49	0.25 ≤ ε ≤ 0.65
	2.5	54	1.48	0.15 ≤ ε ≤ 0.7		3.0	320	1.47	0.2 ≤ ε ≤ 0.65
26	2.0	280	1.48	0.15 ≤ ε ≤ 0.7	28	3.5	158	1.47	0.25 ≤ ε ≤ 0.65
	2.5	115	1.47	0.15 ≤ ε ≤ 0.7		4.0	112	1.48	0.25 ≤ ε ≤ 0.65
	3.0	72	1.48	0.2 ≤ ε ≤ 0.7		5.0	56	1.49	0.25 ≤ ε ≤ 0.65
	3.5	44	1.48	0.2 ≤ ε ≤ 0.65	29	5.0	128	1.47	0.3 ≤ ε ≤ 0.6
2.0	520	1.47	0.15 ≤ ε ≤ 0.7	30		7.0	90	1.49	0.3 ≤ ε ≤ 0.6
27	2.5	240	1.48	0.2 ≤ ε ≤ 0.7	31.5	10.0	130	1.48	0.35 ≤ ε ≤ 0.6
	3.0	132	1.47	0.25 ≤ ε ≤ 0.65					

2.4 可逆性及胶凝慢化研究结果

明胶胶凝过程是一种可逆物理胶凝过程,为了研究其可逆性质,我们曾对已经胶凝的样品在室温下放置24h后重新放入45℃恒温水箱中熔解及继续放置1h,然后重新测试η,而且每隔一天,重复一次测试.结果发现,前4天测试结果基本相同(指t<sub>gel</sub>、η值、幂律范围).第5天开始有少许变化,第7天激烈变化,t<sub>gel</sub>成10倍增加,t<sub>gel</sub>处的η明显减小.有趣的是,η仍遵循幂律发散,只是幂律范围明显减小.图6及表2给出实验结果.我们曾对多种样品进行这种可逆性实验,发现均有类似结果.

表2 可逆性及胶凝慢化实验结果

项 目	t <sub>gel</sub> (min)	k	幂律范围
C=3.0%, T=26℃原样品	72	1.48	0.2 ≤ ε ≤ 0.7
第 2 天 熔 解	72	1.48	0.2 ≤ ε ≤ 0.7
第 3 天 熔 解	71	1.47	0.2 ≤ ε ≤ 0.7
第 4 天 熔 解	73	1.47	0.2 ≤ ε ≤ 0.7
第 5 天 熔 解	105	1.49	0.25 ≤ ε ≤ 0.65
第 6 天 熔 解	210	1.47	0.3 ≤ ε ≤ 0.65
第 7 天 熔 解	820	1.50	0.35 ≤ ε ≤ 0.6
C=2.5%, T=25℃样品	54	1.48	0.15 ≤ ε ≤ 0.7
加入1%的0.1摩尔浓度 KCNS 溶液	335	1.47	0.3 ≤ ε ≤ 0.6

为了慢化胶凝过程,我们曾对多种样品试验性地加入1%的0.1摩尔浓度的 KCNS 溶液,发现在胶凝过程中,η仍遵循幂律发散,但是t<sub>gel</sub>急剧增加,t<sub>gel</sub>处的η明显减小,幂律范围亦明显减小,情况类似于可逆性实验第7天熔解样品的结果,作为比较,表2也给出了 C=2.5%, T=25℃样品加入1%摩尔浓度 KCNS 溶液后的实验结果.

3 讨论

3.1 关于 η 与 τ 的幂律关系

这种关系近年来已有不少文献进行了研究<sup>[6-10]</sup>,这些文献均提出

$$G' \sim G'' \propto \omega^2 \tag{4}$$

式中  $G'$ 、 $G''$  分别为复切变模量  $G$  的实部和虚部(即存储模量和损耗模量),  $\omega$  为测试仪器振荡角频率. 静态粘滞系数  $\eta$  有

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G''/\omega)^{(10)}. \quad (5)$$

文[10]测出在明胶胶凝点有  $\Delta=1/2$ , 但在胶凝过程中,  $\Delta=1$ (即在胶凝过程中, 溶液呈牛顿流体行为). 文[7]对聚氨基甲酸乙脂的胶凝研究中发现  $0.5 < \Delta < 0.7$ ; 文[8]在对聚二甲基硅氧烷的胶凝研究中发现胶凝点,  $\Delta=1/2$ , 而在胶凝点之前,  $\Delta > 1/2$ .

在实验中, 用两种圆锥分别对不同浓度溶液在不同温度下进行的实验中均发现  $\eta \propto \dot{\gamma}^n$ (即  $\eta \propto \omega^n$ ), 指数  $n$  由实验开始时的  $n=0$  逐渐变化到胶凝点的  $n=-1/2$ (对应  $\Delta$  从 1 逐渐变化到胶凝点  $1/2$ ). 我们的结果与文[8]较接近, 但该文并没有明确指出  $\Delta$  随胶凝过程发展的逐渐变化性质.

显然, 溶胶这方面的性质决定于其微观结构(线圈状结构及三链螺旋状结构)经历形变之后恢复时间  $\tau$  与测试仪器的切变速度之间的关系. 牛顿流体的条件是  $\tau < < 1/\omega$ <sup>[10]</sup>. 在胶凝刚刚开始时期, 基本上线圈状结构,  $\tau$  较小, 满足  $\tau < < 1/\omega$  关系, 溶液呈牛顿流体性质( $\eta$  与  $\dot{\gamma}$  无关); 随着猝灭时间增加, 线圈状结构逐渐变性复原为三链螺旋状结构,  $\tau$  逐渐增加,  $\tau < < 1/\omega$  关系不再满足, 溶液变成非牛顿流体. 而且, 随着猝灭时间继续增加, 这种非牛顿现象也愈明显, 直到胶凝点的  $n=-1/2$ . 我们在明胶胶凝过程的动态光散射实验中测出相关时间  $\langle \tau \rangle$  随猝灭时间增加而增加, 这种现象与上述分析有对应关系.

### 3.2 关于 $\eta$ 在临界点附近的幂律发散

胶凝相变临界现象研究的一个热点是幂律发散的指数测量, 不同文献对粘滞系数幂律发散指数  $k$  的测量结果相差很大, 几种计算模型计算的  $k$  值从  $k=0.7$  到  $k=1.3$ . 但是近年来文献[10]给出  $k=1.48 \pm 0.08$  的结果, 文献[6]也得到  $k=1.4 \pm 0.2$  的结果. 我们认为, 这是由于在胶凝过程中, 溶胶基本上属于非牛顿流体, 因而  $\eta$  的测量结果与仪器切速有关, 而测量又不可能在切速  $\dot{\gamma}=0$  的条件下进行, 这就给这方面工作带来困难.

传统的毛细管粘滞计切速高达  $10^2-10^3 \text{ s}^{-1}$ . 我们实验所用切速为  $2.25 \text{ s}^{-1}$ (对应  $f=0.005 \text{ Hz}$ ), 这与文[10]的切速条件基本相同, 所得结果也大致相同. 文献[11]对硅胶的胶凝过程, 从动态光散射实验推算出  $k=1.5$ . 由于  $\eta$  与  $\dot{\gamma}$  有关, 文献[3]认为应该在几个  $\dot{\gamma}$  测得  $\eta$  后外延到较低  $\dot{\gamma}$  得到  $\eta$ ; 文献[12]则认为  $\eta$  与  $\dot{\gamma}$  的幂律关系可以外延到  $\dot{\gamma}$  很小的区域. 我们试着把  $C=2.5\%$ ,  $T=27^\circ \text{C}$  的数据(见图1(a))外延到  $\dot{\gamma}=0.05 \text{ s}^{-1}$  ( $f=10^{-4} \text{ Hz}$ ), 把得到的  $\eta$  数据, 拟合出幂律发散指数  $k=1.8$ . 文献[6]从理论上推导出, 在  $t_{gel}$  处,  $\Delta=z/(z+k)$ (其中  $z$  的弹性模量发散指数, 理论和实验都得到  $z=1.9$ ). 若把  $k=1.8$  代入此式, 则  $t_{gel}$  有  $\Delta \sim 1/2$ , 这个结果也与我们的实验结果相符. 当然, 这种外延计算  $\eta$  的方法究竟可以伸展到哪儿, 仍是个值得深入研究的问题.

另一个值得考虑的问题是幂律发散的范同, 渗流理论指出幂律范围在临界点附近. 文献[10]在对明胶胶凝旋光实验确定了转换因子  $p$  与  $x$ ( $x$  为三链螺旋状结构所占比例)的对应关系后, 发现  $\eta$  的幂律发散范围为  $0.1 \leq \frac{\Delta z}{z_c} \leq 0.3$ . 文献[7]在对聚氨基甲酸乙脂的胶凝实验中发现幂律发散伸展到整个实验区域, 文献[13]则认为幂律范围与溶液浓度有关, 即  $\Delta \in \sim (C^*/C)^{0.12}$ (其中  $C^*$  为能形成凝胶的临界浓度). 从实验得到的幂律发散范围(表1)可以看出, 对于

大部分  $C < 3\%$  的溶胶,  $0.15 \leq \epsilon \leq 0.7$ , 而对于较高浓度 ( $C = 5 - 10\%$ ) 溶胶,  $0.3 \leq \epsilon \leq 0.6$ . 而对于浓度为  $3 - 4\%$  的溶胶, 则介于两者之间. 我们估算一下, 若取  $C^* = 0.5\%$ <sup>[3-4]</sup>, 则结果基本符合公式  $\Delta\epsilon \sim (C^*/C)^{5/12}$ .

有关文献的工作都发现在  $\epsilon$  (即  $\Delta x/x_c$  及  $\Delta p$ ) 小于 0.1 的范围中,  $\eta$  不符合幂律发散规律. 我们认为这个现象的部分原因是无法在  $r \rightarrow 0$  下进行实验, 而非牛顿行为又恰好在  $\epsilon < 0.1$  范围内最为明显, 因此在这个范围中测试的  $\eta$  明显偏小, 自然也就偏离了幂律发散.

对于较高浓度的样品, 幂律范围变小, 这是因为渗流理论只适于半稀释溶液, 至于多次熔解后的样品及加 KCNS 的样品幂律范围也变小, 可能是因为明胶的结构发生变化导致的结果.

### 3.3 关于胶凝与样品浓度、猝灭温度的关系

[4] 认为, 浓度在  $C = 0.5\%$  以上的明胶溶液可在低于  $30^\circ\text{C}$  以下胶凝. 但文[14]则认为这一临界温度不正确, 他们在明胶溶液的旋光实验中发现在  $T < 40^\circ\text{C}$  时, 即可观察到线圈状结构向三链螺旋状结构的发展过程, 所以认为只要浓度足够高, 总可以在  $40^\circ\text{C}$  以下形成凝胶. 我们发现, 当  $C = 10\%$  时, 在  $T = 31.5^\circ\text{C}$  下可形成凝胶 (胶凝时间  $t_{gel} = 130\text{min}$ ), 观察  $C = 2.5\%$ , 在  $29.5^\circ\text{C}$  下的溶胶, 发现经过  $3200\text{min}$  后仍形成凝胶. 所以我们倾向于文献[14]的看法. 此外, 文[14]还认为, 对于每一样品, 都存在一个时间  $t_c$  (对应于该仪器测量不到  $\eta$  的时间上限), 对于同一温度而言, 有  $t_c \propto 1/C^{2.4}$ . 我们则发现同一温度下, 胶凝时间  $t_{gel} \propto 1/C^{2.2}$  (见图 5). 文献[14]发现在  $t_c$  处, 每个样品都具有普适的  $x_c$ , 他们还发现在  $t_{gel}$  处, 每个样品也都具有普适的  $x_c$ . 联系到我们的结果, 可以认为猝灭时间, 转换因子  $P$  以及  $x$  之间有确定的对应关系, 也正是基于这一点, 我们在讨论中, 把  $\epsilon$  与  $|p_c - p|/p_c$  及  $\Delta x = |x_c - x|/x_c$  对应.

## 参 考 文 献

- [1] Stauffer, D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 72, (1976), 1354.
- [2] de Gennes, P. G., *J. Physique*, 37, (1976), L61.
- [3] Djabourov, M., *Contemp. Phys.* 29, (1988), 273.
- [4] Djabourov, M., Leblong, J., and Papon, P., *J. Phys. France*, 49, (1988), 319.
- [5] Chatellier, J. Y., Durand, D., and Emery, J. R., *Int. J. Biol. Macromol.*, 7, (1985), 311.
- [6] Martin, J. E. et al., *Phys. Rev. Lett.* 61, (1988), 2620.
- [7] Ding, Y-X. et al., *Macromol.*, 21, (1988), 532.
- [8] Chambon, F. et al., *Polymer Bulletin*, 13, (1985), 499.
- [9] Chambon, F. et al., *J. of Rheology*, 31, (1987), 683.
- [10] Djabourov, M. et al., *J. Phys. France*, 49, (1988), 333.
- [11] Martin, J. E. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 61, (1988), 373.
- [12] Muthukumar, M. et al., *Macromol.*, 19, (1986), 1284.
- [13] Allain, C. et al., *Polymer Communications*, 28, (1987), 109.
- [14] Durand, D. et al., *Int. J. Biol. Macromol.* 7, (1985), 315.

## Study on the Rheological Behaviour Aqueous Gelatin Solution during its Gelation

Zhang Weibin

*Department of Electric Technique*

**Abstract** The rheological behaviour of aqueous gelatin solution was studied during the process of its gelation. A power law relation was found to be existed between viscosity coefficient  $\eta$  and shear rate  $\dot{\gamma}$ ; and the exponent  $n$  was found to change gradually from 0 to  $-1/2$  at gel point during the development of gelation. Moreover, the viscosity coefficient was found to diverge in accordance with  $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ , i. e.  $\eta \propto \dot{\gamma}^{-k}$ , where  $k=1.48$  as measured under a frequency of 0.005Hz; a power law divergence ranged 0.1--0.2  $\leq k \leq$  0.6--0.7 was found to decrease its range with the increase of concentration.

**Key words** gelation of aqueous gelatin solution, viscosity coefficient, power law relation, power law divergence