# ГИДРОГЕЛЬ ЖЕЛАТИНА КАК МОДЕЛЬ ДЛЯ ОЦЕНКИ СМАЧИВАЕМОСТИ И ВОДОСТОЙКОСТИ ПОЛИПЕПТИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.Ю. Плетнев, \*А. Trybala, Б.В. Покидько, \*V.М. Starov

© ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова», пр. Вернадского, 86, 119571, Москва, Россия \*Department of Chemical Engineering, Loughborough University, LE11 3TX, Loughborough, Leicestershire, United Kingdom E-mail: myupletnev@mitht.ru

Поступила в редакцию

В работе приведены результаты исследования смачивания водой и подсолнечным маслом поверхности гидрогелей желатина и натуральной выделанной кожи, как таковой и обработанной гидрофобизирующими агентами – поли(1,1,2,2-тетрагидроперфторалкилметакрилатами), где перфторалкил – *н*-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> и *н*-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>. Анализируется кинетика изменения краевого угла на гидрогеле и коже с целью установления корреляции между смачиваемостью и водостойкостью образцов, обработанных гидрофобизирующими агентами.

#### введение

Гидрогель желатина представляет собой пространственную вязкоупругую образованную сольватированным сетку, денатурированным коллагеном. Поверхностные свойства гидрогеля во многом определяются способом получения концентрацией присутствием сорастворителей, И желатина, электролитов (особенно содержащих специфически связывающиеся катионы) и других веществ, а также условиями его формирования [1, 2]. Данные измерений краевого угла  $\Theta$ , образованного каплей воды, указывают на наличие у поверхности желатинового гидрогеля некоторой гидрофобности в случае, если он формировался в контакте с воздухом, а далее происходит гидрофилизация, т.е. снижение краевого угла с

M. Kunto

одновременным впитыванием воды в гель. Условия формирования поверхностного слоя желатина существенно влияют на величину начального краевого угла [2, с. 117]. По разным данным, начальное значение краевого угла натекания воды на гидрогеле желатина обычно варьирует в диапазоне  $70^{\circ} \pm 13^{\circ}$  и вцелом определяется природой, степенью обезжиривания и концентрацией желатина, относительной влажностью воздуха и, до некоторой степени, размером наносимой капли воды [3-13].

Общеизвестна проблема воспроизводимого получения данных ПО смачиванию, водо- и маслостойкости неоднородных, шероховатых поверхностей таких материалов, как натуральная кожа. Природные полипептиды (как и их синтетические аналоги – полиамиды) гидрофильны, что проявляется в ИХ способности смачиваться, набухать в контакте с водой, а также в достаточно высоких значениях критического натяжения смачивания  $\sigma_c = 45 \pm 2$  мH/м. Однако, поверхности полипептидов и в живом организме, и в изделиях имеют липидный барьер, поэтому для них исходное значение  $\sigma_c = 25-26$  мH/м [14]. Начальный краевой угол капель воды на выделанной натуральной коже – обычно от 90° до 120° (см., например [15, 16]), что свидетельствует о ее гидрофобной природе. Но в процессе контакта, по мере гидратации и набухания кожи, краевой угол уменьшается до 70° или даже 40-50°. Поэтому гидрофобность и водостойкость кожи носят временный характер. Воспроизводимое измерение краевого угла с невысокой точностью возможно лишь на наиболее гладких образцах кожи, хотя есть данные по краевому углу и водостойкости шероховатых поверхностей нубука и замши, обработанных гидрофобизирующим агентом [16].

В решении ряда утилитарных задач по созданию гидрофобных и самоочищающихся поверхностей важна комплексная оценка смачиваемости, растекания и водо/маслостойкости (т.е., устойчивости материала к впитыванию

жидкости), а также долговечности этих свойств поверхности, обработанной водомасло- или грязеотталкивающим агентом [17-19].

Задача данной работы состояла в исследовании кинетики смачивания слоев типичных гидрофобизирующих агентов из числа поли(1,1,2,2тетрагидроперфторалкилметакрилатов), нанесенных на поверхность желатинового гидрогеля и натуральной кожи, с целью установления возможной их корреляции, моделирования водо- и маслостойкости образцов, обработанных специальными агентами.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пищевой желатин (Dr. Oetker, ГОСТ 11293-89) использовали как таковой, без дополнительного обезжиривания. Раствор 2 % желатина готовили с использованием воды, прошедшей систему очистки Millipore, после чего из него получали достаточно однородные гелевые слои путем окунания предметных стекол. Для снижения вероятности усадки и растрескивания пленки готовились из раствора желатина с добавкой 2 % глицерина. Кроме того, для достижения большей полноты сходства желатиновой пленки с выделанной кожей в гелеобразующий раствор вводили 0,2 % нитрата хрома (Ш).

Для измерения краевых углов и оценки водостойкости использовали промышленные образцы хромированной кожи марки «Verona Black Napa», любезно предоставленной ООО «ЮПЕКО».

Растворы фторуглеродных смол, а именно поли(1,1,2,2тетрагидроперфторалкилметакрилатов), где перфторалкил – h-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>- и h-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-(соответственно, продукты «Hexafor 6280» и «Lineplus PDM 280» фирмы Guarniflon S.p.A., Maflon Division), готовили в h-гептане (х.ч.). Гептановые растворы фторуглеродных смол путем трехкратного полива наносили на покрытые желатиновым гелем предметные стекла. Им давали возможность стечь, высушивали при комнатной температуре и использовали в опытах по измерению краевых углов на следующий день или спустя четверо суток.

Видеозапись изменения краевого угла натекания на необработанных и модифицированных фторуглеродными смолами желатиновых гелях осуществляли с помощью прецизионной системы анализа формы капель «Drop Shape Analysis System DSA100» (Krüss GmbH). Изменения краевого угла для капель воды ( $\gamma_W = 72,5 \text{ мH/m}$ ) и рафинированного подсолнечного масла ( $\gamma_O = 33,0 \text{ мH/m}$ ) проводили при 23 °C. Объем капель (5 мкл) сохраняли постоянным во всех опытах и дозировали с помощью микрошприца Hamilton. Результаты были получены в виде графических зависимостей изменения краевого угла или работы адгезии, представляющей собой изменение свободной поверхностной энергии  $W_A = -\Delta G_W = \gamma_W (1 + \cos \Theta)$ .

Испытания на водостойкость образцов кожи «Verona Black Napa» 5 × 5 см осуществляли по видоизмененной методике статического теста, который известен в двух вариантах – для оценки водопоглощающей способности бумаги, картона и ДСП (так называемый Cobb Test [20]) и для аппретированной ткани (один из методов AATCC). Тест заключался в том, что некоторое количество воды наливали внутрь тефлонового кольца, помещенного на поверхность образца кожи, как показано на рис. 1, и по привесу характеризовали водостойкость образца.



Рис. 1. Тестирование образцов кожи и желатины на водостойкость.

При этом, согласно модифицированной методике, тестирование образцов кожи на водопоглощение (в отличие от тестов ASTM и AATCC с металлическими кольцами) проводили с использованием не смачиваемых водой тяжелых тефлоновых колец, что препятствовало вытеканию раствора за пределы площади контакта и деформации образца при набухании под действием влаги. Для нанесения воды площадь ограничивали кольцом с внутренним диаметром 3 см, высотой 2,5 см и массой ок. 30 г; объем наливаемой воды составлял 3 мл. По истечении одночасового контакта воду собирали с поверхности образца вакуумнасосом, кольцо удаляли, увлажненную поверхность промокали фильтровальной бумагой. Во всех опытах образцы взвешивались до и после нанесения гидрофобизирующего агента. Далее находили привес образца в результате впитывания воды, откуда рассчитывали водопоглощение материала *р* в г/м<sup>2</sup> час.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показано представлены данные по кинетике изменения краевых углов воды на желатиновой пленке, полученной спустя сутки и «постаревшей» четверо суток, как таковой и обработанной 2 % гептановым раствором полиметакрилатов с фторуглеродными цепями  $h-C_6F_{13}$  и  $h-C_8F_{17}$  (далее для краткости – C6F13 и C8F17). Данные представляют усредненные величины, причем расхождение в значениях краевого угла слева и справа, как правило, не превышало 2°.



**Рис.** 2. Кинетика изменения краевых углов воды на исходной и модифицированных поверхностях желатины: 1 – исходный желатин, 2 и 3 – желатин, модифицированный, гидрофобизирующими агентами C6F13 и C8F17, соответственно. Кривые 2`, 3` – для тех же систем, тестированных спустя 4 суток после нанесения агента.

Как видно из представленных данных, после модификации поверхности гидрофобность пленки заметно возрастает в случае обработки C6F13 и еще более– в случае обработки C8F17. При нанесении капель воды на постаревшую 4 суток пленку водоотталкивающая способность желатиновой пленки, обработанной C6F13, существенно росла и оставалась на высоком уровне в случае пленки, обработанной C8F17 (кривые 2` и 3`, рис. 2). Для последней при старении наблюдался иной характер изменения краевого угла. Если для образца, высушенного в течение суток, спустя три минуты после нанесения капли воды наблюдалось скачкообразное снижение краевого угла с 118° до примерно 112° (кривая 3), то для состаренного образца происходило плавное снижение краевого угла (кривая 3`). Наличие скачка для системы с «молодой» защитной пленкой, вероятно, как-то связано с неравновесным состоянием гелевого слоя и/или незавершенностью релаксационных процессов в адсорбционной пленке фторсодержащего полимера.

Резкое снижение краевого угла еще более выражено в случае системы, полученной с использованием C6F13 в качестве гидрофобизирующего агента (кривые 2 и 2<sup>°</sup>, рис. 2). Это снижение, хотя и меньшее по величине, сохраняется спустя четверо суток, однако скорость снижения замедляется.

На рис. 3 приведены данные изменений краевого угла на тех же образцах желатина при использовании в качестве смачивающей жидкости вместо воды рафинированного подсолнечного масла ( $\sigma_0 = 33,0$  мH/м).



**Рис. 3**. Изменение краевых углов подсолнечного масла на исходной поверхности желатиновой пленки (1) и этой поверхности, модифицированной гидрофобизирующими агентами C6F13 (2) и C8F17 (3). Кривые 2`, 3` – изменение краевых углов для тех же систем, протестированных через 4 суток после нанесения агента.

В случае капли масла на необработанной поверхности желатинового геля почти полное растекание капли наступает в первые 10–15 с после ее нанесения (кривая 1, рис. 3). Для модифицированных поверхностей картина сильно отличается от той, которая имела место с каплей воды: начальные значения краевого угла масла на поверхности кожи, модифицированной C6F13 и C8F17, примерно одинаковы и заметно меньше, по сравнению с краевыми углами капель воды. В первом случае краевой угол со временем меняется мало (кривые 2 и 2<sup>°</sup>), а в случае поверхности, модифицированной C8F17, значения краевого угла снижаются быстрее. Иначе говоря, имеет место инверсия маслостойкости желатинового геля, обработанного фторуглеродными смолами. В обоих случаях с ростом времени выдержки желатиновой пленки эффективность олеофобизации растает, а характер кинетической зависимости при этом остается прежним.

Далее раствор фторсодержащей смолы в гептановом растворе (2 % масс.) напыляли с использованием куркового диспенсера на поверхность предварительно взвешенных образцов хромированной кожи в количестве ок. 4 % (привес непосредственно после напыления). Определение краевого угла проводили спустя четыре дня после нанесения смолы. На рис. 4 показано изменение краевого угла, образованного каплями воды на поверхности необработанной кожи (1) и кожи, модифицированной С6F13 (2) и C8F17 (3) без поправки на уменьшение объема капли при испарении.



**Рис. 4**. Кинетика изменения краевого угла, образованного каплями воды на поверхности кожи: исходной (1), модифицированной C6F13 (2) и C8F17 (3).

Для необработанной поверхности кривая  $\Theta = f(\tau)$  характеризует кинетику и растекания, и впитывания воды в кожу в процессе эксперимента. Начальные значения краевого угла качественно согласуются с его значениями на «постаревшем» желатине (рис. 2), обработанном раствором гидрофобизирующих агентов C6F13 и C8F17. Но есть и различие: начальный угол натекания на коже, обработанной C8F17 (117°), выше, чем на коже, обработанной C6F13 (114°). В первом случае гистерезис краевого угла больше, и при контакте с каплей воды свыше трех минут кожа, обработанная C6F13, если судить по величине угла, выглядит более гидрофобной.

Построение в координатах  $(V_{\tau}/V_0)^{2/3} = f(\tau)$  [21], где  $V_{\tau}$  и  $V_0$  – текущий и начальный объемы капли, позволяет проверить, какой именно процесс преобладает – испарение или впитывание воды в подложку. Как видно из рис. 5, эти зависимости для образцов кожи, обработанной напылением C6F13 и C8F17, линейны и практически совпадают. Линейная зависимость в случае использования различных гидрофобизирующих агентов, очевидно, говорит о том, что вода

незначительно проникает в кожу, а объем капли сокращается, главным образом, вследствие испарения воды.



**Рис. 5**. Кинетическая зависимость приведенных объемов капель воды на поверхности натуральной кожи, модифицированной напылением C6F13 (1) и C8F17 (2).



**Рис. 6**. Результаты тестирования водопоглощения образцов кожи, исходной и модифицированной фторсодержащими смолами. Время контакта с водой – 1 час.

Между данными краевого угла (рис. 4) и результатами тестирования водостойкости кожи «Verona Black Napa» (диаграмма на рис. 6), характеризуемой количеством впитанной воды на кв. метр в единицу времени, полная корреляция отсутствует: впитывание воды образцом кожи, обработанным С6F13, существенно меньше в сравнении с необработанным образцом (первый столбик диаграммы), но больше, чем впитывание образцом, обработанным С8F17. Краевой угол исходно больше на коже, обработанной С8F17, но в процессе контакта картина меняется, и кожа, обработанная С6F13, в конечном счете, дает с водой больший краевой угол.

Вернемся к данным, описывающим поведение капель волы и подсолнечного масла на желатине. Различие в поведении поверхностей желатинового геля и кожи, модифицированных фторсодержащими смолами, более наглядно проявляется на графиках зависимости работы адгезии  $W_a$  капель масла и воды (рис. 7 а, б) от времени, которые построены по экспериментальным данным с использованием уравнения  $W_a = \sigma_L \cdot (1 + \cos \Theta)$ .

В случае воды на желатине с переходом от фторсодержащего модификатора C6F13 к более гидрофобному C8F17 значения краевых углов закономерно увеличиваются, однако в случае нанесения на поверхность капли подсолнечного масла имеет место инверсия, т.е. желатиновый слой, покрытый C6F13, обнаруживает лучшую стойкость к растеканию масла.





**Рис.** 7. Зависимость работы адгезии капель воды (1) и масла (2) для поверхностей желатинового геля, модифицированного C6F13 (а) и C8F17 (б). Возраст поверхностей – 4 суток.

Для обеих поверхностей (рис. 7) примечателен линейный рост работы адгезии капли воды. Но в случае C6F13 прямая зависимость работы адгезии от времени устанавливается сразу после начального скачка: в первые 20 с имеет место

«проседание» капли воды на поверхности желатина, модифицированной пленкой C6F13 (рис. 7 а, кривая 1). Вероятно, этот пробой защиты связан с переходом к венцельскому режиму смачивания и частичным нарушением гидрофобной пленки, сопровождающимся установлением контакта полярных групп желатины с водой. В отличие от поверхности дубленой кожи, поверхность желатинового геля, покрытого пленкой фторсодержащего полимера, сохраняет способность к конформационным превращениям и изменению смачиваемости под влиянием нанесенной капли воды.

B случае работы капли масла рост адгезии на поверхности, модифицированной C8F17, растет, достигая постоянного значения, а для C6F13 работа адгезии сохраняется неизменной, по крайней мере за время наблюдения (рис. 7 а). Можно предположить, что стойкость поверхности с пленкой C6F13 по отношению к маслу проявляется вследствие оптимального сочетания полярных и неполярных структурных элементов полимера, находящегося на поверхности желатина. Более короткий радикал C6F13 по сравнению с C8F17 не обеспечивает такого же взаимодействия с масляной фазой, что проявляется в малой и практически неизменной работе адгезии в первом случае (сравнить кривые 2 на рис. 7 а и б).

Придание гидрофобности материалу, такому как кожа, предполагает не только обеспечение высоких значений краевого угла, гидрофобного микрорельефа, но и минимального гистерезиса угла, который прямо связан с балансом сил, действующих по периметру контакта капли воды на неоднородной поверхности материала.

Выявленная особенность поведения фторсодержащих акрилатных полимеров со средней длиной боковых перфторированных радикалов представляет интерес для создания новых типов композитных дисперсий и поверхностей на разных подложках. Полученные результаты также могут найти применение для придания влагостойкости, неслипаемости желатиновых дисперсий, капсул и покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. The Science and Technology of Gelatin/ Ed. by Wards A.G. and Courts A. London: Academic Press, 1977.
- 2. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988.
- Van Oss C.J., Zingg W., Hum O.S., Neumann A.W.// Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1965. V. 4. No. 1. P. 551.
- 4. Браудо Е.Е., Толстогузов В.Б., Никитина Е.А.//Коллоидн. ж., 1974. Т. 56. С. 208.
- Wolfram E., Stergiolulos H.// Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1974. T. 92, No. 2. P. 157.
- Baier R.E., Zisman W.A. in: Applied Chemistry at Protein Interfaces (Adv. Chem., V. 145). – Washington: Am. Chem. Soc. 1975. P. 155.
- Silberberg A. in: Hydrogels for Medical and Related Applications (ACS Symp. Ser., V. 31). – Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1976. P. 198.
- 8. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В., КиселеваН.В., ИзмайловаВ.И.//* Коллоидн. ж., 1985. Т. 45, № 6. С. 1162.
- 9. *Сумм Б.Д., Машнина Н.В., Горюнов Ю.В., Измайлова В.Н.*// Коллоидн. ж. 1986. Т. 48. № 3. С. 580.
- 10.*Денисова Н.К., Завлин П.М., Левачев С.М., Измайлова В.Н.*// Ж. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 5. Р. 1104.
- 11. Cote M.F., Doillon C.J.// Biomaterials, 1992. V. 13, No. 9. P. 612.
- 12. Yasuda T., Okuno T., Yasuda H.// Langmuir. 1994. V. 10. No. 7. P. 2435.
- 13. Zhang Y., Ouyang H., Lim C.T., Ramakrishna S., Huang Z.-M.// J. Biomed. Materials Res. Appl. Biomaterials. 2005. V. 72B. No. 1. P. 156.
- Kamath Y.K., Dansizer C.J., Weigman H.D.// J. Soc. Cosmet. Chem. 1977. V. 28.
  P. 273.
- 15. *Saumweber R*. Water-repellent and self-cleaning leather. Pat. Appl. WO 2006015978 A1, Cl. C14C9/02, C14B1/46, Prior. 10.08.2004, Publ. 16.02.2006.
- 16. Serenko O., Nizamova Z., Kalinin M., Ostrovsky Y., Polukhina L., Muzafarov A.// Adv. Mater. Phys. Chem. 2014. V. 4. P. 13.

- 17. Verho T., Bower C., Andrew P., et al.// Advanced Materials. 2011. V. 23. P. 673.
- Jankauskaite V., Jiyembetova I., Gulbiniene A., et al.// Materials Science. 2012.
  V. 18, No. 2. P. 150.
- 19. *Kissa E.* in: Fluorinated Surfactants and Repellents, 2nd Edn. (Surfactant Sci. Ser. V. 97). New York: Marcel Dekker. 2001. P. 516 ff.
- 20. a) ASTM D 3285-93: Standard Test Method for Water Absorptiveness of Nonbibulous Paper and Paperboard (Cobb Test); b) BS EN 20535-94: Paper and Board. Determination of Water Absorptiveness. Cobb Method.
- 21. Semenov S., Starov V.M., Rubio R.G., Agogo H., Velarde M.G.//Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. V. 391, No. 1. P. 135.

## HYDROGEL OF GELATIN AS A MODEL FOR ESTIMATING WETTING AND WATER-RESISTANCE OF POLYPEPTIDE MATERIALS M.Y. Pletnev, \*A. Trybala, B.V. Pokidko, \*V.M. Starov

© The Moscow Lomonosov State University of Fine Chemical Technologies, Vernadsky Ave, 86, 119571 Moscow, Russia \*Department of Chemical Engineering, Loughborough University, LE11 3TX, Loughborough, Leicestershire, United Kingdom

### Abstract

Results of wetting by water and sunflower oil are presented for the gelatin hydrogel surface and the smooth natural leather, as such and cured with water-proofing agents poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluoroalkyl methacrylate), where perfluoroalkyl is n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> and n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>. Kinetics of the contact angle change on the gelatin hydrogel and leather is analysed in order to found a correlation between the wettability and the water resistance of the samples treated with water-proofing agents.

M. Kunto