

УДК 541.64 : 539

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОВЫХ И ТЕРМОУПРУГИХ СВОЙСТВ
ВОДНЫХ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ**

Ю. К. Годовский, И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский

Проведенное недавно электронно-микроскопическое исследование структуры водных желатиновых студней с содержанием желатины от 10 до 55% показало наличие в них трехмерной сетки, образованной фибриллярными структурами диаметром до 1000 Å [1]. Стало очевидным, что переход студня в текучее состояние тесным образом связан с распадом этой сетки, а процесс студнеобразования заключается в возникновении и совершенствовании сетки, образованной надмолекулярными фибриллярными элементами. В связи с этим большой интерес представляет исследование процесса образования и распада структуры этих студней, а также характера изменений свойств студней при переходе от разбавленных к концентрированным студням. Основной целью данной работы является изучение тепловых и термоупругих свойств желатиновых студней в зависимости от концентрации и времени студнеобразования.

Экспериментальная часть

Предварительные исследования, проведенные на калориметрической установке [2], показали, что тепловые эффекты при плавлении студней малой концентрации (5—20%) очень невелики, и для их точного определения необходимо повысить чувствительность калориметра. Для этой цели был сконструирован специальный калориметр с объемом калориметрического сосуда $2,5 \text{ см}^3$, а число спаев в дифференциальной термобатарее было повышенено до 160. Калибровки показали, что точность определений теплоемкости для навесок порядка 2,5 г при скорости нагрева 1 град/мин составляет 1%. Для повышения точности измерения температуры шпунт на термопаре, фиксирующей температуру образца, был подобран таким образом, что вся шкала потенциометра составляла 60°. При этом термопара, соединенная с тонкой иглой от шприца, помещалась в центре образца. При таком способе регистрации температуры точность измерений в интервале температур от 0 до 60° составляла 0,2°.

Методика проведения опытов по определению температурной зависимости теплоемкости C_p в области плавления студней концентрации 5—60% состояла в следующем. Расплав заданной концентрации вливали в калориметрический сосуд и проводили процесс студнеобразования при 10° в течение соответствующего времени. Затем подготовленные образцы помещали в калориметр, который был предварительно охлажден жидким азотом до 2—3°. После установления теплового равновесия в калориметре его начинали нагревать с постоянной скоростью 1 град/мин. Нагревание студней указанных выше концентраций обычно заканчивали при 50—60°. Для исследования студней концентрации выше 60% использовали установку, аналогичную описанной в работе [2]. Нагревание проводили от 2—3 до 200°. Как показали специальные опыты, выше 200° начинали проявляться окислительные процессы, приводившие к невоспроизводимым результатам.

Для исследования использовали желатину марки «Фото», очищенную по Лёбу от солей и низкомолекулярных примесей [3]. Для получения студней различной концентрации необходимое количество воды удаляли лиофильной сушкой, после чего студень подвергали плавлению в течение 2 час. для достижения его полной гомогенизации.

Исследование энергетических эффектов при растяжении пленок различной концентрации проводили на микрокалориметрической установке для регистрации тепловых эффектов при деформации, подробно описанной в работе [4].

Пленки желатины получали формированием из студней соответствующей концентрации под давлением 100 ат и 50–110° в зависимости от концентрации. Перед испытанием пленки смазывали тонким слоем силиконового масла во избежание испарения влаги. Пленки длиной 30–40, шириной 3–4 мм и толщиной 150–700 мк закрепляли в зажимах и помещали в калориметрический стакан внутри измерительной ячейки калориметра. Образец термостатировали при 20° до достижения теплового

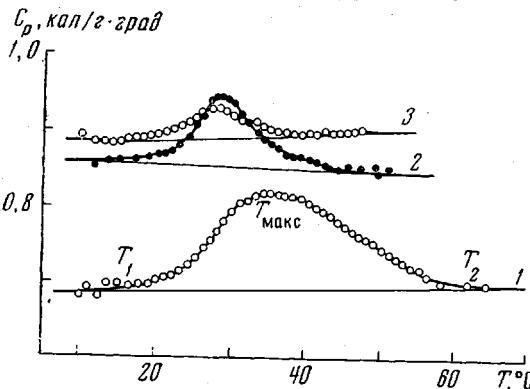


Рис. 1

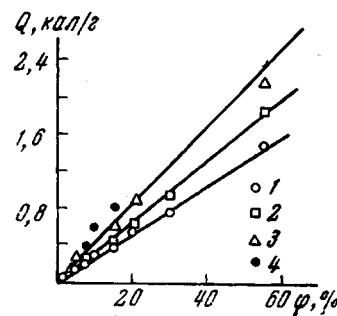


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость C_p желатиновых студней различных концентраций: 1 — 55%; 2 — 30%; 3 — 10 вес.-%

Рис. 2. Концентрационная зависимость тепловых эффектов плавления желатиновых студней с различными временами студнеобразования: 1 — 4; 2 — 96; 3 — 168; 4 — 336 часа

равновесия (обычно в течение 2–3 час.), после чего начинали проводить измерения.

Опыты заключались в следующем: образец растягивали с постоянной скоростью до заданной относительной деформации, затем напряжению давали отрелаксировать, после чего проводили сокращение образца с той же скоростью.

Релаксацию напряжения в тех случаях, когда она наблюдалась, обычно ограничивали 6 мин. За это время кривые тепловой мощности возвращались к нулевой линии. Скорости растяжения и сокращения были различными (от 1,865 до 0,233 мм/сек), однако время растяжения или сокращения составляло 3–6 сек. Пленки желатины концентрации 79–98% представляют собой стеклообразные вещества, способные деформироваться до относительных удлинений $\varepsilon \sim 3\%$. Релаксация напряжения в них практически отсутствовала. Пленки желатины концентрации 50–72% представляют собой типичные каучукоподобные вещества, способные к необратимым деформациям. За время, пока кривая тепловой мощности возвращалась к нулевой линии, напряжение в значительной степени, а иногда и полностью, успевало отрелаксировать за счет необратимой деформации. При последующих растяжениях эта величина необратимой деформации принималась во внимание.

Результаты и их обсуждение

Температурная зависимость C_p^* . Типичные данные по температурной зависимости удельной теплоемкости C_p для желатиновых студней концентрации от 5 до 55% представлены на рис. 1. На этом рисунке ради удобства представлены лишь экспериментальные результаты для студней концентраций 10, 30 и 55%, хотя такие измерения проводили для следующего ряда концентраций: 5; 7; 5; 10; 15; 20; 30 и 55%. Во всех случаях температурная зависимость теплоемкости выражается кривыми с максимумами. Отклонение линейного хода появляется при 15–20°, затем наблюдается плавный максимум, после которого кривые возвращаются к значениям теплоемкости, наблюдавшимся при 15–20°. Известно [5], что наблюдаемая аномалия в температурной зависимости теплоемкости студней связана с

* Экспериментальная часть по определению теплоемкости в значительной мере выполнена Н. В. Михеевой.

переходом студней из нетекущего в текущее состояние, обычно условно называемым плавлением студня. Ниже для краткости мы также будем пользоваться этой условной терминологией. Рис. 1 позволяет заметить, что тепловой эффект плавления существенно зависит от концентрации, возраста с ее повышением (при одинаковом времени студнеобразования).

На рис. 2 приведены зависимости теплоты плавления студня от концентрации для различных периодов студнеобразования. Эти результаты позволяют заключить, что теплота плавления студня практически прямо пропорциональна концентрации желатины в студне до значений концентраций 55 %.

Второе важное заключение, следующее из рассмотрения этого рисунка, состоит в том, что теплота плавления сначала существенно зависит от времени студнеобразования при повышении времени до 7 суток, после чего время студнеобразования практически не влияет на теплоту плавления. Так, повышение времени студнеобразования вдвое по сравнению с указанным предельным значением (7 суток) не изменяет значений тепловых эффектов плавления, которые лежатся на прямую, соответствующую 7 суткам образования студня. Правда, при этом наблюдается несколько больший разброс экспериментальных данных по сравнению с результатами для 4 суток и 4 час.

Экстраполируя полученную зависимость теплоты плавления от концентрации для времени студнеобразования 7 суток на область 100 %-ного

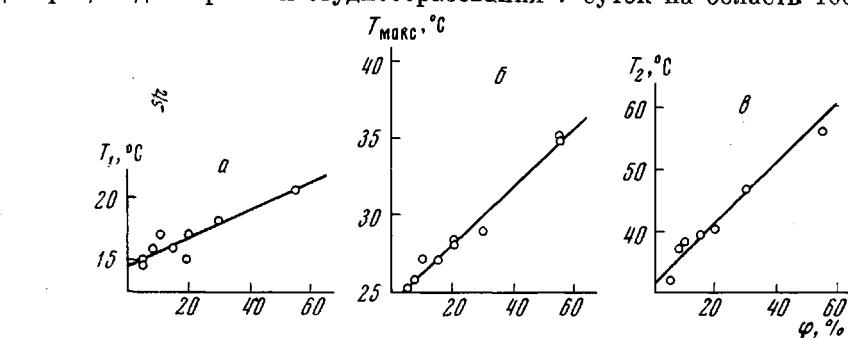


Рис. 3. Зависимость тепловых эффектов плавления желатиновых студней различных концентраций от времени студнеобразования: 1 — 5%; 2 — 7,5%; 3 — 15%; 4 — 20%; 5 — 30%; 6 — 55% вес. %

содержания желатины, мы получили значение $Q_{\text{пл}} = 4,2 \text{ кал/г}$ желатины, что близко к данным прямых калориметрических измерений теплоты плавления желатиновых студней [6, 7].

Рис. 3 дает представление об изменении теплоты плавления студней различной концентрации в зависимости от времени студнеобразования, т. е о кинетике студнеобразования. Эти данные подтверждают вывод о том, что образование структуры, ответственной за появление аномалии в температурной зависимости теплоемкости, практически заканчивается на седьмые сутки выдержки при комнатной температуре.

Теперь обратимся к температурным характеристикам аномалии. Представлялось целесообразным проследить за изменением трех температур-

ных точек — начало отклонения от линейного хода теплоемкости T_1 , температура максимума пика на кривой теплоемкости T_{\max} и температура конца пика T_2 (см. рис. 1).

Концентрационная зависимость указанных температурных характеристик представлена на рис. 4. Хотя точность определения температуры была довольно высока, температуры начала и конца аномалии теплоемкости определить с точностью более, чем 1° не удается из-за недостаточной резкости

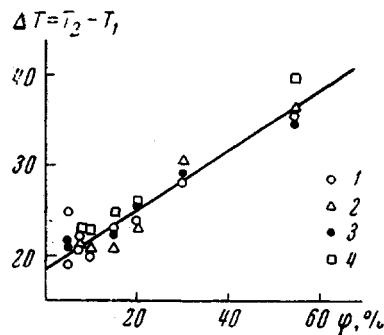


Рис. 5

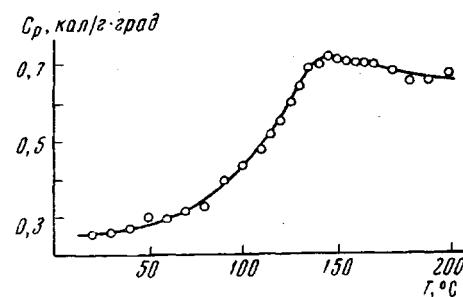


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость температурного интервала ΔT между началом и концом максимума на кривой C_p желатиновых студней с различными временами студнеобразования: 1 — 4; 2 — 96; 3 — 168; 4 — 336 час.

Рис. 6. Температурная зависимость C_p 96%-ного студня желатины

этих точек. Точность определения T_{\max} была $\sim 0,5^{\circ}$. Рис. 4 показывает, что все указанные температурные характеристики линейно возрастают с повышением концентрации желатины в студне. При этом наименьшему влиянию концентрации подвержено значение T_1 (5°), а наибольшему T_2 (22 — 23°). Это приводит к тому, что температурный интервал между началом и концом аномалии теплоемкости возрастает с повышением концентрации. Последнее отчетливо видно из рис. 5, на котором представлена концентрационная зависимость ширины температурного интервала плавления, т. е. разности $\Delta T = T_2 - T_1$. Попытка проследить влияние времени студнеобразования на положение температурных характеристик аномалии теплоемкости показала, что четкая корреляция между этими параметрами отсутствует. На примере ширины температурного интервала перехода это ясно видно из рис. 5, на котором приведены данные для различных времен студнеобразования.

В работе [1] сделан качественный вывод о том, что повышение концентрации желатины в студне от 10 до 55% увеличивает число узлов пространственной сетки, построенной из микрофибрилл. С этой точки зрения концентрационная зависимость теплоты плавления студня может быть объяснена следующим образом. Повышение концентрации желатины приводит к увеличению числа узлов пространственной сетки. Это, в свою очередь, означает что спад этой сетки при переходе студня в текучее состояние будет связан с поглощением тем большего количества тепла, чем выше число узлов сетки, т. е. чем выше концентрация желатины в студне. Изучение кинетики образования студня путем определения теплоты плавления образцов, подвергнутых различному времени студнеобразования, показывает, что структура сетки со временем претерпевает существенные изменения. Эти изменения сводятся, по-видимому, к улучшению и совершенствованию сетки и составляющих ее элементов надмолекулярной структуры, что и вызывает повышение теплоты плавления с увеличением времени студнеобразования. Все же следует отметить, что основная доля

теплового эффекта плавления студня связана с начальными этапами образования пространственной структуры студня.

Концентрационная зависимость температурных характеристик процесса плавления студня показывает, что повышение концентрации желатины смешает все температурные характеристики плавления в область более высоких температур. При этом особенно существенно увеличивается температура максимума пика на кривой теплоемкости T_{\max} и температура окончания плавления T_2 . Очевидно, что эти смещения температур обусловлены изменением структуры, происходящим с повышением концентрации желатины.

Выше описаны результаты, полученные в интервале концентраций 5—55 %. Дальнейшее повышение концентрации желатины приводило к исчезновению аномалии на температурной зависимости теплоемкости. Так, для концентрации 68—70 % в области предполагаемого перехода наблюдался лишь небольшой разброс экспериментальных значений теплоемкости, а повышение концентрации до 80 % приводило к линейной зависимости теплоемкости от температуры вплоть до 80—90°. Учитывая возможность появления этого перехода при более высокой температуре, мы провели специальные измерения температурной зависимости теплоемкости для образца, который содержал 96 % желатины. Измерения проводили на калориметрической установке, предназначеннной для работы при повышенных температурах [2]. Результаты измерений представлены на рис. 6. До 85° изменение теплоемкости выражается прямой линией, а затем наблюдается резкий подъем, который заканчивается при 140—145°. После этого наблюдается небольшое падение теплоемкости вплоть до 200°. Обычно резкое повышение теплоемкости в виде характерной «ступеньки» связано с переходами полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, однако температурный интервал, в котором это повышение происходит, обычно не превышает 10—15°. В нашем же случае этот интервал занимает около 60°. Кроме того, величина подъема теплоемкости в области стеклования ΔC_p является характеристической константой чистых полимеров и составляет согласно оценкам, проведенным на основе дырочной теории стеклования [8], 2,96 кал/моль кинет · ед · град. Метод определения кинетических единиц в элементарном звене полимера приведен в [9].

Расчеты показывают, что для желатины полученное значение ΔC_p , намного превышает как теоретическую величину, так и значения существующих экспериментальных результатов для всех полимеров.

В связи с этим указанное повышение теплостойкости не связано со стеклованием, а вызвано какими-то другими причинами.

Нетрудно было предположить, что возможной причиной является наличие значительного количества воды в образце, а положение наблюдаемого подъема на температурной шкале лишь подкрепляло эту возможность. Для проверки этой возможности были проведены опыты по определению потери веса образцом на установке для термогравиметрического анализа. Эти опыты показали, что начиная с 90—100° наблюдается потеря веса образца, связанная с удалением из него влаги. Поэтому подъем на кривой температурной зависимости теплоемкости следует рассматривать как проявление процесса дегидратации. Таким образом, изучение образца, содержащего 96 % желатины, показывает, что для него не наблюдается аномалии в ходе теплоемкости, аналогичной той, которая имеет место для концентрированных студней желатины в области концентраций 5—55 %. Это подтверждается и визуальными наблюдениями, согласно которым образец, содержащий 96 % желатины, остается твердым в исследуемом интервале температур, т. е. до 200°.

Термоупругие свойства студней. Визуальные наблюдения показывают, что уменьшение содержания воды в образцах до 10—15 % приводит к тому, что образцы переходят в твердое стеклооподобное состояние. Это подтверждается данными по механическим свойствам желатиновых студней [10,

11]. Такие образцы были исследованы прежде всего. Первые же опыты показали, что по своим механическим свойствам эти образцы являются типичными стеклами: обладают большими модулями упругости, деформируются без разрушения лишь на несколько процентов. К тому же оказалось, что они при растяжении поглощают, а при сокращении выделяют тепло. Энергетические характеристики процессов растяжения образцов с различным содержанием желатины представлены на рис. 7. Здесь Q/m и A/m являются соответственно удельной теплотой, поглощаемой при растяже-

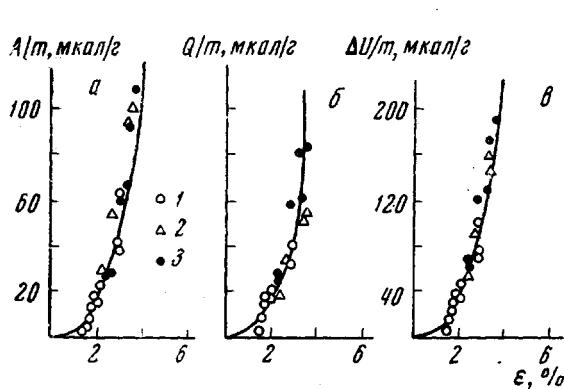


Рис. 7

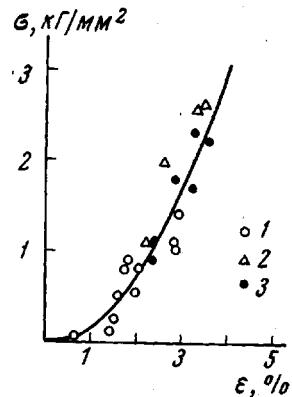


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость A/m (а); Q/m (б) и $\Delta U/m$ (в) от величины относительной деформации ε желатиновых студней в стеклоподобном состоянии: 1 — 98; 2 — 85; 3 — 79 вес.%

Рис. 8. Зависимость величины растягивающего напряжения σ от ε для желатиновых студней различной концентрации: 1 — 98; 2 — 85; 3 — 79%

ния, и удельной работой, произведенной над образцом при растяжении его до заданного значения относительной деформации ε ; m — масса образца. Величину изменения внутренней энергии подсчитывали на основе первого закона термодинамики. Как видно из рисунка, все графики имеют вид кривых с выпуклостями, обращенными к оси абсцисс. Теория предсказывает параболическое изменение удельной работы от относительной деформации для упругих тел и линейную зависимость удельной теплоты от относительной деформации [4, 12], которые выражаются следующими уравнениями:

$$\frac{A}{m} = \frac{E \cdot \varepsilon^2}{2 \cdot \rho} \quad (1); \quad \frac{Q}{m} = \frac{\beta \cdot T \cdot E}{\rho} \varepsilon, \quad (2)$$

где ρ — плотность; β — коэффициент линейного теплового расширения в направлении растяжения; E — модуль Юнга.

Как следует из рис. 7, б, для теплоты это очевидностью не имеет места. Причиной такого поведения может явиться тот факт, что в указанной области относительных деформаций модуль упругости E не является постоянным и зависит от величины деформации. Рис. 8, на котором представлена зависимость растягивающего напряжения, рассчитанного на начальное сечение образца от относительной деформации, подтверждает эту возможность. Таким образом, отклонение от линейной зависимости между теплотой, сопровождающей растяжение образца, и величиной относительной деформации вызвано непостоянством величины модуля упругости.

Итак, представленные экспериментальные результаты по термоупругому поведению образцов, содержащих от 79 до 98% желатины, показывают, что при комнатной температуре они являются типичными стеклами, обнаруживающими хрупкий разрыв при относительной деформации 3—4%.

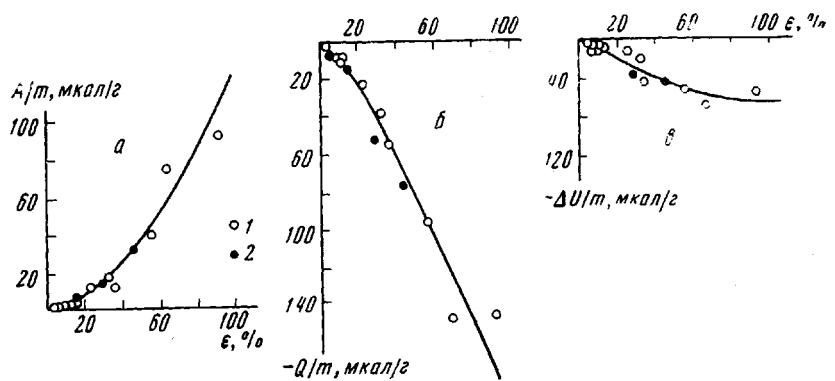


Рис. 9. Зависимость A / m (а), $(-Q / m)$ (б) и $\Delta U / m$ (в) от ϵ для желатиновых студней, находящихся в высокоэластическом состоянии. Концентрации желатины в студнях 50 (1) и 72% (2)

и не способными при этих условиях к вынужденным высокоэластическим деформациям.

Повышение содержания воды в образцах приводит к тому, что уже при соотношении 72% желатины и 28% воды образцы начинают вести себя как типичные высокоэластические системы, легко обратимо деформируясь на десятки процентов под действием малых усилий. Дальнейшее повышение содержания воды усугубляло эту способность. Мы исследовали термоупругие свойства ряда образцов, содержащих от 50 до 72% желатины. Образцы с меньшим содержанием желатины обладали очень малой прочностью при растяжении и их исследование представляло значительную экспериментальную трудность.

Энергетические характеристики процессов растяжения пленок с содержанием желатины от 50 до 72% представлены на рис. 9. Здесь, прежде всего, следует отметить, что растяжение пленок сопровождается выделением тепла, а сокращение — поглощением. Хотя качественно этот результат полностью соответствует поведению каучуков при растяжении, все же исследованные пленки желатины обнаруживают при этом характерные особенности. Выделение тепла наблюдается с самых малых относительных удлинений, и зависимость теплоты от деформации выражается плавной монотонной кривой, в то время как для ряда каучуков известно явление термоупругой инверсии, при кото-

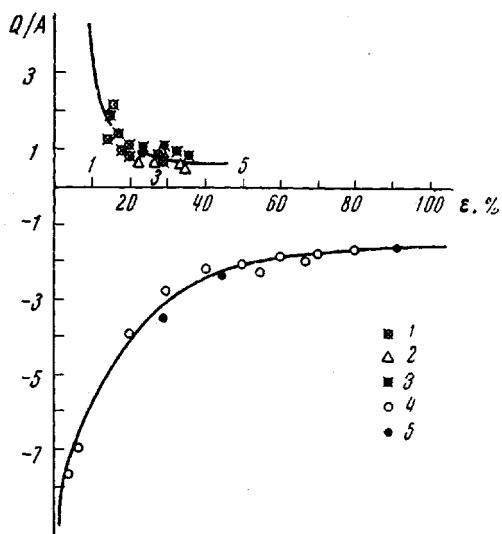


Рис. 10. Зависимость отношения Q / A от ϵ для желатиновых студней различной концентрации: 1 — 98; 2 — 85; 3 — 79; 4 — 50; 5 — 72%

ром сначала наблюдается небольшое охлаждение и лишь затем нагревание [13]. Вторая особенность заключается в том, что во всем исследованном интервале относительных деформаций выделяемое при растяжении тепло значительно превосходит величину механической работы. В соответствии с первым законом термодинамики это означает, что внутренняя энергия при растяжении уменьшается. Характер этого изменения виден из рис. 9, в.

Теперь целесообразно сравнить характер изменения отношения тепла к работе для пленок с концентрацией желатины 50—72 и 79—98 % (рис. 10). Здесь верхняя кривая относится к пленкам 79—98%-ной концентрации желатины, а нижняя — 50—72%-ной концентрации. Оба графика имеют характерный вид. При малых деформациях теплота значительно превышает механическую работу, затем их отношение быстро убывает и при дальнейшем повышении величины деформации оно становится близким к единице, причем для верхнего графика Q/A становится меньшее единицы, а для нижнего абсолютное значение этого отношения все время остается больше единицы.

В связи с описанным различием в поведении пленок 50—72% и 79—98%-ной концентрации желатины большой интерес должно было представлять поведение пленок в переходной области концентраций ($75 \pm 3\%$). Однако это исследовать не удалось, поскольку пленки указанной концентрации при малейшей деформации расплзались на части.

Совокупность полученных экспериментальных данных по термоупругому поведению студней позволяет заключить, что упругость образцов, содержащих более 79 % желатины, носит преимущественно энергетический характер. Студни, содержащие менее 72 % желатины, при деформации качественно ведут себя как типичные высокоэластичные тела. Однако анализ количественных значений энергетических эффектов и их зависимости от степени растяжения показывает, что они обладают рядом характерных особенностей по сравнению с такими эластомерами, как каучуки.

Проведенное исследование концентрационной зависимости тепловых и термоупругих свойств студней желатины качественно подтвердило общий вывод работы [1] об изменении характера надмолекулярной структуры студня с изменением концентрации желатины. В связи с этим дальнейшей задачей исследования должно явиться нахождение качественных корреляций между структурными изменениями и изменениями физических свойств при изменении концентрации желатины в студне.

Выходы

1. Процесс студнеобразования в водных студнях желатины при 20° практически заканчивается через 7 суток.
2. В интервале концентраций желатины от 5 до 55 вес. % теплота плавления ее водных студней линейно возрастает с концентрацией. Экстраполяция на область 100 % содержания желатины дает значение теплоты плавления сухой желатины 42 кал/г.
3. При заданном режиме равномерного нагрева температуры начала и конца плавления водного студня желатины, а также температура, при которой удельная теплоемкость C_p достигает максимума, линейно возрастают с концентрацией при ее изменении от 5 до 55 вес. %.
4. Исследование термоупругих свойств показало, что водные студни с содержанием желатины до 72 вес. % при одноосном растяжении выделяют тепло. Повышение в студне концентрации желатины до 79—98 вес. % приводит к поглощению тепла при растяжении.
5. Изменение концентрации желатины в водном ее студне приводит к переходу студня из высокоэластического состояния в стеклообразное. Этот переход в области концентраций 75 ± 3 вес. % сопровождается изменением типа упругости и соответственно знака и величины теплового эффекта при растяжении, а также нарушением линейных связей между характеристиками процесса плавления и концентрацией (в области от 55 до 70 %). При повышении концентрации желатины выше 72—75 % ее водные студни вообще не плавятся.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Е. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, И. И. Мальцева, Высокомолек. соед., Б10, 640, 1968.
2. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
3. Ж. Лёб, Белки и теория коллоидных явлений, Гизалетпром, 1933, стр. 52.
4. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., А11, 1181, 1969.
5. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова, Успехи химии, 30, 517, 1961.
6. С. М. Липатов, С. И. Мирсон, Коллоидн. ж., 19, 390, 1957.
7. Т. В. Бурджанадзе, П. Л. Привалов, Н. Н. Тавхелидзе, Высокомолек. соед., 4, 1419, 1962.
8. N. Hirai, H. Eyring, J. Appl. Phys., 29, 810, 1958.
9. B. Wunderlich, J. Phys. Chem., 64, 1052, 1960.
10. N. Hirai, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 33, 21, 1955.
11. W. Ueno, I. Ono, Fuji. Shashinfuirumu Kenhyu Hokoku, 11, 42, 1963.
12. О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. 3, Изд-во РСФСР, 1926.
13. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.

STUDY OF THE CONCENTRATION DEPENDENCE OF THERMAL AND THERMOELASTIC PROPERTIES OF AQUEOUS GELATINE GELS

Yu. K. Godovskii, I. I. Mal'tseva, G. L. Slonimskii

Summary

The concentration dependence of thermal and thermoelastic properties of aqueous gelatine gels has been studied. In the range of gelatine concentrations from 5 to 55% the heat of fusion and the temperature characteristics of the fusion processes increase linearly with rising concentration. At room temperature gelation ceases after 7 days for gels of all concentrations. Gels with gelatine content up to 72% liberate heat upon stretching. Stretching of gels with 79—98% gelatine is attended by heat absorption, which is due to their transition into the glassy state.
