

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64.539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

И. И. Мальцева, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский

Исследована релаксация напряжения водных студней желатины в широких областях концентраций и температур. Обнаружена температурная область аномального возрастания скорости релаксационных процессов при понижении температуры. Дан новый метод расчета констант в релаксационном уравнении Кольрауша.

К настоящему времени имеется ряд работ [1–9], в которых изучены релаксационные свойства водных студней желатины. Полученные в этих работах данные относятся к студням с содержанием желатины только до 50%. Данные по релаксации напряжения более концентрированных студней отсутствуют.

В связи с этим большой интерес представляет изучение процесса релаксации напряжения в студнях с содержанием желатины более 50%. Особое внимание следует обратить на роль воды студня, которая может проявляться двояким образом. С одной стороны, вода в студнях желатины ограничивает температурный интервал исследования. С другой стороны, вода влияет на структуру студня [10–16], и, таким образом, можно предположить, что она оказывает специфическое влияние и на его релаксационные свойства.

Изучение релаксационных свойств студней желатины в области концентраций более 50% представляет особый интерес также и потому, что, как было установлено [17], надмолекулярная структура студня в области концентрации желатины $75 \pm 3\%$ меняет свой характер. Надмолекулярная трехмерная сетка, состоящая из фибрилл, переходит в разветвленную фибрillлярную структуру с отдельными глобулами в области концентраций 80–98%.

Существование надмолекулярных структур студней желатины заставляет поставить вопрос о влиянии этих структур на их механические свойства, особенно при низких температурах, где это влияние всегда проявляется наиболее отчетливо [18, 19].

Цель данной работы – изучение релаксационных свойств концентрированных студней желатины.

Объектом исследования служил студень с содержанием желатины 90%. Образцы для испытаний готовили по методике [20].

Исследование процесса релаксации напряжения в пленках студней проводили на динамометре типа Поляни * в интервале температур 3–60°.

* В разработке конструкции динамометра принимал участие В. Ф. Алексеев.

Для испытаний использовали пленочные образцы длиной 10 мм, шириной 2 мм и толщиной 120–250 мкм.

В процессе опытов образец растягивали с постоянной скоростью (0,0203 мм/сек) до заданной относительной деформации, а затем фиксировали напряжение, необходимое для поддержания этой деформации. Были выбраны две постоянные деформации $\epsilon=3,5$ и $1,22\%$.

Известно, что в полимерах скорость релаксации напряжения растет с повышением температуры. Однако, как видно на рис. 1, такая закономерность наблюдается только в интервале температур 20–60°. В этом интервале с понижением температуры релаксационные кривые смещаются в сторону больших напряжений, располагаясь друг над другом.

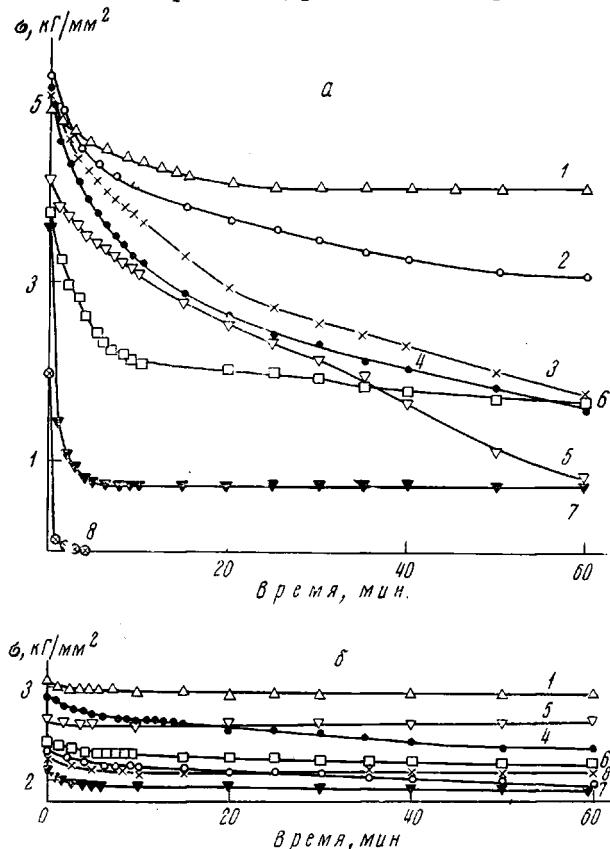


Рис. 1. Релаксационные кривые для образцов 90%-ного студня желатины при $\epsilon=3,5$ (а) и $1,22\%$ (б) и температурах 3 (1), 20 (2), 15 (3), 10 (4), 6 (5), 30 (6), 40 (7) и 60° (8)

При понижении температуры от 20 до 6° наблюдается аномалия в ходе температурной зависимости скорости релаксации напряжения. При приблизительно одинаковом напряжении в момент окончания развития деформации релаксационные изотермические кривые расходятся в этом температурном интервале веером, отображая увеличение скорости релаксации напряжения при понижении температуры. При дальнейшем понижении температуры до 3° наблюдается ожидаемое уменьшение скорости релаксации напряжения студня по сравнению со скоростью при 20°.

Для того чтобы более наглядно представить аномальное поведение концентрированных студней желатины при понижении температуры, нами были построены температурные зависимости ряда релаксационных характеристик (рис. 2, 3).

В качестве одной из характеристик релаксационного процесса мы выбрали напряжение $\sigma(t_i)$, сохраняющееся в образце ко времени $t=t_i$,

а именно через 0,25; 5; 10 и 30 мин. после начала процесса релаксации*. Данные, приведенные на рис. 2, а, свидетельствуют о справедливости сделанных выше заключений. В области температур 60–20° значения $\sigma(t_i)$ плавно возрастают с уменьшением температуры. Однако при дальнейшем ее снижении (ниже 20°) первоначальный ход температурных зависимостей нарушается, при этом они проходят через глубокий минимум.

Из рис. 2, а, можно также сделать вывод о различии в скоростях релаксационных процессов в этих температурных областях (60–20° и 20–6°). Наибольший спад напряжения при повышении температуры в интер-

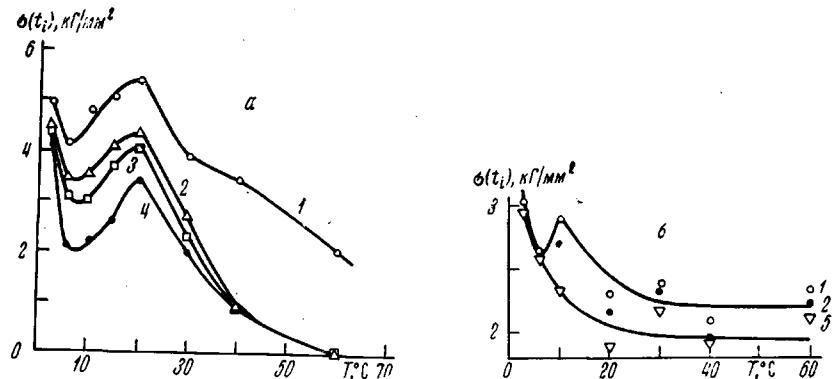


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости напряжений $\sigma(t_i)$, сохраняющихся в образце за время протекания релаксационного процесса $t_i=0$ (1), 5 (2), 10 (3), 30 (4) и 60 мин. (5) при $\varepsilon=3,5$ (а) и 1,22% (б)

Рис. 3. Температурная зависимость равновесного напряжения σ_∞ 90%-ного студня желатины при $\varepsilon=3,5\%$

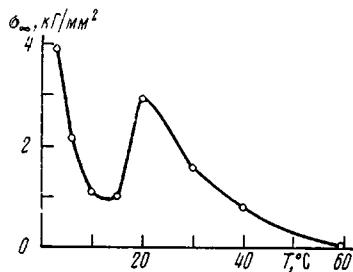


Рис. 3

вале 20–60° происходит в первые 5 мин., затем релаксация напряжения замедляется.

Характерно также то, что при $T \geq 40^\circ$ релаксация напряжения полностью проходит уже в первые минуты процесса, затем напряжение остается практически постоянным.

В интервале температур 20–6° $\sigma(t_i)$ интенсивно релаксирует в течение всего времени наблюдения (до 60 мин.) (рис. 1).

Расчет релаксационных кривых, проведенный по методике, описанной в [21], показывает, что для 90%-ных желатиновых пленок все релаксационные кривые, за исключением одной (при 6°), хорошо описываются уравнением Кольрауша

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^K} + \sigma_\infty \quad (1)$$

где σ_0 , σ_∞ , τ_p и K – константы, характеризующие релаксационные свойства полимерного тела.

Одним из важных релаксационных параметров является равновесное напряжение σ_∞ , характеризующее пространственную структурированность материала. В нашем случае эта константа (рассчитанная согласно

* Первый отсчет (через 0,25 мин.) соответствует окончанию процесса растяжения образца до заданной постоянной его деформации.

[19, 22, 23]) имеет ярко выраженную температурную зависимость (рис. 3), указывающую на изменение с температурой степени пространственной связанности макромолекул студня.

На рис. 3 видно, что эта зависимость имеет глубокий минимум при $10-15^\circ$, причем в интервале температур $20-60^\circ$ равновесное напряжение закономерно уменьшается с ростом температуры, падая до нуля при температуре размягчения студня (60°).

Таким образом, температурные зависимости характеристик релаксационного процесса однозначно свидетельствуют об аномалии релаксационных свойств концентрированного студня желатины в области температур $\sim 20-6^\circ$.

Можно было предположить, что одной из причин ускорения релаксационных процессов в этом интервале температур является то, что при понижении температуры структура студня становится менее подвижной, и в рассматриваемой температурной области относительная деформация $\varepsilon=3,5\%$, при которой проведены опыты, оказывается достаточной, чтобы такая менее подвижная структура разрушилась, вследствие чего равновесное напряжение снижается.

Чтобы по возможности исключить эту причину, было проведено исследование процесса релаксации напряжения в пленках концентрированных студней желатины при значительно меньшей относительной деформации, а именно, при $\varepsilon=1,22\%$ (рис. 1, б). Исследования проводили в том же температурном интервале. Если бы высказанное предположение было верным, то при меньшем разрушении исходной структуры не должно быть столь заметного увеличения скорости релаксации напряжения с понижением температуры в области $20-6^\circ$.

Однако, как видно из рис. 2, б, аномалия в релаксационных свойствах студня проявляется и при меньшей относительной деформации, хотя не так ярко, как при сравнительно большей, но все же отчетливо. Следовательно, сделанное предположение, по-видимому, недостаточно для объяснения аномалии.

Выше была рассмотрена температурная зависимость равновесного напряжения σ_∞ , рассчитанного с помощью уравнения (1). Представляло интерес определить все кинетические параметры этого уравнения (σ_0 , τ_p и K) и проследить, как они меняются с ростом температуры.

Согласно существующим методикам [21, 22, 24], сначала рассчитываются величина σ_0 , а затем параметры τ_p и K . При этом численные значения последних существенно зависят от величины σ_0 , которую получают экстраполяцией напряжений σ к значению $t=0$ по уравнению Кольрауша. В некоторых случаях такая экстраполяция становится ненадежной *.

Мы применили иной способ отыскания параметров τ_p и K , не требующий предварительного расчета величины σ_0 .

Разобъем релаксационную кривую на ряд участков и будем рассматривать релаксацию напряжения, проходящую с момента времени t_i , выбранного произвольно.

Введем параметр θ_i , имеющий смысл условного времени релаксации. Иными словами запишем, что

$$\sigma_\infty + \frac{\sigma(t_i) - \sigma_\infty}{e} = \sigma(t_i + \theta_i) = \sigma'_i \quad (2)$$

Используя уравнение (1), найдем, что

$$\sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{t_i}{\tau_p}\right)^K} = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{t_i + \theta_i}{\tau_p}\right)^K} + 1 \quad (3)$$

* Это зависит от формы релаксационной кривой на первом, быстром, участке спада напряжения. В данной работе мы не можем остановиться на этом более подробно.

После некоторых преобразований уравнение (3) примет вид

$$\tau_p^K = (t_i + \theta_i)^K - t_i^K \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (4)$$

Расчет величины τ_p и K по уравнению (4) можно осуществлять методом подбора. Для этого на экспериментальной кривой релаксации напряжения в соответствии с (2) находим ряд значений θ_i , соответствующих выбранным величинам t_i .

Такую процедуру удобно осуществить графическим путем, как это показано на рис. 4. Далее для каждой пары t_i и θ_i задаемся серией произ-

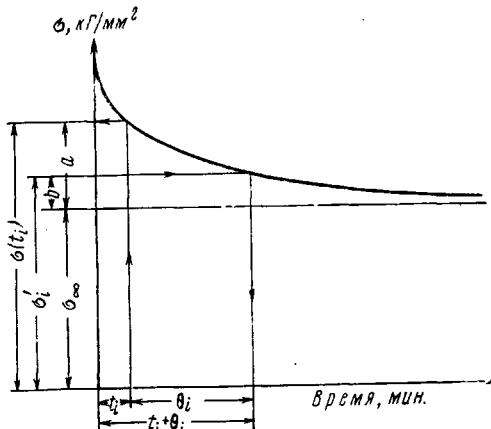


Рис. 4

Рис. 4. Схема определения величины θ_i (пояснения в тексте); $a = \sigma(t_i) - \sigma_\infty$; $b = a/e$

Рис. 5. Схема определения параметров K и τ_p (пояснения в тексте)

Рис. 6. Зависимость $\lg \tau_p$ 90%-ного желатинового студня от $1/T$

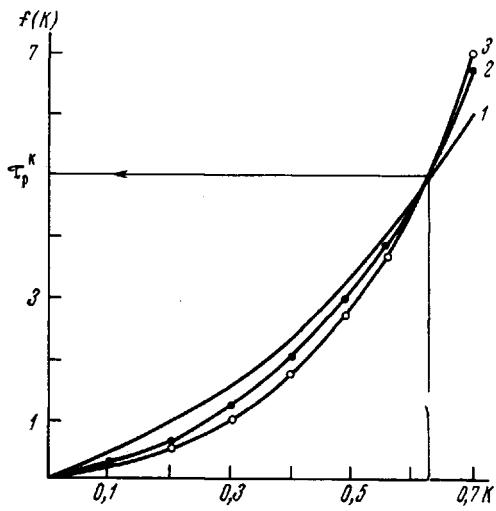


Рис. 5

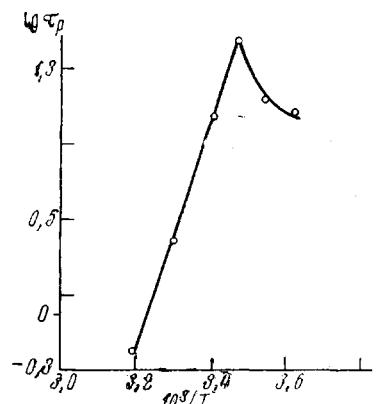


Рис. 6

вольных значений K и строим график зависимостей $f(K) = [(t_i + \theta_i)^K - t_i^K]$ (рис. 5). Естественно, что искомые значения τ_p^K и K будут лежать в точке пересечения этих зависимостей для разных пар t_i и θ_i , в которой $f(K) = \tau_p^K$, поскольку τ_p и K имеют одно и то же значение для всей релаксационной кривой (рис. 5). Теперь с помощью этого же графика легко определить значение τ_p^K , а затем и τ_p . Величина релаксирующей части напряжения σ_0 находится из соотношения

$$\ln \sigma_0 = \ln(\sigma_i - \sigma_\infty) + \left(\frac{t_i}{\tau_p} \right)^K, \quad (5)$$

вытекающего из уравнения (1).

Если полученные при разных t_i величины σ_0 совпадают между собой,

Значения релаксационных параметров уравнения Кольрауша
для 90%-ного студня желатины

T, °C	σ_{∞}	σ_0	τ_p , мин	K	η , с/см·сек
	$\kappa\text{Г}/\text{мм}^2$				
2—4	3,91	1,03	11,3	0,80	0,22
10	1,43	3,78	14,7	0,55	1,60
15	1,00	4,39	30,4	0,68	2,92
20	3,00	2,61	12,9	0,63	0,80
30	1,53	3,32	3,1	0,40	0,58
40	0,76	—	0,9	0,50	0,38
60	0,00	—	—	—	—

то уравнение Кольрауша описывает экспериментальную релаксационную кривую. Такие расчеты были проведены нами для всех релаксационных кривых, и значения всех параметров уравнения Кольрауша представлены в таблице.

Используя полученные значения времен релаксации τ_p во всем исследованном интервале температур, можно построить график зависимости $\lg \tau_p$ от $1/T$ (рис. 6). Видно, что в интервале температур 20—60° наблюдается линейная зависимость. Характерно, что ниже температуры 20° происходит отклонение от линейного хода, что несомненно связано с аномалией релаксационных свойств в температурной области 20—6°.

По наклону линейного участка на рис. 6 была определена величина $\frac{d \cdot \lg \tau_p}{d(1/T)} = \frac{U \cdot \lg e}{R}$, равная $\frac{U \cdot \lg e}{R}$, если выполняется уравнение Аррениуса.

В этом случае U равна 25,5 ккал/моль.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

- П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **9**, 109, 367, 1947.
- J. D. Ferry, Advances in Protein Chemistry, IV, N. Y., 1948, p. 45.
- A. Tobolsky, J. Phys. Chem., **59**, 575, 1955.
- А. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Г. И. Крусс, Коллоидн. ж., **18**, 682, 1956.
- K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1568, 1960.
- K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 309, 1962.
- D. W. Jopling, J. Polymer Sci., **A3**, 513, 1965.
- M. Watase, K. Arakawa, Нихон Кагаку дзаси, **88**, 3, 1967.
- M. Watase, K. Arakawa, J. Chem. Soc. Japan, **90**, 7, 1969.
- А. В. Думанский, Учение о коллоидах, ОНТИ, 1935.
- А. Г. Пасынский, Коллоидн. ж., **8**, 53, 1946.
- Mitsunobu Masuzawa, G. Sterling, Biopolymers, **6**, 1453, 2022, 1968.
- G. Sterling, Mitsunobu Masuzawa, Makromolek. Chem., **116**, 40, 1968.
- Л. А. Лепилкина, Коллоидн. ж., **22**, 411, 1960.
- П. В. Козлов, А. И. Ундзенас, Докл. АН СССР, **178**, 638, 1968.
- Г. И. Бурдыгина, А. И. Ундзенас, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **178**, 1360, 1968.
- И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Е. М. Белавцева, Высокомолек. соед., **B14**, 204, 1972.
- В. А. Каргин, Г. П. Андриanova, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., **A9**, 267, 1967.
- В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **A9**, 385, 1967.
- Ю. К. Годовский, И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **A13**, 2768, 1971.
- Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **8**, 219, 2046, 1966.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., **A12**, 1161, 1970.
- А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Механика полимеров, 1966, 738.