

УДК 541.64:539.3:668.317

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНОК

*Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман,
П. В. Коэлов*

Изучено влияние низкомолекулярных веществ на теплостойкость, тепловую усадку и механические свойства желатиновых пленок. Показано, что сильное снижение теплостойкости желатины наблюдается в случае введения в них соединений, содержащих более двух полярных групп и не оказывающих заметного влияния на спиральную структуру желатины. В случае веществ, препятствующих спирализации макромолекул желатины при пленкообразовании, уменьшается не температура, а величина сверхсокращения. Установлено, что влияние низкомолекулярных веществ на величину тепловой усадки желатиновых пленок (в интервале 20–120°) находится в корреляции с влиянием их на величину изменения температуры сверхсокращения желатины. Вещества, способствующие уменьшению тепловой усадки желатиновых пленок, вызывают, как правило, снижение и их теплостойкости. Механические свойства желатиновых пленок находятся в зависимости от степени упорядоченности структуры желатины и ее влагосодержания. Вещества, уменьшающие степень спирализации макромолекул желатины либо понижающие влагосодержание желатиновой системы, приводят к повышению хрупкости желатиновых пленок. Эластические свойства пленок повышаются в том случае, если вводимые в них вещества позволяют существенно повысить влагосодержание пленок без изменения структуры желатины.

Изучению влияния различных низкомолекулярных веществ на свойства и структуру фибриллярных белков, в частности коллагена и желатины, посвящено большое количество работ [1–3]. Однако если влияние этих веществ на свойства растворов и студней желатины исследовано достаточно широко [2, 4], то свойства желатины в твердом состоянии под действием низкомолекулярных веществ до настоящего времени почти не изучены. Между тем использование низкомолекулярных веществ для модификации свойств желатины в самых различных направлениях представляет большой интерес при создании материалов с необходимым комплексом свойств. В то же время в работе [5] было показано, что низкомолекулярные вещества, вводимые в желатиновые пленки, могут существенно понизить теплостойкость желатины.

В соответствии с этим цель данной работы — изучение влияния разнообразных по химическому строению и содержанию функциональных групп низкомолекулярных веществ на физико-механические свойства желатиновых пленок при различных температурно-влажностных условиях и установление природы пластификации желатины.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования применяли высоковязкую фотографическую желатину. Пленки получали из 5%-ных водных растворов желатины на полиэтиленовой или полиэтилентерефталатной подложке через студнеобразование при комнатной температуре, а также из 15–19%-ных растворов на ацетилцеллюлозной подложке на

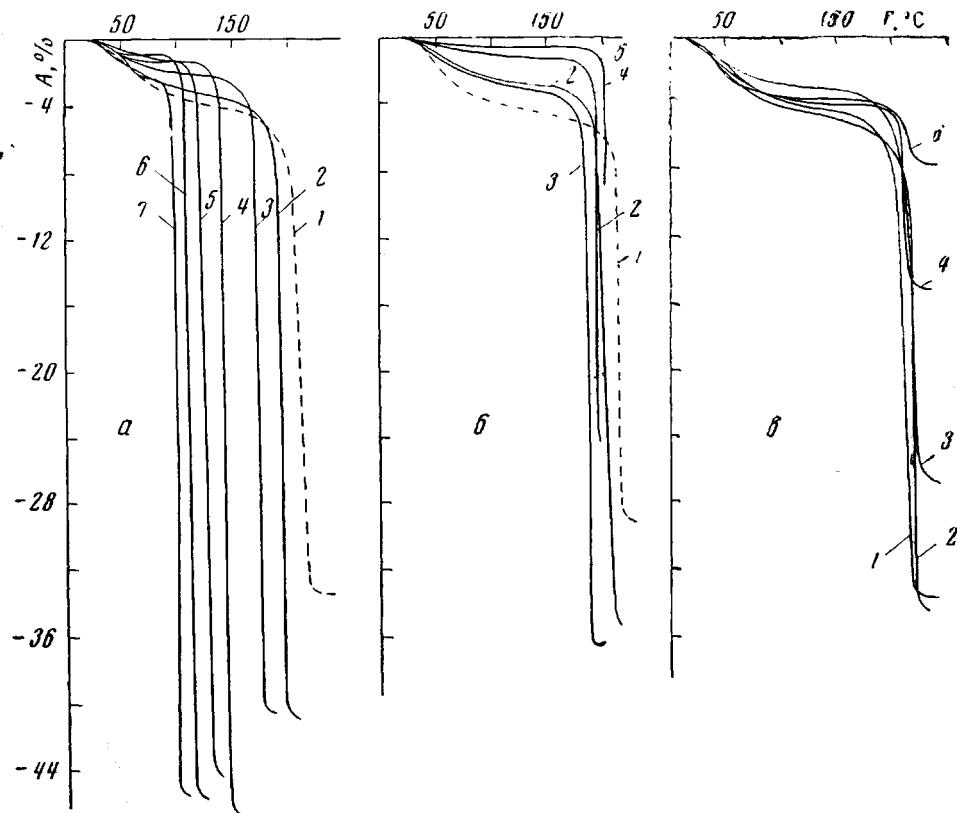


Рис. 1. Зависимость изменения линейных размеров (A) желатиновых пленок с триэтаноламином (а), глицерином (б) и пленок, полученных из смеси воды и формамида (в) от температуры:

а: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30; 6 — 40; 7 — 50 вес. % триэтаноламина; б: 1 — 0; 2 — 2,5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30 вес. % глицерина; в: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20 об. % формамида в смеси

специальных поливочных машинах с застуднением при 0° и сушкой пленки при комнатной температуре. Как известно, указанные условия пленкообразования способствуют ренатурации коллагеноподобной спиральной конформации макромолекул желатины [2, 6].

В качестве низкомолекулярных добавок использовали вещества, относящиеся к различным классам соединений и отличающиеся по типу и количеству содержащихся в них функциональных групп. Так, например, были взяты многоатомные спирты, мочевина и ее производные, аминокислоты, оксибензолы, аминоспирты, амиды, неорганические соли и некоторые другие соединения. Количество вводимых в пленки веществ изменяли в пределах от 2,5 до 30–60% от веса воздушно-сухой желатины. Верхний предел добавок в большинстве случаев определялся их совместимостью с желатиной в пленках. Максимальное содержание исследованных веществ в пленках соответствовало такому количеству, превышение которого вызывало помутнение пленок уже при их формировании.

Влияние низкомолекулярных веществ на теплостойкость (сверхсокрашение) и усадку желатиновых пленок при термических воздействиях изучали методом линейной дилатометрии в интервале температур 18–230°. Испытания проводили на приборе УПП [7] с использованием методики, описанной в работе [8]. Изменение линейных размеров образцов определяли с точностью до 2 мкм. Структуру желатины в пленках с добавками вышеуказанных веществ изучали методом рентгеноструктурного анализа на установке УРС-55 с использованием монохроматического медного излучения, фильтрованного никелевым фильтром. Влияние низкомолекулярных веществ на механические свойства желатиновых пленок изучали по изменению величины ударной прочности пленок, определяемой посредством маятникового копра. Испытания проводили при 20 и 70°. Приведенные в работе результаты по ударной прочности пленок представляют собой средние значения из 20–30 параллельных испытаний. Пленки перед дилатометрическими испытаниями кондиционировали при

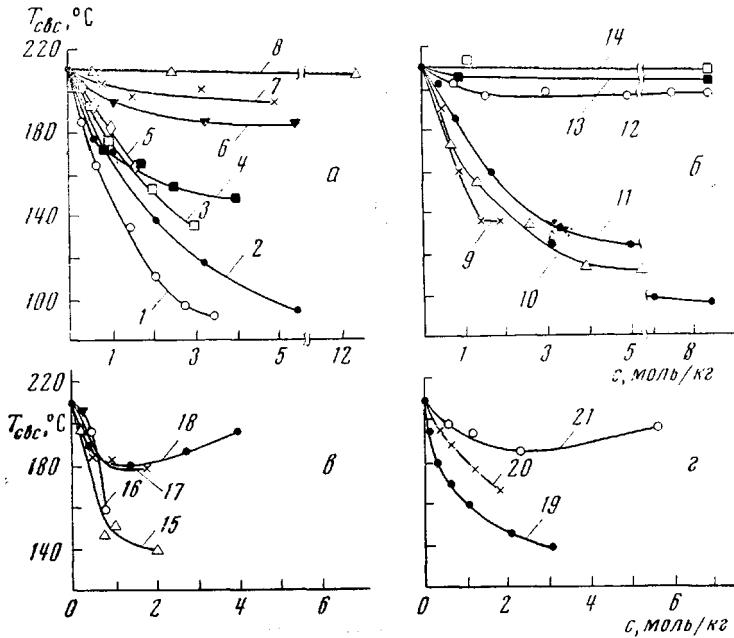


Рис. 2. Зависимость T_{csc} желатиновых пленок от концентрации введенных в них низкомолекулярных веществ:

а: 1 — триэтаноламин, 2 — глицерин, 3 — резорцин, 4 — тиодигликоль, 5 — Н-соль толуолсульфокислоты, 6 — 1,4-бутиленгликоль, 7 — этиленхлоргидрин, б: 9 — азотнокислая мочевина, 10 — тиомочевина, 11 — мочевина, 12 — диметилсульфокисль, 13 — ацетамид, 14 — формамид, в: 15 — глутаминовая кислота, 16 — аспарагиновая кислота, 17 — валин, 18 — глицин, г: 19 — роданистый калий, 20 — иодистый калий, 21 — бромистый литий

относительной влажности воздуха $\varphi=65\%$ (над насыщенным раствором NaNO_2), а перед испытаниями на ударную прочность — при $\varphi=65$ и 0% (над P_2O_5) в течение 6—7 суток практически до равновесного влагосодержания.

Результаты и их обсуждение

Влияние низкомолекулярных веществ на свойства желатиновых пленок было изучено в двух направлениях. Первое связано с исследованием температурных переходов в желатине, в частности температуры сверхсокращения T_{csc} , являющейся верхним пределом теплостойкости желатины, а также с изучением усадки пленок в условиях термических воздействий в зависимости от типа и количества вводимых в желатину низкомолекулярных добавок.

Второе направление связано с изучением влияния этих добавок на механические свойства желатиновых пленок, в частности на сопротивляемость последних ударным механическим воздействиям.

Эти два направления охватывают по существу тот основной комплекс физико-механических свойств пленочных материалов из желатины, который имеет не только научный интерес, но и определяет их практическое использование. В результате проведенного исследования было обнаружено, что влияние низкомолекулярных веществ на теплостойкость, тепловую усадку и механические свойства желатиновых пленок характеризуется специфическими особенностями.

Теплостойкость желатины. На рис. 1, а, б приведены в качестве примера температурные зависимости изменения линейных размеров желатиновых пленок с различным содержанием триэтаноламина и глицина. Аналогичные кривые были получены для всех исследованных нами веществ. По данным вышеуказанных дилатометрических испытаний были построены кривые зависимости T_{csc} желатины от количества молей, введенных

Таблица 1

Влияние низкомолекулярных веществ на структуру желатины в пленках

Вещество	Концентрация вещества, моль/кг желатины	Основные интерференции по порядку, считая от центра					
		1		2		3	
		A	интенсивность	A	интенсивность	A	интенсивность
Глицерин	— 5,4	11,60 10,79	Сильная Очень слабая	4,15 4,15	Сильная »	2,79 2,80	Средняя »
Этиленгликоль	8,0	12,45	Сильная	4,14	»	2,79	»
Диэтиленгликоль	5,9	12,08	Слабая	4,17	»	2,85	»
Триэтаноламин	2,7	11,95	»	4,30	Средняя	2,89	»
Глицин	2,6	10,07	Сильная	4,02	Сильная	2,65	»
Мочевина	5,0	11,63	Средняя	4,08	»	2,77	Слабая
Тиомочевина	2,6	11,25	Очень слабая	4,03	»	2,78	Очень слабая
Резорцин	2,0	10,32	Средняя	3,91	»	2,66	Слабая
Роданистый калий	2,0	11,30	Слабая	3,80	Средняя	2,88	Очень слабая
Формамид	10, об. % »	11,5 —	» —	4,15 4,20	Сильная »	2,80 —	» —
	20, об. %						

в пленки веществ из расчета на 1 кг желатины (рис. 2). Как видно из полученных кривых, для большинства веществ с увеличением их концентрации $T_{\text{свс}}$ желатины снижается. При этом величина снижения $T_{\text{свс}}$ желатины существенно зависит от химического строения вводимых в нее соединений, количества и расположения содержащихся в них функциональных групп, а следовательно, характера взаимодействия их с макромолекулами белка. Так, например, наибольшее влияние на снижение $T_{\text{свс}}$ желатины оказывают вещества, содержащие не менее трех функциональных групп (триэтаноламин, глицерин, глутаминовая кислота, мочевина, тиомочевина и др.). Более того, немаловажное значение имеет реакционная способность функциональных групп и их пространственное расположение в структуре вещества. В частности, из гидроксилсодержащих соединений с одинаковым числом OH-групп триэтаноламин снижает $T_{\text{свс}}$ желатины больше, чем глицерин. Например, при концентрации 2 моля/кг триэтаноламина и глицерина первый снижает $T_{\text{свс}}$ желатины на 100, а второй — на 70° (рис. 2, а). При той же концентрации (2 моля/кг) также на 70° понижают $T_{\text{свс}}$ желатины тиомочевина, азотнокислая мочевина (рис. 2, б) и глутаминовая кислота (рис. 2, в), т. е. вещества, содержащие в своей молекуле не гидроксили, а карбоксили, амино-, нитро-, тио- и карбонильные группы. Иначе говоря, несмотря на различный характер взаимодействия этих соединений с макромолекулами белка [3, 4], наблюдается по существу одинаковый эффект в изменении $T_{\text{свс}}$ желатины. Однако полученные данные по изменению $T_{\text{свс}}$ желатины под влиянием мочевины и таких ее производных, как тиомочевина и азотнокислая мочевина, свидетельствуют о существенном значении не только числа реакционноспособных групп (чем обусловлено сильное влияние на $T_{\text{свс}}$ желатины всех трех веществ), но и их типа, определяющего характер взаимодействия с желатиной. Так, например, мочевина реагирует, как правило, в амидной форме $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ [9], в то время как тиомочевина в противоположность мочевине взаимодействует главным образом в энольной форме $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(-\text{SH})=\text{NH}$ [9], в которой группа —SH становится донором, а группа =NH — акцептором при образовании H-связи [4], усиливая тем самым денатурирующее

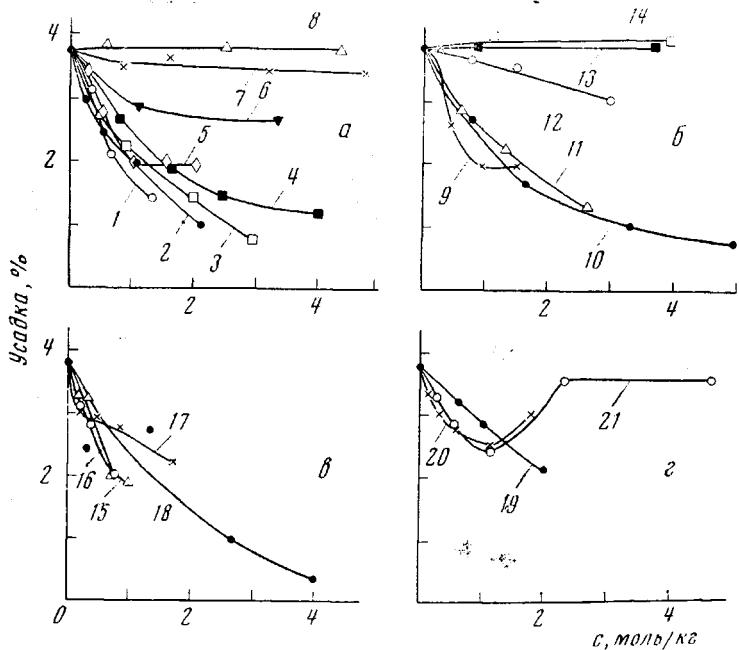


Рис. 3. Зависимость усадки желатиновых пленок на температурном участке 20–120° от концентрации введенных в них низкомолекулярных веществ. Пояснения см. рис. 2

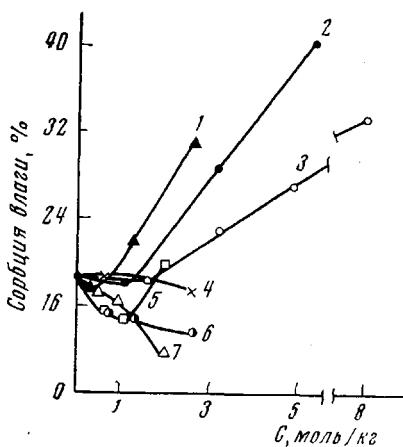


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость сорбции влаги желатиновыми пленками в условиях относительной влажности воздуха 65% от концентрации триэтаноламина (1), глицерина (2), этиленгликоля (3), глицина (4), роданистого калия (5), тиомочевины (6) и резорцина (7)

Рис. 5. Температурная зависимость изменения веса желатиновой пленки без (1) и с 2,5 моль/кг глицина (2)

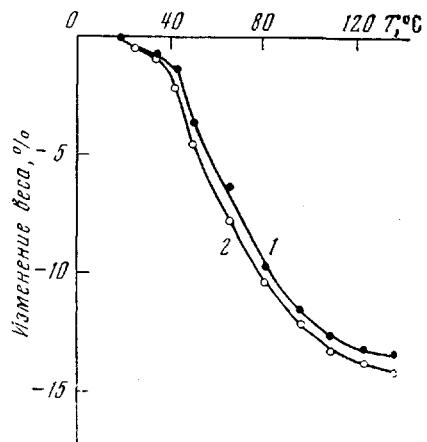


Рис. 5

действие, о чем свидетельствует и более высокая величина понижения $T_{\text{свс}}$ желатины. Еще значительнее в некотором интервале концентраций влияет азотнокислая мочевина (рис. 2, б).

Низкомолекулярные вещества, содержащие две или одну функциональную группу, как правило, незначительно снижают $T_{\text{свс}}$ желатины либо не изменяют ее совсем (этиленгликоль, этиленхлоргидрин, диметилсульфоксид, некоторые аминокислоты и др.). Исследования, проведенные с эти-

ленгликолем, привели к несколько неожиданным результатам. Введение в пленки даже 8 молей/кг этиленгликоля понижает $T_{\text{св}}$ желатины незначительно ($\sim 15^\circ$), в то время как уже 5 молей/кг глицерина приводит к снижению $T_{\text{св}}$ на 115° (рис. 2, а). Как глицерин, так и этиленгликоль являются при определенных условиях растворителями желатины [4], оба вещества относятся к одному и тому же классу соединений, содержащих только один тип функциональных групп — гидроксилы. По литературным данным, оба вещества приводят к повышению прочности и температуры

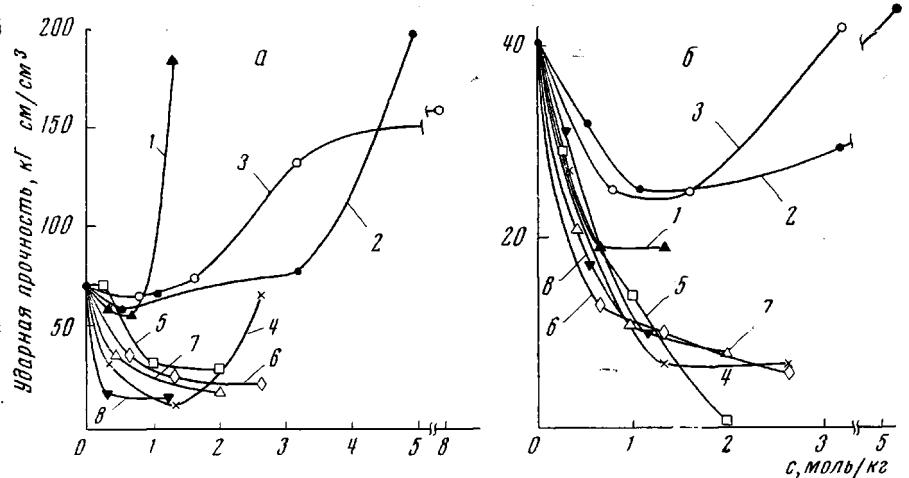


Рис. 6. Зависимость ударной прочности желатиновых пленок от концентрации низкомолекулярных веществ в условиях относительной влажности воздуха 65 (а) и 0% (б): 1 — триэтаноламин, 2 — глицерин, 3 — этиленгликоль, 4 — глицин, 5 — роданистый калий, 6 — тиомочевина, 7 — резорцин, 8 — иодистый калий

плавления желатиновых студней [4, 10—12]. И тем не менее наблюдается резкое различие в их влиянии на поведение желатины при ее нагревании в твердом состоянии. Указанный факт может быть обусловлен по крайней мере двумя возможными причинами. Во-первых, наличием в молекуле глицерина трех гидроксильных групп, что повышает степень вероятности блокировки функциональных групп белка. Как уже говорилось выше, все вещества с тремя полярными группами приводят к сильному снижению $T_{\text{св}}$ желатины. И во-вторых, — стерическим фактором, приобретающим, по-видимому, существенное значение для жесткоцепных полимеров, находящихся в твердом состоянии, когда межмолекулярное взаимодействие достигает высшего предела. Действительно, если этиленгликоль проявляет способность к внутримолекулярному связыванию через водородную связь [4], что приводит к еще большей компактности его молекулы, то глицерин, не обладающий такой способностью и имеющий большие размеры молекул, может приводить к сильному разрыхлению структуры желатины в твердом состоянии, уменьшая тем самым в ней межмолекулярное взаимодействие и повышая напряженность неразрушенных связей в полимере. Подтверждением этого предположения служит достаточно резкое снижение $T_{\text{св}}$ желатины под действием резорцина (близкое к глицерину), имеющего, так же как этиленгликоль две OH-группы, но относящегося к соединениям ароматического ряда, молекулы которого ориентируются перпендикулярно направлению оси макромолекул белка [3], что приводит к увеличению расстояния между ними и тем самым к повышению напряженности соседних связей. Более того, Na-соль толуолсульфокислоты, содержащая лишь одну полярную группу, но принадлежащая также к ароматическим одноядерным соединениям, способным к ориентации при адсорбции макромолекулами белка [3], значительно снижает $T_{\text{св}}$ желатины, так же как резорцин и

глиперин (рис. 2, а). Поэтому в случае глиперина тепловое воздействие приводит к разрушению ослабленных связей и к осуществлению конформационного перехода при более низких температурах, чем в случае этиленгликоля. Увеличение расстояния между ОН-группами при переходе от этиленгликоля к 1,4-бутиленгликолю приводит к более заметному снижению T_{csc} желатины. Еще более существенное понижение T_{csc} желатины наблюдается в случае тиодигликоля, в котором помимо двух гидроксилов содержится еще тиогруша (рис. 2, а).

Интересные результаты были получены при изучении влияния аминокислот на особенности поведения желатины при ее нагревании. Из приведенных кривых (рис. 2, в) видно, что аминокислоты типа глицина и валина незначительно влияют на T_{csc} желатины. Еще меньшее влияние оказывает аспарагин [5]. В то же время аспарагиновая и глутаминовая кислоты при концентрации до 1,5 моля/кг влияют на T_{csc} желатины так же существенно, как, например, мочевина и ее производные. Следовательно, присутствие еще одной карбоксильной группы в молекулах данных аминокислот и более удаленное расположение этой группы от других полярных групп повышают их активность к желатине, что и проявляется в более резком снижении ее T_{csc} . Следует отметить, что концентрационная зависимость изменения T_{csc} желатины с введенным в нее глицином имеет экстремальный характер — при концентрации глицина выше 1,3 моля/кг T_{csc} желатины повышается (рис. 2, в, кривая 18). В литературе отмечено, что некоторые аминокислоты оказывают ингибирующее действие при денатурации белков, причем по эффективности такого ингибирующего действия глицин стоит на первом месте [13]. По-видимому, и в случае желатины выше некоторой критической концентрации глицин проявляет стабилизирующую действие, предохраняя желатину от сверхсокращения. Механизм этого явления заключается, очевидно, в сшивании структуры желатины молекулами глицина с образованием достаточно прочных поперечных связей. Однако это предположение не может объяснить снижение T_{csc} под действием глицина ниже его критической концентрации, что требует дальнейшего изучения.

При рассмотрении кривых на рис. 2 видно, что часть веществ из числа органических соединений во всем интервале концентраций не изменяет T_{csc} желатины. К ним относятся этиленхлоргидрин (рис. 2, а), диметилсульфоксид, формамид и ацетамид (рис. 2, б). В то же время все эти вещества являются растворителями желатины [4]. Кроме того, известно, что значительные количества этиленхлоргидрина и диметилсульфоксида (более 25 об. %) приводят к разрушению спиральной структуры желатины уже в ее водных растворах [14, 15]. Дескрипализация макромолекул желатины в водном растворе (табл. 1) наблюдается и при добавлении в него достаточного количества формамида, обладающего наилучшей растворяющей способностью по отношению к желатине из числа органических растворителей.

Как видно из рис. 1, в, по мере повышения содержания в желатиновых пленках формамида уменьшается не температура, а величина их сверхсокращения. При концентрации формамида, равной 20 об. %, желатина в полученных из этой смеси пленках становится полностью аморфной (на рентгенограмме такой пленки интерференции 2,8 и 11,4 Å отсутствуют), что приводит соответственно к уменьшению величины сверхсокращения желатины (рис. 1, в, кривая 5). T_{csc} желатины и в этом случае остается неизменной и равной T_{csc} желатины, полученной из водного раствора.

Кроме рассмотренных выше органических соединений, нами было изучено влияние некоторых неорганических веществ, в частности нейтральных солей, на свойства желатины в твердом состоянии. Денатурирующее действие таких солей, как KSCN, LiBr и KI, на белки известно давно [1]. Ранее установленный факт, что анионы и катионы нейтральных солей действуют на белки независимо и обычно в соответствии с рядами Гофмейсте-

ра [1, 16], соблюдается и в случае поведения желатины в твердом состоянии. Наивысшая адсорбция наблюдается у солей, в состав которых входит анион SCN^- , в меньшей степени адсорбируется анион I^- . В адсорбции желатиной LiBr основная роль принадлежит катиону Li^+ , адсорбируемость которого меньше, чем анионов SCN^- и I^- в солях калия, хотя в случае LiBr адсорбируется на белке и анион Br^- . Как видно из рис. 2, г, действие указанных солей на T_{csc} желатины различно и зависит от адсорбируемости ионов этих солей макромолекулами белка. Наиболее резкое снижение T_{csc} желатины наблюдается в случае KCNS – сильного денатурирующего агента коллагена [1], желатины в растворах [17] и других белков [18]. Как и следовало ожидать, наименьшее воздействие оказывает LiBr и промежуточное положение занимает кривая, относящаяся к KI. Следовательно, характер действия указанных нейтральных солей на T_{csc} желатины находится в прямой зависимости от адсорбируемости ионов и согласуется с соответствующими данными для других фибриллярных белков.

Рассмотрение поведения желатины с точки зрения влияния низкомолекулярных веществ на структуру белка показывает, что сильное понижение теплостойкости желатины наблюдается в случае таких веществ, которые по существу не препятствуют спирализации макромолекул желатины при формировании пленок через студнеобразное состояние (например, триэтаноламин, глицерин и др., табл. 1). Однако полученные при этом коллагеноподобные спиральные структуры термически неустойчивы вследствие частичного разрушения или ослабления под влиянием этих веществ связей, как непосредственно участвующих в спирализации желатины, так и вторичных связей, так или иначе оказывающих стабилизирующее влияние на спиральные структурные образования белка. В данном случае действие таких веществ и температуры дополняют друг друга. Между тем вещества, реагирующие с *цис*-амидными связями желатины [4], т. е. препятствующие спирализации ее макромолекул (например, диметилсульфоксид, формамид и др.), практически не снижают T_{csc} желатины. При значительных концентрациях этих веществ пленки ведут себя аналогично «горячей» желатине [19], т. е. изменяется не T_{csc} желатины, а величина ее сверхсокращения. Указанный факт свидетельствует об уменьшении степени спирализации макромолекул желатины в присутствии таких добавок без изменения природы образующихся связей, что является подтверждением ранее сделанного вывода [12] об эквивалентности действия повышенных температур при пленкообразовании и подобных веществ. Следовательно, в данном случае отсутствие изменения теплостойкости желатины при ее нагревании является следствием необратимых структурных превращений макромолекул желатины, протекающих в ее растворах в процессе формования пленок. Однако в результате указанных структурных изменений, как будет показано ниже, ухудшается механическая прочность желатиновых пленок.

И, наконец, практически не влияют на теплостойкость желатины соединения, способные спивать макромолекулы желатины, или вещества, обладающие способностью к образованию внутримолекулярной водородной связи (этиленгликоль), что приводит в результате к наличию лишь одной, хотя и с повышенной активностью протона, функциональной группы [4], остающейся в веществе, что явно недостаточно для заметного снижения T_{csc} желатины.

Тепловая усадка желатины. Температурные зависимости изменения линейных размеров желатиновых пленок дают важную информацию и о влиянии активных низкомолекулярных веществ на характер и величину деформации (усадки) последних при термических воздействиях. Как было ранее показано [19], желатиновые пленки в процессе нагревания в интервале температур 20–120° претерпевают сокращение, обусловленное десорбцией из желатины воды. Величина сокращения желатиновых пленок при этом составляет ~4%, т. е. достаточно высока для того, чтобы быть источником возникновения усадочных напряжений в пленках. Поэтому изучение влия-

ния низкомолекулярных активных добавок на тепловую усадку желатиновых пленок представляет несомненный интерес.

Из кривых температурной зависимости изменения линейных размеров желатиновых пленок с различным содержанием низкомолекулярных веществ (например, рис. 1, а, б) была рассчитана величина усадки пленок до 120° и построены кривые зависимости усадки от мольной концентрации веществ на 1 кг желатины, введенных в пленки (рис. 3). При рассмотрении этих кривых видно, что исследованные вещества неодинаково влияют на усадку желатиновых пленок. При этом наблюдается четкая корреляция между концентрационными зависимостями изменения $T_{\text{св}}$ (рис. 2) и величины усадки (до 120°) желатины. Сравнение рис. 2 и 3 показывает, что вещества, вызывающие значительное снижение $T_{\text{св}}$ желатины, способствуют существенному уменьшению и усадки пленок, и наоборот, вещества, не оказывающие влияния на $T_{\text{св}}$ желатины (кроме глицина, о чем будет сказано ниже), практически не изменяют величину усадки пленок на указан-

Таблица 2
Сравнительные данные по сорбционной способности желатины и низкомолекулярных веществ *

Вещество	Количество воды, %		Вещество	Количество воды, %	
	сорбированной при $\phi = 65\%$	десорбированной при $\phi = 0\%$		сорбированной при $\phi = 65\%$	десорбированной при $\phi = 0\%$
Желатина	18,5	18,3	Формамид	42,0	42,6
KCNS	70,2	69,5	Глицин	0	0
Этиленгликоль	38,2	—	Резорцин	0	0
Глицерин	43,9	43,6	Тиомочевина	0	0
Триэтаноламина	31,1	31,2			

* Данные получены при выдерживании веществ в указанных условиях в течение 7 суток.

ном температурном участке. Уменьшение усадки желатиновых пленок при температурах ниже 120° в зависимости от содержания низкомолекулярных веществ может быть следствием по крайней мере двух факторов: 1) уменьшения исходного влагосодержания пленок, обусловленного блокировкой полярных групп желатины введенными в нее активными веществами и 2) протекания релаксационных процессов, облегченных в неупорядоченных областях формирующейся при пленкообразовании структуры желатины присутствующими в растворе активными веществами, которые уменьшают межмолекулярное взаимодействие в полимере.

Первое предположение было нами проверено путем изучения влияния некоторых веществ на сорбционную способность желатиновых пленок посредством весового метода при относительной влажности воздуха 65 %. Перед внесением пленок в условия указанной влажности последние выдерживали при относительной влажности 0 % до постоянного значения влагосодержания. Количество поглощенной пленками влаги рассчитывали на сухую желатину без учета веса содержащихся в ней низкомолекулярных веществ. Из приведенных на рис. 4 кривых видно, что при содержании небольших количеств (до ~1 моль/кг) различных низкомолекулярных веществ наблюдается общая тенденция к снижению сорбционной способности желатины, что может быть следствием блокировки ее полярных групп. Увеличение количества вводимых в желатину веществ приводит либо к дальнейшему снижению сорбционной способности желатины (например, в случаях тиомочевины, резорцина, глицина), либо к получению экстремальной зависимости сорбционной способности желатины с наличием на кривых минимума при определенных концентрациях веществ (например, в случаях глицерина, триэтаноламина, роданистого калия). Следует отме-

тить, что понижение сорбционной способности желатины во всем исследованном интервале концентраций добавок наблюдается при введении в нее тех веществ, собственная сорбционная способность которых в этих же условиях близка к нулю (табл. 2). Поэтому в данном случае сорбционная способность желатины определяется только количеством оставшихся свободными у нее полярных групп. В то же время увеличение сорбционной способности желатины после достижения некоторого минимального значения при определенной для каждого вещества концентрации наблюдается для тех веществ, сорбционная способность которых в вышеуказанных условиях относительной влажности воздуха в несколько раз превышает таковую самой желатины (табл. 2). Следовательно, после максимально возможной блокировки функциональных групп желатины активные вещества начинают сами сорбировать влагу. Сопоставление концентрационных зависимостей изменения усадки и сорбционной способности желатиновых пленок позволяет рассматривать снижение тепловой усадки пленок при содержании в них небольших количеств всех исследованных веществ (кроме эти-

Таблица 3

Влияние низкомолекулярных веществ на ударную прочность желатиновых пленок при повышенной температуре

Вещество	c, моль/кг желатины	Ударная прочность при 70°, кГ·см/см³		Вещество	c, моль/кг желатины	Ударная прочность при 70°, кГ·см/см³	
		φ = 65%	φ = 0%			φ = 65%	φ = 0%
—	—	25	15	Тиомочевина	2,6	7	18
Глицерин	5,4	30	17	Резорцин	2,0	7	12
Этиленгликоль	8,0	20	20	KCNS	2,0	0	0
Триэтаноламин	1,3	17	20	KI	1,3	4	9
Глицин	1,3	13	8				

ленгликоля) как результат понижения исходного влагосодержания желатины. При увеличении концентрации добавок снижение тепловой усадки желатиновых пленок происходит в одних случаях за счет уже прошедших при формировании пленок релаксационных процессов (глицерин, триэтаноламин и др.), а в других — за счет дальнейшего понижения влагосодержания желатины (резорцин, тиомочевина и др.) либо вследствие совокупности вышеуказанных факторов.

Из всех исследованных нами веществ только в одном случае, а именно в случае глицина, не наблюдается корреляция между изменением $T_{\text{св}}$ желатины и ее тепловой усадки. До концентрации глицина 1,3 моль/кг снижаются как $T_{\text{св}}$ (рис. 2, в), так и величина усадки желатины (рис. 3, в). Выше этой критической концентрации $T_{\text{св}}$ начинает повышаться, приближаясь к исходной желатине, а усадка пленок продолжает резко уменьшаться. Указанный факт объясняется, по-видимому, спивающим действием глицина, что не только стабилизирует $T_{\text{св}}$ желатины, но и создает жесткий каркас поперечных связей, не позволяющий желатине сжиматься при десорбции из нее воды. Можно было бы предположить, что глицин при содержании в пленках выше некоторой концентрации препятствует десорбции воды из желатины, либо пленки, содержащие глицин, обладают значительно меньшим исходным влагосодержанием. То и другое должно привести к меньшей усадке пленок при их нагревании. Исследования сорбционной способности желатиновых пленок с глицином показали, что влагосодержание этих пленок при относительной влажности воздуха 65% действительно ниже, чем влагосодержание пленок без глицина (рис. 4, кривая 5). Однако даже при максимальной концентрации глицина содержание влаги в пленках составляет 14%, т. е. достаточно высокое, чтобы вызвать усадку пленок при ее десорбции. Кроме того, температурные зависимости изменения веса же-

латиновых пленок с глицином и без него (испытания проводили при нагревании образцов со скоростью 2 град/мин на термовесах французской фирмы «ДАМ») почти идентичны (рис. 5), что свидетельствует о беспрепятственной десорбции воды из желатиновых пленок, содержащих глицин. Все это говорит о несостоятельности высказанного выше предположения. Единственной причиной остается, по-видимому, спивающее действие глицина, которое, подобно обычному дублению, приводит к уменьшению тепловой усадки желатиновых пленок, и стабилизации их $T_{\text{свс}}$, что, конечно, нуждается в экспериментальном подтверждении.

Механические свойства желатины. Влияние низкомолекулярных веществ на механические свойства желатиновых пленок оценивали по величине изменения их ударной прочности (рис. 6, а, табл. 3). Для исследований выбрали по одному веществу из каждого класса соединений. С увеличением содержания большинства исследованных низкомолекулярных веществ ударная прочность желатиновых пленок уменьшается как в случае нормального (при $\phi=65\%$), так и пониженного (при $\phi=0\%$) их влагосодержания (рис. 6). Аналогичная картина наблюдается и при испытании желатиновых пленок в условиях повышенной температуры (табл. 3). Исключение составляют желатиновые пленки с добавками этиленгликоля, глицерина [20] и триэтаноламина, которые в условиях нормальной относительной влажности воздуха при некоторой довольно высокой концентрации повышают эластичность желатиновых пленок, что характеризуется увеличением ударной прочности в два — три раза (рис. 6, а). Однако сопоставление концентрационной зависимости ударной прочности желатиновых пленок (рис. 6, а) с сорбционной способностью этих пленок (рис. 4), а также с собственной сорбционной способностью вводимых в пленки веществ (табл. 2) показывает, что механические свойства желатиновых пленок находятся в прямой зависимости от влагосодержания системы желатина — вещества. В тех случаях, когда за счет высокой сорбционной способности низкомолекулярных веществ при некоторых их концентрациях увеличивается влагосодержание всей системы до величины, превышающей влагосодержание желатина без добавок, повышается и ударная прочность таких пленок. В то же время уменьшение влагосодержания пленок (рис. 4), что особенно резко проявляется в случае введения в пленки веществ, не обладающих способностью поглощать влагу, как, например, тиомочевина, резорцин, глицин (табл. 2), приводит к повышению хрупкости желатины даже в условиях нормальной относительной влажности воздуха. Хрупкость желатиновых пленок возрастает также при введении в них веществ, влияющих на формирование структуры желатины в процессе пленкообразования, независимо от их собственной сорбционной способности. Это хорошо видно на примере роданистого калия (табл. 1, рис. 6, а) и формамида (табл. 4). Результаты изучения структуры и механических свойств желатиновых пленок с формамидом, взаимодействующим с желатиной и препятствующим спирализации ее макромолекул, показали, что с увеличением содержания в пленках формамида понижается степень упорядоченности макромолекул желатины, что приводит к резкому снижению ее ударной прочности.

Следовательно, механические свойства желатиновых пленок зависят как от их влагосодержания, так и от структуры желатины. Поэтому любые добавки, понижающие сорбционную способность желатины либо уменьшающие степень упорядоченности ее макромолекул, т. е. влияющие на процесс ренатурации коллагеноподобных спиральных структур при формировании

Таблица 4

Влияние формамида на механические свойства желатиновых пленок

Количество формамида в растворе, об. %	Ударная прочность, кг·см/см ²	
	$\phi = 65\%$	$\phi = 0\%$
0	70	40
10	30	20
20	0	0

пленок, будут приводить к повышению их хрупкости. Вопрос о влиянии влагосодержания желатины на ее механические свойства представляет существенный научный и практический интерес и должен быть предметом специального исследования. Это важно тем более, что в настоящее время уже достаточно хорошо известна роль воды в структуре коллагена [21–23]. В указанных работах показано, что при понижении влагосодержания этого биополимера уменьшается степень упорядоченности его структуры вплоть до полного исчезновения спиральности макромолекул при высушивании образцов. Такое изменение структуры уже само по себе должно привести к потере определенного комплекса механических свойств. Роль пластификатора коллагена и желатины играет, по-видимому, та вода, которая не участвует в построении спиральной структуры желатины. Это подтверждается приведенными в работе [24] данными по механическим свойствам желатиновых пленок с различным влагосодержанием, а также по ударной прочности пленок с такими количествами глицерина, этиленгликоля и триэтаноламина (рис. 6, а), которые позволяют существенно повысить влагосодержание всей системы за счет дополнительной сорбции влаги указанными веществами.

Всесоюзный научно-исследовательский
киноФОИнститут

Поступила в редакцию
4 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Gustavson, *The Chemistry and Reactivity of Collagen*, N. Y., 1956.
2. А. Вейс, Макромолекулярная химия желатина, «Пищевая промышленность», 1971.
3. А. Н. Михайлов, Коллаген кожного покрова и основы его переработки, «Легкая промышленность», 1971.
4. J. Q. Umberger, *Photogr. Sci. Engng*, 11, 385, 1967.
5. Г. И. Бурдыгина, О. А. Алексина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Труды НИКФИ, вып. 58, 1970, стр. 45.
6. В. П. Мерзлов, Диссертация, 1965.
7. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
8. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Труды НИКФИ, вып. 58, 1970, стр. 15.
9. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. 1, Госхимиздат, 1953, стр. 741.
10. Д. Н. Осокина, Коллоидн. ж., 19, 713, 1957.
11. J. R. Nixon, P. P. Georgakopoulos, J. E. Carless, J. Pharm. Pharmac., 18, 283, 1966.
12. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Л. Л. Аксенова, Высокомолек. соед., A13, 1451, 1971.
13. М. Жоли, Физическая химия денатурации белков, «Мир», 1968.
14. П. В. Козлов, А. И. Ундзенас, В. П. Мерзлов, С. Г. Розенберг, Докл. АН СССР, 185, 118, 1969.
15. А. И. Ундзенас, Диссертация, 1968.
16. А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, Гизлэгпром, 1949.
17. E. O. Kraemer, J. Phys. Chem., 45, 660, 1941.
18. L. Mandelkern, W. F. Meyer, A. F. Diorio, J. Phys. Chem., 66, 375, 1962.
19. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 118, 1969.
20. Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Международный конгресс по фотографической науке, Москва, 1970, стр. 220.
21. Н. Г. Есипова, Н. С. Андреева, Г. В. Гаговская, Биофизика, 3, 529, 1958.
22. H. J. C. Berendsen, J. Chem. Phys., 36, 3297, 1962.
23. Сб. Состояние и роль воды в биологических объектах, под ред. Л. П. Каюшина, «Наука», 1967.
27. Ю. К. Годовский, И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 2768, 1971.