

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

№ 8

1974

УДК 541.64:668.317

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЖЕЛАТИНЫ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ И ИХ СМЕСЕЙ

*Л. М. Ярышева, М. З. Авербух, Н. Ф. Бакеев,
П. В. Козлов*

Исследование физико-механических свойств привитых сополимеров желатины с полиакрилонитрилом (ПАН) и с полибутилакрилатом (ПБАК) сравнительно с чистой желатиной показало, что прививка гибкоцепного ПБАК увеличивает эластичность системы, в то время как прививка ПАН увеличивает жесткость. Для привитых сополимеров желатины с ПБАК отмечено существенное уменьшение усадки при нагревании до 120°, что было объяснено возникновением микрогетерогенной структуры, в состав дисперсной фазы которой входят желатина и ПБАК. Модельные механические смеси из этих компонентов с той же примерно степенью дисперсности ПБАК показали усадочные свойства при нагревании до 120°, аналогичные чистой желатине.

Известно, что пленки желатины при удалении воды обладают повышенными хрупкостью и усадкой, что существенно затрудняет использование желатиновых пленок или их слоев в системе многослойных пленочных изделий [1]. В связи с этим изыскание методов модификации физико-механических свойств желатины представляет актуальную проблему.

Использование метода химической модификации и, в частности, модификации методом привитой сополимеризации позволяет, как это было показано в [2], существенно улучшить физико-механические характеристики желатиновых слоев в условиях низкой влажности. Однако при проведении привитой сополимеризации на основе желатины и синтетических полимеров образуется тройная смесь: исходная желатина, привитой сополимер и гомополимер синтетического компонента [2, 3]. В связи с этим интересно было провести сравнительное изучение физико-механических свойств привитых сополимеров желатины и механических смесей, составленных из соответствующих гомополимеров. В данной работе была также сделана попытка оценить влияние гибкости прививаемых боковых цепей на физико-механические характеристики привитых сополимеров желатины. В качестве жесткого прививаемого полимера был выбран полиакрилонитрил (ПАН), в качестве гибкого — полибутилакрилат (ПБАК).

Объекты и методы исследования

Для исследований использовали фотографическую желатину марки «А» с содержанием азота в пересчете на сухое вещество 16,6%.

Синтез привитых сополимеров осуществляли по методике [3] с персульфатом калия в качестве инициатора радикальной полимеризации. Для удаления оставшихся мономера и инициатора реакционную смесь дистиллированной воды. Продукт реакции после дистилляции представлял собой тройную смесь, состоящую из чистой желатины, привитого сополимера и гомополимера ПАН или ПБАК. Общее содержание синтетического полимера в привитом сополимере и в гомополимере вычисляли из данных микроанализа по процентному содержанию азота в об-

Таблица 1

Зависимость состава привитых сополимеров от начальной концентрации мономера

(Концентрация желатины 3%, инициатора 0,003 моль/л, температура реакции для ПАН 70°, для ПБАК 80°, время реакции 50 мин.)

Концентрация мономера, моль/л	Содержание, %			Концентрация мономера, моль/л	Содержание, %		
	воды	азота	синтетического компонента		воды	азота	синтетического компонента
Акрилонитрил							
0,15	12,3	14,8	3	0,07	10,0	14,0	6
0,30	10,7	15,6	9	0,14	8,6	11,1	27
0,45	8,9	18,1	34	0,28	4,5	9,5	40
0,60	7,8	20,2	46	0,42	3,6	6,4	60
Бутилакрилат							

раздах. Предварительно на термовесах определяли влагосодержание привитых образцов. Содержание синтетического полимера вычисляли в пересчете на сухое вещество. Определение процентного содержания ПАН осуществляли по формуле $X = (c-b)/(a-b)$, где a , b , c – процентное содержание азота в желатине, ПАН и образце соответственно, X – доля желатины. Содержание синтетического полимера в привитых образцах изменяли увеличением исходной концентрации мономера (табл. 1). Механические смеси готовили смешением растворов желатина с водной дисперсией ПБАК, полученной в тех же условиях, что и привитые сополимеры, но без желатины. Исходная концентрация бутилакрилата (БАК) для получения дисперсии составляла 0,42 и 0,05 моль/л. Пленки из чистой желатины, систем, содержащих привитые сополимеры, и механических смесей желатин с ПБАК формировали на поверхности органического стекла из 3%-ных растворов по отношению к желатине. Температура формования пленок 18–20°. Динамометрические испытания проводили на динамометре типа Поляни при скорости растяжения 10 мм/мин при комнатной температуре. Предварительно образцы кондиционировали в течение недели при 65%-ной влажности над насыщенным раствором NaNO_2 или прогревали при 120° в течение 2 час. Температурную зависимость линейных размеров пленок, кондиционированных при 65%-ной влажности, определяли на линейном дилатометре УПП [4]. Скорость нагрева 1,5 град/мин. Электронно-микроскопическое исследование проводили на электронном микроскопе GEM-7, причем предварительно образцы контрастировали обработкой парами тетраокиси осмия в течение 6–8 час.

Результаты и их обсуждение

Деформационная кривая, характеризующая зависимость $\sigma=f(\varepsilon)$ для желатины (рис. 1, кривая 1), является типичной кривой жесткого материала, обладающего малой деформируемостью.

Для кондиционированных образцов с ПАН имеет место еще большее ожесточение материала. Модуль упругости E для привитых сополимеров увеличивается, разрывное напряжение σ_p и разрывное удлинение ε_p уменьшаются. Исключение составляет привитой сополимер желатины с 3% ПАН, для которого отмечено некоторое увеличение σ_p по сравнению с чистой желатиной. Для привитых сополимеров желатины с ПБАК E и σ_p уменьшаются, а ε_p увеличивается (табл. 2).

В условиях нормальной влажности желатина содержит значительные количества воды (10–18%). В работе [1] было показано, что удаление воды оказывает большое влияние на ее физико-механические свойства. В связи с этим, оценку эффекта модификации следует проводить не только в условиях нормальной влажности, но и в условиях, когда из образцов удалена вода. Результаты динамометрических испытаний желатиновых пленок после 2 час. прогревания при 120° (табл. 2) показывают, что механические характеристики желатины после такой обработки существенно изменяются. Так, E кондиционированной желатины составляет 280 кГ/мм², а E высушенной – 407 кГ/мм². Удаление воды приводит и к резкому повышению σ_p .

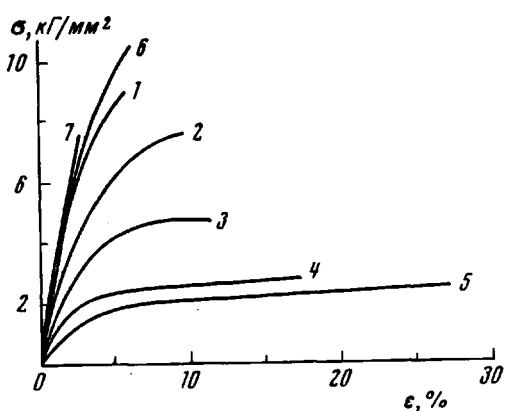


Рис. 1. Динамометрические кривые желатины (1) и привитых сополимеров желатины с 6 (2); 27 (3); 40 (4) и 60% ПБАК (5) и с 3 (6) и 46% ПАН (7)

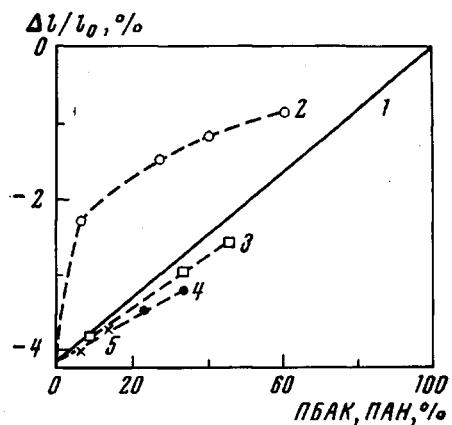


Рис. 3. Зависимость изменения линейных размеров от состава при прогревании до 120° пленок желатины (1), привитых сополимеров желатины с ПБАК (2) и с ПАН (3) и механических смесей желатины с ПБАК (4, 5) с частицами ПБАК диаметром 0,2 (4) и 0,1 мкм (5)

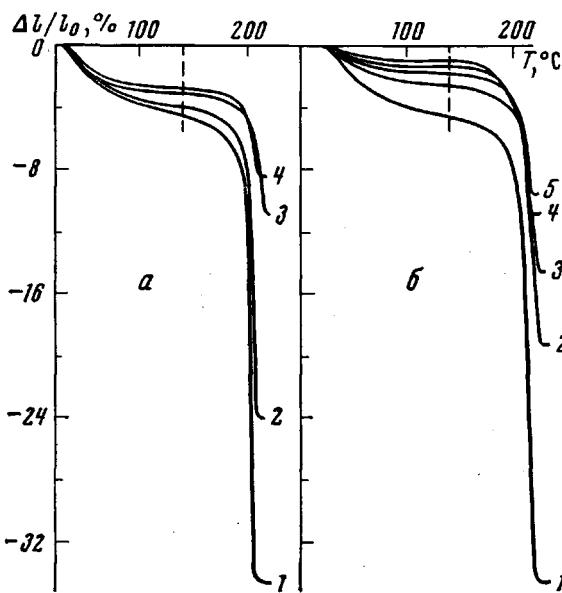


Рис. 2. Зависимость изменения линейных размеров от температуры для пленок желатины (1) и привитых сополимеров желатины с ПАН (2) и ПБАК (6): а: 2 - 9; 3 - 34; 4 - 46%; б: 2 - 6; 3 - 27; 4 - 40; 5 - 60%

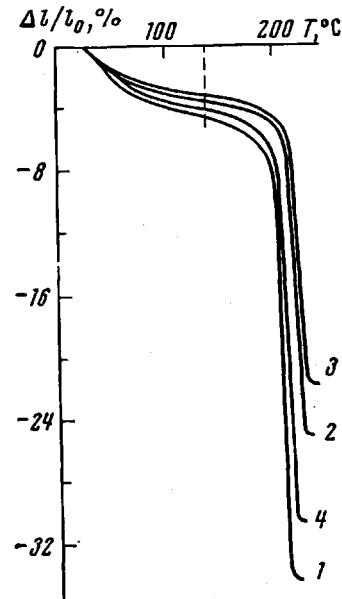


Рис. 4. Зависимость изменения линейных размеров от температуры для пленок желатины (1) и механических смесей желатины с 23 (2); 34 (3) и 7% ПБАК (4)

Прививка ПАН мало способствует стабилизации механических свойств желатины в условиях удаления воды. Образец с 9% ПАН также резко меняет свои свойства, как и желатина. Привитые сополимеры с ПБАК более устойчивы по своим физико-механическим характеристикам. Так, для привитых сополимеров желатины с 6 и 27% ПБАК E и σ_p почти не изменяются с удалением воды.

К статье Л. М. Ярышевой и др., к стр. 1807

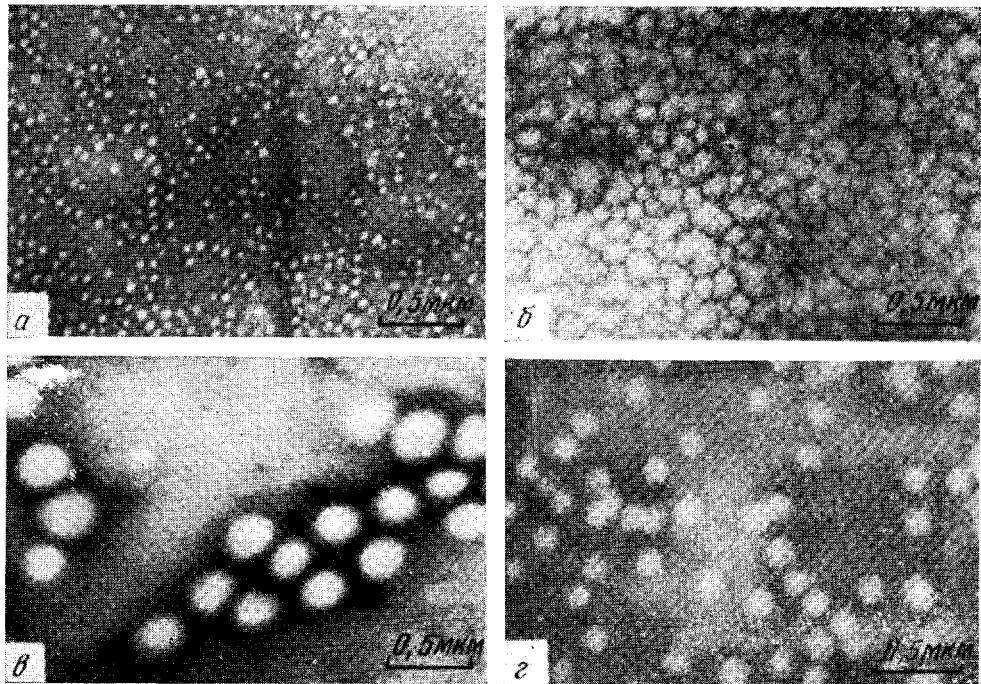


Рис. 5. Электронные микрофотографии привитых сополимеров (*α, β*) и механических смесей (*γ, δ*) желатины с 6 (*α*); 60 (*β*); 23 (*γ*) и 7% ПБАК (*δ*)

Таблица 2

Механические свойства желатины, привитых сополимеров желатины с ПАН и с ПБАК и механических смесей желатины с ПБАК

Синтети- ческий компо- нент, %	Кондиционированные образцы			Прогретые образцы		
	E, кГ/мм ²	σ_p , кГ/мм ²	ε_p , %	E, кГ/мм ²	σ_p , кГ/мм ²	ε_p , %
Желатина						
0	280	9,0	5,5	407	18,5	6,4
Привитые сополимеры желатины с ПАН						
3	293	11,0	6,3	—	—	—
9	297	8,3	6,0	396	18,0	6,0
34	330	7,7	3,4	—	—	—
46	315	7,5	3,3	—	—	—
Привитые сополимеры желатины с ПБАК						
6	205	7,2	10,2	242	12,0	7,0
27	137	4,6	11,2	154	5,5	15,3
40	—	2,8	14,0	—	—	—
60	—	2,4	25,0	—	—	—
Механические смеси желатины с ПБАК						
9	204	7,3	7,3	240	11,4	7,5
23	144	5,5	8,0	164	7,9	11,3

Интересно было проследить также, как изменяются при нагревании линейные размеры систем, содержащих привитые сополимеры с различной гибкостью привитых синтетических ветвей. Мы полагали, что прививка на желатину гидрофобного жесткоцепного полимера уменьшит деформируемость всей системы в целом за счет создания жесткого каркаса, и усадка в области 20–120° будет меньшей. Кроме того, можно было также предположить, что в результате прививки гибкоцепного полимера, температура стеклования которого ниже комнатной температуры, возможно компенсировать линейное сокращение размеров желатины, т. е. ее усадку, при удалении из нее воды линейным тепловым расширением системы за счет привитого синтетического компонента.

Данные по изменению линейных размеров систем, содержащих привитой сополимер желатины с ПАН и с ПБАК (рис. 2), показывают, что для таких систем усадка при нагревании меньше, чем для желатины. ПБАК и ПАН являются гидрофобными полимерами, поэтому само их присутствие должно уменьшить усадку желатины в температурной области 20–120° в результате уменьшения количества желатины в привитых системах. Уменьшение усадки желатины в указанных условиях в результате изложенных соображений должно удовлетворять линейной зависимости (рис. 3, прямая 1). Однако для привитых образцов желатины с ПБАК усадка при 120° значительно меньше (кривая 2), чем для случая простого уменьшения желатины в системе (прямая 1), тогда как для привитых сополимеров желатины с ПАН (прямая 3) усадка почти соответствует уменьшению количества желатины в системе. Наиболее резкое уменьшение усадки происходит при малом содержании ПБАК в привитых сополимерах. Отличия в усадках образцов, содержащих от 27 до 60% ПБАК, уже незначительны.

Следует отметить, что температура сверхсокращения, обусловленная конформационным переходом спираль – клубок, для привитых сополимеров практически та же, что и для чистой желатины, в то время как сама величина сверхсокращения уменьшается (рис. 2). Так как величина сверхсокращения для желатины характеризует степень спиральности, то уменьшение этой величины для привитых сополимеров как с ПБАК, так и с ПАН может означать частичную деспирализацию желатины.

До сих пор речь шла об образцах, представляющих собой смесь, образующуюся в процессе привитой сополимеризации и состоящую из желатины, привитого сополимера желатины с ПБАК или с ПАН и гомополимера. Как было рассмотрено выше, системы с привитым сополимером желатины с ПБАК показали существенные преимущества по сравнению с чистой желатиной в характеристике усадочных свойств при нагревании образцов до 120°. Привитые сополимеры желатины с ПБАК дают почти в два раза меньшую усадку, чем желатина. Представляло интерес выяснить возможность достижения подобного же эффекта модификации методом механического смешения желатины с ПБАК.

Оказалось, что механические свойства в условиях нормальной влажности для систем, содержащих привитой сополимер желатины с ПБАК и для механических смесей близкого состава, одинаковы (табл. 2). Усадка при 120° смесей желатины с ПБАК, полученная из данных по изменению линейных размеров пленок при нагревании (рис. 4), практически соответствует уменьшению количества желатины в образцах (рис. 3, кривая 4). Итак, несмотря на то, что механические характеристики систем, содержащих привитой сополимер желатины с ПБАК, и соответствующих механических смесей близкого состава одинаковы, усадка их при 120° существенно отлична.

Можно было предположить, что обнаруженное различие в усадке при 120° для привитых сополимеров и механических смесей желатины с ПБАК связано с различием в размерах дисперсной фазы, поскольку такое различие было установлено в результате электронно-микроскопического наблюдения (рис. 5, а–в) *. Применение методики контрастирования парами тетраокси осмия позволило судить о том, какой полимер образует матрицу и какой – дисперсную фазу. Темная непрерывная фаза образована макромолекулами желатины, светлая дисперсная фаза, представленная частицами сферической формы, – ПБАК. Диаметр дисперсных частиц для систем с привитым сополимером соответствовал ~0,1 мкм, для смеси – ~0,2 мкм. Однако, изменения начальную концентрацию мономера при синтезе, удалось получить дисперсию ПБАК с размерами дисперсной фазы, соизмеримыми с размерами дисперсных частиц в привитых сополимерах (рис. 5, г). Для таких смесей были также приведены дилатометрические исследования (рис. 4, кривая 4). Усадка при 120° для этих смесей почти соответствует уменьшению количества желатины (рис. 3). Следовательно, обнаруженное различие в усадке при 120° для систем, содержащих привитой сополимер, и для механических смесей желатины с ПБАК связано не с размером дисперсных частиц, а, возможно, с различиями их состава. Очевидно, что в случае механической смеси дисперсные частицы целиком состоят из ПБАК. В случае же привитого сополимера желатины с ПБАК в состав дисперсной фазы, по-видимому, входит некоторое количество желатины. Различия в составе дисперсной фазы предопределены условиями синтеза. Полимеризация проходит в водной среде, а БАК в воде практически нерастворим, в то время как желатина способствует увеличению растворимости БАК. Так как процесс полимеризации протекает при 80°, т. е. в условиях, когда желатина находится в конформации клубка, то БАК, диффундируя внутрь этих клубков в область гидрофобных взаимодействий, образует привитой сополимер с желатиной и гомополимер. Следовательно, при привитой сополимеризации возникают дисперсные частицы, содержащие клубки привитого сополимера с включенными в них макромолекулами ПБАК. Такой смешанный состав дисперсной фазы несомненно затрудняет протекание процессов сорбции и десорбции воды желатиной в силу чисто экранирующего действия привитых полибутилакрилатных ветвей. В то же время в механических смесях насыщение желатины влагой при удалении воды из желатины при ее прогреве может осуществляться

* См. вклейку к стр. 1753.

независимо от ПБАК, составляющего обособленную дисперсную фазу в системе. Этим, по-видимому, можно объяснить пониженную усадку пленок привитых сополимеров желатины с ПБАК и почти одинаковую усадку пленок из чистой желатины и механических смесей желатины с ПБАК.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
31 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. В. Козлов, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, Ж. Ф. Могенева, Л. М. Ярышева, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр., 7, 59, 1972.*
2. *И. М. Фридман, Г. И. Бурдыгина, Е. А. Зимкин, Т. М. Мошкина, И. И. Епанечников, Р. И. Туркенич, Э. А. Ершова, Высокомолек. соед., A12, 1886, 1970.*
3. *Л. А. Хисматуллина, С. М. Леви, В. А. Кухтин, Высокомолек. соед., 3, 473, 1964.*
4. *И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.*