

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 1

УДК 541.64:532.135:542.61

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*В. А. Григорьева, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский*

Проведено систематическое исследование реологических свойств растворов и студней желатины при замене растворителя-воды на ДМСО и формамид. Установлено существенное изменение характера исследованных систем и возрастание их высокоэластичности, что может быть связано с изменением как природы связей в пространственной сетке, так и конформаций макромолекул.

В отличие от имеющихся в литературе утверждений показана существенная зависимость модуля упругости растворов желатины от природы растворителя.

Одним из путей решения вопроса о природе связей в пространственной сетке студня является сравнение свойств систем, образуемых одним и тем же полимером — студнеобразователем в растворителях различной природы.

В данной работе проведено сравнительное исследование студнеобразующих свойств желатины в трех растворителях: воде, ДМСО и формамиде, причем в качестве критерия для сравнения были выбраны реологические свойства этих систем.

Исследование проводили в режиме постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  на ротационных приборах Реотест (с рабочим узлом цилиндр-цилиндр;  $\dot{\gamma}=10^{-1}-10^3 \text{ сек}^{-1}$ ) и реогониометре с рабочим узлом конус-плоскость ( $\dot{\gamma}=5,7 \cdot 10^{-2}-5,7 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ ), а также в режиме ползучести при постоянном напряжении  $\tau$  на сдвиговом эластопластометре с плоско-параллельными пластинами (при напряжениях  $10-10^4 \text{ дин}/\text{см}^2$   $\dot{\gamma}$  в зависимости от концентрации полимера в студне составляло  $10^{-5}-10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ ).

В режиме постоянной скорости сдвига упругую (обратимую) деформацию оценивали как деформацию, соответствующую максимальному напряжению на кривых зависимости напряжения от деформации [3]. Вязкость определяли в режиме  $\dot{\gamma}=\text{const}$ , как отношение напряжения в стационарной области течения к скорости сдвига, и в режиме  $\tau=\text{const}$ , как  $c tg \alpha$  угла наклона прямолинейного участка кривой изменения податливости во времени. Модуль упругости  $G$  определяли по начальному углу наклона кривых зависимости напряжения от деформации  $\gamma$  (рис. 1). В специальных опытах было показано [1], что модуль упругости 5- и 20%-ных водных студней желатины, аналогично тому, что наблюдалось для концентрированных растворов полимеров [2], повышался с увеличением скорости сдвига.

При экстраполяции зависимости модуля упругости от скорости сдвига на малые скорости, реализуемые на эластопластометре, величина  $G$  была близка к тому его значению, которое экспериментально определялось на этом приборе как отношение постоянно действующего напряжения к обратимой деформации (после полного разделения общей деформации ползучести на обратимую и необратимую составляющие). При этом оказалось, что модуль упругости не зависел от напряжения, т. е. при малых скоростях сдвига в студнях наблюдалось линейное поведение.

Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания ДМСО в растворителе высота максимума или предел сдвиговой прочности 20%-ного студня желатины  $\tau_{\max}$ , характеризующий прочность связей пространственного каркаса, подвергаемых разрушению при деформировании [4], сначала падает (до 25%-ного содержания ДМСО), затем несколько возрастает (до 75%

ДМСО), а далее снова падает вплоть до полного исчезновения максимума в чистом ДМСО. Для отчетливого разделения максимумов на всех кривых на рисунке выбран такой масштаб по оси деформаций, который не позволяет привести конечные участки кривых, соответствующие стационарному течению. Поэтому установившиеся значения напряжений  $\tau_{уст}$  и соответствующие им деформации  $\gamma_{уст}$  приведены ниже.

$H_2O : \text{ДМСО}$	75 : 25	50 : 50	40 : 60	25 : 75	10 : 90
$\tau_{уст} \cdot 10^{-4}, \text{дин}/\text{см}^2$	0,74	0,77	2,5	2,7	2,9
$\gamma_{уст}$	15,5	12,5	28,0	31,0	26,0

В студнях желатины в чистой воде и в смеси, содержащей всего 10% ДМСО, стационарное течение вообще не достигается, так как вследствие

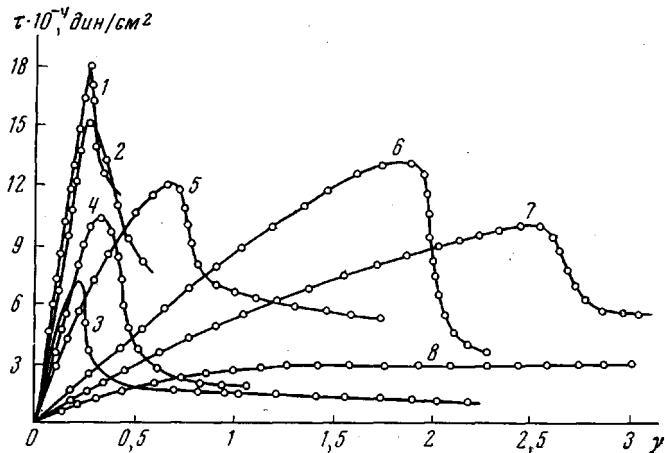


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации в системах 20% желатины - растворитель при  $H_2O : \text{ДМСО} = 100 : 0$  (1); 90 : 10 (2); 75 : 25 (3); 50 : 50 (4); 40 : 60 (5); 25 : 75 (6); 20 : 80 (7) и 0 : 100 (8);  $\gamma = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$

проскальзывания весьма жесткого образца между рабочими поверхностями прибора начинают проявляться автоколебания [4]. С увеличением содержания ДМСО в смеси происходит также существенное изменение высокопрочности системы: до 25% ДМСО в смеси его с водой обратимая деформация студня, соответствующая максимальному напряжению, невелика и составляет 20%, что характерно и для водных студней желатины, которые являются хрупкими системами, с дальнейшим увеличением содержания ДМСО в смеси с водой обратимая деформация резко возрастает, достигая 240% при 80% ДМСО в смеси. Одновременно при возрастании содержания ДМСО существенно уменьшается  $G$  студней от  $2 \cdot 10^3 \text{ дин}/\text{см}^2$  для 20%-ного студня желатины в воде до  $5 \cdot 10^3 \text{ дин}/\text{см}^2$  для 20%-ного студня в смеси, содержащей 80% ДМСО. В чистом ДМСО после прогревания системы при 60° в течение 8–10 час. или растворения в течение 5–7 суток при комнатной температуре образуется раствор, обладающий необычно большой высокопрочностью струй и пленок и характеризующийся резко выраженным волокнообразующими свойствами; при длительном стоянии при комнатной температуре этот раствор постепенно переходит в каучукоподобное состояние. Критерием отличия этого раствора от студня, образуемого той же желатиной при наличии даже небольшого (10%) количества воды в смеси с ДМСО является отсутствие предела сдвиговой прочности [5] при постоянной скорости сдвига и предельного напряжения сдвига в условиях ползучести при постоянном напряжении. В то время как в 20%-ном студне желатины в воде при напряжении 600  $\text{дин}/\text{см}^2$  и ниже не проявляется необратимая деформация, система,

содержащая 20% желатины в ДМСО, обнаруживает значительную необратимую деформацию даже при напряжении  $10 \text{ дин}/\text{см}^2$ . Отличие водного студня желатины от студней в среде, сильно обогащенной ДМСО, состоит также в том, что 20%-ный водный студень после плавления при  $32^\circ$  и незначительной температурной области ( $32$ – $36^\circ$ ) существует вязкого расплава, проявляющего свойства неньютоновской жидкости, при  $36^\circ$  переходит в легко льющуюся ньютоновскую жидкость [5]. В то же время 20%-ные студни желатины в смесях воды с ДМСО при содержании более 50% ДМСО после плавления в области  $32$ – $35^\circ$  образуют в значительной

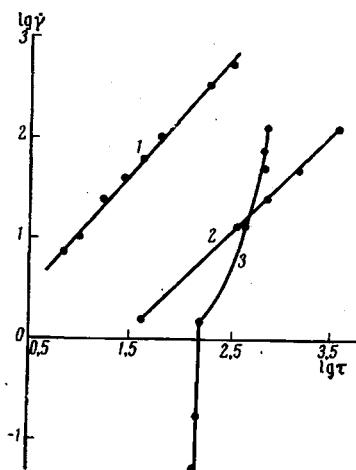


Рис. 2

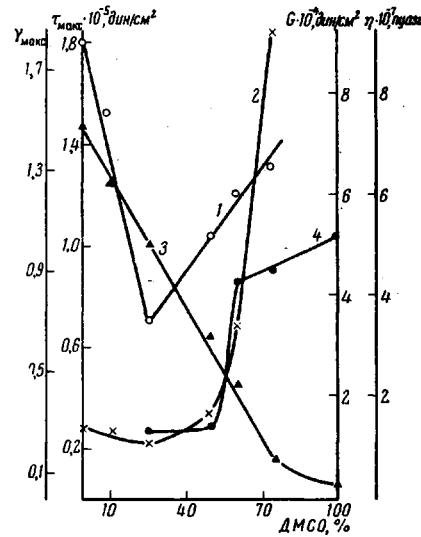


Рис. 3

Рис. 2. Кривые течения 5- (1) и 20%-ных растворов желатины в формамиде (2) и 2%-ного студня желатины в воде (3)

Рис. 3. Зависимость  $\tau_{\max}$  (1);  $\gamma_{\max}$  (2);  $G$  (3) и  $\eta$  (4) системы 20% желатины – растворитель от содержания ДМСО в смеси с водой

Рис. 4. Зависимость вязкости 20%-ного студня желатины в воде, определенной в режиме  $\tau=\text{const}$  (1) и  $\gamma=\text{const}$  (2) и 20%-ного раствора желатины в ДМСО (3) от температуры

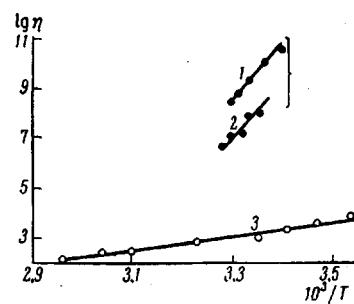


Рис. 4

области температур, вплоть до  $60^\circ$ , высоковязкие неньютоновские расплавы, которые при повышенном содержании ДМСО обладают также и высокоэластичностью; 20%-ный раствор желатины в чистом ДМСО подвергается весьма малым изменениям при повышении температуры.

Не менее интересные свойства обнаруживаются системами желатины в формамиде. При растворении желатины в формамиде при  $60^\circ$  образуется вязкий раствор I, характеризующийся постоянной (во времени) вязкостью (40 пуз), полным отсутствием высокоэластических свойств и не застудне-вающий ни при какой температуре. В то же время при растворении желатины в формамиде при комнатной температуре (в течение нескольких суток) образуется раствор II, характеризующийся огромной высокоэластичностью, аналогичный описанной выше системе желатина – ДМСО. Как видно из рис. 2, кривая течения раствора I, снятая при комнатной темпе-

ратуре, типична для ньютоновской жидкости, т. е. вязкость ее не зависит от скорости сдвига. Эта система не обнаруживает никаких упругих свойств в интервале применяемых скоростей сдвига ( $10^{-1}$ – $10^3$  сек $^{-1}$ ). Таким образом, в отличие от высказываемого в работе [6] утверждения, что модуль высокоеластичности раствора, в противоположность вязкости, мало зависит от природы растворителя, модуль упругости системы 20% желатины — растворитель очень сильно зависит от природы растворителя, изменяясь от нулевого значения в формамиде до  $10^3$  дин/см $^2$  в ДМСО и  $10^6$  дин/см $^2$  в воде.

Изложенные выше результаты указывают на значительное изменение как прочности пространственных связей, так и конформаций макромолекул при замене воды на растворитель другой природы. В настоящее время установлено [7], что пространственная сетка студня желатины в воде образована водородными связями между пептидными группами макромолекул (которые являются более прочными, чем между этими группами и водой) и гидрофобным взаимодействием между боковыми неполярными группами, входящими в состав макромолекулы желатины. Молекула ДМСО содержит как неполярные группы CH<sub>3</sub>, так и карбоксильную группу CO, способную к образованию водородных связей. Поэтому ДМСО способен нарушать как гидрофобное взаимодействие, так и водородные связи в сетке студня. Наибольшее уменьшение прочности связей (о котором можно судить по уменьшению  $\tau_{\max}$ ) происходит при добавлении в

**Зависимость оптического вращения желатины от температуры при переходе от воды к ДМСО**

Вода : : ДМСО	—[α] при T, °C			
	25	31	40	55
100:0	223	193	147.5	146
50:50	160	143	121	120
25:75	100	—	91	91
0:100	76	—	76	76

воду до 25% ДМСО (рис. 3), при этом высокоеластичность студня, характеризуемая величиной обратимой деформации  $\gamma_{\max}$ , остается неизменной. Возрастание максимального напряжения при дальнейшем увеличении содержания ДМСО в смеси свидетельствует об образовании в сетке студня связей другой природы, которые существуют при определенном соотношении воды и ДМСО и постепенно полностью разрушаются при переходе к чистому ДМСО. Разрушение узлов сетки, образованных гидрофобным взаимодействием, которое имеет кооперативный характер, должно приводить к существенному возрастанию гибкости макромолекулы желатины, что ведет к возникновению иных конформаций, чем в водной среде и проявляется в резком возрастании высокоеластической деформации студней, сопровождаемой одновременным уменьшением их модуля упругости. На изменение конформации макромолекулы указывает также возрастание вязкости студней, а также вязкости растворов после плавления студней. О конформации макромолекулы желатины в растворе и студне обычно судят по величине оптического вращения, характеризующего в водных растворах переход клубок — спираль в области студнеобразования.

Как видно из таблицы, величина оптического вращения в растворе желатины в ДМСО при 55° меньше, чем в воде; еще более существенным отличием этих двух систем является постоянство оптического вращения при изменении температуры в системах желатина — чистый ДМСО, свидетельствующее об отсутствии спиральной конформации желатины в этом растворителе. С увеличением содержания воды величина оптического вращения и в растворе, и в студне возрастает, и более отчетливым становится скачкообразный переход между ними, указывающий на образование спирали. Аналогичные результаты по зависимости оптического вращения желатины от состава растворителя были получены ранее [8]. Отличие природы связей и конформаций макромолекул проявляется и в резком различии кажущейся энергии активации вязкого течения  $\Delta H$ , вычисляемой из

температурной зависимости вязкости, приведенной на рис. 4. Для водного студня желатины зависимость от температуры как вязкости неразрушенной структуры, определенной в режиме ползучести ( $\tau=1,3 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup>), так и вязкости частично разрушенной структуры, определенной в режиме  $\dot{\gamma}=\text{const}$  ( $\dot{\gamma}=5,7 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>), характеризуется одной и той же величиной  $\Delta H=56$  ккал/моль, которая соответствует обычно приводимым в литературе величинам и связана с большой ролью конформационного перехода спираль — клубок в процессе студнеобразования желатины в воде. Для системы желатина — ДМСО  $\Delta H=4,2$  ккал/моль, что указывает на отсутствие перехода спираль — клубок и прочных межмолекулярных связей в системе. Интересно отметить, что незначительная доля спиральной конформации желатины в системах, сильно обогащенных ДМСО, приводит, как следует из изложенных данных, не к прекращению студнеобразования, а к существенному изменению свойств образующихся студней. Вопрос о конкретных конформациях макромолекулы желатины в неводных растворителях и количественной оценке специфической высокоэластичности этих систем требует дальнейшего исследования.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, В. А. Григорьев, В. Г. Васильев, Тезисы докладов VIII Всесоюзного симпозиума по реологии, Гомель, 1974.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, М. П. Забугина, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., A11, 1221, 1969.
3. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 129, 387, 1959.
4. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов, «Машиностроение», 1968.
5. Л. З. Роговина, В. Г. Васильев, В. А. Григорьев, Г. Л. Слонимский, Сборник по проблеме студнеобразования, Изд-во СГУ, 1975.
6. В. Е. Древаль, А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, А. А. Тагер, Европ. Polymer. J., 9, 85, 1972.
7. J. Bello, J. R. Vinograd, Nature, 181, 273, 1958.
8. П. В. Козлов, А. И. Ундзенас, В. П. Мерзлов, С. П. Розенберг, Докл. АН СССР, 185, 118, 1969.