

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 6

УДК 541.64 : 668.317

### ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЖЕЛАТИНЫ

*Г. И. Бурдыгина, Е. В. Пронькина, Ю. Е. Радугина,  
В. В. Опельбойм, П. В. Козлов*

Результаты исследования методами ДТА, ТГА и дилатометрии показали, что термическое разложение желатины начинается непосредственно после ее сверхсокращения ( $\sim 210^\circ$ ), т. е. после перехода желатины в высокоэластическое состояние. Наиболее интенсивно термоокислительные процессы в желатине осуществляются при переходе ее в вязкотекущее состояние ( $>230^\circ$ ). Влияние низкомолекулярных веществ на термостойкость желатины проявляется прежде всего в снижении температуры перехода ее в высокоэластическое и вязкотекущее состояния. Однако начало потери в весе желатиновыми пленками независимо от температуры их сверхсокращения соответствует практически одной температурной области ( $150\text{--}160^\circ$ ), которую, по-видимому, и следует считать нижним пределом термостойкости пластифицированной желатины, находящейся в высокоэластическом или в вязкотекущем состоянии. Возникновению термоокислительных процессов в желатине в этой температурной области способствуют, очевидно, освободившиеся от воды функциональные группы желатины. Если же желатина в области  $150\text{--}160^\circ$  продолжает оставаться в стеклообразном состоянии, то при нагревании ее выше этой температуры превалируют процессы сшивки макромолекул, а термоокислительные процессы резко ускоряются только при переходе такой желатины в высокоэластическое соединение (выше температуры сверхсокращения).

Термостойкость является важным температурным параметром полимеров [1]. В одних случаях она определяет температурный интервал их использования, если находится в области ниже температуры их стеклования [2]; в других случаях термостойкость полимеров близка к их теплостойкости [3] и тем самым ограничивает возможности целенаправленного повышения теплостойкости полимеров (например, повышения температуры сверхсокращения желатины или коллагена). Известно, что термостойкость полимеров зависит не только от их химического строения, но и от структуры, присутствия в них различных примесей и др. [4, 5]. Высокотемпературным превращениям желатины посвящена работа [6], в которой, однако, термостойкость желатины определяется лишь на основании органических наблюдений (изменение цвета, появление специфического запаха). К сожалению, количественной оценке термостойкости желатины и влиянию на нее различных низкомолекулярных веществ не уделялось должного внимания. В данной работе делается попытка заполнить этот пробел.

Исследовали промышленную фотографическую желатину марки А, изготовленную щелочным способом. Образцы желатины получали в виде пленок, формование которых осуществляли из 5%-ных водных растворов при температуре  $20^\circ$  через стадию студенения («холодные») и при  $60^\circ$  («горячие»). В качестве низкомолекулярных добавок применяли глицерин, диэтиленгликоль, триэтаноламин, глицин и тиомочевину, т. е. вещества различной химической природы, вводимые в желатиновые пленки в количестве 20–30% от веса воздушно-сухой желатины.

Для изучения термостойкости желатиновых пленок использовали методы ДТА и ТГА. С этой целью применяли дериватограф марки ОД-102 [7, 8]. В результате предварительных испытаний были установлены следующие условия проведения ДТА и

ТГА желатины: навеска испытуемого вещества 200 мг; соотношение ее веса с инертным наполнителем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 1 : 1. Испытания проводили в температурном интервале 20–250° при скорости нагревания 2 град/мин в воздушной среде при постоянном отсюда образующихся газообразных продуктов реакции. Желатиновые пленки предварительно измельчали, набивали в керамический тигль и смешивали с инертным наполнителем. Перед испытаниями мелконарезанные образцы желатиновых пленок высушивали в экскаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение двух недель. Согласно данным работы [9], используемые нами образцы желатины в сухом состоянии не должны были содержать поперечных связей, образующихся при более глубокой дегидратации желатины. Параллельно проводили дилатометрические исследования указанных пленок на дилатометре УПП [10], где в микроскоп следили за изменением цвета желатиновых пленок при их нагревании при одновременном снятии кривых изменения их линейных размеров. Нагревание образцов в дилатометре осуществляли со скоростью 2 град/мин.

**Термостойкость желатины.** На рис. 1 приведены кривые ДТА воздушно-сухой и высущенной над  $\text{P}_2\text{O}_5$  желатины. На рис. 2 даны кривые ТГА этих же образцов. На кривых ДТА имеются два четких эндотермических пика, из которых первый (110–125°) относится к процессу десорбции влаги из желатины [6]. Глубина этого пика зависит от влагосодержания желатины, что хорошо видно из сравнения кривых ДТА воздушно-сухой и высущенной над  $\text{P}_2\text{O}_5$  желатин. Второй основной пик (220–222°) связан с конформационным переходом макромолекул желатины спираль – клубок, т. е. ее сверхсокращением ( $T_{\text{csc}}$ ), начала которого на дилатометрических кривых наблюдается обычно при температуре ~210° [3]. На приведенных кривых ДТА начало процесса конформационного перехода также соответствует температуре 210–215°, а температура 220–222°, аналогично наблюдаемой на дилатометрических кривых [3], относится к области максимальной скорости вышеуказанного процесса. Совпадение температуры интенсивного сверхсокращения с температурой эндотермического пика на кривых ДТА наблюдается и для коллагена и кожевенных материалов [11, 12]. После описанного эндотермического пика на кривых ДТА наблюдается область экзо- и вновь эндотермического превращений, связанных уже с протеканием термоокислительных процессов в желатине.

Как известно, непосредственным показателем термического разложения полимера является существенная потеря в весе [1, 4]. Резкое увеличение скорости потери в весе характеризует начало термического разрушения материала. Как видно из кривых ТГА «холодной» желатины (рис. 2), начало перегиба кривых соответствует ~200°, к 230° желатина теряет 10% веса, из которых ~5% относится к потере воды. Эти результаты хорошо совпадают с данными, приведенными в работе [6], хотя эксперименты проводились нами и авторами указанной работы в несопоставимых условиях. Выше 230° термоокислительные процессы в желатине развиваются с высокой скоростью, о чем свидетельствует резкое уменьшение веса образцов, что видно на кривых ТГА. Как видно из рис. 2, аналогичное изменение веса наблюдается и для «горячей» желатины (кривая 3). Извлеченные из тигля дериватографа образцы желатины представляли собой коричневые (230°) и черные углеродобные (250°) порошки. Желатина, нагретая до 250°, обнаружила потерю в весе ~20%, а нагретая до 275° ~45%. Изменение окраски желатины до коричневого цвета при нагревании ее до 230°, а также наличие при этом специфического запаха качественно наблюдали также в работе [6]. Образцы желатины после сверхсокращения (225–230°) при дилатометрических испытаниях обладали ярко-желтым или коричневым цветом.

Как известно, в области температуры сверхсокращения (210°) желатина переходит в высокоэластическое состояние независимо от исходного конформационного состояния ее макромолекул (спираль – клубок) [13]. Близкую к этой области температуру стеклования желатины приводят и авторы работы [11]. В результате перехода желатины в высокоэластическое состояние резко снижается вязкость системы, что способствует более интенсивному протеканию термоокислительных процессов. Долгоплоск с

сотр. обратил внимание на «эффект клетки» при термическом распаде полимеров, который заключается в том, что в зоне распада полимера быстрая рекомбинация образующихся свободных радикалов зависит от вязкости системы. Чем выше вязкость системы, тем больше затруднены диффузионные процессы, а следовательно, тем большая вероятность

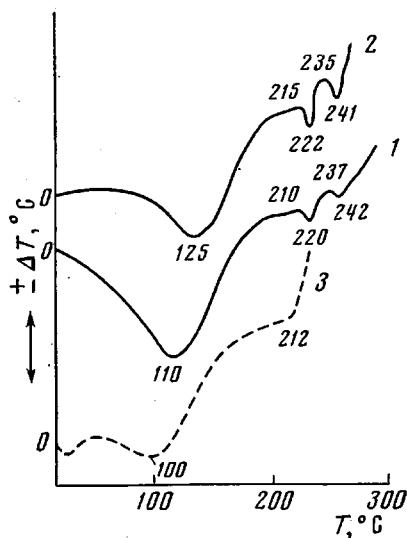


Рис. 1

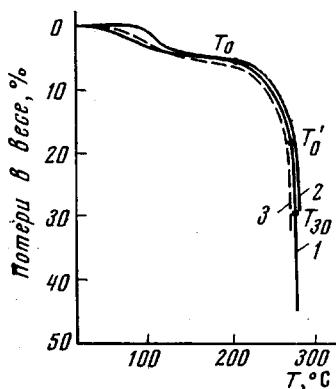


Рис. 2

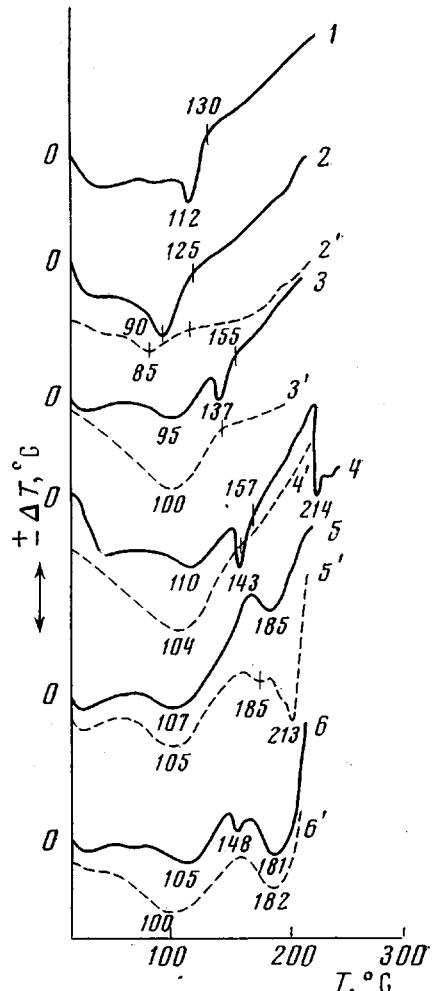


Рис. 3

Рис. 1. Кривые ДТА «холодной» воздушно-сухой (1), высушенней над  $P_2O_5$  (2) и «горячей» высушенней (3) желатины

Рис. 2. Кривые ТГА (обозначения кривых см. рис. 1)

Рис. 3. Кривые ДТА «холодной» (1-6) и «горячей» (2'-6') желатины, содержащей глицерин 30 (1) и 50 (2, 2'), диэтиленгликоль 30 (3, 3'), триэтаноламин 20 (4, 4'), глицин 20 (5, 5') и тиомочевину 20% (6, 6')

рекомбинации свободных радикалов и тем выше температура распада полимера [15-17]. По-видимому, желатина, обладающая вообще пониженной термостойкостью в результате наличия в основной цепи нестойкой амидной связи и многочисленных заместителей, обычно понижающих термостойкость полимеров [4], не является исключением и подчиняется закономерностям, наблюдаемым для синтетических полимеров [15-17]. Следовательно, как только желатина при  $\sim 210^\circ$  переходит в высокоэластическое состояние, активируются процессы ее термического разложения, а в

присутствии кислорода воздуха — процессы термоокислительной деструкции. Как показали наши исследования, протекание термоокислительных процессов не зависит от исходного конформационного состояния макромолекул желатины (спираль — клубок). «Горячая» желатина, как видно из рис. 1 (кривая 3), обнаруживает начало экзотермического процесса термоокислительной деструкции и резкое падение в весе (рис. 2) при температуре 212°, т. е. при переходе ее в высокоэластическое состояние [13]. Процесс химической спивки макромолекул желатины, происходящий при нагревании ее выше 140° [3], не препятствует процессам термического

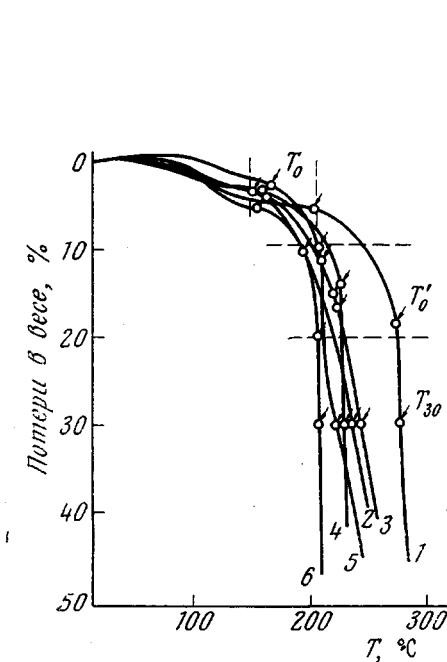


Рис. 4

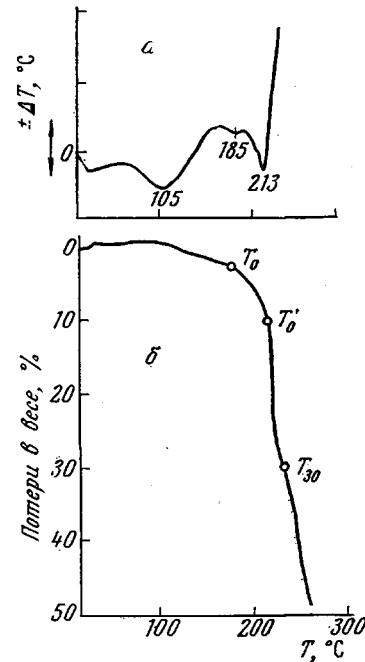


Рис. 5

Рис. 4. Кривые ТГА «холодной» желатины без добавок (1) и с добавками: глицерина (2, 3), триэтаноламина (4), глицина (5) и тиомочевины (6). Количество добавок приведены на рис. 3

Рис. 5. Кривая ДТА (а) и ТГА (б) «горячей» желатины, содержащей 20% глицина ( $T_0$  соответствует 175°,  $T_0'$  — 215° и  $T_{30}$  — 230°)

разложения желатины аналогично ПММА, частичное спивание которого также не оказывает влияния на скорость разложения [18].

**Влияние низкомолекулярных веществ на термостойкость желатины.** На рис. 3 представлены кривые ДТА «холодной» желатины с добавками различных низкомолекулярных веществ (сплошные линии), а на рис. 4 — полученные одновременно кривые ТГА этих образцов. Как видно из рис. 3, на кривых ДТА также имеются два эндотермических пика, первый из которых соответствует на всех кривых практически одной температурной области (90–110°) и относится к удалению влаги из желатины, второй же — к конформационному превращению макромолекул желатины спираль — клубок, приводящему к сверхсокращению желатины [3]. Температура этого пика зависит от типа и количества введенного в желатину низкомолекулярного вещества [19]. Кроме того, температуры этих эндотермических пиков близки к температуре сверхсокращения желатиновых пленок с такими же добавками (табл. 1). Подтверждением этого факта, что второй эндотермический пик характеризует конформационный переход желатины спираль — клубок, является отсутствие этого пика на кривых

ДТА «горячих» желатиновых пленок (рис. 3, кривые 2'-6'), в которых желатина в исходном состоянии находилась в конформации клубка. В этой области температур на кривых ДТА «горячих» пленок имеется только соответствующий перегиб, свидетельствующий о переходе желатины в высокоэластическое состояние. Следует отметить, что на кривой ДТА желатины с добавкой тиомочевины (рис. 3) есть еще и третий эндотермический пик, соответствующий температуре 181°. Этот пик связан с плавлением находящейся в свободном состоянии самой тиомочевины, для которой,

Т а б л и ц а 1  
Температурные характеристики желатиновых пленок, содержащих  
низкомолекулярные вещества

Низкомолекулярные добавки	Концентрация, %	$T_{\text{свс}}$ , °С (дилатометрические данные)	Температура конформационного перехода, °С (данные ДТА)	$T_0$ , °С	$T_0'$ , °С	$T_{30}$ , °С
Глицерин	0	210	220	200	265	268
	30	120	112	155	208	232
	50	96	90	150	193	235
Диэтиленгликоль	30	150	137	—	207	235
Тиомочевина	20	136	148	155	215	230
Глицин	20	187	185	175	215	230
Триэтаноламин	20	135	145	157	220	223

как известно, т. пл. равна 182°. Этот эндотермический пик (182°) наблюдается также и на кривой ДТА «горячей» желатиновой пленки с добавкой тиомочевины (кривая 6').

Из полученных кривых ДТА «холодных» и «горячих» желатиновых пленок с добавками различных веществ видно, что после достижения температуры конформационного перехода в желатине начинаются экзотермические процессы, т. е. кривые поднимаются вверх от нулевой линии. Экзотермические процессы наблюдаются на всех кривых ДТА независимо от того, какой температуре соответствуют конформационные превращения желатины (рис. 3), что свидетельствует о протекании в ней окислительных процессов [1]. Действительно, термическое разложение желатины представлено, по-видимому, термоокислительной деструкцией, так как эксперименты проводили в воздушной среде. Если рассматриваемые участки кривых ДТА относятся к процессам термического разложения желатины, то последние должны сопровождаться заметной потерей в весе, фиксируемой ТГА. Как видно из рис. 4, на кривых ТГА можно отметить два участка, первый из которых до точки  $T_0$  относится, как уже было сказано выше, к уменьшению веса за счет удаления влаги из желатины, которое составляет 3–6%. Второй участок, начиная с  $T_0$ , характеризуется существенным падением веса желатины (40–50% и выше), что свидетельствует о термическом разложении желатины. Если на первом участке кривые ТГА желатины с добавками низкомолекулярных веществ практически совпадают с кривой чистой желатины, то на втором участке они существенно сдвинуты влево от кривой изменения веса чистой желатины (рис. 4). Следовательно, термическое разложение желатины, содержащей низкомолекулярные вещества, начинается при более низких температурах. Для характеристики термостойкости желатины на кривых ТГА нами отмечены точки, соответствующие значению температур начала заметной потери веса  $T_0$ , резкого увеличения потери веса  $T_0'$  и потери 30% веса  $T_{30}$ , которые характеризуют различные стадии процесса их разложения [1] и приведены в табл. 1. Указанные температуры отмечены стрелками на кривых ТГА (рис. 4). Как видно из приведенных результатов, хотя использованные нами низкомолекулярные вещества и снижают термостойкость желатины, но до определенного температурного предела. Действительно,

независимо от типа введенного в желатину вещества начало потери веса ( $T_0$ ) образцов всех пленок соответствует приблизительно одной и той же температуре, а именно  $\sim 150^\circ$ , за исключением желатины, содержащей глицин. По-видимому, этот факт объясняется тем, что в условиях нагревания желатины со скоростью 2 град/мин из нее до  $150^\circ$  продолжает удаляться вода [3], освобождая реакционноспособные группы, количество которых в условиях пониженной вязкости системы (при высокоэластическом или вязкотекучем состояниях желатины) оказывает существенное влияние на инициирование и интенсификацию термоокислительных процессов [1, 15–17].

Термическое разложение желатины, содержащей глицин, начинается при более высокой температуре, так как она переходит в высокоэластическое состояние при температуре  $\sim 185^\circ$  (табл. 1). Однако следует отметить, что потери в весе исследованных двухкомпонентных систем (желатина — низкомолекулярное вещество) могут иметь место также в результате улетучивания низкомолекулярного компонента при высоких температурах. Для проверки этого предположения в тех же самых условиях эксперимента были сняты кривые ДТА и ТГА для самих веществ, также высущенных над  $P_2O_5$  в течение двух недель. Как показали результаты испытаний, глицерин, диэтиленгликоль и триэтаноламин, находящиеся в свободном состоянии, выше  $120^\circ$  достаточно интенсивно начинают испаряться, о чем свидетельствует потеря в весе на кривых ТГА. Хотя вышеуказанные вещества в желатиновых пленках находятся практически не в свободном состоянии, что затрудняет их испарение, тем не менее сам факт возможности их улетучивания, по-видимому, может внести ошибку в количественную оценку потери в весе желатиной с добавками этих веществ при ее нагревании. В то же время глицин и тиомочевина в свободном состоянии, как показали кривые ТГА в исследованном температурном интервале, практически не изменяют своего веса. Кривая ДТА для глицина, так же как и кривая ТГА, представляет собой прямую горизонтальную линию, а на кривой ДТА тиомочевины имеет место только очень глубокий эндотермический пик при  $182^\circ$ , характеризующий, как уже говорилось выше, ее плавление. В свете полученных данных приведенные выше сообщения о влиянии низкомолекулярных веществ на понижение термостойкости желатины в результате снижения ее температуры стеклования и плавления остаются, по-видимому, правомерными. Однако при этом нельзя исключать и тот факт, что сами низкомолекулярные вещества могут влиять на скорость термоокислительных процессов в желатине, как это исследовано на примере других полимеров [20].

Кроме ДТА и ТГА желатиновых пленок, содержащих низкомолекулярные вещества, были также изучены некоторые физико-химические свойства этих пленок после их тепловой обработки до различных температур. При получении температурной зависимости изменения линейных размеров желатиновой пленки, содержащей 30% глицерина, была отмечена нами температура, при которой наблюдали в микроскоп покраснение образца ( $157^\circ$ ), совпадающая с температурой начала потери в весе  $T_0$  у пленки на кривой ТГА. Результаты наблюдений за изменением цвета желатиновых пленок, содержащих различные добавки, после их тепловой обработки сведены в табл. 2. Как видно из этих данных, изменение цвета всех пленок с добавками низкомолекулярных веществ наблюдается после их сверхсокращения при температурах, при которых желатиновая пленка без добавок остается еще бесцветной. Образцы желатиновых пленок с этими добавками, извлеченные из тигля дериватографа после их нагревания до  $200^\circ$ , представляли собой вспученную темно-коричневую массу, при прикосновении рассыпающуюся в порошок.

Кроме того, в процессе тепловой обработки изменяется и растворимость испытуемых образцов в воде. Для желатиновых пленок, содержащих 30% глицерина и 30% диэтиленгликоля, отмечены температуры, при ко-

Таблица 2

**Изменение цвета желатиновых пленок с добавками низкомолекулярных веществ  
при нагревании их со скоростью 2 град/мин**

Низкомолекулярные добавки	Концентрация, %	T <sub>свс</sub> , °C	Температурные пределы нагревания, °C									
			130	140	150	160	170	180	190	200	210	220
-	0	210	-	-	-	-	-	-	Бесцветный	Бледно-желтый	Желтый	Коричневый
Глицерин	30	120	Бесцветный	Бледно-желтый ч.р *	Бледно-желтый	Желтый	Желтый п.р *	Красный	-	Коричневый	Черный	
»	50	96	Бесцветный	»	Бледно-желтый	Желтый	»	-	»	-	-	-
Диэтиленгликоль	30	150	»	Бесцветный ч.р	»	Желтый	Желтый	Красный п.р	»	-	-	-
Триэтаноламин	20	135	»	Бледно-желтый	-	Желтый	-	-	»	-	Черный	-
Тиомочевина	20	135	»	»	Желтый	-	-	Красный	»	Черный	-	-
Глицин	20	187	-	-	Бесцветный	Бледно-желтый	Желтый	»	»	-	-	-

8

\* ч.р — частичное растворение, п.р — потеря растворимости.

торых наблюдается изменение и затем полная потеря растворимости желатины (табл. 2). Вышеуказанное свидетельствует о том, что одновременно с термическим разложением желатины происходит ее спивание.

Таким образом, ДТА и ТГА желатиновых пленок без добавок и с добавками различных низкомолекулярных веществ, а также изучение изменения цвета и растворимости этих пленок после их тепловой обработки показали, что термическое разложение желатины начинается непосредственно после ее сверхсокращения, т. е. после перехода желатины в высокоэластическое состояние. Наиболее интенсивно термоокислительные процессы в желатине осуществляются при переходе ее в вязкотекущее состояние ( $>230^\circ$ ). Влияние низкомолекулярных веществ на термостойкость желатины проявляется прежде всего в снижении ее  $T_{\text{свс}}$ , т. е. в снижении температуры перехода ее в высокоэластическое и затем в вязкотекущее состояние. Это подтверждается экспериментами с «горячей» желатиной. В качестве примера на рис. 5 приведены кривые ДТА и ТГА «горячей» желатины с добавкой глицерина, из которых видно, что температура начала потери веса практически совпадает с температурой размягчения желатины ( $185^\circ$ ), соответствующей  $T_{\text{свс}}$  «холодной» желатины с таким же количеством глицерина ( $187^\circ$ ). Однако снижение вязкости желатины вследствие перехода ее в высокоэластическое состояние еще недостаточно для осуществления термического разложения желатины. Например,  $T_{\text{свс}}$  желатиновой пленки, содержащей 50% глицерина, составляет  $96^\circ$ , однако до  $150^\circ$  она остается бесцветной (табл. 2). Действительно, начало потери веса желатиновыми пленками независимо от их  $T_{\text{свс}}$  соответствует практически одной температурной области ( $150$ – $160^\circ$ ), которую, по-видимому, и следует считать нижним пределом термостойкости пластифицированной желатины, находящейся в высокоэластическом или вязкотекущем состоянии. Возникновению термоокислительных процессов в желатине в этой температурной области способствует, по-видимому, образование большого количества освободившихся от воды функциональных групп макромолекул желатины. Если же желатина в области  $150$ – $160^\circ$  продолжает оставаться в стеклообразном состоянии (например, желатина без добавок или с добавками, незначительно снижающими ее  $T_{\text{свс}}$ ), то при нагревании ее выше этой температуры превалируют процессы сшивки макромолекул, а термоокислительные процессы резко ускоряются только при переходе такой желатины в высокоэластическое состояние ( $>T_{\text{свс}}$ ).

Всесоюзный научно-исследовательский  
киноПОИнститут

Поступила в редакцию  
19 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
3. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 118, 1969.
4. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
5. Конструкционные свойства пластмасс, пер. с англ. под ред. Э. Бэра, «Химия», 1967.
6. J. B. Yannas, A. V. Tobolsky, Europ. Polymer J., 4, 257, 1968.
7. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. analyt. Chem., 160, 241, 1959.
8. J. Paulik, H. Macskasy, F. Paulik, L. Erdey, Plaste und Kautschuk, 8, 588, 1961.
9. J. B. Yannas, A. V. Tobolsky, Nature, 215, 509, 1967.
10. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
11. Т. Кубо, Т. Адзуши, Ниппон ногэй кагаку кайси, 39, 495, 1965.
12. L. P. Witnauer, A. Wisnewski, J. Amer. Leather Chem. Assoc., 59, 598, 1964.
13. Г. И. Бурдыгина, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A14, 383, 1972.
14. J. B. Yannas, A. V. Tobolsky, J. Macromolec. Chem., I, 723, 1966.
15. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
16. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Голодова, Ж. органич. химии, 29, 1853, 1959.
17. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Хим. пром-сть, 1961, № 11, 52.
18. N. Grasse, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A199, 14, 1949.
19. Ж. Ф. Могенева, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A16, 1113, 1974.
20. В. В. Деревянко, А. Г. Вашакидзе, В. В. Мальцев, Б. А. Громов, Пласт. массы, 1975, № 3, 58.