

УДК 541.64:539.3:668.317

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ
ЖЕЛАТИНА — ВОДА — МОДИФИЦИРУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ**

*Бурдыгина Г. И., Мотенёва Ж. Ф., Краснова Н. П.,
Козлов П. В.*

Исследование сорбции воды желатиной, модифицированной различными веществами, а также сорбции воды самими модифицирующими веществами определило влияние последних на уровень влагосодержания системы желатина — вода — модифицирующее вещество. Исследование сопротивляемости ударным механическим воздействиям модифицированной желатины в зависимости от ее влагосодержания позволило установить пределы влагосодержания, при которых достигается эффект модификации желатины низкомолекулярными веществами, выражаемый повышением ее ударопрочностных свойств. Ниже этого предела влагосодержания желатины модифицирующий эффект отсутствует независимо от степени взаимодействия низкомолекулярного компонента с желатиной и его собственной сорбционной способности по отношению к воде. В случае модификации желатины с образованием гетерофазной системы влагосодержание желатины, так же как молекулярная масса и концентрация высокомолекулярного модифицирующего компонента, влияет на степень расслаивания системы, которая и определяет уровень ударопрочностных свойств желатиновых пленок. На основе полученных данных обсуждается проблема физико-химической модификации желатины.

Ранее было показано, что пластифицирующий эффект от введения в желатину низкомолекулярных веществ проявляется только при достаточном влагосодержании желатины [1—4]. Более того, модифицирующий эффект, основанный на образовании гетерофазных систем из желатины и высокомолекулярного компонента, также обнаруживает некоторую зависимость от влагосодержания такой системы, влияющую на степень ее расслаивания [5]. Вместе с тем известно, что физико-механические свойства и самой желатины чрезвычайно чувствительны к влажности окружающей среды [2, 6—8]. Однако до сих пор остается неустановленным нижний концентрационный предел влагосодержания, необходимый для проявления модифицирующего эффекта улучшения физико-механических свойств желатины. Также неясно, насколько этот модифицирующий эффект связан с гигроскопичностью самого модифицирующего вещества и степенью его взаимодействия с желатиной. При этом особый интерес представляют ударопрочностные свойства желатиновых пленок, поскольку все ранее проведенные исследования [1—3, 6, 7] ограничивались лишь динамометрическими испытаниями.

В работе использовали высоковязкую фотографическую желатину марки А, а в качестве модифицирующих веществ — низкомолекулярные, олигомерные и полимерные соединения, в различной степени взаимодействующие с желатиной и обладающие различной сорбционной способностью по отношению к воде.

Количество низкомолекулярных веществ и полиэтиленгликоля (ПЭГ) с $M=300$ изменили от 5 до 30%, а высокомолекулярных ПЭГ от 0,1 до 5% от веса воздушно-сухой желатины.

Условия формования желатиновых пленок, содержащих модифицирующие вещества, условия испытания их на маятниковом копре и статистический анализ результатов испытания, а также условия получения изотерм сорбции паров воды пленками были аналогичны описанным в работе [8].

Сорбционные свойства. Сорбционная способность желатины по отношению к парам воды может изменяться при введении в нее различных веществ, взаимодействующих с функциональными группами желатины. Так, в работах [3, 4] было показано, что глицерин при определенной его концентрации и соответствующих влажностных условиях окружающей среды понижает влагосодержание желатины. В работе [9] было установлено, что это является следствием блокировки молекулами глицерина полярных групп желатины. Аналогичные результаты были получены и при введении в желатину некоторых других низкомолекулярных веществ [4].

Изучение сорбции воды модифицирующими веществами (рис. 1) показало, что эти вещества можно разделить на две основные группы: сорбирующие воду (кривые 2—5) и практически не сорбирующие, либо сорбирующие воду только при $p/p_0 > 0,8$ (кривые 6—8). При сравнении изотерм сорбции исследованных модифицирующих веществ с изотермой сорбции самой желатины (рис. 1, кривая 1) видно, что при $p/p_0 < 0,25$ сорбционная способность всех этих веществ ниже, чем у желатины. Однако сорбционная способность глицерина и этиленгликоля становится более высокой по сравнению с желатиной при $p/p_0 > 0,3$, триэтаноламина — при $p/p_0 > 0,4$, ПЭГ-300 — при $p/p_0 > 0,55$. Между тем вышеуказанные вещества, находясь в составе желатиновой пленки, могут не повышать ее влагосодержание именно при этих значениях давления паров воды. Это определяется не только собственной сорбционной способностью вещества, но и степенью взаимодействия их молекул с желатиной, т. е. взаимной блокировкой полярных групп обоих компонентов системы. Действительно, влагосодержание системы желатины — глицерин превышает влагосодержание желатины без добавок лишь при $p/p_0 > 0,6$ (рис. 2, а), систем желатина — этиленгликоль и желатина — ПЭГ-300 при $p/p_0 > 0,7$, (рис. 2, б, г), а системы желатина — мочевина при $p/p_0 > 0,8$ (рис. 2, в). Если бы влагосодержание этих систем определялось только сорбционной способностью входящих компонентов, то сорбция паров воды такими системами носила бы аддитивный характер. Однако все экспериментально полученные изотермы сорбции располагаются ниже соответствующих расчетных аддитивных изотерм (рис. 2, пунктирные кривые), и то критическое давление паров воды, при котором влагосодержание двухкомпонентных систем начинает превышать влагосодержание самой желатины, определяется, по-видимому, сорбционной способностью модифицирующего вещества, находящегося в пленках в свободном состоянии. Как видно из рис. 2, значение этого критического давления пара воды уменьшается при повышении концентрации модифицирующего вещества. Повышение сорбционной способности системы желатина — мочевина (рис. 2, в) наблюдается при концентрации последней только выше 5% и при $p/p_0 > 0,8$, т. е. в условиях, при которых сама мочевина обладает чрезвычайно высокой сорбционной способностью (рис. 1). В то же время изотермы сорбции воды желатиной с полимерными ПЭГ (рис. 2, д, е) не отличаются от таковой для самой желатины, что объясняется ничтожно малой сорбционной способностью указанных ПЭГ по отношению к воде (рис. 1), а также отсутствием взаимодействия между ПЭГ и желатиной [5]. Концентрационные зависимости влагосодержания желатиновых пленок, содержащих глицерин, ПЭГ-300 и мочевину, показывают, что особенно сильное понижение влагосодержания таких систем по сравнению с самой желатиной наблюдается при их концентрациях ниже 10%. При повышении концентрации этих веществ влагосодержание желатины восстанавливается до значения влагосодержания желатины без добавок только в условиях $p/p_0 > 0,6$ глицерина, $> 0,7$ для ПЭГ-300 и $> 0,8$ для мочевины. Ниже этих критических уровней давления пара воды влагосодержание желатины не восстанавливается даже при 30%-ной концентрации модифицирующих веществ. Все экспериментально полученные концентрационные зависимости находятся ниже аддитивных кривых

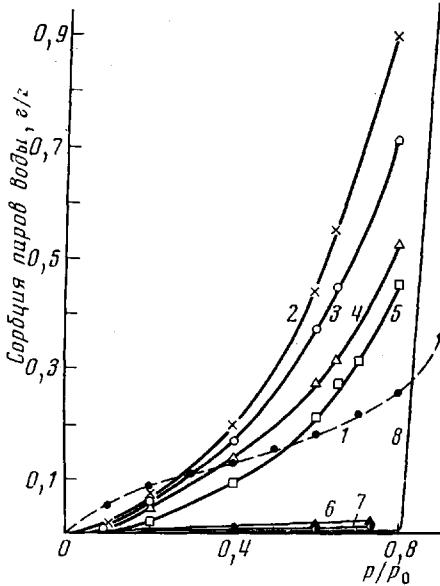


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды желатиной (1), этиленгликолем (2), глицерином (3), триэтаноламином (4), ПЭГ с $M=300$ (5), 3000 (6), 40 000 (7) и мочевиной (8)

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды желатиной, содержащей:

a — глицерин при концентрациях: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30%; 6 — этиленгликоль: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20%; 8 — мочевину: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30%; *б* — ПЭГ-3000: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30%; *в* — ПЭГ-40 000: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 1%; Пунктирные кривые обозначают аддитивные изотермы сорбции, рассчитанные по данным рис. 1

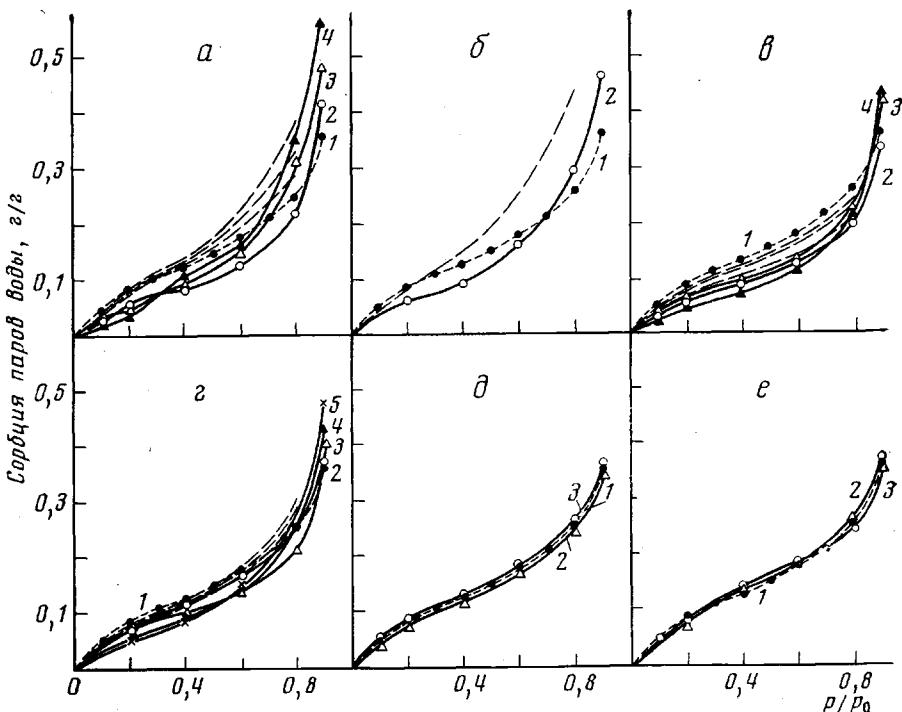


Рис. 2

Таким образом, сравнительный анализ изотерм сорбции паров воды желатиной, модифицирующими веществами в свободном состоянии и желатиной, содержащей эти вещества, позволил прийти к следующему заключению.

Введение в желатину веществ, активно взаимодействующих с ней и обладающих высокой собственной сорбционной способностью по отношению к воде (например, глицерин), приводит к снижению влагосодержания

всей системы за счет блокировки полярных групп желатины до тех пор, пока не начнет сорбировать влагу избыточная (не взаимодействующая с желатиной) часть модифицирующего вещества. Чем выше концентрация этого вещества в желатине, тем при более низком давлении пара воды начинается повышение влагосодержания такой системы. Однако модифицирующие вещества типа глицерина способны повышать влагосодержание желатины в условиях $p/p_0 > 0,6$.

Введение в желатину веществ, активно взаимодействующих с ней, но не обладающих собственной сорбционной способностью по отношению к воде (например, мочевина), приводит к снижению влагосодержания системы во всем интервале давления пара воды и практически при всех исследованных нами концентрациях таких модифицирующих веществ. Повышение влагосодержания системы наблюдается в данном случае только при $p/p_0 = 0,9$, когда мочевина обладает чрезвычайно высокой сорбционной способностью и, находясь в составе желатиновых пленок в свободном состоянии, начинает сама сорбировать влагу (при концентрации выше 5%).

Введение в желатину модифицирующих веществ, не взаимодействующих с ней и не сорбирующих влагу (например, полимерные ПЭГ), не оказывает влияния на влагосодержание всей системы, которое определяется только сорбционной способностью самой желатины (по крайней мере в пределах исследованных концентраций ПЭГ). Модифицирующие вещества в этом случае играют роль обычного наполнителя.

Сопротивляемость ударным механическим воздействиям. Как видно из рис. 3, общей характеристикой для всех трехкомпонентных систем является экстремальный характер зависимостей с наличием на кривых максимума.

В случае низкомолекулярных веществ, активно взаимодействующих с желатиной (глицерин, мочевина), увеличение их концентрации приводит только к повышению максимума ударной прочности пленок (рис. 3, а—в). Этот максимум независимо от концентрации низкомолекулярного вещества и его сорбционной способности по отношению к воде находится практически в одной и той же области p/p_0 (0,5—0,7). Так как модифицированные желатиновые пленки в этой области давления пара воды проявляют повышенную липкость, можно предположить, что максимум ударной прочности желатины, содержащей модифицирующие вещества, соответствует переходу ее в высокоэластическое состояние. Между тем в желатине без добавок этот переход, соответствующий также максимуму ударной прочности, осуществляется в области давления пара воды 0,8—0,9 (рис. 3, а—в, кривые 1) [8]. Однако для практического использования желатиновых пленок и слоев в твердом состоянии область высокоэластического состояния желатины не представляет интереса вследствие ее повышенной липкости. В то же время, как видно из рис. 3, а—в, низкомолекулярные модифицирующие вещества сужают интервал давления пара воды, соответствующий стеклообразному состоянию желатины, до $p/p_0 \approx 0,4—0,5$ (для самой желатины эта область доходит до $p/p_0 = 0,8$). Более того, во всей области $p/p_0 < 0,4$, соответствующей стеклообразному состоянию модифицированной желатины, ударная прочность желатиновых пленок, содержащих модифицирующие вещества, хотя и повышается с увеличением влагосодержания пленок, но остается в большинстве случаев ниже ударной прочности желатины без добавок либо близкой к ней (рис. 3, а—в).

Сравнение изотерм сорбции желатиновых пленок с модифицирующими компонентами (рис. 2, а—в) с кривыми их ударной прочности показывает, что заметное повышение ударной прочности желатиновых пленок и проявление зависимости ударопрочностных свойств пленок от концентрации низкомолекулярных веществ наблюдается при обязательном присутствии в системе некоторого минимума воды, равного 10—13% ($p/p_0 = 0,5—0,6$). Следовательно, ни одно из исследованных нами низкомолекулярных веществ не проявляет модифицирующего действия по отношению к обезво-

женной желатине. Этот факт свидетельствует об особой роли воды в образовании специфической спиральной структуры желатины [8], разрушение или нарушение которой при десорбции из желатины воды ($p/p_0=0$) выводит ее из структурного равновесного состояния и соответственно приводит к понижению сопротивляемости пленок к ударным механическим воздействиям даже в присутствии модифицирующих веществ.

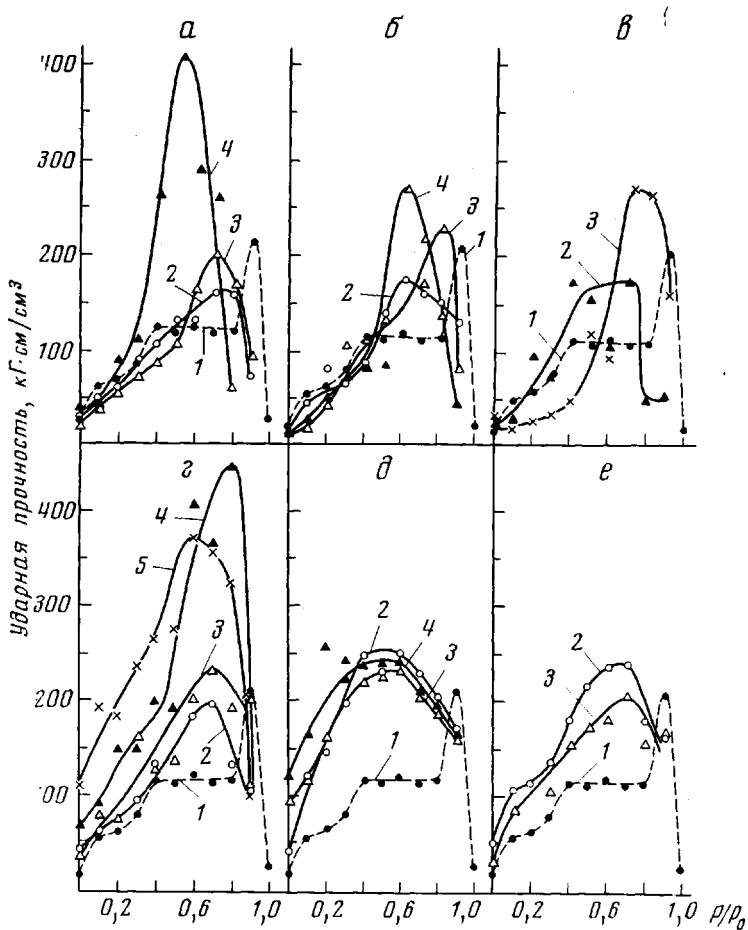


Рис. 3. Зависимость ударной прочности желатиновых пленок от давления пара воды при содержании в них:

a — глицерина: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30% (4); *б* — мочевины: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20% (4); *в* — этиленгликоля: 0 (1), 30% (2) и трикаптаноламина: 20% (3); *г* — ПЭГ-3000 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30% (5); *д* — ПЭГ-3000 0 (1), 1 (2), 3 (3), 5% (4); *е* — ПЭГ-40 000 0 (1), 0,1 (2), 1% (3)

Именно поэтому это количество воды (10—13%), связанное со структурой желатины [8], не могут заменить в принципе какие-либо другие низкомолекулярные вещества. Наблюдаемое же повышение ударопрочных свойств желатины при увеличении давления пара воды до 0,5—0,6 (рис. 3, *a*—*в*) обязано только повышению влагосодержания самой желатины (до 10—13%), т. е. совершенствованию структуры желатины, а не содержанию в ней модифицирующих низкомолекулярных веществ. Если желатина без модифицирующих добавок сорбирует 12—13% воды при $p/p_0=0.4$ [8], то в присутствии низкомолекулярных веществ это количество энергетически связанной с желатиной воды сорбируется при $p/p_0=0.5—0.6$. Анализ изотерм сорбции желатины с низкомолекулярными веществами в координатах уравнения БЭТ [10] также показал, что линей-

ность этих изотерм сорбции соблюдается до значения $p/p_0=0,5-0,6$. Следовательно, модифицирующий эффект от вводимых в желатину водорастворимых низкомолекулярных веществ, т. е. увеличение сопротивляемости пленок ударным механическим воздействиям, превышающей сопротивляемость желатиновых пленок без добавок, наблюдается только после достижения критического уровня воды в желатине при дальнейшем повышении влагосодержания системы за счет сорбции воды самими модифицирующими веществами, находящимися в ней в свободном состоянии. Из этого вытекает, что применение, по-видимому, любых низкомолекулярных модифицирующих веществ с целью улучшения механических свойств желатины является нецелесообразным в условиях пониженной влажности и в температурных пределах стеклообразного состояния желатины. Иная картина наблюдается при введении в желатину ПЭГ, образующих с ней ограниченно совместимые смеси [5]. Как видно из рис. 3, г—е, сопротивляемость желатиновых пленок ударным механическим воздействиям при введении ПЭГ повышается по сравнению с самой желатиной практически в условиях от $p/p_0=0$ и до 0,7. Как и в случае низкомолекулярных веществ, зависимость ударной прочности желатиновых пленок, содержащих ПЭГ, от давления пара воды имеет экстремальный характер. Однако в данном случае максимум ударной прочности соответствует не высокомеханическому состоянию желатины, а оптимальной степени микрорасслаивания системы, зависящей от концентрации и молекулярной массы ПЭГ [5]. При повышении влагосодержания системы ($p/p_0>0,7$) происходит ее макрорасложение, что проявляется в помутнении пленок и понижении их ударной прочности. Из исследованных нами полиэтиленгликолей олигомерный ПЭГ-300 обладает высокой собственной сорбционной способностью по отношению к воде, а ПЭГ с $M=3000$ и 40 000 практически не сорбируют воду (рис. 1), и влагосодержание желатиновых пленок с ними определяется сорбционной способностью лишь самой желатины (рис. 2, д, г). В связи с этим и действие ПЭГ-300 на ударопрочностные свойства желатины (рис. 3, г) по своему характеру приближается к действию низкомолекулярных веществ (рис. 3, а—в). Однако в отличие от последних концентрационная зависимость ударной прочности желатины в случае ПЭГ-300 характеризуется не только изменением величины максимума ударной прочности пленок, но и расширением влажностного интервала использования желатиновых пленок в области низких давлений пара воды. При повышении в пленках концентрации ПЭГ-300 снижается влагосодержание системы желатина — ПЭГ (т. е. упругость паров воды), при котором можно получать достаточно удовлетворительные значения ударной прочности. Например, при концентрации ПЭГ-300, равной 20%, ударная прочность пленок соответствует $120 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$ при p/p_0 от 0,15 до 0,2, тогда как желатиновые пленки без добавок обладают такой же прочностью лишь при $p/p_0=0,4$, а пленки с глицерином, мочевиной, триэтаноламином (20%) — при $p/p_0>0,5$. Модифицирующий эффект в случае введения в желатину ПЭГ-300, обусловленный созданием микрогетерофазной системы, при $p/p_0>0,6$ усиливается и за счет достаточно высокой сорбции воды самим ПЭГ в этих условиях. В области же более низких давлений пара воды, когда ПЭГ-300 подобно низкомолекулярным веществам, несколько понижает влагосодержание желатины (рис. 2, в), эффект повышения ударной прочности пленок определяется только спецификой гетерофазной системы желатина — ПЭГ. Именно этот факт является причиной получения модифицирующего эффекта и в случае полимерных ПЭГ (рис. 3, д, е), введение которых в желатину не влияет на влагосодержание системы (рис. 2, г, д). Хотя и в данном случае получена экстремальная зависимость ударной прочности от давления пара воды окружающего воздуха, однако величина максимума ударной прочности либо практически не зависит от концентрации ПЭГ, либо может понижаться при увеличении концентрации ПЭГ (рис. 3, г—е), что является существенным отличием таких си-

стем от желатины, содержащей низкомолекулярные вещества. Это свидетельствует о принципиально иной природе модифицирующего действия невзаимодействующих и ограниченно совместимых с желатиной полимерных соединений. Зависимость ударопрочных свойств таких систем от влажностных условий окружающего воздуха проявляется не в пластифицирующем действии воды, а во влиянии влагосодержания систем на степень их расслаивания. Правильный выбор молекулярной массы и концентрации ПЭГ может обеспечить получение повышенных ударопрочных свойств желатины в условиях пониженной относительной влажности воздуха. Более того, в отличие от низкомолекулярных веществ и олигомерных ПЭГ модификация желатиновых пленок полимерными ПЭГ позволяет расширить влажностной интервал использования таких пленок и в область более высоких давлений пара воды вплоть до $p/p_0=0,9$. При такой модификации в желатиновых пленках в этих условиях отсутствует липкость, что совершенно исключено для желатины без добавок и с добавками низкомолекулярных веществ. Значения же ударной прочности желатиновых пленок с полимерными ПЭГ находятся на уровне ударной прочности желатины без добавок, находящейся в высокоэластическом состоянии (рис. 3, δ , e).

Заключение. Результаты данного исследования показали, что для всех трехкомпонентных систем (желатина — вода — модифицирующее вещество) точно так же, как и для двухкомпонентной системы (желатина — вода), зависимость ударной прочности от их влагосодержания имеет экстремальный характер. В одних случаях максимум ударной прочности связан с переходом желатины в высокоэластическое состояние (при определенном содержании воды или смеси ее с низкомолекулярным веществом), а в других случаях — с созданием оптимальной степени расслаивания системы (например, в случае смесей желатины с ПЭГ). В том и другом случае система желатина — вода — модифицирующее вещество обладает таким комплексом свойств, который обеспечивает мгновенное поглощение энергии при воздействии ударных нагрузок, препятствующее распространению быстро растущих разрушающих трещин [11]. Однако при дальнейшем повышении либо понижении влагосодержания модифицированной желатины или при увеличении содержания в этой системе модифицирующих веществ ударная прочность желатиновых пленок неизбежно падает во всех исследованных нами случаях. Это связано по крайней мере с тремя причинами: а) структурные превращения желатины при десорбции из нее энергетически связанный воды, приводящие к нарушению равновесного состояния структуры желатины и возникновению при этом внутренних напряжений; б) переход желатины в вязкотекучее состояние (например, в случае повышенного содержания воды и других совместимых с желатиной низкомолекулярных веществ); в) фазовое макрорасслоение многокомпонентной системы (например, в случае смесей желатины с ПЭГ), приводящее к созданию резких границ раздела фаз, по которым беспрепятственно проходят разрушающие трещины.

Из вышеизложенного вытекает, что любые низкомолекулярные вещества, модифицирующее действие которых связано с пластификацией желатины, достигают своей цели только при наличии в желатине критического уровня влагосодержания (10—13%). Ниже этого уровня, т. е. при разрушении или нарушении спиральной структуры желатины, пластифицирующий эффект, выражаемый повышением сопротивляемости желатины ударным механическим воздействиям, невозможен. Поэтому в последнее время особенно настоятельно изыскиваются иные пути модификации свойств желатины, одним из которых является, как известно, создание гетерофазных систем из желатины и высокомолекулярных соединений. В то же время и этот способ модификации желатины, как было показано приведенными выше экспериментальными данными, также связан некоторым образом с влагосодержанием системы.

Авторы выражают благодарность И. М. Фридману за предоставление возможности проведения этой работы, а Э. З. Файнбергу за полезные советы при ее обсуждении.

Всесоюзный научно-исследовательский
киноФотоИнститут

Поступила в редакцию
7 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Уварова, В. А. Мыльцева, Успехи научн. фотогр., 7, 150, 1960.
2. В. А. Мыльцева, В. М. Уварова, Ядерная фотография, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 187.
3. В. А. Мыльцева, К. С. Богомолов, М. Ю. Дебердеев, ЖНиПФиК, 14, 351, 1969.
4. Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A16, 1113, 1974.
5. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, О. К. Бойко, П. В. Козлов, Коллоидн. ж., 37, 9, 1975.
6. Е. М. Bradbury, C. Martin, Proc. Roy. Soc. L., A214, 183, 1952.
7. И. И. Дубовик, Диссертация, 1972.
8. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, Э. З. Файнберг, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, 231, 116, 1976.
9. J. Pouradier, A. Hodot, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 67, 1877, 1970.
10. E. Branauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
11. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.