

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 9

1977

УДК 541.64:539(199+3):668.317

## ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ЖЕЛАТИНЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТУДНЕЙ И ПЛЕНОК

*Бурдыгина Г. И. Мокина Н. В., Козлов П. В.*

Изучены физико-механические свойства желатиновых студней и пленок, полученных из смесей воды с этиленхлоридрином (ЭХГ) и ДМСО. С увеличением концентрации ЭХГ понижаются прочность студней и ударопрочностные свойства пленок в пределах стеклообразного состояния желатины. Концентрационные зависимости указанных свойств студней и пленок, полученных из смесей воды с ДМСО, имеют экстремальный характер с максимумом при 50%-ном его содержании. Ударопрочностные свойства желатиновых пленок, полученных из различных по составу водно-органических растворов, находятся в зависимости от давления паров воды окружающей среды. Изложенные экспериментальные результаты обсуждаются на основе изменений конформаций макромолекул желатины, а также физического состояния полимера и фазового состояния систем.

Известно, что конформационное состояние макромолекул желатины приобретает решающее значение в формировании физико-механических свойств желатиновых изделий. Если макромолекулы в той или иной степени образуют спиральную конформацию, желатина характеризуется высокими прочностными свойствами и достаточной эластичностью. Если же макромолекулы свернуты и образуют глобулярную конформацию, желатина характеризуется чрезвычайно хрупкими свойствами [1, 2].

Представляло интерес установление связи между конформационными состояниями макромолекул желатины и физико-механическими характеристиками студней и пленок. Такое исследование приобретает не только научное значение, но имеет и практическую цель для направленного регулирования физико-механических свойств желатиновых пленок и слоев. Это особенно важно для таких процессов формования желатиновых пленок, при которых скорость пленкообразования значительно превышает скорость структурообразования, обеспечивающего максимальную степень спирализации макромолекул.

Конформационное состояние макромолекул желатины обеспечивается изменением температуры. При пониженных температурах формируется в определенных пределах спиральная конформация, а при повышенных — осуществляется конформационный переход спираль — клубок. Однако использование температурного фактора для получения заданных конформаций макромолекул желатины в ее студнях и пленках оказалось экспериментально весьма затруднительным. Поэтому, базируясь на результатах работ [3, 4], заданное конформационное состояние макромолекул желатины достигали использованием ее водно-органических растворов при получении студней и пленок.

Концентрация желатины в студнях составляла 15%. В качестве растворяющей среды применяли смеси воды с этиленхлоридрином (ЭХГ) (до 60 об.%) и с ДМСО (до 80 об.%). Растворы желатины получали при 60° после предварительного набухания в воде или водно-органических смесях при комнатной температуре. Время формирования студней изменяли от 15 мин. до 4 суток в соответствии с работой [5]. Температура студенения составляла 4°.

Формование пленок осуществляли из 15–17%-ных растворов желатины на ацетилцеллюлозной подложке с применением экспериментальной машины, обеспечивающей полив раствора с последующим струйным охлаждением при  $\sim 0^\circ$  и сушкой при комнатной температуре. Формование пленок из растворов, содержащих 50% ЭХГ, осуществляли в кюветах из органического стекла в комнатных условиях. Время высыпания пленок составляло от 1,5 часов до 6 дней в зависимости от соотношения компонентов растворителей.

Механические свойства студней желатины изучали методом тангенциального смещения пластиинки по величине предельного напряжения сдвига [6].

Механические свойства пленок, полученных из растворов желатины в водно-органических растворителях, изучали по характеристикам их ударной прочности, определяемой на маятниковом копре [7]. Перед испытанием пленки выдерживали при различном относительном давлении паров воды ( $p/p_0$ ) в течение 5–6 суток. Результаты испытания пленок на копре подвергали статистической обработке при доверительной вероятности 0,95.

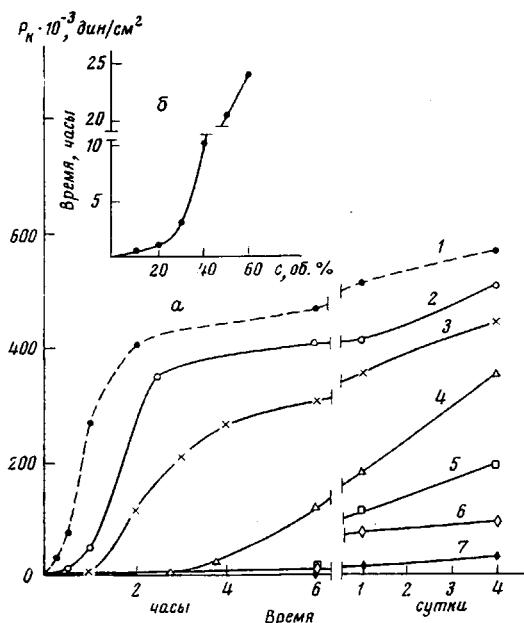


Рис. 1. а – Изменение со временем предельного напряжения сдвига  $P_k$  студней желатины при концентрации ЭХГ 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 60 об.% (7); б – зависимость времени индукционного периода структурообразования студней желатины от концентрации ЭХГ

**Система желатина — вода — ЭХГ.** На рис. 1, а представлены кинетические кривые изменения предельного напряжения сдвига студней, содержащих ЭХГ. Как видно из кривых, постепенная замена воды на ЭХГ приводит к уменьшению скорости нарастания прочности студня. При этом существенно увеличивается и время индукционного периода структурообразования (рис. 1, б). Из концентрационных зависимостей предельного напряжения сдвига (рис. 2) видно, что при повышении концентрации ЭХГ прочность желатинового студня резко падает. Это падение наблюдается как для начального периода структурообразования (1 час), так и для студня с полностью сформированной структурой (4 суток). Желатиновые студни с содержанием ЭХГ  $> 60\%$  теряют способность к застудневанию вообще (рис. 1, а и 2). Такая закономерность понижения предельного напряжения сдвига студня желатины наблюдается, как известно, и при повышении температуры [8].

Изучение ударопрочностных свойств желатиновых пленок, полученных из растворов, содержащих ЭХГ, показало, что сопротивляемость ударным воздействиям пленок с нормальным и пониженным влагосодержанием существенно уменьшается при увеличении концентрации ЭХГ в исходном

растворе желатины (рис. 3, кривые 1–3). В условиях повышенной влажности воздуха падение ударной прочности наблюдается только для пленок, полученных из растворов, содержащих 10% ЭХГ (кривые 4, 5). Дальнейшее же увеличение концентрации ЭХГ способствует более полному проявлению влияния повышенного влагосодержания, приводящего к увеличению ударопрочностных характеристик желатиновых пленок.

**Система желатина — вода — ДМСО.** Влияние ДМСО на кинетику изменения прочностных

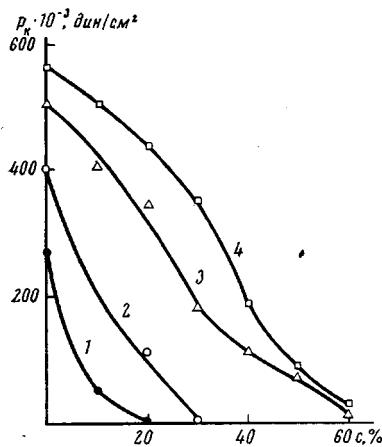


Рис. 2

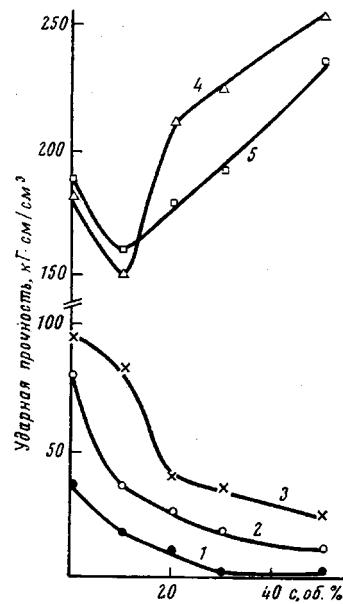


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига студней желатины от концентрации ЭХГ для различного времени студенения: 1 – 1; 2 – 2 часа; 3 – 1; 4 – 4 суток

Рис. 3. Зависимость ударной прочности пленок от концентрации ЭХГ в исходных растворах желатины при  $p/p_0=0$  (1), 0,3 (2), 0,65 (3), 0,8 (4) и 0,9 (5)

свойств студня желатины показано на рис. 4. При постепенной замене воды на ДМСО существенно изменяется характер кинетических кривых, а также скорость роста прочности студня (рис. 4, а). Это особенно хорошо видно из рис. 4, б, где представлены кинетические кривые изменения предельного напряжения сдвига студней в первые 2 часа студенения. Введение ДМСО в водные растворы желатины приводит также к изменению времени индукционного периода структурообразования (рис. 4, в); при концентрации ДМСО 10–50% индукционный период составляет 15 мин., а при содержании ДМСО >50% индукционный период резко увеличивается. Именно при этой концентрации ДМСО наблюдается столь же существенное изменение характера кинетических кривых.

В отличие от студней, полученных из растворов желатины в воде и ЭХГ, концентрационные зависимости предельного напряжения сдвига студней, содержащих ДМСО, имеют экстремальный характер с максимумом при 50% ДМСО (рис. 5). Этот максимум проявляется уже через 1 час после начала структурообразования (кривая 1) и затем по мере времени студенения величина его резко возрастает (кривые 2–5). При этом следует отметить, что студни с содержанием ДМСО 40–60% через 2 часа студенения проявляют такие высокие эластические свойства, которые не позволили определить предельное напряжение сдвига этих студней использованным нами методом (кривая 3). Через 1 сутки не представлялось возможным количественно оценить прочностные свойства студней уже

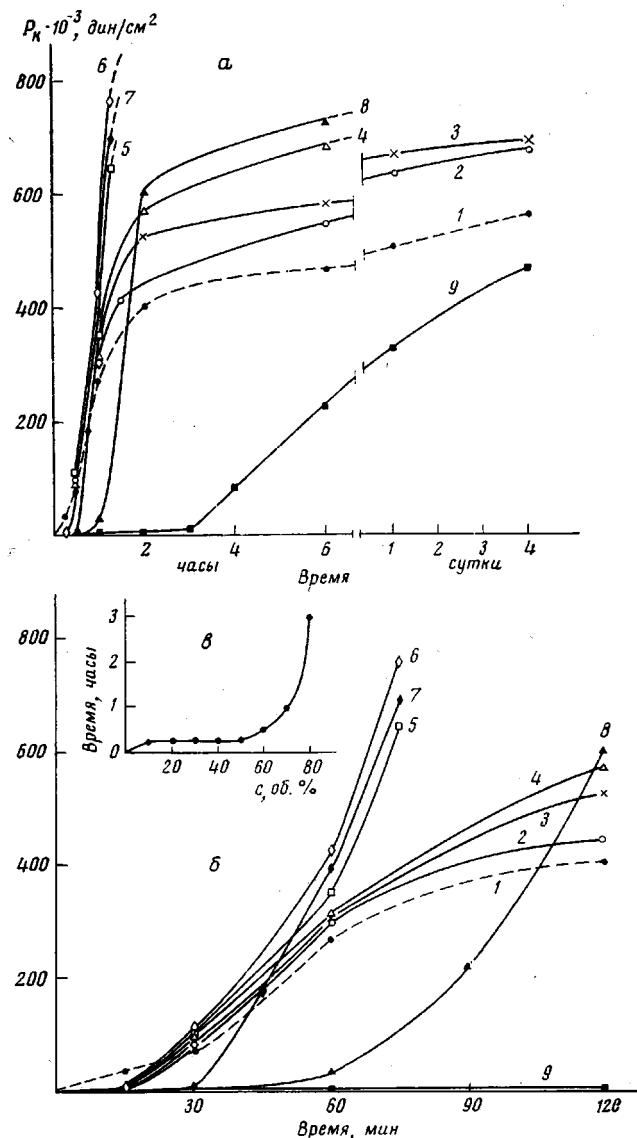


Рис. 4. а – Изменение со временем предельного напряжения сдвига студней желатины при концентрации ДМСО: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8) и 80 об.% (9); б – то же, в первые 2 часа студенчения; в – зависимость времени индукционного периода структурообразования студней желатины от концентрации ДМСО

с содержанием ДМСО 30–70% (кривые 4, 5). Высокие эластические свойства желатиновых растворов и студней, содержащих ДМСО, наблюдались ранее в работе [9].

Концентрационные зависимости изменения ударной прочности пленок, полученных из растворов желатины, содержащих различное количество ДМСО, приведены на рис. 6. Как видно, указанные зависимости ударопрочностных свойств желатиновых пленок, как и в случае предельного напряжения сдвига студней (рис. 5), имеют экстремальный характер с наличием максимума, соответствующего также 50%-ному содержанию ДМСО в исходном растворе. Однако этот максимум отчетливо проявляется при нормальном и повышенном влагосодержании пленок (рис. 6, кривые

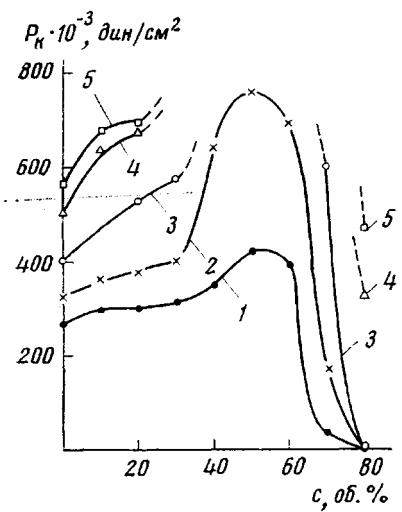


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость предельного напряжения сдвига студней желатины от концентрации ДМСО для различного времени студенения: 1 – 1 час; 2 – 1 час 15 мин.; 3 – 2 часа; 4 – 1, 5 – 4 суток

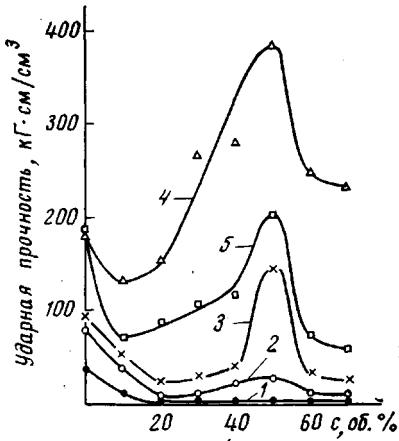


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость ударной прочности желатиновых пленок от концентрации ДМСО в исходных растворах желатины при  $p/p_0=0$  (1), 0,3 (2), 0,65 (3), 0,8 (4) и 0,9 (5)

3–5) и отсутствует при пониженной влажности окружающего воздуха (кривая 1). В то же время ударная прочность пленок с пониженным и нормальным влагосодержанием существенно уменьшается при концентрации ДМСО в растворах желатины до 20%, а пленок с повышенным влагосодержанием – при концентрации ДМСО до 10% (рис. 6). В этой области концентраций органических растворителей в желатиновых растворах изменение ударопрочностных свойств пленок, полученных из смесей вода – ДМСО, идентично таковому пленок, полученных из смесей вода – ЭХГ.

#### Обсуждение результатов

Введение ЭХГ и ДМСО в водные растворы желатины приводит к разрушению коллагеноподобной спиральной структуры желатины, либо к предотвращению ее ренатурации. При содержании органических растворителей  $> 30\%$  макромолекулы желатины в растворах и пленках находятся в конформации статистического клубка. Это следует из изменений величин отрицательного оптического вращения в растворах желатины, а также из результатов рентгеноструктурного анализа пленок (отсутствие рефлекса, соответствующего  $d=2,9 \text{ \AA}$ ) [3, 4, 9]. О степени свернутости макромолекул желатины в пленках, полученных из смесей воды с ЭХГ и ДМСО, можно судить также и по величине теплового сверхсокращения пленок [10]. Как видно из рис. 7, с увеличением в растворах желатины концентрации ЭХГ и ДМСО величина сверхсокращения пленок уменьшается и практически отсутствует уже в пленках, полученных при содержании их в растворах  $> 30\text{--}40\%$ . Ранее аналогичные данные были получены в работе [4]. Следовательно, при замене воды на органические растворители происходят, прежде всего, конформационные превращения (спираль – клубок) макромолекул желатины.

В то же время при использовании ЭХГ и ДМСО все-таки не представляется возможным оценить вклад спиральной структуры желатины в формирование прочностных свойств студней и пленок, так как не удается

отделить процесс спиралеобразования от общего процесса структурирования системы при ее застудневании. Тот факт, что при замене воды на ЭХГ повышается время индукционного периода структурообразования раствора желатины, и в конечном итоге ( $> 60\%$  ЭХГ) раствор теряет способность к застудневанию (рис. 1), свидетельствует о том, что ЭХГ препятствует не только спирализации макромолекул желатины, но и структурированию системы вообще. И то и другое приводит к понижению прочностных свойств как студней (рис. 2), так и пленок (рис. 3) желатины. Однозначно оценить роль коллагеноподобных спиральных образований в формировании механических свойств желатиновых студней и пленок не удается

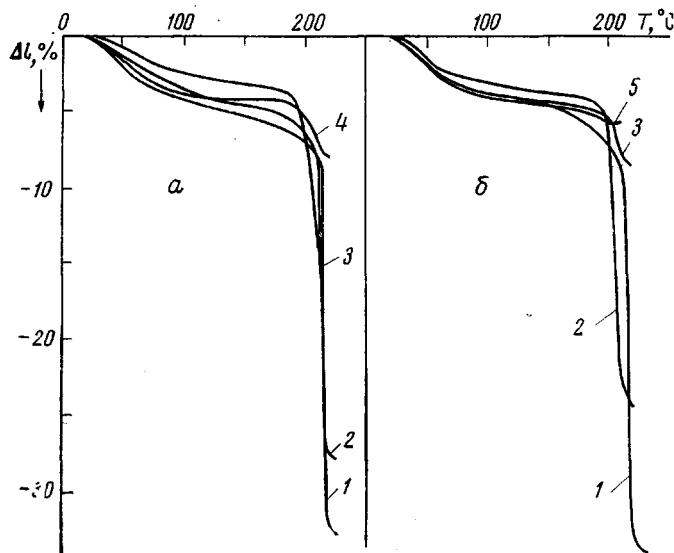


Рис. 7. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновых пленок, полученных из растворов, содержащих ЭХГ (а) и ДМСО (б) при концентрации 0 (1); 10 (2); 30 (3); 40 (4) и 50 об.% (5)

также и в случае замены воды на ДМСО. Экстремальный характер зависимости прочностных свойств студней (рис. 5) и пленок (рис. 6) от концентрации ДМСО свидетельствует о том, что имеют место, по крайней мере, два противоположно направленных процесса. С одной стороны, ДМСО, так же как и ЭХГ, препятствует спирализации макромолекул желатины [3, 9, 11], что приводит к понижению ударопрочностных свойств пленок (рис. 6, до содержания 20% ДМСО в исходном растворе). Это понижение ударной прочности пленок можно отнести именно за счет уменьшения степени спиральности макромолекул, а не вследствие деструктурирования системы, так как при указанных выше концентрациях ДМСО время индукционного периода практически не изменяется, а прочность студней даже повышается (рис. 4). С другой стороны, введение ДМСО в растворы желатины приводит к процессам, способствующим упрочнению системы, которое достигает своего максимума в студнях и пленках при 50% ДМСО. Авторы работы [9] объясняют возрастание прочности желатинового студня образованием в его сетке связей другой природы с участием ДМСО. При постепенном переходе к чистому ДМСО эти связи разрушаются, что и приводит затем к понижению прочностных свойств студня, а при содержании ДМСО  $> 80\%$  — к отсутствию застудневания системы вообще [9]. Однако, если упрочнение студня можно было бы отнести за счет образования связей другой природы с участием ДМСО, то

весьма трудно объяснить причину разрушения этих связей и, следовательно, понижения прочности студня при дальнейшем увеличении концентрации ДМСО.

В то же время нами было замечено, что введение в водные растворы желатины 50% ДМСО вызывает слабое помутнение студня, переходящее в побеление при дальнейшем увеличении концентрации ДМСО в системе или при ее охлаждении. Этот визуально наблюдаемый факт свидетельствует о расслоении такой системы. Известно, что при добавлении в водные растворы желатины некоторых органических жидкостей наблюдается явление расслаивания системы (коацервация) [12, 13], приводящее также к экстремальной концентрационной зависимости предельного напряжения сдвига студня [14]. Максимум предельного напряжения сдвига студня при содержании в нем 50% ДМСО соответствует, по-видимому, оптимальной степени микрорасслоения системы. При дальнейшем увеличении концентрации ДМСО происходит макрорасслаивание системы с появлением резких границ раздела (побеление студня), что и приводит к такому же резкому падению прочности студня (рис. 5). При этом следует отметить, что процесс деспирализации макромолекул желатины, вызываемый действием ДМСО, способствует, по-видимому, коацервации системы. Действительно, помутнение студня, наибольшее упрочнение и повышение его эластичности наблюдается при полном переходе макромолекул желатины в конформацию статистического клубка. Все изложенное выше объясняет и аналогичные изменения ударопрочных свойств желатиновых пленок, полученных из смесей вода – ДМСО (рис. 6). Максимум ударной прочности пленок также связан с оптимальной степенью микрорасслоения системы (рис. 6). Наличие гетерофазной структуры пленок подтверждается их помутнением. Полученные результаты согласуются с данными работы [15] по ударопрочностным свойствам желатиновых пленок, модифицированных полиэтиленгликолем, образующими с желатиной гетерофазную систему.

Необходимо отметить, что свойства желатиновых пленок, полученных из различных по составу водно-органических растворов, нельзя рассматривать вне зависимости от давления паров воды окружающей среды. Анализ приведенных на рис. 8 кривых позволяет выделить условно две области, соответствующие  $p/p_0=0-0,65$  и  $0,65-0,9$ , в которых механические свойства желатиновых пленок резко различаются. В области  $p/p_0=0-0,65$  желатина в пленках находится в стеклообразном состоянии и чрезвычайно чувствительна к структурным изменениям (деспирализации) макромолекул, вызываемым присутствием в растворах ЭХГ и ДМСО. Чем выше степень деспирализации, тем ниже ударная прочность пленок и тем меньшее влияние оказывает на это свойство повышение влагосодержания желатины в области  $p/p_0=0-0,65$  (рис. 8, а, б).

При  $p/p_0=0,65-0,9$  желатина в пленках претерпевает переходы в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние, что и определяет экстремальную зависимость ударопрочных свойств с максимумом при  $p/p_0=0,8$ , соответствующим высокоэластическому состоянию желатины [16]. Переход желатины в вязкотекучее состояние ( $p/p_0=0,9$ ) сопровождается резким падением ударной прочности пленок. Однако и в этих физических состояниях желатина проявляет зависимость ударопрочных свойств от конформационного состояния макромолекул и степени расслоения системы (рис. 8). Все изложенное выше полностью подтверждается дополнительно проведенными испытаниями ударопрочных свойств желатиновых пленок, полученных из смесей воды с формамидом (рис. 8, в), являющимся, так же как ЭХГ и ДМСО, растворителем желатины, предотвращающим ренатурацию ее спиральной структуры [11], действие которого на свойства студней и пленок желатины было изучено ранее в работах [9, 17, 18]. Аналогичную закономерность поведения желатиновых пленок в зависимости от их влагосодержания и конформационного

состояния макромолекул наблюдали в работе [1], хотя эти состояния достигались изменением температуры.

Наконец, представляет интерес вытекающее из полученных результатов заключение о том, что и в отсутствие спиральной структуры желатины можно получить весьма прочные и эластичные студни, значительно превосходящие по этим характеристикам водные студни (рис. 5 и [9]), а также пленки, сопротивляемость которых ударным воздействиям находится на уровне пленок из желатины со спиральной конформацией ее макромолекул (рис. 6 и 8). Правда, в данном случае это относится к желатиновым пленкам с нормальным влагосодержанием (рис. 6, кривая 3), но,

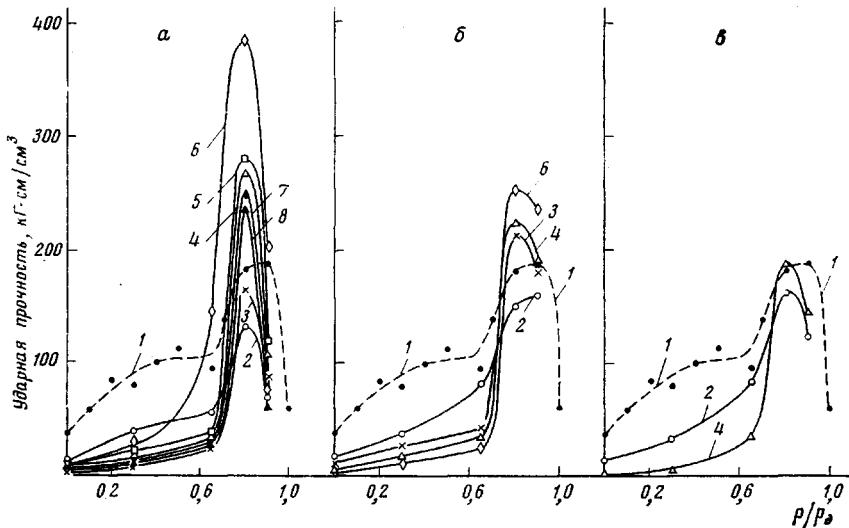


Рис. 8. Зависимость ударной прочности желатиновых пленок, полученных из растворов, содержащих ДМСО (а), ЭХГ (б) и формамид (в) от относительного давления паров воды при концентрации органических растворителей 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7) и 70 об.% (8)

тем не менее, полученный факт свидетельствует о принципиальной возможности улучшения физико-механических свойств желатиновых пленок с глобулярной структурой не только химическими [19], но и физико-химическими методами модификации.

Авторы выражают благодарность В. Н. Измайловой и Л. З. Роговиной за полезное обсуждение отдельных разделов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский  
киноФотоИнститут

Поступила в редакцию  
22 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Bradbury, C. Martin, *Nature*, **168**, 837, 1951; *Proc. Roy. Soc.*, **A214**, 183, 1952.
2. В. А. Пчелин, Докл. АН СССР, **180**, 402, 1968.
3. П. В. Козлов, А. И. Ундзенас, В. П. Мерзлов, С. Г. Розенберг, Докл. АН СССР, **185**, 118, 1969.
4. А. И. Ундзенас, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1968.
5. В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, *Самир Абу Али*, Докл. АН СССР, **164**, 131, 1965.
6. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, **49**, 354, 1945.
7. Л. П. Заруцкий, М. Г. Мазырин, Ж. Ф. Мотенева, А. И. Серебренников, С. А. Тупалова, И. М. Фридман, Труды НИКФИ, 1975, вып. 76, 10.
8. В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Структурообразование в белковых системах, «Наука», 1974.
9. В. А. Григорьева, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **A17**, 143, 1975.
10. П. В. Козлов, Г. И. Бурдыгина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., **22**, 68, 1977.
11. J. Q. Umberger, Photogr. Sci. and Engng., **11**, 385, 1967.

12. Т. Н. Евреинова, Концентрирование веществ и действие ферментов в коацерватах, «Наука», 1966.
  13. К. Б. Серебровская, Коацерваты и протоплазма, «Наука», 1971.
  14. А. С. Жолболовына, В. Н. Измайлова, Р. И. Пискарева, Изв. АН КазССР, серия химич., 1971, № 3, 36.
  15. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, О. К. Бойко, П. В. Козлов, Коллоидн. ж., 37, 9, 1975.
  16. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, Э. З. Файнберг, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, 231, 116, 1976.
  17. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Л. Л. Аксенова, Высокомолек. соед., A13, 1451, 1971.
  18. Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A16, 1113, 1974.
  19. Л. М. Ярышева, Кандидатская диссертация, МГУ, Москва, 1975.
-