

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541.64:668.317

### КИНЕПЕТИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ

*Трапезников А. А., Нагаслаева С. Д.*

При деформировании ( $\gamma = \text{const}$ ) 2%- $\text{--}$  6%- $\text{--}$  и 20%-ного студней желатины происходит кинептическое упрочнение структуры студней вследствие образования дополнительного числа связей между молекулами желатины. При достижении  $\gamma_r = 0,7\text{--}2,4$  отн. ед студень разрушается. Повторное деформирование разрушенного студня также приводит к упрочнению студня, но с меньшими значениями предела прочности, модуля и разрывной деформации. Студни технической фотоэмulsionии обнаруживают упрочнение структуры при деформировании, но более слабое.

Упрочнение при деформировании монослоев на поверхности воды, гелеобразных объемных систем, содержащих алюминиевые мыла, наполненных аэросилом гелей алюминиевых мыл и растворов полизобутилена [1—3] показывает, что это явление широко распространено в разнобразных дисперсных системах. Некоторые данные о повышении модуля сдвига в студнях желатины были получены в работах [4, 5]. В работе [4] это было установлено для 5,5%-ного студня, а в работе [5] — для 2%-ного студня, но не было найдено для 5%-ного студня, а для 20%-ного студня модуль сдвига наоборот уменьшался при увеличении напряжения. При этом применяли метод постоянного напряжения и измеряли возникающую «мгновенную» деформацию, величины которой не превышали 60% (0,6 отн. ед).

Явление упрочнения при деформировании, протекающее со значительной скоростью и быстро исчезающее после снятия напряжения, т. е. относящееся к быстро релаксирующим процессам в полимерных системах, было названо кинептическим [6]. В последнее время было показано, что оно имеет место в геле алюминиевого мыла при измерении динамического модуля сдвига  $G'$  одновременно с однонаправленным деформированием [3]. Упрочнение при деформировании наблюдается при «высоких» и отсутствует при «низких» скоростях деформации [7]. Этот метод был применен и в данной работе к студням желатины разной концентрации (от 2 до 30%), а также к студням желатины, содержащим цветные компоненты, с целью выяснения возможности возникновения упрочнения в упруго-хрупких телах, в которых напряжения почти не релаксируют обратимо.

Поскольку деформирование студня даже до предела прочности, наблюдающегося при величине деформации  $\gamma_r = 1\text{--}2,4$  отн. ед и низкой скорости деформации  $\dot{\gamma}$ , требует значительного времени (0,5—4 часа), надо было быть уверенным, что изменение модуля  $G'$  связано именно с процессом деформации, а не с продолжающимся нарастанием  $G'$  вследствие созревания или старения студня. Поэтому измерения, как правило, проводили через сутки или двое суток после приготовления студня, когда скорость созревания уже сильно замедлена. Однако некоторые опыты, проведенные в день приготовления студня, также показали, что упрочнение, т. е. повышение  $G'$  при деформировании студня, имеет место.

Методика измерения основана на том, что с момента начала сдвигового деформирования студня при определенной  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$  ( $\gamma=\text{const}$ ) и вращении наружного цилиндра внутренний цилиндр удерживают в первоначальном положении путем закручивания верхнего конца динамометра в противоположном направлении по методу компенсации [8]. В процессе такого деформирования на внутренний цилиндр время от времени накладывают периодическое поле с помощью генератора и находят резонансную частоту, соответствующую максимуму амплитуды. При этом поддерживают малую величину амплитуды в пределах линейной области деформации [9] (практически не более 3%). Измеряя таким способом изменяющиеся значения  $\omega$ , на протяжении всего одностороннего деформирования, получают зависимость  $G'$  от величины общей деформации  $\gamma$  наряду с зависимостью напряжения сдвига  $P(\gamma)$ , измеряемого по углу закручивания динамометра. После перехода

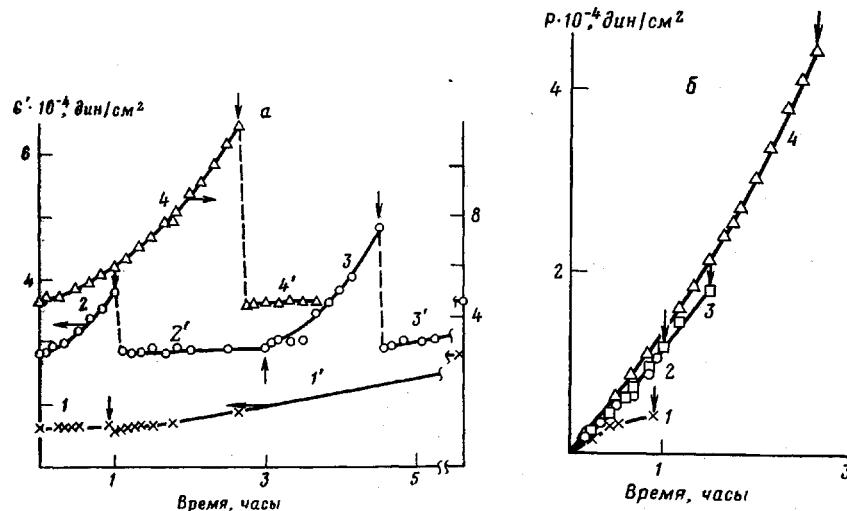


Рис. 1. Деформирование 6%-ного студня желатины при  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ , 20°:  
а — изменение модуля при деформировании (1, 2, 3, 4), после разгрузки динамометра (2', 3', 4'); 1' — созревание; б — зависимость  $P(\tau)$  при  $t_{\text{стар}}=4$  (1), 24 (2) и 48 час. (4); 3 — повторное деформирование. Здесь и на рис. 2, 3 и 5 стрелками, направленными вверх, показаны моменты начала деформирования ( $\gamma=\text{const}$ ), а стрелками, направленными вниз, — моменты прекращения деформирования ( $\gamma=0, P=0$ )

напряжения  $P$  через максимум  $P_r$  к напряжению стационарного течения  $P_s$  внутренний цилиндр продолжает удерживаться в исходном положении (при уменьшении угла закручивания динамометра), поэтому никакого изменения  $\dot{\gamma}$  в момент скачка от  $P_r$  к  $P_s$  не происходит, а изменения  $G'$  наблюдаются. Кроме того, если одностороннее деформирование прекратить ( $\gamma \rightarrow 0$ ), а динамометр не освободить, может пойти релаксация напряжения, которую легко регистрировать по углу закручивания динамометра, необходимому для поддержания постоянной деформации  $\gamma$ . Одновременно измеряют модуль  $G'$ . Модуль может быть измерен и после освобождения динамометра от внутреннего цилиндра, т. е. после полного снятия напряжения студня и нового присоединения динамометра к цилиндру.

На рис. 1, а показаны кривые для 6%-ного студня, деформированного при  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ . Деформирование было начато через 4 часа после охлаждения студня до 20° (от первоначальной температуры термостата  $T_0=40^\circ$ ). При этом модуль  $G'$  оставался на низком уровне практически без изменений в течение 1 часа (кривая 1). Затем проводили наблюдение за созреванием студня без деформирования (кривая 1'). Через 20 час.  $G'$  достигает значения  $3,8 \cdot 10^4$  дин/см $^2$ . Эта величина является начальной на кривой 2, отражающей влияние деформирования, при котором  $G'$  непрерывно повышается до момента прекращения деформирования. Последующая разгрузка студня ( $P \rightarrow 0$ ) приводит к понижению  $G'$  до значения, соответствующего началу деформирования (после старения), которое в течение 2 час. отдыха остается постоянным (кривая 2'). Это показывает, что структура, соответствующая измененной величине

$G'$ , не сохраняется, т. е. повышенное значение  $G'$  свойственно только деформированному состоянию и оно является обратимым.

Повторное деформирование студня после разгрузки и длительного отдыха приводит к более сильному упрочнению, которое выражается большим абсолютным приростом модуля  $\Delta G' = G' - G_0'$  (кривые 3, 4), но, по-видимому, более слабым относительным приростом  $\Delta G'/G_0'$ , где через  $G_0'$  обозначен  $G'$ , соответствующий началу данного деформирования.

На рис. 1, б показаны кривые  $P(\tau)$ , где  $\tau$  — время деформирования, соответствующее кривым рис. 1, а, из которых видно, что свойства студня через 24 и 48 час. старения близки (произошло только слабое повышение напряжения). Согласно этим кривым, дифференциальный модуль  $G = \Delta P / \Delta \gamma$  немного повышается при увеличении  $\gamma$ , но значительно слабее, чем изменяется  $G'$ .

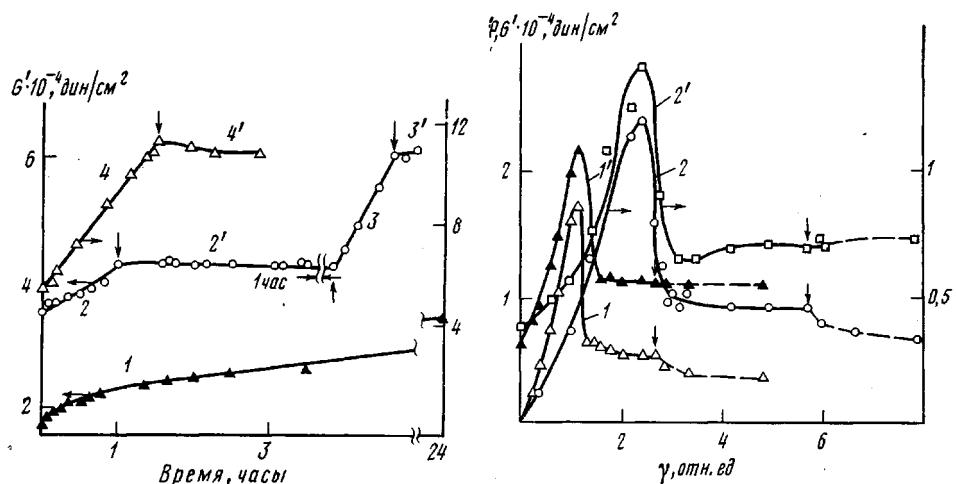


Рис. 2

Рис. 2. Изменение модуля  $G'(\tau)$  при старении (1), при деформировании (2, 3, 4), в процессе релаксации напряжения ( $2'$ ,  $3'$ ,  $4'$ )

Рис. 3. Зависимость  $P(\gamma)$  (1, 2) и  $G'(\gamma)$  (1', 2') для 6%-ного студня желатины: 1, 1' —  $\tau_{\text{сост}}=3$  часа,  $25^\circ$  и  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ; 2, 2' —  $\tau_{\text{сост}}=2$  часа,  $25^\circ$  и  $\dot{\gamma}=2 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$

На рис. 2 показан аналогичный опыт по деформированию (кривая 2) после старения, но с прекращением деформирования без разгрузки, т. е. при релаксации напряжения и модуля  $G'(\tau)$  (кривая 2') в течение 3 час. Модуль  $G'$  в процессе релаксации остается практически постоянным. Третье деформирование (кривая 4) на трети сутки старения студня аналогично первому деформированию, но эффект упрочнения выражен не так сильно, как при втором деформировании (кривая 3).

На рис. 3 показаны кривые изменения  $G'(\gamma)$  и  $P(\gamma)$  для 6%-ных студней, охлажденных до  $25$  и  $26^\circ$  и выдержаных в течение 2 и 3 час., при  $\dot{\gamma}=2 \cdot 10^{-3}$  и  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$  соответственно. Из этих опытов следует, что при  $\gamma=\dot{\gamma}$ , напряжение проходит через острый максимум  $P_r$ , поникается до стационарного  $P_s$  и соответственно изменяется  $G'$ . После прекращения деформирования ( $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ) имеет место слабая релаксация  $P$ , но  $G'$  практически не релаксирует. На рис. 4 приведены  $G'(\gamma)$  и  $P(\gamma)$  для студня, охлажденного до  $20^\circ$  и выдержанного в течение 2,5 час. при  $\gamma=-1 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ , с переходом через  $P_r$ ,  $\gamma$ , и  $G'_r$ . Повторное деформирование дает понижение значений  $P_r$ ,  $\gamma$ , и  $G'_r$ , но общие закономерности сохраняются. Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что понижение температуры измерения с  $25-26^\circ$  до  $20^\circ$  приводит к образованию более

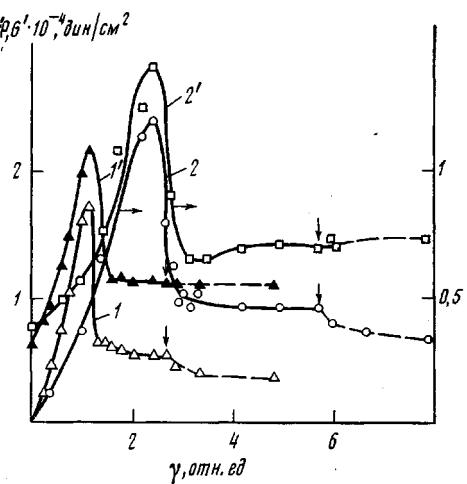


Рис. 3

жесткого студня, структура которого при достижении  $\gamma_r$  разрушается необратимо, т. е. она практически не тиксотропна.

На рис. 5 представлены данные для 2%-ного студня, деформированного при  $20^\circ$  через 22 и 63 часа созревания при  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ . Из кривых следует, что общая закономерность изменений  $G'(\gamma)$   $P(\gamma)$  сохраняется прежней, хотя повышение  $G'$  и  $P$  в процессе деформирования выражено сильнее, чем в случае 6%-ного студня. Повышение  $G'$  происходит от 0,3—0,7 до 1,5—3,8·10 $^4$  дин/см $^2$ . Выпуклость кривой  $P(\gamma)$  к оси абсцисс означает, что дифференциальный «статический» модуль  $G=\Delta P/\Delta\gamma$  также растет при деформировании, однако увеличение этого модуля  $G$  происходит только в ~2 раза, тогда как увеличение  $G'$  в 4—5 раз. Это отличие объясняется тем, что  $G'$  измеряется при сравнительно

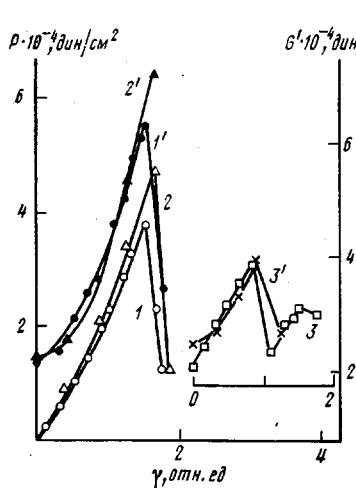


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $P(\gamma)$  (1, 2, 3) и  $G'(\gamma)$  (1', 2', 3') для 6%-ного студня желатины при  $20^\circ$ :

1, 1' —  $\tau_{\text{созр}}=2$  часа 35 мин.,  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ; 2, 2' —  $\tau_{\text{созр}}=2$  часа 20 мин.,  $\dot{\gamma}=2,6 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ;  
3, 3' — повторное деформирование через 1 час 45 мин. после 2, 2'

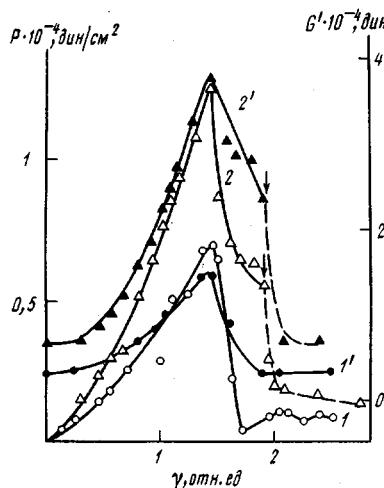


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $P(\gamma)$  (1, 2) и  $G'(\gamma)$  (1', 2') для 2%-ного студня желатины при  $20^\circ$ ,  $\dot{\gamma}=1 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ,  $\tau_{\text{созр}}=22$  (1, 1') и 63 часа (2, 2')

высокой скорости деформации ( $\omega \geq 30$  сек $^{-1}$ ). Из рис. 5 видно, что при более высоком значении  $G'$  (в результате старения) упрочнение выражено сильнее. Интересно, что в ряде случаев в начале кривой наблюдается участок слабого изменения  $G'$ , показывающий, что его основной рост происходит при более сильном увеличении деформации. После прекращения деформирования при  $\gamma > \gamma_r$ , в этом студне идет быстрая релаксация как напряжения  $P$ , так и модуля  $G'$ , следовательно, сетка в таком сравнительно малоконцентрированном студне намного слабее и узлы легче распадаются, чем в 6%-ном студне.

На рис. 6, а показаны кривые  $G'(\gamma)$  и  $P(\gamma)$  для 20%-ного студня, из которых следует, что упрочнение имеет место и в этом случае, однако по абсолютной величине прирост  $G'$  до его максимального значения не превышает 2—2,5 раза, т. е. он в ~2 раза слабее, чем в 2%-ном студне. Таким образом, отличие между 2%- и 20%-ным студнями соответствует найденному в работе [5], однако по нашим опытам упрочнение происходит в обоих студнях.

На рис. 6, б показаны данные для образца технической фотоэмulsionии (6%-ной желатины с желтой цветной компонентой Шосткинского химкомбината). Несмотря на то что измерения проводили только через 2,5 часа созревания студня, общие закономерности сохраняются. Величина началь-

ногого модуля сдвига  $G_0' = 4,2 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup> для фотоэмulsionии превышает в ~2 раза  $G_0' = 2,1 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup> 6%-ного студня, выдержанного также в течение 2,5 час. при той же температуре (20°). Более сильное упрочнение технической fotoэмulsionии вызвано, по-видимому, влиянием различных компонент, входящих в состав эмульсии, в частности бромистого серебра, усиливающих структурообразование за счет дополнительного числа связей в студне.

На рис. 6, *a* показано изменение  $P(\gamma)$  и  $G'(\gamma)$  для 6%-ного студня желатины с ацетатом хрома через 3,5 часа созревания, который вводили при приготовлении студня. В присутствии дубителя, вызывающего дополнительное образование «вулканизационной» сетки, также происходит упрочнение и повышение модуля  $G'$  при деформировании. При введении дубите-

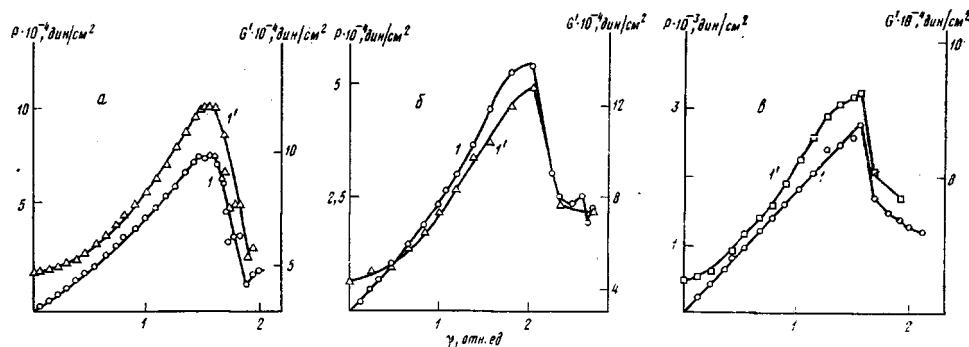


Рис. 6. Зависимость  $P(\gamma)$  (*I*) и  $G'(\gamma)$  (*I'*) при  $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup>:  
*a* — 20%-ный студень желатины, 20°,  $t_{\text{созр}}=24$  часа; *б* — техническая fotoэмulsionия Шосткинского химкомбината, 20°,  $t_{\text{созр}}=2$  часа 30 мин.; *в* — 6%-ный студень желатины с ацетатом хрома, 25° и  $t_{\text{созр}}=3$  часа 50 мин.

ля студень получается более хрупким, чем студень желатины при той же температуре (25°) (рис. 3, кривые 2, 2') и его упрочнение относительно более слабым. Возможно, что это обусловлено затруднениями, вызванными образованием дополнительных связей с дубителем.

В 30%-ном студне желатины также наблюдается повышение модуля при деформировании, однако такой студень претерпевает уже при малых деформациях ( $\gamma \geq 0,18$  отн.ед) постепенное разрушение структуры и, по-видимому, отрыв от стенки цилиндра, приводящие к скачкообразному уменьшению напряжения и модуля. Вместе с тем величина  $G'$  в этом случае (при измерениях только в поле периодических деформаций) начинает быстро понижаться уже при  $\gamma \geq 0,03$  отн.ед, т. е. значительно раньше, чем это наблюдается в студнях меньших концентраций.

Из полученных данных об обратимости величин модуля после разгрузки системы следует, что повышение модуля связано с образованием дополнительных легкоподвижных связей. Поскольку увеличение динамического модуля  $G'$  выражено сильнее, чем «статического»  $G$ , можно заключить, что образующиеся связи подвержены быстрой релаксации, следовательно, они относятся к участкам молекул типа малых звеньев, боковых цепей или водородных связей. Вероятно, что деформация сетки приводит к возможности возникновения таких связей между соседними молекулами, т. е. образование такой дополнительной структуры соответствует определению, вложенному в термин кинетического упрочнения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *A. A. Трапезников*, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, Киев, 1952, стр. 175; Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1955.
  2. *A. A. Трапезников, В. Г. Тараненко*, Коллоидн. ж., 36, 1002, 1974; 38, 616, 1976; Докл. АН СССР, 216, 1109, 1974.
  3. *В. Г. Тараненко, А. А. Трапезников*, Коллоидн. ж., 37, 1019, 1975.
  4. *A. G. Ward, P. R. Saunders*, Rheologye, Theory and Appl., 2, 313, 1958.
  5. *В. А. Григорьева, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский*, Высокомолек. соед., A17, 143, 2045, 1975.
  6. *A. A. Трапезников*, Вестник АН СССР, 6, 70, 1960; Труды VII Международного Конгресса по реологии, Готеборг, 1976, стр. 320.
  7. *A. A. Трапезников, С. Д. Нагаслаева*, Коллоидн. ж., 40, 712, 1978.
  8. *A. A. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина*, Коллоидн. ж., 25, 703, 1963.
  9. *В. Г. Тараненко*, Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
- 

## KINEPECTIC STRENGTHENING OF GELATIN GELS

*Trapeznikov A. A., Nagaslaeva S. D.*

### Summary

Kinepectic strengthening of the structure of gelatin gels occurs under deformation ( $\dot{\gamma}=\text{const}$ ) of 2%, 6% and 20% gelatin gels due to the formation of an additional number of bonds between gelatin molecules. When attaining  $\gamma_r=0.7-2.4$  relative units, the gel is destracted. The repeated deformation of the gel destracted also leads to the gel strengthening, but with lower values of the strength limit, modulus and break deformation. Industrial photoemulsion gels reveal the structure strengthening under deformation, but weaker.

---