

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНКАХ

*Бурдыгина Г. И., Фалина И. В., Фридман И. М.,
Козлов П. В.*

Изучением внутренних напряжений в желатиновых пленках в изометрическом режиме в интервале температур 20–240° выявлены закономерности возникновения и изменения напряжений в зависимости от влажности окружающей среды и структурных особенностей желатины в пленках.

Причины возникновения внутренних напряжений в желатиновых пленках или покрытиях при формировании их из раствора на твердых подложках достаточно изучены [1–7]. Однако внутренние напряжения в готовых желатиновых пленках и влияние различных факторов при нагревании таких пленок в изометрических условиях не были предметом детального исследования. В то же время указанные условия нагревания являются типичными при эксплуатации желатины как конструкционного материала в ряде изделий, полученных на ее основе *.

Объектами исследования были пленки из желатины марки «фото». Концентрацию растворов желатины изменяли от 1 до 20%, а температуру формования пленок – от 4 до 60°. Толщина пленок составляла от 7 до 100 мкм. Перед испытаниями пленки выдерживали в течение двух недель до равновесного влагосодержания в условиях соответствующей относительной влажности воздуха φ в диапазоне от ~0 (над P_2O_5) до 80%.

Изучение внутренних напряжений в желатиновых пленках осуществляли в изометрических условиях на специально разработанном приборе, подробное описание которого дано в работе [8]. Испытания проводили в интервале температур 20–240° при линейном повышении температуры со скоростью 2 град/мин. Ошибка измерений составляла $\pm 5\%$.

На рис. 1 представлена температурная зависимость внутренних напряжений в воздушно-сухих ($\varphi=65\%$, кривая 1) и сухих ($\varphi=0\%$, кривая 2) желатиновых пленках, полученных из 5%-ных водных растворов при 20° через стадию студнеобразования. Как видно из этого рисунка, в воздушно-сухих пленках при повышении температуры сразу же резко возрастают напряжения, достигая своего максимума в диапазоне температур 100–120°. При дальнейшем нагревании пленок напряжения сначала уменьшаются плавно, а затем при температуре $>220^\circ$ резко падают практически до нуля. В то же время при нагревании сухих пленок (кривая 2) внутренние напряжения начинают появляться только при температуре 120°, т. е. именно при той температуре, при которой в воздушно-сухих пленках напряжения достигают своего максимума. Затем внутренние напряжения в сухих пленках постепенно повышаются и при температуре $>220^\circ$ также падают до нуля.

* Наиболее характерным примером являются многослойные кинопленочные материалы, содержащие желатиновый фотографический слой, прочно скрепленный с подложкой. Эксплуатацию таких материалов в различных температурно-влагосточных условиях имитируют изометрические условия нагревания.

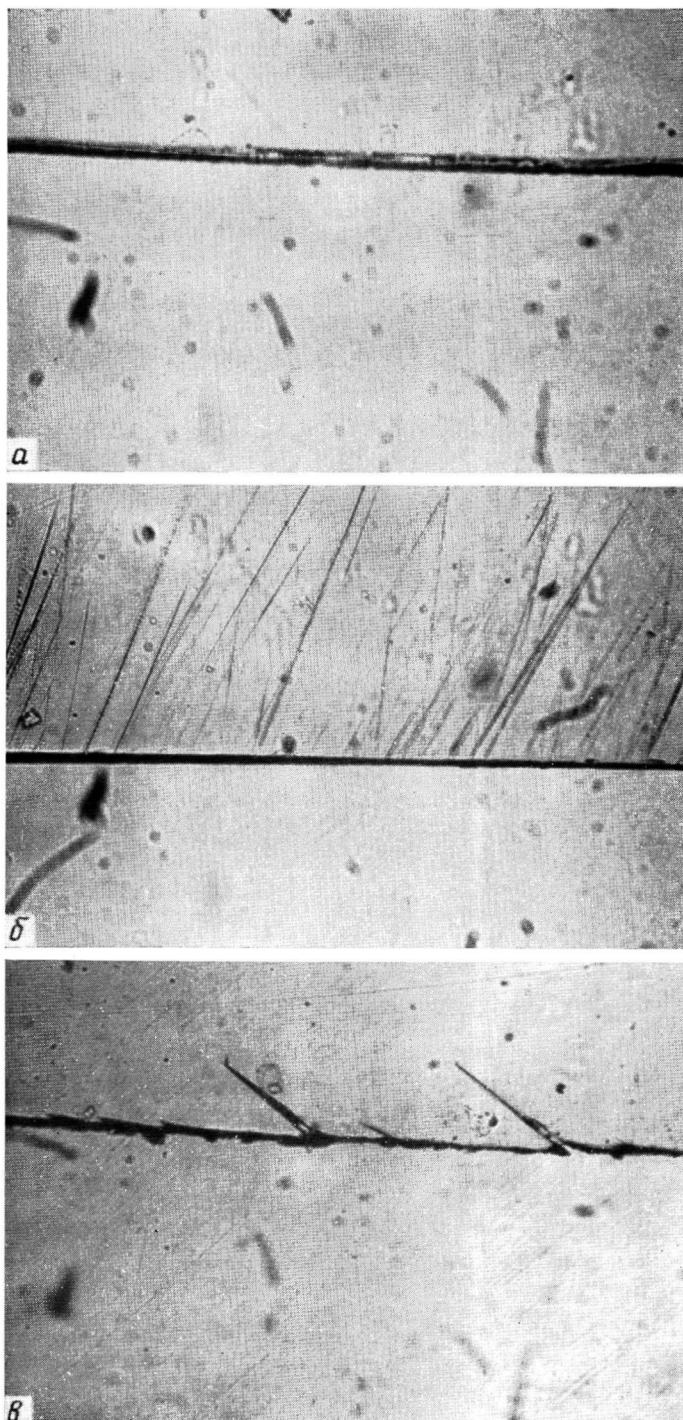


Рис. 4. Фотографии исходной пленки с клубковой конформацией макромолекул, полученной при 40° и 60° (а), полученной при 40° и затем нагретой до 240° (б) и при 60° и нагретой до 70° (в) в изометрических условиях

ля. Полученные результаты показывают, что если для воздушно-сухой желатины температурная зависимость напряжений не отличается от таковой для синтетических полимеров [9], то для сухой желатины эта зависимость имеет иной характер, что свидетельствует о различной природе напряжений, возникающих в низкотемпературной (ниже 120°) и высокотемпературной (выше 120°) областях. Как показали детальные исследования, характер вышеуказанных температурных зависимостей внутренних напряжений является типичным для желатины как в воздушно-сухом, так и в сухом состояниях, поскольку практически одинаков для желатин различных фирм и партий, а также не зависит от ее молекулярной массы. Кроме

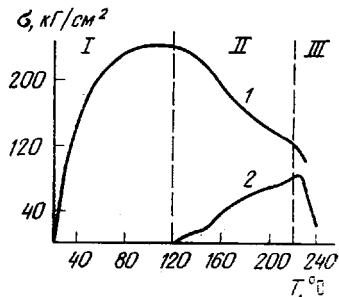


Рис. 1. Температурная зависимость внутренних напряжений σ в воздушно-сухих (1) и сухих (2) желатиновых пленках

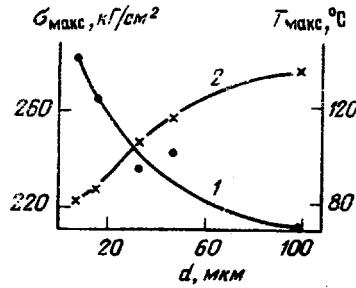


Рис. 2. Зависимость σ_{\max} (1) и T_{\max} (2) от толщины d воздушно-сухой желатиновой пленки

того, характер вышеупомянутых кривых не зависит от исходной концентрации раствора желатины и от толщины пленки (в пределах исследованных толщин, равных 7–100 мкм). В то же время все вышеуказанные факторы влияют в той или иной степени на абсолютную величину максимальных внутренних напряжений σ_{\max} , а в некоторых случаях – и на скорость нарастания этих напряжений. Так, было обнаружено, что чем выше молекулярная масса желатины, тем ниже величина σ_{\max} (при всех прочих равных условиях). Величина σ_{\max} , а также скорость роста напряжений в желатиновых пленках находятся в зависимости и от концентрации исходного раствора, из которого осуществлялось формование пленок: повышение концентрации желатины приводит к увеличению σ_{\max} и скорости роста напряжений. Кроме того, σ_{\max} и T_{\max} (температура достижения σ_{\max}) зависят от масштабного фактора, т. е. от толщины пленок, что хорошо видно из рис. 2. Поэтому, учитывая вышеизложенное, с целью исключения влияния различных факторов все дальнейшие испытания проводили на образцах пленок практически одинаковой толщины (в пределах 40–47 мкм), полученных из 5%-ных водных растворов желатины одной молекулярной массы (одной партии).

Влияние конформационного состояния макромолекул желатины на внутренние напряжения в пленках. Известно, что конформации макромолекул желатины в твердом состоянии соответствуют их конформациям в растворе, если при формировании пленок поддерживаются задаваемые изотермические условия [10, 11]. Поэтому в пленках, полученных при постоянных температурах сушки в диапазоне от 4 до 60°, макромолекулы желатины находятся в конформациях от коллагеноподобной спирали до статистического клубка с рядом промежуточных состояний, отличающихся по степени спиральности макромолекул и, по-видимому, по плотности макромолекулярных клубков. Обозначим условно желатиновые пленки, полученные при 4 и 20°, как «спиральную желатину», а пленки, полученные при 40 и 60° – как «клубковую желатину» (крайние случаи молекулярной структуры). Эти различия в молекулярной структуре желатины отражают

ются и на поведении ее при нагревании в изометрических условиях. Как видно из рис. 3, скорость роста внутренних напряжений в пленках повышается с увеличением температуры их формования. Так, в клубковой желатине (кривые 6 и 7) σ_{\max} достигаются при значительно более низких температурах ($40-50^\circ$), чем в спиральной желатине (кривые 1 и 2), σ_{\max} в которой соответствуют, как уже было выше сказано, температуре $100-120^\circ$. Более того, и величина σ_{\max} в клубковой желатине несколько выше по сравнению со спиральной желатиной (кривые 1 и 6). Необходимо отметить, что величина возникающих в пленках внутренних напряжений настолько значительна, что превышает, по-видимому, когезионную прочность

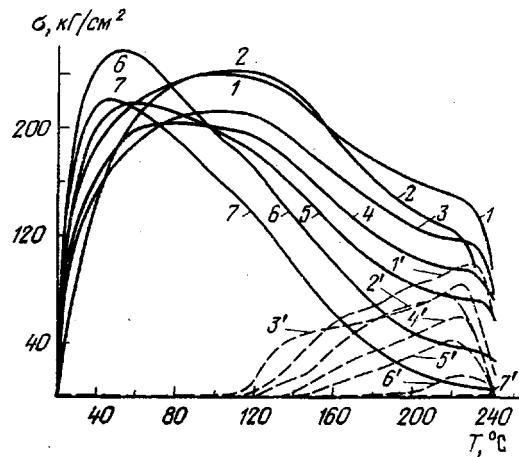


Рис. 3. Температурная зависимость внутренних напряжений σ в желатиновых пленках, полученных при температуре 4 (1, 1'); 20 (2, 2'); 25 (3, 3'); 30 (4, 4'); 35 (5, 5'); 40 (6, 6'); и 60° (7, 7'). 1-7 - воздушно-сухие, 1'-7' - сухие пленки

желатины, следствием чего является образование трещин, вызывающее снижение этих напряжений. Появление трещин при изометрическом нагреве пленок можно легко проследить на примере клубковой желатины, трещинообразование в которой начинается уже при температурах $40-50^\circ$.

На рис. 4 приведены фотографии, на которых видны трещины различного размера, появляющиеся, как правило, у края пленки и развивающиеся в процессе нагревания в поперечном направлении образца. Как видно из рис. 3 и 4, внутренние напряжения особенно опасны для клубковой желатины, поскольку они приводят к разрушению пленок, так как когезионная прочность такой желатины существенно ниже когезионной прочности спиральной желатины, полученной через студнеобразование. Так, в пленках, полученных при 60° , напряжения, не успевая достигнуть своего максимального значения, резко снижаются практически до нуля (рис. 3, кривая 7). В такой желатине уже при температуре 70° образуются крупные магистральные трещины (рис. 4, в), которые приводят к разрыву образцов в процессе их испытания. Трещинообразование является также одной из причин спада напряжений и в спиральной желатине при температуре выше 120° (рис. 3, кривые 1 и 2). Однако в данном случае развитие трещин происходит значительно медленнее, и их обнаружение затруднено из-за отсутствия в такой желатине достаточно резких границ раздела между структурными элементами (рис. 4 вклейка к стр. 569).

При рассмотрении температурной зависимости внутренних напряжений в сухих пленках, полученных при тех же температурах формования (рис. 3, кривые 1'-7'), наблюдается иная зависимость: с увеличением температуры формования пленок повышается температура начала возникновения в таких пленках напряжений, а величина их понижается. Иначе го-

вся, чем более компактно свернуты макромолекулы желатины в клубок, тем ниже величина напряжений, возникающих при изометрическом нагреве сухих пленок. Этот факт свидетельствует прежде всего о релаксационной природе напряжений, возникающих в сухих желатиновых пленках в высокотемпературной области (выше 120°). Естественно, что в пленках, полученных при 60°, эти напряжения отсутствуют вообще, так как макромолекулы желатины в них находятся, по-видимому, в максимально возможной для такой жесткой цепи свернутой конформации. Если эти высокотемпературные напряжения суммировать с низкотемпературными напряжениями σ_{\max} и предположить, что желатина в любом конформационном со-

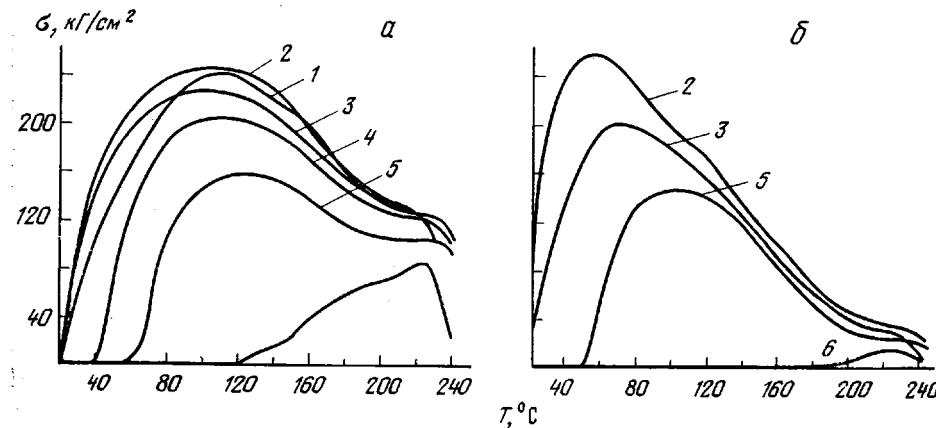


Рис. 5. Температурная зависимость внутренних напряжений в пленках из спиральной (а) и клубковой желатины (формование при 40°) (б), выдержанных при относительном давлении паров воды: 0,8 (1); 0,65 (2); 0,4 (3); 0,2 (4); 0,1 (5) и 0 (6)

стоянии обладает когезионной прочностью, превышающей сумму этих напряжений, то в спиральной желатине напряжения, по-видимому, увеличивались бы вплоть до температуры 220–230° [12] и достигали бы величины, равной 320–340 кГ/см². Приблизительно такой величины (до 360 кГ/см²) достигают усадочные напряжения при высыхании коллагена [13], волокнистая структура которого обладает высокой когезионной прочностью и неблагоприятна для развития трещин. В клубковой же желатине эти низкотемпературные напряжения, достигнув своего максимума, далее очевидно не изменялись бы до 220–230°. Выше этой температуры во всех случаях наблюдается релаксация напряжений, связанная с переходом желатины в вязкотекучее состояние, сопровождающееся термоокислительной деструкцией [14].

Влияние исходного влагосодержания желатины на внутренние напряжения в пленках. Сравнение температурных зависимостей внутренних напряжений в воздушно-сухих и сухих пленках (рис. 1) показывает, что причиной возникновения напряжений в низкотемпературной области (до 120°) является контракция пленок в результате десорбции из них воды. При этом величина этих напряжений сопоставима с величиной усадочных напряжений, развивающихся в высыхающих желатиновых пленках [7, 15].

Как показали проведенные нами исследования, внутренние напряжения, возникающие в желатиновых пленках при их изометрическом нагреве, находятся в определенной зависимости от исходного влагосодержания желатины (рис. 5). Сопоставление зависимостей σ_{\max} и тепловой усадки желатиновых пленок от относительного давления паров воды показывает полную корреляцию в изменении этих характеристик как для спиральной, так и для клубковой желатины (рис. 6, а, кривые 1 и 2, 4 и 5). Взаимосвязь тепловой усадки желатиновых пленок и возникающих в них внутренних

напряжений при изометрическом нагреве (при одинаковом исходном влагосодержании) хорошо представляется линейными зависимостями, приведенными на рис. 7. Однако изменение указанных параметров для спиральной желатины наблюдается практически только в интервале $p/p_0 = 0-0,4$. Дальнейшее увеличение влагосодержания спиральной желатины не отражается на величине тепловой усадки и внутренних напряжений в пленках (рис. 6, а). Последнее особенно хорошо видно из рис. 6, б (серия кривых I), где показано изменение напряжений на единицу относительного давления паров воды для различных изотермических условий. Кроме того, из рис. 5 видно, что с уменьшением влагосодержания желатины при $p/p_0 <$

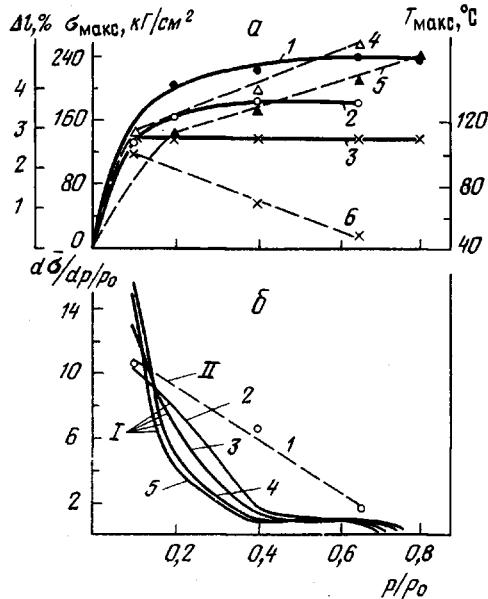


Рис. 6

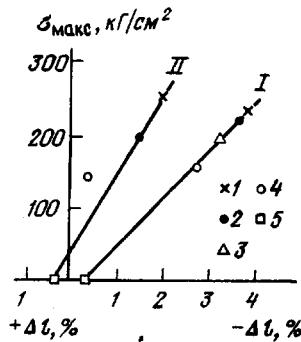


Рис. 7

Рис. 6. а — Зависимость $\sigma_{\text{макс}}$ (1, 4), тепловой усадки Δl до 120° (2, 5) и $T_{\text{макс}}$ (3, 6) от относительного давления паров воды; 1—3 — спиральная, 4—6 — клубковая желатина; б — изменение внутренних напряжений в пленках из спиральной (I) и клубковой (II) желатины на единицу изменения относительного давления паров воды при температурах, соответствующих изотермическим условиям: 70 (1); 80 (2); 90 (3); 110 (4); 130° (5)

Рис. 7. Зависимость $\sigma_{\text{макс}}$ и тепловой усадки до $120^\circ \Delta l$ в спиральной (I) и клубковой (II) желатине, выдержанной при давлении паров воды: $0,65$ (1); $0,4$ (2); $0,2$ (3); $0,1$ (4); 0 (5)

$<0,4$ повышается температура возникновения напряжений, т. е. чем меньше содержание воды в желатине, тем больше тепловой энергии требуется для ее удаления. При этом температура достижения $\sigma_{\text{макс}}$ в спиральной желатине остается для всех влажностных условий практически постоянной (рис. 6, а, кривая 3).

В то же время для желатины, макромолекулы которой находятся в конформации статистического клубка, наблюдается несколько иная зависимость Δl , $\sigma_{\text{макс}}$, $T_{\text{макс}}$ и $d\sigma/dp/p_0$ от ее исходного влагосодержания (рис. 6). Как видно из этого рисунка, во всем исследованном интервале $p/p_0=0-0,65$ с увеличением влагосодержания клубковой желатины симбатично повышаются $\sigma_{\text{макс}}$ и усадка пленок и линейно понижаются $T_{\text{макс}}$ и $d\sigma/dp/p_0$ (рис. 6, а, кривые 4—6 и рис. 6, б, кривая 1).

Следовательно, результаты исследования пленок из желатины со спиральной конформацией макромолекул показывают, что как усадка пленок, так и внутренние напряжения в них находятся в зависимости от содержания

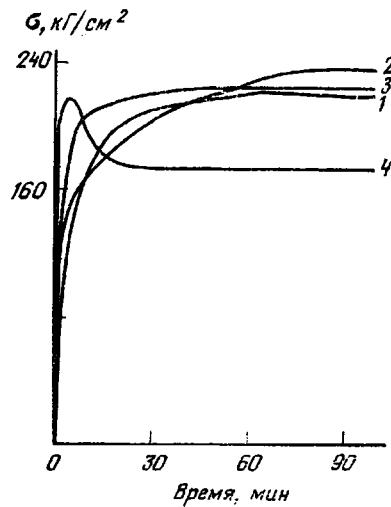


Рис. 8. Кинетика изменения внутренних напряжений в воздушно-сухих пленках из спиральной желатины в изотермических условиях при температурах испытания: 40 (1), 70 (2), 110 (3), 170° (4)

области определяется в основном конформационным состоянием макромолекул желатины, а следовательно, ее когезионной прочностью: для спиральной желатины он составляет 120°, а для клубковой вследствие появления и развития трещин он сдвигается до ~50°. В соответствии с этим σ_{\max} в спиральной желатине достигается за 50–60 мин.; а в клубковой – за 10–15 мин. нагревания этих пленок со скоростью 2 град/мин. В то же время исследование кинетики роста напряжений в спиральной желатине показало (рис. 8), что и в ней основная величина напряжений достигается по существу за первые 10–15 мин. выдерживания пленок в различных изотермических условиях, что хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [7, 15]. Однако специально проведенные эксперименты по термогравиметрическому анализу клубковой и спиральной желатины с использованием дериватографа [18] показали, что при нагревании пленок со скоростью 2 град/мин до 50°, т. е. за 15 мин. они теряют всего лишь ~1,2% воды, а до 110°–13% воды, что совпадает с ранее полученными результатами для спиральной желатины [19]. Кроме того, дополнительные эксперименты по изучению изменения веса пленок из клубковой и спиральной желатины при выдерживании их в изотермических условиях (45–48°) показали, что за 15 мин. они теряют 0,5–0,8% воды. Следовательно, основные изменения линейных размеров желатиновых пленок (усадка) и вызываемые этими изменениями высокие внутренние напряжения при изометрическом нагреве имеют место при сравнительно малых потерях воды (порядка одного процента). При дальнейшем же удалении воды (до ~13%) в случае нагревания спиральной желатины до 120° со скоростью 2 град/мин. внутренние напряжения возрастают (рис. 5 и 8) всего лишь на незначительную величину.

Следует отметить, что скорость роста внутренних напряжений в пленках в этой температурной области находится в непосредственной зависимости от конформационного состояния макромолекул желатины: в клубковой желатине она значительно (в 3–4 раза) выше, чем в спиральной. Поэтому все условия, способствующие созданию клубковой конформации макромолекул в желатине, будут приводить к получению из такой желати-

воды, сорбированной лишь в пределах $p/p_0=0–0,4$. Это то критическое давление паров воды ($p/p_0=0,4$), которое отмечается и при рассмотрении изменения других физико-механических свойств спиральной желатины [16] и коллагена [17] в зависимости от их влагосодержания и не наблюдается для клубковой желатины.

Таким образом, исследование внутренних напряжений в желатиновых пленках в широком интервале температур (20–240°) позволило выделить три температурные области поведения желатины (рис. 1).

В области I (20–120°) в желатиновых пленках возникают большие внутренние напряжения, являющиеся следствием только контракции желатины при десорбции из нее воды без протекания каких-либо релаксационных процессов. Величина этих напряжений зависит от исходного влагосодержания желатины и в некоторой степени от конформационного состояния ее макромолекул. Верхний же температурный предел этой

ны материалов, легко переходящих в изометрических условиях в сильно-напряженное состояние при десорбции из них малых количеств воды.

В области II (120 – 220°) в желатине возникают дополнительные напряжения в результате усадки пленки [19], связанный с релаксационными процессами (рис. 1, кривая 2). Величина этих напряжений тем меньше и температура их возникновения тем выше, чем больше в желатине доля клубковой конформации макромолекул (рис. 3, кривые 1'–7'). И наконец, эти напряжения совсем отсутствуют в желатине с конформацией максимально свернутого клубка (полученной при 60°), однако их можно наблюдать при изометрическом нагреве только сухой желатины. Что же касается воздушно-сухой желатины, то в данном случае эти высокотемпературные напряжения не успевают возникнуть, так как ранее развившиеся усадочные напряжения (в результате десорбции воды) приводят к растрескиванию пленок, что ведет в свою очередь к ослаблению напряжений. Естественно, что особенно резко это проявляется в клубковой желатине, структура которой в виде сферических частиц и их агрегатов является более благоприятной для быстрого развития трещин, чем развернутая сетчатая структура спиральной желатины, полученной через студнеобразование.

В области III (выше 220°) во всех случаях независимо от конформационного состояния макромолекул желатины наблюдается резкое ускорение процессов, непосредственно связанных с релаксацией напряжений. Это ускорение обусловлено переходом желатины в вязкотекущее состояние [14].

Всесоюзный научно-исследовательский
киноПОИнститут

Поступила в редакцию
25 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Лыков, Л. А. Лепилкина, Труды НИКФИ, 1957, вып. 6 (16), 11.
2. Л. А. Лепилкина, Труды НИКФИ, 1958, вып. 2 (25), 178.
3. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 22, 497, 1960.
4. А. Т. Санжаровский, Г. И. Енифанов, Высокомолек. соед., 2, 1709, 1960.
5. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Коллоидн. ж., 23, 418, 1961.
6. А. Т. Санжаровский, Г. И. Енифанов, А. Т. Ломакин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 3, 21.
7. С. М. Остриков, Г. П. Духина, С. М. Леви, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 9, 259, 1964.
8. М. Б. Меерzon, С. Н. Журавлев, Л. И. Зенкина, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, Труды НИКФИ, 1975, вып. 76, 51.
9. А. А. Аскадский, Физико-химия полиацеталей, «Химия», 1968, стр. 57.
10. C. Robinson, Nature and Structure of collagen, London, 1953, p. 96.
11. В. А. Пчелин, С. С. Николаева, Успехи коллоидной химии, «Наука», 1973, стр. 357.
12. Г. И. Бурдыгина, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A14, 383, 1972.
13. М. С. Остриков, А. Н. Михайлов, В. А. Пшеменская, Ю. И. Обухов, Кожевенно-обувная пром-сть, 1970, № 2, 21.
14. Г. И. Бурдыгина, Е. В. Пронькина, Ю. Е. Радугина, В. В. Опельбойм, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A18, 1405, 1976.
15. Л. В. Рогенталь, О. М. Сучкова, В. В. Козлова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 100, 1973.
16. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, Э. З. Файнберг, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, 231, 116, 1976.
17. A. Tanioka, E. Zojima, K. Miyasaka, K. Ishikawa, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1489, 1973.
18. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. analyt. Chem., 160, 241, 1959.
19. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 118, 1969.

THE STUDY OF INTERNAL STRESSES IN GELATIN FILMS

Burdygina G. I., Faltna I. V., Fridman I. M., Kozlov P. V.

Summary

The study of internal stresses in gelatin films under the isometric condition in the range of temperatures 20 – 240° allows to clear up regularities of the appearance and variation of stresses depending on environmental humidity and structural features of gelatin in the films.