

УДК 541.64 : 539.2

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СТУДНЕЙ
ЖЕЛАТИНЫ С ПОМОЩЬЮ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ СДВИГА,
ИЗМЕРЯЕМОГО РЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ

Нагаслаева С.Д., Трапезников А.А.

Применен динамический резонансный метод измерения модуля сдвига G' , динамической вязкости η' и тангенса угла потерь $\tg \delta$ к студням желатины и некоторым техническим фотоэмulsionям. Показана возможность наблюдения за кинетикой формирования студня, его температурной зависимостью и влиянием добавок цветных (пурпурных) компонент и технических фотоэмulsionей. Величины динамической вязкости студней желатины малы, а студней, содержащих добавки цветных компонент, велики.

Студни желатины являются классическими объектами исследований в коллоидной и полимерной химии. Во многих работах изучали различные свойства: механические, оптические, тепловые эффекты и температуры студнеобразования, электропроводность, влияние добавок, усиливающих и ослабляющих структуру. Они находят широкое практическое применение в различных областях промышленности и служат моделями многих синтетических полимеров, поэтому понятен большой интерес, проявляемый к их свойствам.

Упругие свойства студней желатины исследовали в работах [1–3], обзор дан в работе [4]. Для сдвиговых свойств в большинстве случаев применяли приборы с концентрическими цилиндрами, в некоторых работах — с тангенциально смещающей пластинкой [5]. Изучали упругое последействие при сдвиге [6], модули упругости при растяжении и сжатии [1, 7]. Были использованы динамические методы синусоидального деформирования. Так, в работе [8] исследовали модуль сдвига и затухание с помощью измерений деформации по двойному преломлению. В работах [9] снимали термомеханические кривые с использованием деформации при периодическом сжатии. Эти авторы изучали образование глобуллярной желатины, а также влияние добавок различных веществ на температуру плавления студня. В работе [10] был применен резонансный метод для измерений модуля сдвига, а в — [11] с помощью комплексного эластовискозиметра получена кривая зависимости напряжения сдвига от деформации с острым максимумом прочности и переходом к стационарному течению в условиях постоянной скорости деформации $\dot{\gamma} = \text{const}$. По этой методике более широкие исследования студней проведены в работе [12], где использовали кроме метода постоянной скорости деформации также метод постоянного напряжения сдвига и получили ценные сведения о ползучести студней при малых напряжениях.

В данной работе применен резонансный метод измерения динамического модуля сдвига с использованием модернизированного прибора [13]. Были исследованы студни желатины, образцы технических фотоэмulsionий, содержащих полный набор компонент, в том числе бромистое серебро (с опытной установки Шосткинского химкомбината), и студней желатины, содержащих цветные компоненты. Резонансный метод особенно пригоден для студней, в которых затухание колебаний (тан-

танс механических потерь) выражено слабо, т. е. в системах, обладающих высокой упругостью и низкой динамической вязкостью η' (высокой добротностью маятника). В этом случае динамический модуль сдвига $G' = M \cdot K [\omega_r^2 (1 + \lambda^2 / 4\pi^2) - \omega_0^2]$ можно вычислять непосредственно по резонансной частоте ω_r в исследуемой системе, пренебрегая поправкой на декремент затухания λ (здесь M — момент инерции, K — константа прибора, зависящая от радиусов цилиндров, ω_0 — собственная резонансная частота прибора, измеряемая практически в вазелиновом масле). В тех случаях, когда декремент затухания велик, модуль G' вычисляется с учетом затухания.

Применили желатину Казанского завода марки «Фото» без дополнительной очистки. Последняя влияет на детали температур застуднения, но не на основные реологические закономерности*. Для выяснения возможности применения динамического метода с целью исследований термомеханических свойств студней желатины была применена следующая методика. Использовали сборный цилиндр и дина-

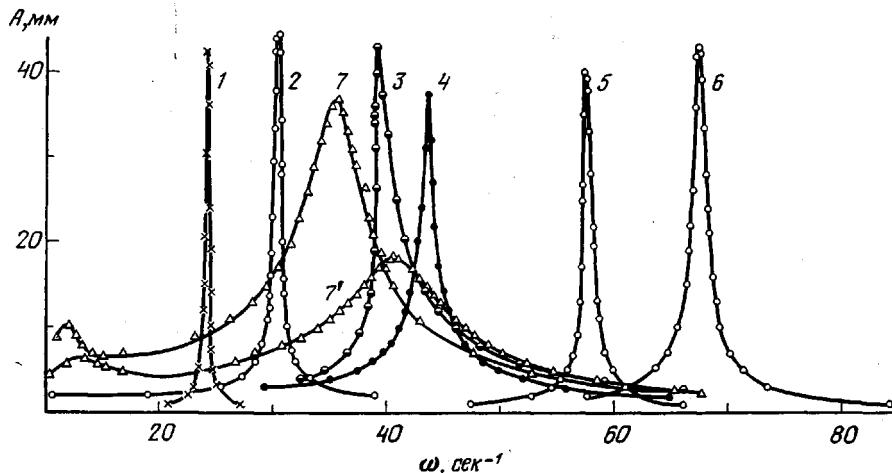


Рис. 1. Резонансные кривые: зависимость амплитуды (A) от частоты

1 — медицинское вазелиновое масло; 2 — 2%-ный и 3 — 6%-ный студень желатины, 20°; 4 и 5 — 6%-ный, 6 — 20%-ный студень желатины; 7 и 7' — 6%-ный студень с добавками пурпурных компонент, 25°

мометры разной жесткости в зависимости от концентрации студня. При приготовлении студней желатине давали набухнуть в воде в течение 1,5 час., затем растворяли при 50°, охлаждали до 40° и заливали в цилиндр, термостатируемый от ультратермостата. В термостате прибора задавали необходимую температуру и поддерживали ее в течение 30 мин., после чего измеряли резонансную частоту в образовавшемся студне. Затем снова понижали температуру термостата и через 30 мин. проводили новые измерения и т. д. Таким образом получали зависимость динамического модуля сдвига G' от температуры.

Резонансные кривые снимали через сутки после образования студня и его созревания, когда его свойства становились слабо изменяющимися во времени и не влияли существенно на форму резонансной кривой. Резонансные кривые снимали также для среды, вызывающей очень слабое затухание (практически, как в воздухе), для чего зазор между цилиндрами заполняли вазелиновым маслом, с помощью которого удобно градуировать динамометры и измерять моменты инерции неизвестной колебательной системы путем добавления к гантеле дисков с известной массой.

На рис. 1 показаны кривые для 2-, 6- и 20%-ных студней желатины, а также для медицинского вазелинового масла. Видно, что форма кривых для масла и всех студней желатины почти одинакова. Это очень узкие кривые правильной формы, которым соответствуют малые величины λ и $\operatorname{tg} \delta \approx \lambda / \pi$. Значение тангенса угла потерь рассчитывается из соотношения $\operatorname{tg} \delta = \Delta \omega / \omega_r \sqrt{3}$, где $\Delta \omega$ — разность частот, соответствующих половине максимальной амплитуды, а ω_r — резонансная частота, равная $2\pi/T_r$, и T_r — резонансный период колебаний, соответствующий максимуму амплитуды смещения. Соответственно добротность системы $Q = \sqrt{3}\omega_r / \Delta \omega$ связана с декрементом затухания соотношением $\lambda = \pi / \sqrt{Q^2 - 1/4}$, откуда следует, что

* Это было проверено Федотовым в другой работе.

при высокой добротности $\lambda \approx \pi/Q$ и $Q \approx \pi/\lambda$. Динамическую вязкость вычисляли как $\eta' = G''/\omega_r$, где G'' — модуль потерь в комплексном модуле $G^* = G' + iG''$, вычисляемый из соотношения $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$ [14, 15]. Значения λ , $\operatorname{tg} \delta$, Q и η' приведены в таблице. Из сравнения положений кривых на оси круговых частот видно, что в случае 2%-ного студня $\omega_r = 30,52 \text{ сек}^{-1}$ увеличена по сравнению с $\omega_r = 24,16 \text{ сек}^{-1}$ в вазелиновом масле примерно в 1,3 раза (ω_r в масле определяется только параметрами маятника без добавочной упругости системы). При точности измерения ω_r системы $\pm 0,1\%$ и аналогичной ошибке при калибровке динамометра

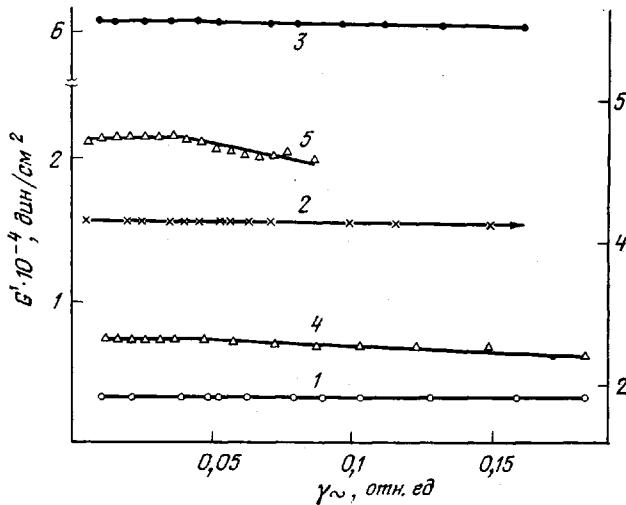


Рис. 2. Изменение модуля $G'(\gamma_{\sim})$:

1 — 2%-ный; 2 — 6%-ный студень желатины, $t_{стар}=30$ час. 20° ; 3 — 20%-ный студень желатины, $t_{стар}=22$ часа, 25° ; 4 и 5 — 6%-ный студень желатины с добавками пурпурных компонент, $t_{стар}=2$ и 9 час. соответственно, 25° .

модуль сдвига G' , вычисляемый через ω_r , определяется с точностью до $\pm 1\%$. Резонансная частота измеряется с помощью частотомера ЧЗ-24 с точностью до 10^{-3} — 10^{-4} сек. В 6%-ном студне при температуре старения 21 — 22° резонансные кривые несколько шире, чем при 26° , чему соответствует более высокий $\operatorname{tg} \delta$ (таблица). В некоторых случаях форма резонансной кривой бывает не вполне правильной. Нормальная форма кривой имеет правую ветвь, спадающую круче левой ветви, согласно работе [15]. Она описывается уравнением

$$X_0 = \frac{a}{\sqrt{(1-\varepsilon^2)^2 + \varepsilon^2/Q^2}}$$

где ε — отношение частоты внешней силы к собственной частоте маятника, a — «статическое смещение», равное F_0/k (отношение амплитуды внешней силы к упругости системы). Искажения выражаются в том, что левая ветвь при приближении к резонансу идет очень круто вверх (почти вертикально), тогда как правая ветвь наоборот спадает слишком медленно (рис. 1, кривая 3). Причина такой аномалии еще не ясна, но предположительно она связана с разрушением структуры и зависит от величины приложенной деформации (амплитуды).

Из литературных данных [16—18] известно, что динамический модуль сдвига в упруго-вязких наполненных системах зависит от амплитуды периодической деформации довольно сильно и понижается уже при деформациях $\gamma_{\sim} \leq 1\%$. В студнях же желатины, также как и в высокоэластичных гелях нафтената алюминия [13], в экспериментально применимых пределах деформации $\gamma_{\sim} \leq 0,2$ отн. ед. модуль G' испытывает лишь

очень слабое понижение по сравнению с постоянным значением в линейной области, которая находится в пределах 0,05, а в некоторых случаях и 0,2 отн. ед. (рис. 2). Это показывает, что при периодическом деформировании в пределах даже 20% сдвига разрушение структуры очень слабое и система ведет себя почти как идеально упругая. Очень слабое понижение модуля G' в студнях желатины указывает на сравнительно узкое распределение прочности элементов по величине деформации и на то, что система при быстрых деформациях в таких пределах ведет себя подобно хрупкому телу.

Значения λ , $\operatorname{tg} \delta$, Q , G' , G'' , η' для гелей желатины в зависимости от концентрации, времени, температуры созревания и состава

Система	C, %	$\tau_{\text{свир}}$, часы	$T_{\text{свир}}$, °C	$T_{\text{измер}}$, °C	ω_0	ω_r	$\Delta\omega$	$\Delta\omega/\omega_r$	λ	$\operatorname{tg} \delta$	Q	G'	G''	$\frac{G''}{G'} = \frac{\omega_r}{\omega_0}$
					сек ⁻¹							дин/см ²	дин/см ²	
Вазелиновое масло	100	—	—	20	24,19	24,19	0,30	0,0124	0,0226	0,0072	139	—	—	—
Студень желатины	2	30	—	20	24,19	30,52	0,94	0,0308	0,0559	0,0178	56	3110	55	1,8
То же	6	22	21	20	32,46	39,30	2,37	0,0603	0,1093	0,0348	29	15580	542	13,8
* *	6	21	22	25	32,46	43,73	1,75	0,0400	0,0725	0,0231	43	27300	630	14,4
* *	6	22	26	25	55,38	57,67	1,10	0,0191	9,0345	0,0110	91	8170	88	1,6
* *	20	22	25	25	55,38	67,75	1,63	0,0241	0,0437	0,0139	72	48110	669	9,9
Студень желатины*	6	2	25	25	32,46	35,80	8,25	0,2317	0,4201	0,1338	7	6840	915	25,7
То же	6	9	25	25	32,46	40,60	14,70	0,3621	0,6566	0,2091	5	19700	4120	101,5

* Студень желатины с добавками пурпурных компонент.

П р и м е ч а н и е. ω_r — Истинная резонансная частота исследуемой системы, которая соответствовала бы резонансной кривой скорости, или вычисляемая с помощью резонансной кривой смещения из соотношения $\omega_r' = \omega_r/1 - 1/16 \{(\Delta\omega/\omega_r)[1 - 11/32(\Delta\omega/\omega_r)]\}^2$, мало отличается от значения ω_r (не более чем на 0,01%); при слабом затухании значение ω_r' отличается от ω_r .

На рис. 3 показано изменение модуля G' во времени, т. е. в процессе созревания при 20 и 25° после быстрого охлаждения раствора от 50°, который заливали в сборку при температуре измерения. 20%-ный раствор из-за большой вязкости заливали в сборку при 40°, затем охлаждали со скоростью 0,5–1 град/мин до температуры измерения. В 6- и 20%-ных студнях модуль G' в течение 30–40 мин. растет быстро, затем медленно, что указывает на быструю и медленную стадии формирования сетки, последнюю из них можно наблюдать по увеличению модуля G' в течение 60–70 час.

В 2%-ном студне модуль G' растет очень медленно вследствие малой концентрации по сравнению с более концентрированными растворами желатины. То же самое можно сказать и о кривой 4, относящейся к студню, содержащему кроме 6%-ной желатины приблизительно 4% пурпурной цветной компоненты, комбинированной из двух веществ П-6 и П-8, являющихся поверхностно-активными. Такие вещества, взаимодействуя своими полярными группами с полярными группами желатины, затрудняют спирализацию молекул желатины и, стремясь образовать мицеллы путем ассоциации длинных углеводородных цепей, влияют на студнеобразование. Поэтому нарастание модуля G' во времени в такой системе идет быстрее, чем в 6%-ном студне желатины при 20°.

Термомеханические кривые $G'-t$ для студней желатины и технических фотомеханических приведены на рис. 4. В общем они имеют одинаковый ход: при достижении некоторой температуры начала застудневания t_1 в системе появляется отчетливо измеримый модуль G' , который увеличивается слабо до температуры t_2 и затем растет быстро. Эта температура t_2 соответствует началу интенсивного студнеобразования. Появление модуля G' при t_1 указывает на слабое образование сетчатой структуры, возникающей

благодаря малому числу межцепных связей. При t_2 число таких связей быстро растет. Можно допустить, что образуются спирализующиеся молекулы желатины, взаимно связанные в отдаленных местах подобно коллагеновым фибрillам. При этом, вероятно, происходит и образование фибриллярных частиц коллоидного размера. Для 6%-ного раствора $t_1=30^\circ$, $t_2=28^\circ$; для 20%-ного раствора $t_1=35^\circ$ и $t_2=30^\circ$ и близки к данным других работ [7]. Значения точек плавления студней, найденные в работе [7]

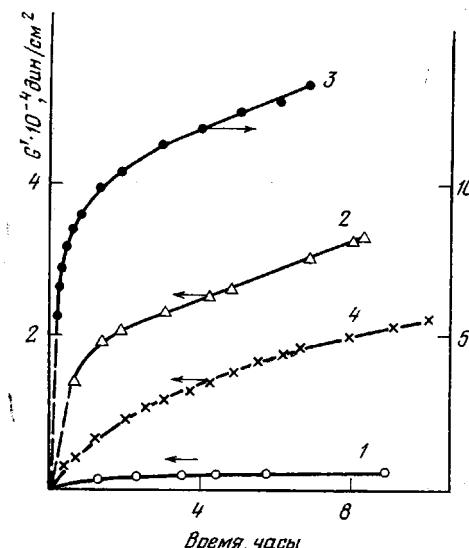


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $G'(\tau)$ при старении студней желатины:
1 — 2%-ный; 2 — 6%-ный студень, 20° ; 3 — 20%-ный студень; 4 — 6%-ный студень с добавками пурпурных компонентов, 25°

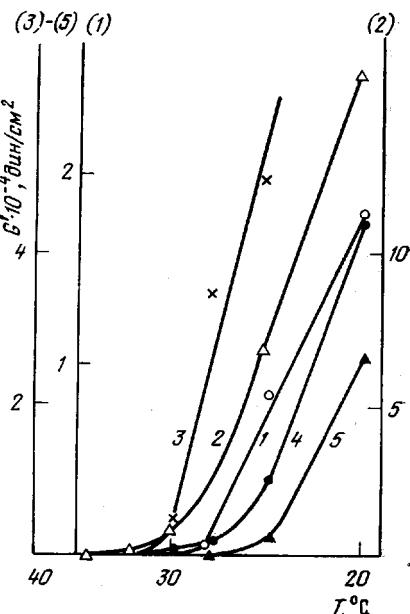


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые $G'(T)$:
1 — 6%-ный и 2 — 20%-ный раствор желатины; 3—5 — технические фотоэмulsionии Шосткинского комбината с желтым, голубым и пурпурными компонентами соответственно

по методу измерения ползучести, лежат между t_1 и t_2 . В статье [19] отмечается, что температуры плавления, определяемые экстраполяцией кривых $\lg G(1/T)$, где G — модуль, измеряемый по первому значению на кривых ползучести, не совпадают с фактическими $t_{\text{пл}}$ и должны были бы соответствовать искривленной части кривой $\lg G(1/T)$ в интервале низких значений модуля G . Однако в работе [7] значения G вблизи истинных температур плавления не определялись. По-видимому, форма кривых, полученных нами (рис. 4), соответствует такому предположению об отклонении зависимости $\lg G(1/T)$ от линейной.

Из рис. 4 следует, что использованным нами методом хорошо определяются температуры застудневания технических фотоэмulsionий, причем наблюдается отличие таких температур у образцов, содержащих различные цветные компоненты (кривые 3, 4 и 5).

Из изложенного вытекает, что примененный метод измерения динамического модуля сдвига G' удобен для исследования кинетики структурообразования при постоянной температуре и выявления температурной зависимости структуры студня. Поскольку он основан на кратковременных периодических деформациях с малой амплитудой около положения равновесия, в системе не остается медленно исчезающих высокоэластиче-

ских деформаций. Полученные результаты показывают также, что влияние дополнительных компонент отчетливо обнаруживается по изменениям динамических характеристик.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hatschek, J. Phys. Chem., 36, 2994, 1932; Trans. Faraday Soc., 29, 1108, 1933.
2. P. R. Saunders, A. G. Ward, Proceedings 2-nd International Congress Rheology, Oxford, 1954, p. 284.
3. F. W. Schrempp, J. D. Ferry, W. W. Svans, J. Appl. Phys., 22, 711, 1951.
4. A. G. Ward, P. R. Saunders, Rheol. Theory and Appl., 2, 313, 1958.
5. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 49, 354, 1945.
6. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Г. И. Крус, Коллоидн. ж., 18, 682, 1956.
7. Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., Б12, 160, 1970.
8. J. D. Ferry, Rev. Scient Instrum., 12, 79, 1941.
9. П. И. Зубов, Э. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 9, 109, 1947; 16, 109, 1954; Докл. АН СССР, 67, 659, 1949.
10. А. А. Трапезников, Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1955.
11. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 70.
12. В. А. Григорьева, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А17, 143, 2045, 1975.
13. А. А. Трапезников, В. Г. Тараненко, Коллоидн. ж., 36, 408, 1974.
14. В. Филиппов, Свойства полимеров и нелинейная акустика, «Мир», 1969, стр. 9.
15. С. П. Стрелков, Введение в теорию колебаний, «Наука», 1964, стр. 71.
16. А. А. Трапезников, Е. М. Шлосберг, Сб. Новые методы физико-механических исследований поверхностных явлений, т. 1, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 39.
17. Л. А. Файтelson, М. Г. Циприн, Механика полимеров, 1968, 515.
18. А. А. Трапезников, В. Г. Тараненко, Коллоидн. ж., 36, 1002, 1974.
19. Е. Е. Браудо, И. Г. Плащина, Н. С. Кузьмина, В. Б. Толстогузов, Высокомолек. соед., А16, 2240, 1974.

THE STUDY OF THE FORMATION OF A STRUCTURE OF GELATIN GELS AND GELS WITH THE ADDITIONS OF COLORED COMPONENTS USING DYNAMICAL SHEAR MODULUS MEASURED BY THE RESONANCE METHOD

Nagashlaeva S. D., Trapeznikov A. A.

Summary

The dynamical resonant method of measuring the shear modulus G' , dynamical viscosity η' and the tangent of the angle of losses $\operatorname{tg} \delta$ has been applied to gelatin gels and certain technical photoemulsions. A possibility to observe the kinetics of gel formation, its temperature dependence and the effect of the additions of colored (purple) components and technical photoemulsions is shown. The values of the dynamical viscosity of gelatin gels are small, and of the gels containing the additions of colored components are great.
