

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНКАХ

Бурдыгина Г.И., Фалина И.В., Козлов П.В.

Показано влияние модифицирующих веществ на понижение внутренних напряжений в желатиновых пленках, возникающих при их изометрическом нагревании. Такое понижение тем больше, чем выше концентрация модифицирующего вещества в желатине. Модифицирующий эффект определяется химической природой модификаторов, введение которых в желатину приводит либо к ее пластификации, либо к образованию гетерофазной системы. Дается объяснение этому явлению.

Ранее [1] было показано, что нагревание желатиновых пленок в изометрических условиях приводит к возникновению и развитию в них внутренних напряжений, достигающих значительных величин.

Если указанные условия создаются при эксплуатации материалов и изделий на основе желатины, то такие внутренние напряжения приводят со временем к преждевременному разрушению изделия. Естественны поэту попытки изыскания путей понижения внутренних напряжений в желатине, подвергающейся нагреванию в изометрических условиях.

Известно, что пластификация пленкообразующих полимеров как метод модификации их свойств приводит к снижению внутренних напряжений, возникающих при формировании полимерных изделий, или при тепловых воздействиях в процессе их эксплуатации [2–4]. В данной работе приводится экспериментальный материал по влиянию модифицирующих веществ на изменение внутренних напряжений в желатиновых пленках при их нагревании в изометрических условиях в целях определения возможностей модификации желатины, обеспечивающих повышение работоспособности желатиновых изделий в процессе их эксплуатации.

Пленки формовали из 5%-ных водных растворов желатины на подложке из органического стекла через стадию студнеобразования и при высушивании в комнатных условиях. Толщина пленок составляла 40–55 мкм. В качестве модифицирующих компонентов использовали низкомолекулярные вещества, вызывающие растворение желатины при повышенных температурах (глицерин, триэтаноламин, этиленгликоль, мочевина) [5] и узкие фракции гомологического ряда полиэтиленгликолов (ПЭГ) с молекулярными массами для олигомеров 300, 2000, 4500 и для полимера 40 000, образующие с желатиной микрогетерофазные системы [6].

Количество вводимых в пленки веществ изменяли в пределах от 5 до 30% от веса воздушно-сухой желатины.

Внутренние напряжения в пленках изучали в изометрическом режиме на приборе, описанном в работе [7]. Испытания проводили в интервале температур 20–240° при линейном повышении температуры со скоростью 2 град/мин. Пленки перед испытанием выдерживали при относительной влажности воздуха 65 (воздушно-сухие пленки) и ~0% (над P₂O₅, сухие пленки) до равновесного влагосодержания.

Внутренние напряжения в воздушно-сухих желатиновых пленках. Температурные зависимости внутренних напряжений в воздушно-сухих желатиновых пленках, содержащих низкомолекулярные вещества, представлены на рис. 1, A, а на рис. 2, A приведены аналогичные зависимости для пленок, содержащих полиэтиленгликоли.

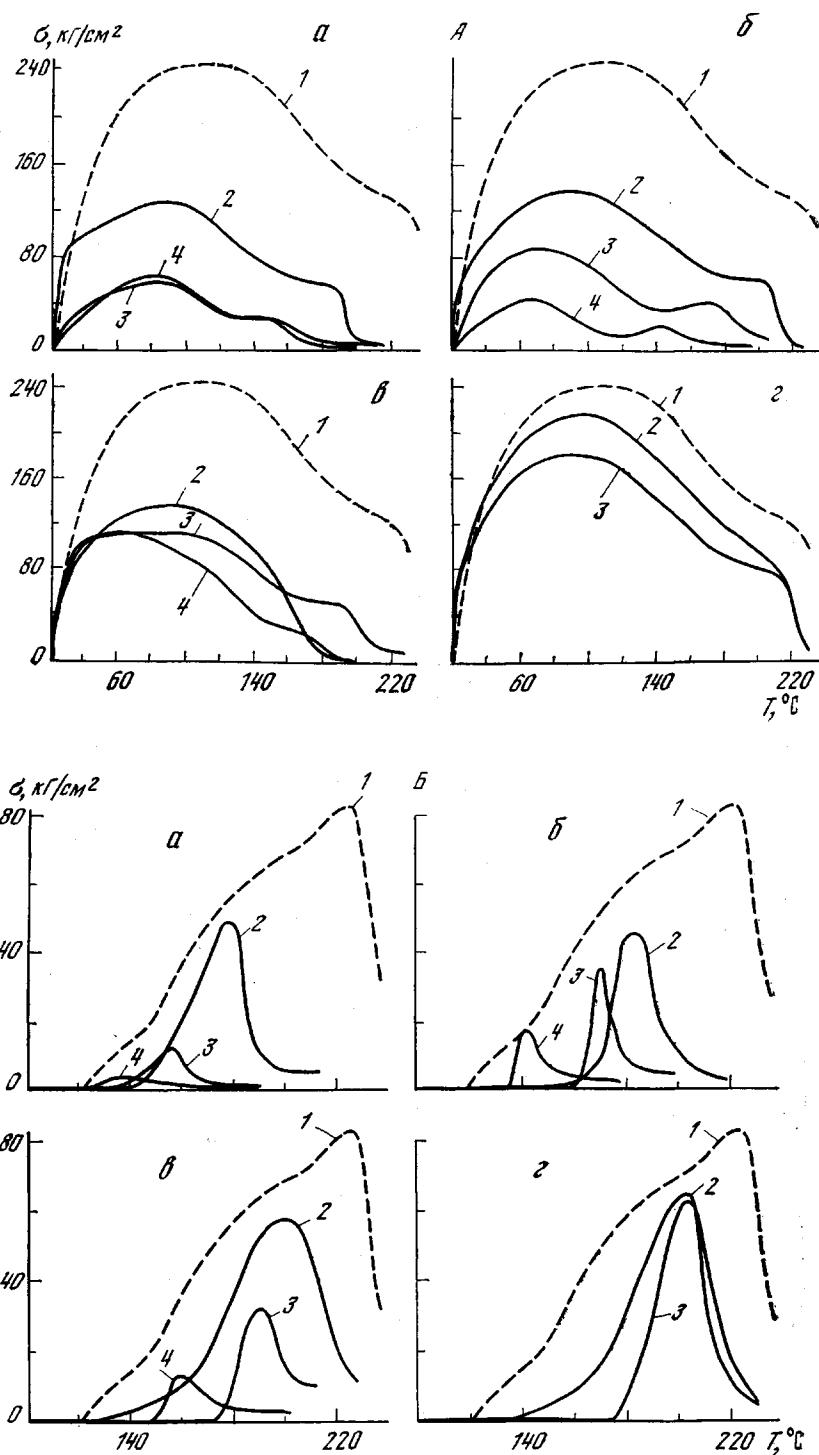


Рис. 1. Температурная зависимость внутренних напряжений в воздушно-сухих (А) и сухих (Б) желатиновых пленках, содержащих глицерин (а), триэтаноламин (б), мочевину (в) и этиленгликоль (г)

а, б: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30% глицерина и триэтаноламина; в: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20% мочевины; г: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 30% этиленгликоля

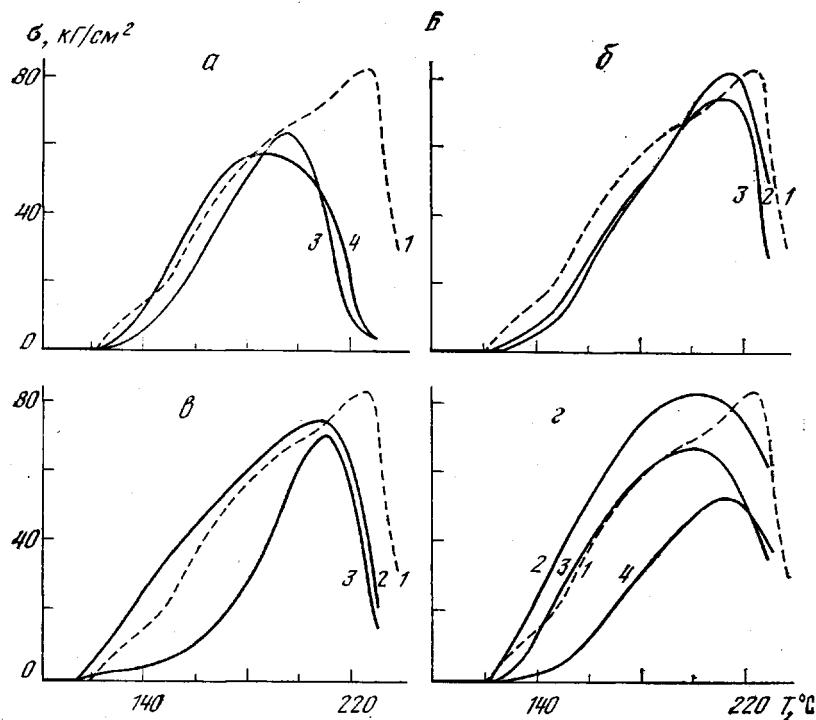
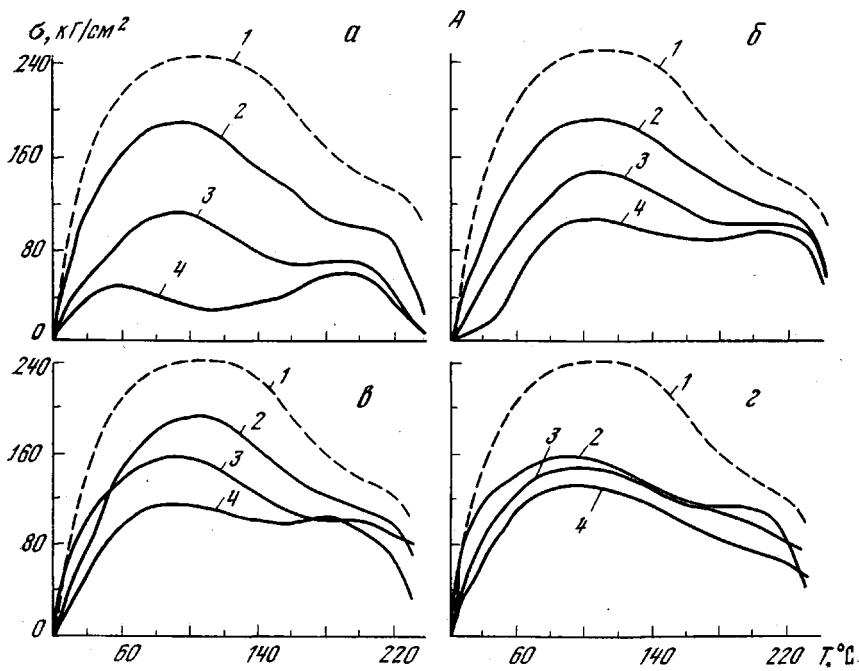


Рис. 2. Температурная зависимость внутренних напряжений в воздушно-сухих (А) и сухих (Б) желатиновых пленках, содержащих полиэтиленгликоли с $M=300$ (а), 2000 (б), 4500 (в) и $40\,000$ (г)

а: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 30% ПЭГ-300; б: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20% ПЭГ-2000 и ПЭГ-4500; в: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20% ПЭГ-40 000

Как видно из этих рисунков, независимо от химической природы модифицирующих веществ и характера взаимодействия их с желатиной кривые изменения внутренних напряжений в пленках от температуры практически однотипны, хотя имеются и некоторые отличия. Так, температура достижения максимальных напряжений (σ_{\max}') в пленках, содержащих этиленгликоль и ПЭГ (рис. 1, A, 2, A) по существу близка к температуре σ_{\max}'' в желатиновых пленках без добавок (кривая 1). В пленках же, содержащих другие низкомолекулярные модифицирующие вещества, температура достижения σ_{\max} несколько понижается в той или иной степени в зависимости от типа и концентрации вводимого в желатину вещества

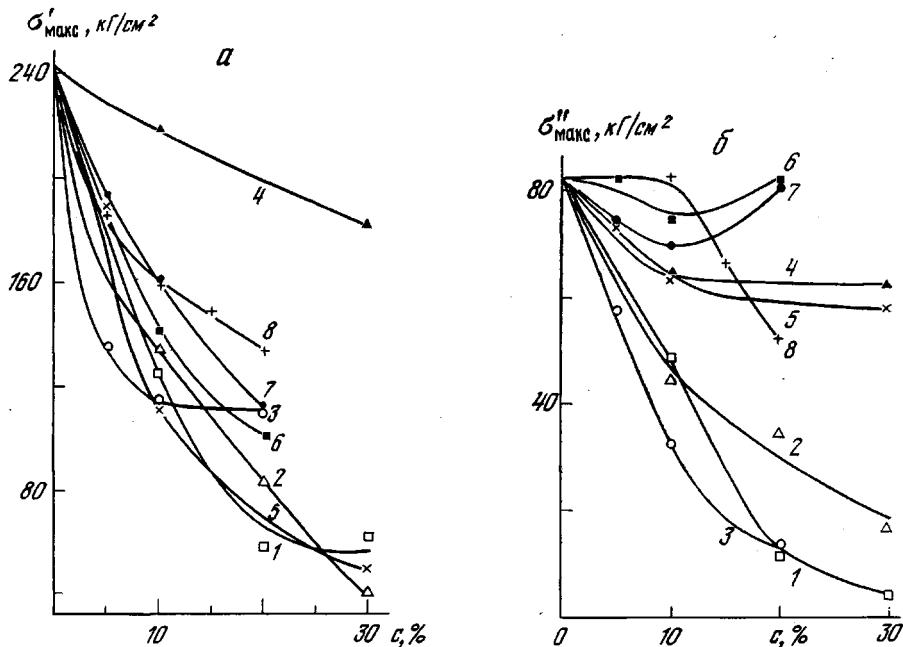


Рис. 3. Зависимость максимальных напряжений σ_{\max}' в воздушно-сухих (a) и σ_{\max}'' в сухих (б) желатиновых пленках от концентрации в них глицерина (1), триэтаноламина (2), мочевины (3), этиленгликоля (4), полиэтиленгликолей с $M=300$ (5), 2000 (6), 4500 (7) и 40 000 (8)

(рис. 1, A). Как было ранее показано [1], при нагревании воздушно-сухих желатиновых пленок в изометрическом режиме вначале (до $\sim 120^\circ$) возникают напряжения вследствие контракции пленки при испарении из нее воды (кривая 1). Как видно из рис. 1, A и 2, A, величина этих напряжений уменьшается при увеличении концентрации модифицирующих веществ, что особенно хорошо видно на рис. 3, a где приведены концентрационные зависимости изменений σ_{\max}' . При этом необходимо отметить некоторую аномалию в поведении желатиновых пленок, содержащих этиленгликоль, который даже при 30%-ном его содержании незначительно снижает напряжения в пленках (рис. 3, a, кривая 4), хотя, также как и глицерин, является растворителем желатины [5]. Подобное аномальное действие этиленгликоля, отличное от действия других активных по отношению к желатине низкомолекулярных веществ, наблюдалось также в отношении тепловой усадки и температуры сверхсокращения желатины [8]. Несмотря на общность характера температурных зависимостей напряжений в желатиновых пленках без добавок и с добавками модифицирующих веществ, последние, однако, приводят к появлению на кривых второго максимума в высокотемпературной области (рис. 1, A и 2, A). При этом температура

второго максимума также снижается с увеличением концентрации модифицирующего вещества. Особенно четко это проявляется в случае низкомолекулярных модифицирующих веществ (рис. 1, А) и олигомерного ПЭГ-300 (рис. 2, А). Появление второго максимума на кривых $\sigma=f(T)$ в случае модифицированных желатиновых пленок можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Как уже указывалось выше, при нагревании пленок в изометрических условиях в них возникают внутренние напряжения в результате десорбции воды (до первого максимума). Концентрационные зависимости этих напряжений (рис. 3, а) полностью соответствуют концентрационным зависимостям тепловой усадки желатиновых пленок, содержащих те же модифицирующие вещества [8]. Согласно Папкову, под действием этих усадочных напряжений при дальнейшем нагревании пленок может происходить их растяжение, поникающее величину достигнутых ранее напряжений (рис. 1, А и 2, А). Чем больше содержание в желатине модифицирующих веществ (особенно низкомолекулярных), тем раньше (т. е. при более низкой температуре) и при более низкой величине усадочных напряжений начинается растяжение желатиновых пленок. Однако одновременно с вышеуказанным растяжением пленок продолжается и их усадка в результате протекания релаксационных явлений и возможно дальнейшего удаления остатков воды [8]. На кривых $\sigma=f(T)$ (рис. 1, А и 2, А) после некоторого спада напряжений (за счет предполагаемого растяжения пленок) наблюдается небольшое плато, свидетельствующее о компенсирующем действии процессов растяжения и усадки пленки. Дальнейшее же повышение напряжений на кривые свидетельствует о преобладании процесса усадки желатины (до второго максимума). Последующее резкое падение напряжений связано уже с переходом желатины в вязкотекучее состояние [9].

Внутренние напряжения в сухих желатиновых пленках. На рис. 1, Б и 2, Б представлены температурные зависимости внутренних напряжений в сухих желатиновых пленках. Сравнение этих кривых с кривыми на рис. 1, А и 2, А показывает, что температуры второго максимума на кривых рис. 1, А и 2, А практически совпадают с температурами максимальных напряжений σ_{\max} в сухих пленках (рис. 1, Б и 2, Б). Как видно из этих рисунков, величина напряжений в сухих пленках, возникающих и развивающихся только в высокотемпературной области, и температура достижения их максимума уменьшаются при увеличении концентрации модифицирующих веществ. Особенно резкое уменьшение напряжений и температуры их максимума (рис. 1, Б, 3, б и 4) наблюдается в случае введения в желатину активных по отношению к ней низкомолекулярных веществ (за исключением этиленгликоля), сильно снижающих, как известно, температуру сверхсокращения желатины, а следовательно, и температуры перехода ее в высокоэластическое и вязкотекучее состояния [8, 9]. В случае же введения в желатину ПЭГ, приводящих к расширению (размытию) температурного участка, соответствующего сверхсокращению желати-

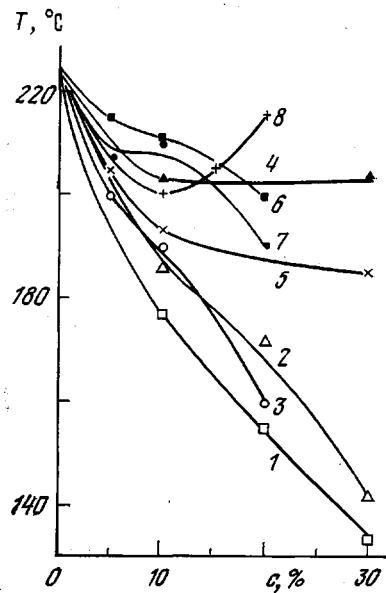


Рис. 4. Зависимость температуры достижения максимальных напряжений в сухих желатиновых пленках от концентрации в них глицерина (1), тристаноламина (2), мочевины (3) этиленгликоля (4), полиэтиленгликолей с $M=300$ (5), 2000 (6), 4500 (7) и 40 000 (8)

тины и затем переходу ее в вязкотекучее состояние [6], наблюдается и большая размытость температуры достижения σ_{\max}' (рис. 2, Б). При этом и в сухих пленках, содержащих ПЭГ, величина σ_{\max}' понижается не так резко, как это имеет место в случае низкомолекулярных веществ (рис. 3, б). Это объясняется, по-видимому, тем, что в таких гетерофазных системах [6] имеются благоприятные условия для проявления собственных свойств желатиновой матрицы. Следует также отметить, что введение в желатину низкомолекулярных веществ и ПЭГ-300 приводит практически к полной релаксации напряжений как в воздушно-сухих, так и в сухих пленках, осуществляющейся в высокотемпературной области с достаточно высокой скоростью. В то же время в желатиновых пленках без добавок и с добавками ПЭГ с большей молекулярной массой релаксационные процессы проходят более замедленно и характеризуются значительной величиной остаточных напряжений. Это связано, по-видимому, с тем, что релаксационным процессам в желатине без добавок и в смеси с ПЭГ, осуществляемым в высокотемпературной области, препятствуют процессы спшивания макромолекул желатины, протекающие при нагревании ее выше 140°, когда желатина находится еще в стеклообразном состоянии [9, 10]. Между тем в желатине, содержащей низкомолекулярные активные вещества, переход в вязкотекучее состояние происходит при более низких температурах и сопровождается термоокислительными процессами, облегчающими в свою очередь релаксацию напряжений, а процессы спшивания осуществляются при более высоких температурах [9].

Таким образом, изучение влияния различных модифицирующих веществ на возникновение, рост и релаксацию напряжений в желатиновых пленках в процессе их тепловой обработки в изометрических условиях в широком интервале температур (вплоть до химического разложения желатины [9]) показало, что все исследованные нами вещества снижают усадочные напряжения в воздушно-сухой желатине (σ') подобно тому, как они снижают ее тепловую усадку до 120°, вызываемую удалением воды [6, 8]. Уменьшение усадки желатиновых пленок, а следовательно, и величины напряжений в них обязано протеканию релаксационных процессов при формировании пленок, облегченному модифицирующими компонентами в составе желатиновых растворов, что приводит к образованию более устойчивой структуры пленок. Кроме того, и в сухих желатиновых пленках все модифицирующие вещества снижают величину усадочных напряжений σ'' , возникающих и развивающихся в высокотемпературной области выше 120°. Однако по своему действию на величину внутренних напряжений в

желатине и температурные пределы достижения σ_{\max}' и σ_{\max}'' , а также на процессы релаксации напряжений все исследованные модифицирующие вещества можно разделить условно на две группы. К первой группе относятся низкомолекулярные вещества, растворяющие желатину при повышенных температурах, а ко второй — вещества, образующие с желатиной микрогетерофазные системы. Вещества первой группы более резко снижают величину σ'_{\max} и σ''_{\max} в желатине (рис. 3, а и 3, б) независимо от причин их возникновения. Они также облегчают протекание релаксационных процессов (практически без остаточных напряжений) по сравнению с самой желатиной при более низких температурах. Благодаря этому полученные кривые изометрического нагрева сухих желатиновых пленок, содержащих такие вещества, позволяют однозначно определить температуру перехода желатины в вязкотекучее состояние по пику на кривых $\sigma=f(T)$ (рис. 1, Б).

Модифицирующие вещества второй группы, хотя и снижают величину напряжений в желатиновых пленках, тем не менее не препятствуют проявлению и собственных свойств желатины. Так, температурные пределы достижения σ'_{\max} и σ''_{\max} в пленках из желатины и ПЭГ, а также

величина остаточных напряжений как в воздушно-сухих, так и в сухих пленках, практически совпадают с подобными характеристиками самой желатины. При этом с увеличением молекулярной массы ПЭГ (т. е. с понижением его совместимости с желатиной [6]), собственные свойства желатины проявляются в большей степени.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинотехнический институт

Поступила в редакцию
5 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Бурдыгина, И. В. Фалина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A21, 676, 1979.
2. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, А. Т. Ломакин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 3, 21.
3. П. И. Зубов, В. Н. Сухарева, К. М. Фадин, А. С. Киселев, Коллоидн. ж., 25, 434, 1963.
4. Н. Л. Масленникова, С. В. Якубович, А. Т. Санжаровский, Ю. Л. Ривлина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 1, 15.
5. J. Q. Umberger, Photogr. Sci. Engng, 11, 385, 1967.
6. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Могенева, О. К. Бойко, П. В. Козлов, Коллоидн. ж., 37, 9, 1975.
7. М. Б. Меерзон, С. Н. Журавлев, Л. И. Зенкина, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, Труды НИКФИ, 1975, вып. 76, стр. 51.
8. Ж. Ф. Могенева, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A16, 1113, 1974.
9. Г. И. Бурдыгина, Е. В. Пронькина, Ю. Е. Радугина, В. В. Опельбойм, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A18, 1405, 1976.
10. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A17, 118, 1969.

THE EFFECT OF MODIFYING SUBSTANCES ON THE VARIATION OF INTERNAL STRESSES IN GELATIN FILMS

Burdygina G. I., Falina I. V., Kozlov P. V.

Summary

The decrease of internal stresses in gelatin films is shown at the introduction of modifying substances resulting from their isometric heating. Such a decrease is the higher, the larger is a concentration of a modifying substance in gelatin. Modifying effect is defined by chemical nature of modifiers, the introduction of which into gelatin leads to either its plastification, or the formation of heterophase system. This phenomenon is explained in the paper.
