

УДК 541.64:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНКАХ**

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

Изучение температурной зависимости внутренних напряжений в воздушно-сухих и сухих желатиновых пленках с различной степенью вытяжки в изометрических условиях нагревания показало резкое отличие в поведении образцов, вырезанных в продольном и поперечном направлениях по отношению к оси вытяжки. Это относится как к характеру изменений внутренних напряжений, так и к их максимальным значениям, что коррелирует с изменением тепловой усадки таких пленок, изученной нами ранее. Даётся объяснение обнаруженному явлению.

Ранее было показано, что при нагревании желатиновых пленок в изометрических условиях в них возникают усадочные напряжения, вызванные различными причинами: до $\sim 120^\circ$ эти напряжения связаны с контракцией желатины в результате десорбции из неё воды, а выше 120° — с релаксационными явлениями [1]. При исследовании ориентированных желатиновых пленок методом линейной дилатометрии наблюдается резко выраженная анизотропия их усадки в широком температурном интервале (20 – 220°) [2]. Это должно, по-видимому, отразиться и на внутренних напряжениях, возникающих в таких пленках при их изометрическом нагревании. Кроме того, в ориентированном состоянии структурных элементов желатины (макромолекул, надмолекулярных образований) должны проявляться в наибольшей степени свойства, характерные для полимеров с их двумя типами связей — химическими и межмолекулярными — резко различающимися по энергии и длине [3]. Поэтому исследование внутренних напряжений в ориентированных желатиновых пленках в изометрических условиях может позволить в лучшей степени охарактеризовать природу и механизм образования таких напряжений, что и явилось предметом данной работы.

Объектами исследования были желатиновые пленки, полученные из 5%-ных водных растворов при комнатной температуре через студнеобразование с последующей холодной вытяжкой на 20–100%. Условия вытяжки пленок и фиксации ориентированного состояния желатины описаны в [2]. Внутренние напряжения в желатиновых пленках, вырезанных вдоль и поперек оси вытяжки («продольные» и «поперечные» пленки), изучали в изометрическом режиме нагревания на приборе, описанном в [4]. Испытания проводили в интервале 20 – 240° при скорости нагревания образов 2 град./мин. Толщина испытуемых пленок составляла 40 – 46 мкм. Перед испытанием образцы выдерживали до равновесного влагосодержания при относительной влажности воздуха 65 (воздушно-сухие пленки) и $\sim 0\%$ (над P_2O_5 , сухие пленки).

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости изменения внутренних напряжений в воздушно-сухих (рис. 1) и сухих (рис. 2) ориентированных желатиновых пленках в сравнении с изотропной пленкой (кривая 1). Как видно из этих рисунков, в каждой температурной области наблюдается ярко выраженная анизотропия изменений внутрен-

них напряжений в пленках, вырезанных вдоль (кривые 2—6) и поперек (кривые 2'—6') направления вытяжки. При этом интересно отметить, что характер температурных зависимостей напряжений, возникающих в поперечных пленках, полностью аналогичен таковому, полученному для «клубковой» желатины [1]. Максимум внутренних напряжений σ_{\max} в

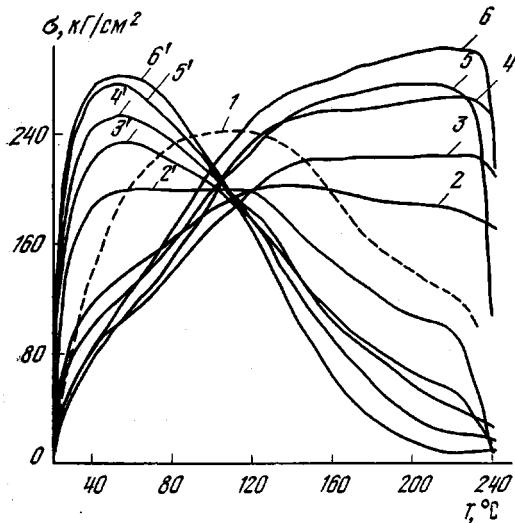


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость внутренних напряжений в воздушно-сухих желатиновых пленках вдоль (2—6) и поперек (2'—6') направления вытяжки

Здесь и на рис. 2, а степень вытяжки: 0 (1); 20 (2, 2'); 40 (3, 3'); 60 (4, 4'); 80 (5, 5') и 100% (6, 6')

Рис. 2. а — Температурная зависимость внутренних напряжений в сухих желатиновых пленках вдоль (2—6) и поперек (2'—6') направления вытяжки; б — зависимость величины максимальных напряжений σ_{\max} в сухих пленках от степени их вытяжки: 1 — вдоль; 2 — поперек направления вытяжки

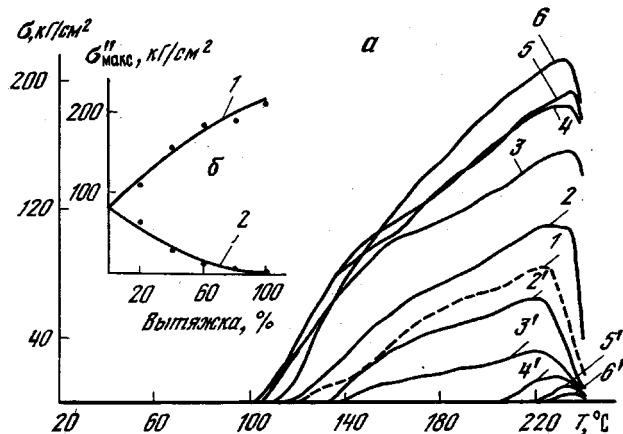


Рис. 2

поперечных пленках, так же как и в клубковой желатине, достигается уже при ~ 50 °, и их величина повышается с увеличением степени вытяжки пленок (рис. 1, кривые 2'—6'). После достижения максимума внутренние напряжения в поперечных пленках, как и в клубковой желатине [1], резко поникаются. Причем с увеличением степени вытяжки пленок это понижение напряжений проявляется в значительно большей степени.

Кроме того, как видно из рис. 1 (кривые 2'—6'), с увеличением вытяжки повышается и скорость нарастания напряжений в поперечных пленках. Аналогичная зависимость наблюдалась нами и для пленок, полученных при разных температурах их формования, т. е. при изменении содержания в желатине доли клубковой конформации макромолекул [1].

В то же время в продольных пленках наблюдается иная картина. Как видно из рис. 1 (кривые 2–6), вытяжка пленок приводит к снижению величины внутренних напряжений, вызываемых нереализованной усадкой желатины при десорбции из нее воды, и уменьшению скорости нарастания этих напряжений по сравнению с изотропной пленкой (рис. 1).

Более того, σ_{\max} в продольных пленках достигаются только при 190 – 200° , и их величина повышается с увеличением степени вытяжки (рис. 1, кривые 2–6). Выше 220° происходит релаксация напряжений, связанная с переходом желатины в вязкотекучее состояние [5]. Все вышеизложенное относилось к воздушно-сухим пленкам. Изучение сухих ориентированных желатиновых пленок (рис. 2, а) показало, что с увеличением степени их вытяжки температура начала возникновения напряжений в продольных пленках (кривые 2–6) снижается (до $\sim 100^\circ$), а в поперечных (кривые 2'–6') повышается (до $\sim 220^\circ$) по сравнению с температурой возникновения напряжений в изотропных желатиновых пленках ($\sim 120^\circ$). При этом величина σ_{\max} в сухих пленках по мере их вытяжки в продольном направлении существенно повышается, а в поперечном так же существенно снижается (рис. 2, б). При вытяжке на 80 и 100% высокотемпературные напряжения в поперечных пленках практически отсутствуют. Как видно из полученных данных, и в этой высокотемпературной области (120 – 200°) наблюдается полная аналогия в поведении поперечных пленок и клубковой желатины [1].

Анализ вышеприведенных экспериментальных результатов и сравнение их с данными, полученными нами ранее [1, 2], позволяют сделать следующее заключение. Сопоставление изменений размеров продольных и поперечных образцов ориентированных желатиновых пленок при их нагревании в свободном состоянии в интервале 20 – 240° [2] с изменением внутренних напряжений, возникающих при нагревании этих же пленок в изометрических условиях в той же температурной области, показывает полную корреляцию таких изменений. Следовательно, внутренние напряжения, развивающиеся в желатиновых пленках при тепловом воздействии, во всем исследованном интервале температур обязаны усадке, которая, естественно, не реализуется из-за изометрических условий нагревания. Если исходить из того обстоятельства, что ориентированное состояние полимеров наиболее ярко выражает проявление в них свойств, обусловленных наличием слабых (межмолекулярных) и сильных (химических) связей, то наблюдаемые отличия внутренних напряжений в образцах, вырезанных вдоль и поперек оси вытяжки желатиновых пленок, могут быть объяснены следующим образом. Так, в низкотемпературной области (20 – 120°) наибольшие внутренние напряжения и с большей скоростью развиваются в поперечных образцах, поскольку контракция в этом направлении значительно облегчена из-за наличия слабых связей между макромолекулами и облегченного перемещения малых участков цепей. Аналогичное изменение внутренних напряжений наблюдается и в клубковой желатине [1], поскольку и там проявляются те же факторы. В то же время в продольных пленках в вышеуказанной температурной области контракция желатины затруднена из-за необходимости перемещения больших участков цепей и недостаточного запаса кинетической энергии для этих целей в отмеченной выше области температур. Это приводит к существенно замедленному росту напряжений. Температура достижения σ_{\max} ($\sim 50^\circ$) в поперечных образцах определяется, по-видимому, как и в клубковой желатине, преждевременным появлением трещин вследствие низкой прочности желатины в этом направлении, обусловленной слабыми межмолекулярными связями. Эти трещины, находящиеся в плоскости, перпендикулярной оси нормальных напряжений, по существу могут беспрепятственно расти в межфибрillярном пространстве и являться причиной резкого снижения внутренних напряжений в направлении, поперечном

оси вытяжки (рис. 1, кривые 2'-6'). При этом с повышением степени вытяжки желатины создаются более благоприятные условия для развития этих трещин, что приводит и к более резкому снижению напряжений.

В то же время в продольных образцах внутренние напряжения достигают своего максимума ($\sim 300 \text{ кГ/см}^2$) только в области высоких температур 190–200° (рис. 1, кривые 2–6), при которых запас кинетической энергии достаточен для перемещения и дезориентации больших участков цепей макромолекул желатины. При этом, если трещины под действием внутренних напряжений и появляются у каких-либо краевых дефектов образца, они не могут прорастать в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, поскольку прочность продольной желатины определяется сильными химическими связями и несоизмерима с величиной достигаемых внутренних напряжений. Поэтому при нагревании продольных образцов в изометрических условиях напряжения повышаются непрерывно во всем температурном интервале стеклообразного и высокоэластического состояния желатины, и только при переходе ее в вязкотекучее состояние (<220°) напряжения резко падают.

Закономерность изменения внутренних напряжений при изометрическом нагревании сухих пленок объясняется также вышеупомянутыми соображениями. Слабая связанность макромолекул (или микрофибрилл) желатины в поперечном направлении приводит к такому положению, что контракция желатины и максимально возможное ее уплотнение в этом направлении осуществляется уже при высушивании образцов в свободном состоянии (над P_2O_5) перед их испытанием. При этом, чем выше степень вытяжки, тем больше величина предварительной контракции желатины в поперечном направлении. Как было показано ранее [2], усадка поперечных образцов с вытяжкой на 30–40% прекращается уже при 120°, и далее в некотором температурном интервале наблюдается постоянство линейных размеров. Образцы с вытяжкой на 50% и более при нагревании выше 120° проявляют даже положительный коэффициент линейного расширения вплоть до температуры сверхсокращения желатины (200–210°). Более того, с увеличением степени вытяжки пленок и величина сверхсокращения поперечных образцов уменьшается, приобретая при вытяжке на 70% и выше положительный знак. Все эти изменения в линейных размерах поперечных образцов при нагревании их в свободном состоянии полностью отражаются и на изменении внутренних напряжений в этих образцах при их изометрическом нагреве. Действительно, с увеличением степени вытяжки уменьшается величина напряжений в поперечном направлении и повышается температура начала их возникновения. И при вытяжке более чем на 80% высокотемпературные напряжения в поперечных образцах практически отсутствуют (рис. 2, б). В продольных образцах предварительное высушивание их над P_2O_5 также обеспечивает контракцию желатины в этом направлении, связанную с удалением из нее воды. Усадка же желатины, вызываемая релаксационными явлениями, в этих условиях происходить не может. Для этого, как уже говорилось выше, необходимо повышение температуры, причем такое, которое обеспечило бы тепловое движение достаточно больших участков цепей. При этом, чем выше степень вытяжки желатины, тем меньше конформационный набор цепей и тем должно быть больше стремление их свернуться при тепловых воздействиях. Действительно, с увеличением вытяжки пленок величина сверхсокращения продольных образцов и величина их усадки на температурном участке перед сверхсокращением непрерывно повышаются [2]. Отсутствие же возможности реализации такой усадки в изометрических условиях нагревания образцов и приводит к соответствующему увеличению высокотемпературных внутренних напряжений в пленках в продольном направлении (рис. 2, б).

Всесоюзный научно-исследовательский
киноФОИнститут

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. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 912, 1969.
 3. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, Изд. третье, «Химия», 1977, стр. 31.
 4. М. Б. Меерzon, С. Н. Журавлев, Л. И. Зенкина, Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, Труды НИКФИ, 1975, вып. 76, 51.
 5. Г. И. Бурдыгина, Е. В. Пронькина, Ю. Е. Радугина, В. В. Опельбойм, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A18, 1405, 1976.
-

THE STUDY OF INTERNAL STRESSES IN ORIENTED GELATIN FILMS

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

Summary

The study of the temperature dependence of internal stresses in air-dry and dry gelatin films with different degree of extrusion under the isothermal heating conditions has shown the sharp distinction between the specimens carved in the longitudinal and transversal directions with respect to the extrusion axis. This is related to both the character of the variations of internal stresses and also their maximum values that correlates with the variation of thermal shrinkage of such films earlier studied by ourselves. An explanation to the found phenomenon is given.
