

Н. И. Ли, Ю. Д. Сидоров, В. О. Маямсина

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕР-ЖЕЛАТИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Ключевые слова:* физико-механические свойства, дубление, температура плавления, механическая прочность, вязкость.

*Показано, что введение бис(винилсульфонил)метана в состав полимер-желатиновой композиции способствует задублению полимер-желатиновых слоев и, как следствие, повышению температуры плавления и механической прочности. Увеличение количества BVSM выше 0,20 г/г желатина не приводит к дальнейшему повышению физико-механических свойств сформированных слоев, что может свидетельствовать о протекании полной химической реакции сшивки реакционноспособных групп желатина.*

*Keywords:* physico-mechanical properties, tanning, melting point, mechanical strength, viscosity.

*It is shown that injection of bis (vinylsulfonyl) methane in gelatin polymer composition stitching gelatinous polymer layers and, consequently, increase the melting point and mechanical strength. Increasing BVSM above 0.20 g/g gelatin did not further improve the physical and mechanical properties of the layers formed, which may indicate full flow chemical crosslinking reaction of reactive groups of gelatin.*

### Введение

Полимер-желатиновые пленочные композиции находят применение при изготовлении радиографических материалов для неразрушающего контроля и упаковочных биоразлагаемых материалов. Они легко формируют пленки из водных растворов, имеют развитую сырьевую базу и достаточно дешевы.

Основной причиной, ограничивающей широкое применение пленочных материалов, являются их низкие физико-механические свойства, особенно в водных и в водно-щелочных средах. Это относится к сдерживающим факторам и затрудняет обработку радиографических материалов в автоматических устройствах при температурах более 30 °С и использовании полимер-желатиновых пленок в качестве биоразлагаемых упаковочных материалов.

Одним из основных путей совершенствования физико-механических свойств таких пленочных материалов является применение дубящих веществ, которые вводятся на стадии подготовки полимер-желатиновой композиции к поливу. Дубящие вещества взаимодействуют с желатином и формируют сетчатую пространственную структуру, которая способствует повышению температуры плавления полученной пленки, механической прочности, снижению набухаемости и водопоглощения.

### Цель исследований

Целью настоящей работы являлось изыскание веществ, обеспечивающих повышение физико-механических свойств полимер-желатиновых пленочных материалов.

Для выполнения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать зависимость вязкости полимер-желатиновой композиции от времени выстаивания;
- исследовать зависимость физико-механических свойств полимер-желатиновых пленок от концентрации вводимых соединений, времени хранения и условий хранения.

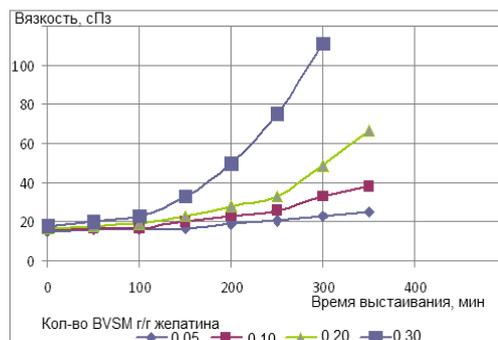
### Методика эксперимента

В качестве дубящего вещества исследовали бис(винилсульфонил)метан (BVSM). Указанное соединение вводили в виде водного раствора в полимер-желатиновую систему непосредственно перед формированием слоя. Композиция содержала в качестве пленкообразующих веществ желатин, полиакриламид и сополимер бутилакрилата, стирола и метакриловой кислоты. Для улучшения равномерности нанесения в композицию вводили дикалиевую соль продукта поликонденсации 1 моля октаглицерида 2-этилгексинилантарной кислоты с 2 молями 2-этилгексинилантарного ангидрида (смачиватель СВ-133) и глицерин в качестве пластификатора.

### Экспериментальная часть

При введении раствора BVSM в композицию наблюдалось увеличение вязкости при термостатном выстаивании перед формированием пленки. Температура в процессе выстаивания составляла 45°С. Вязкость определяли капиллярным методом с использованием вискозиметра Оствальда по ГОСТ 10028-81.

На рисунке 1 представлены кривые зависимости вязкости композиции, содержащей BVSM в различных количествах, при термостатном выстаивании перед формированием пленки.



**Рис. 1 - Изменение вязкости композиции, содержащей BVSM в различных количествах, при термостатном выстаивании перед формированием пленки**

Из рисунка 1 видно, что при малых концентрациях этого соединения вязкость композиции возрастала незначительно. Увеличение концентрации BVSM, приводило к резкому повышению вязкости композиции, наблюдаемому через три часа выстаивания. Это свидетельствует о том, что в процессе выстаивания проходит процесс взаимодействия реакционноспособных групп желатина с BVSM и, как следствие, повышение молекулярной массы полимера и, соответственно, вязкости.

Эксперименты показали, что при увеличении концентрации желатина в композиции также наблюдалось повышение вязкости. Этот процесс ускорился и при повышении температуры выстаивания.

Концентрированные растворы желатина, содержащие фибриллярные макромолекулы, в отличие от разбавленных растворов, где макромолекулы желатина присутствуют в виде глобул, способствуют более значительному росту вязкости композиции, что подтверждается значительным ростом вязкости при повышении концентрации желатина.

Как правило, протекание таких процессов продолжается также после формирования слоя в готовой плёнке и сопровождается изменением её физико-механических свойств в процессе хранения (так называемый эффект «последующего дубления»).

На рисунке 2 приведены значения температуры плавления образцов плёнок при введении BVSM на 1 и 7 сутки после формирования слоя.

Температура плавления плёнок (ГОСТ 25635 - 2003), содержащих BVSM, изменялась в процессе хранения после формирования слоя в течение 5 - 7 суток, что свидетельствовало о продолжении процесса сшивки (создание пространственной сетки).

На этот процесс оказывали значительное влияние относительное влагосодержание окружающего воздуха и его температура. Повышение относительной влажности и температуры также ускоряли процесс пространственной сшивки реакционноспособных групп макромолекул желатина.

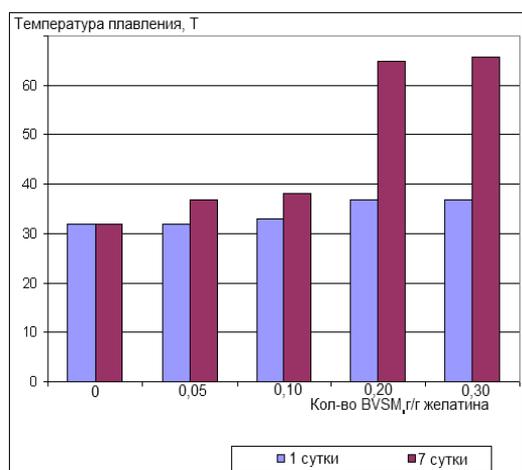


Рис. 2 – Изменение температуры плавления плёнок при введении BVSM в процессе хранения

На рисунке 3 показано изменение механической прочности (ГОСТ 25895-2007) плёнок при введении BVSM.

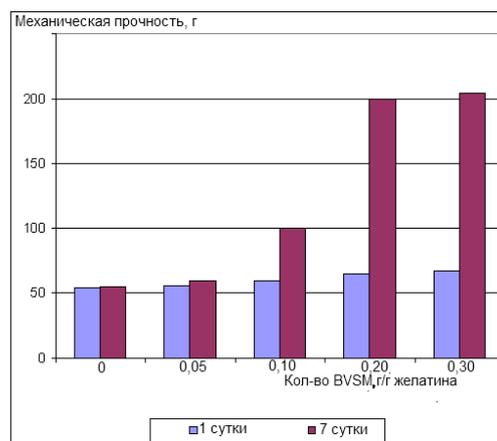


Рис. 3 – Изменение механической прочности плёнок при введении BVSM в процессе хранения

Как видно из рисунка 3 введение BVSM в состав композиции для изготовления плёнки приводит к росту механической прочности, особенно в процессе хранения.

Возрастание вязкости полимер-желатиновой композиции при выстаивании в присутствии BVSM ограничивает возможность его практического применения и требует оптимального подбора концентрации и условий введения для осуществления возможности формирования плёнки. Предварительные эксперименты показали, что нарастание вязкости композиции определяется температурой, при которой композиция выдерживается перед нанесением: понижение температуры препятствует нарастанию вязкости. С другой стороны, уменьшение общей концентрации полимеров и желатина в композиции также препятствует нарастанию вязкости при термостатировании перед формированием плёнки.

На рисунке 4 показано изменение вязкости полимер-желатиновой композиции, содержащей BVSM в количестве 0,2 г/г желатина при разбавлении исходной композиции водой на 10, 20, 30 и 40 % соответственно при термостатном выстаивании.

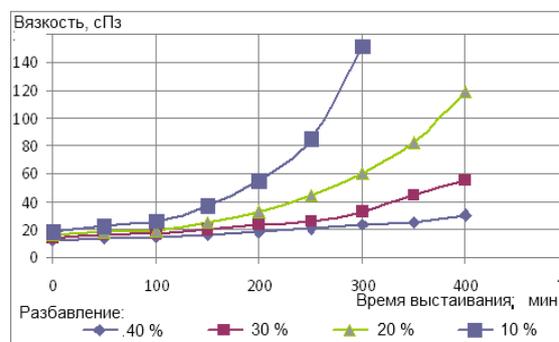


Рис. 4 – Изменение вязкости композиции, содержащей BVSM, в процессе выстаивания в зависимости от концентрации полимеров и желатина в композиции

Как видно из рисунка 4 уменьшение концентрации полимеров и желатина снижает рост вязкости композиции при термостатном выстаивании перед формированием пленки.

При одном и том же количестве BVSM в композиции, при высоких концентрациях исходных веществ, нарастание вязкости происходит достаточно резко. Уже через два часа вязкость заметно возрастает, а через четыре часа она достигает такого значения, при котором из композиции невозможно сформировать слой. Разбавление композиции приводит не только к снижению вязкости, но также к уменьшению нарастания вязкости при термостатном выстаивании композиции. Снижение концентрации исходных веществ позволяет увеличить время выстаивания композиции в 2-2,5 раза.

### Выводы

1. Результаты экспериментов показали, что введение бис(винилсульфонил)метана (BVSM) в состав композиции способствует повышению физико-механических свойств (температуры плавления, и механической прочности) полимер-желатиновых пленок.

2. Увеличение количества BVSM выше оптимального значения (0,20 г/г желатина) в композиции не приводит к дальнейшему повышению физико-механических свойств сформированных слоев, что может свидетельствовать о протекании полной химической реакции сшивки реакционноспособных групп желатина.

3. Использование BVSM требует оптимизации концентрации полимеров в составе композиции.

### Литература

1. Дьяконов А.Н., Завлин П.М. Полимеры в кинофотоматериалах //Л.: Химия, 1991, 240 с.
2. Дьяконов А.Н. Химия фотографических материалов //М.: Искусство, 1988, 272 с.
3. Ли Н.И. Особенности формирования радиографических изображений в полимер-желатиновой матрице галогенидосеребряных фотоматериалов / Н.И. Ли, А. С. Хабибуллин //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - № 10. – С. 237-243.
4. Ли Н.И. Изучение зависимости фотографических свойств фотоматериала на полимерной подложке от энергии экспонирующего излучения / Н.И., Ли, А.С. Хабибуллин // Вестник Казан. технол. ун-та.- 2011. - №4. – С. 110-113.