

ВПЛИВ БІЛКОВИХ СТРУКТУР НА ЗМІНУ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДОЕМУЛЬСІЙНОЇ АКРИЛОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ

Л. Д. Масленнікова

Кандидат хімічних наук*

Контактний тел.: (044) 406-79-01

E-mail: post@nau.edu.ua

Н. В. Ляшук*

Контактний тел.: 063-952-39-69

E-mail: natalekraw@mail.ru

*Кафедра хімії і хімічної технології

Національний авіаційний університет

пр. Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680

Викладено результати досліджень впливу вмісту білкових структур у вигляді розчину желатину на структуру та властивості бутілакрилату та метилметакрилату у водоемульсійній акриловій латексній фарбі

Ключові слова: желатина, акрилова водоемульсійна фарба

Изложены результаты исследований влияния содержания белковых структур в виде раствора желатина на структуру и свойства бутілакрилату и метилметакрилату в водоемульсионной акриловой латексной краске

Ключевые слова: желатина, акриловая водоемульсионная краска

The results of the impact of content of protein structures in the form of gelatin solution on the structure and properties of acrylic paint butylacrylate and methylmetacrylate in latex paint

Key words: gelatin, acrylic water-emulsion paint

Вступ

Лакофарбові матеріали – один з найбільш широко застосовуваних видів хімічної продукції. Вони займають одне з ведучих місць в хімічному виробництві (у промислово розвинутих країнах на їх долю припадає близько 10% загального обсягу виробництва хімічної галузі). В останнє десятиліття в лакофарбовій промисловості спостерігається тенденція до створення матеріалів, які не містять або містять дуже малу кількість органічних розчинників. Це викликано урядовими рішеннями багатьох країн, які спрямовані на підвищення жорсткості вимог до використання таких розчинників в лакофарбових матеріалах. Екологічна проблема, яка виникає при виробництві і застосуванні органорозчинних систем, вирішується головним чином за рахунок створення нових композицій – лакофарбових матеріалів на водній основі [1].

Створення екологічно чистої лакофарбової продукції – одне з головних напрямів у виробництві лакофарбових матеріалів. Використання лакофарбових матеріалів на водній основі дозволяє не лише зробити процес фарбування практично нешкідливим і пожегобезпечним, але й зекономити на вартості розчинників, вентиляції і заходах з техніки безпеки. Крім того, використання таких лакофарбових матеріалів забезпечує ряд технологічних переваг: фарбування при підвищеній вологості повітря, нанесення фарби різними методами (щіточкою, валиком, пульверизатором, електрофоретичним осадженням), швидке висихання покриття та ін. [2].

На сьогоднішній день, за кордоном, обсяг виробництва водно-дисперсійних лакофарбових матеріалів досить великий і складає: Німеччина – 90%, Голландія – 72%, США – 68%, Італія – 58%, Бельгія – 55%, Франція – 48% від загальної обсягу лакофарбової продукції. В Україні обсяги виробництва неухильно зростають і на сьогоднішній день 30% всієї лакофарбової продукції припадає на долю лакофарбових матеріалів на водній основі [4].

Модифікуючі добавки - це допоміжні речовини, вживані для поліпшення процесів плівкоутворення і нанесення ЛФМ, підвищення стабільності і довговічності фарб і покриттів, а також для надання їм будь-яких спеціальних властивостей. Основні використовувані в даний час добавки розподіляють за їх призначенням на такі групи:

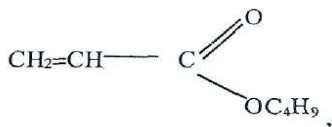
- коалесценти (плівкоутворювальні добавки);
- загусники;
- піногасителі;
- змочувальні або диспергуючі агенти;
- нейтралізуючі агенти;
- біоциди (консерванти) [3].

Класифікація існуючих методів досліджень

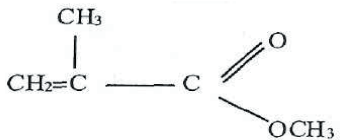
Як видно з літературних даних, використання в якості добавки у лакофарбові матеріали желатини не проводилось.

Матеріалами досліджень були водно-дисперсійна акрилатна фарба і розчин желатину. Водно-дисперсійна акрилатна фарба містить у своєму складі акрилатні латекси, які отримують шляхом полімеризації ефірів акрилової кислоти і кополімеризацією їх з бутадієном, стиролом, метакриловою кислотою. Найбільш частіше при отриманні акрилатних латексів застосовують:

Бутилакрилат



Метилметакрилат



Змінюючи природу ефіру акрилової кислоти, можна широко змінювати властивості полімеру.

Так, поліметилметакрилат має температуру склування +105°C, високу міцність і практично нульове подовження при розриві, а полібутилакрилат має температуру склування -55°C, високе відносне подовження і, практично, нульову міцність. Кополімеризації бутилакрилата з метилметакрилатом можна отримати полімери з проміжними властивостями. При отриманні акрилатних латексів полімеризацію проводять з використанням емульгаторів типу алкіл або алкіларилсульфонатів іноді в комбінації з неіонними ПАР. Полімеризацію ведуть до повного вичерпання мономерів.

Полімери акрилатних латексів характеризується високою стійкістю до окиснення, атмосферо- і теплостійкістю.

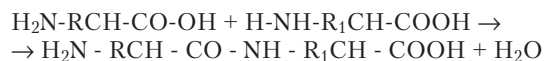
Акрилатні латекси використовують при виготовленні водо-емульсійних фарб, захисного покриття, адгезивів, зв'язуючих.

У дослідженнях використовувалась марка латексу БМ-12 зі співвідношеннями речовин: метилметакрилат : бутадієн : метакрилова кислота – 65 : 35 : 0,5 відповідно. Емульгатором виступає сульфанол НП-3; вміст сухих речовин лежить в межах 48...50; рН середовища лежить в межах 2...3; поверхневий натяг складає 50 – 60 мН/м; діаметр частинок 80 – 100 нм.

Також у досліді використовувалась розчин желатину. Желатин, оборотно коагулюючий колоїд, який отримують із фібрилярного білка колагену виварювання у воді шкури тварин, шкіри, кістки, хрящів або сухожиль, тобто матеріалу, в якому міститься колаген.

За своєю природою, желатин це білкова структура, що має таку ж структуру як білок (рис. 1). До білків, або протеїнів, належать високомолекулярні сполуки, молекули яких побудовані з амінокислот. Молекули амінокислот у молекули білка зв'язуються за рахунок поліпептидного зв'язку.

Цей зв'язок встановлюється з'єднанням гідроксильної групи карбоксилу з однієї молекули та атома водню амідної групи з другої молекули амінокислоти, з утворенням молекули води:



де R і R₁ - радикали відповідних амінокислот; зв'язок CO-NH пептидний зв'язок. З схеми рівняння видно, що поліпептидним зв'язком можуть зв'язуватися молекули як однієї й тієї ж амінокислоти, якщо радикали R і R₁ однакові, так і різних, якщо R і R₁ - радикали молекул різних амінокислот.

Основним методом дослідження акрилово-желатинової композиції був використаний метод кондуктометрії на кондуктометрі ЕС 214.

Кондуктометр представляє собою прилад для вимірювання електропровідності розчинів та концентрацій.

Також був використаний рН-метр марки рН-150МА, на якому визначався рН розчину.

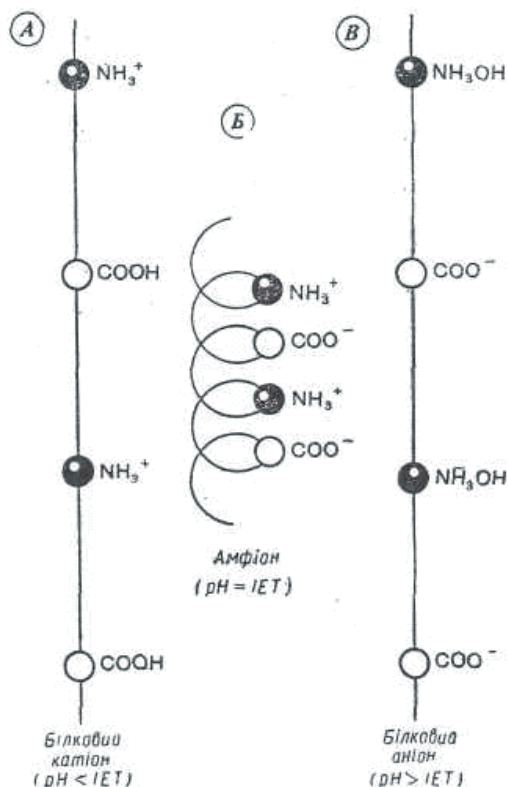


Рис. 1. Стан білкової молекули залежно від рН середовища

Концентрація сухих речовин акрилатних латексів лежить в межах 35...55%. Середній розмір частинок 100...500нм.

Експериментальна частина

Для досліді було взято водо-емульсійну фарбу і розчин желатину. Досліди проводилися для виявлення нановзаємодій модифікацією наноструктурами. Тому у акрилову композицію вводять дуже маленькі кількості білкового розчину. А саме, було взято співвідношення водоемульсійної фарби до розчину желатину 1:0,0028 відповідно. Далі розведення зменшувалося, тобто до акрилової композиції додавалося ще менша кількість розчину желатину. З кожним разом розведення зменшувалося в 2 рази, тобто кількості розчину желатину зменшувалися в 2 рази і становили: 0,0014; 0,0007; 0,00035; 0,000175; 0,0000875; 0,00004375; 0,000021875; 0,0000109375; 0,00000546875.

В результаті досліджень були отримані графіки залежності ЕРС (рис. 2) і рН від концентрації желатину (рис. 3) в акрилово-желатиновій композиції.

Як видно з графіку 1 на рис. 2, він має не лінійний характер. На графіку чітко виражені точки максимуму і мінімуму. Перший мінімум спостерігається за концентрації желатину у акрилово-желатиновій композиції рівній 0,0000875, у той час як значення рН на графіку (рис. 3) дорівнює 4. Це свідчить про те, що за даної концентрації і значення рН електропровідність системи падає, що автоматично виключає значення даної концентрації у подальшому використанні. У цій точці, система прагне до встановлення ізoeлектричної точки, що є не бажаним. У цьому випадку всі протиіони переміщуються з дифузійного в адсорбційний шар, і гранула стає нейтральною, тобто утворюється ізoeлектричний стан. Ізoeлектричний стан гідрофобного колоїдного розчину характеризується такими особливостями:

а) колоїдні міцели не піддаються електрофорезу; це свідчить про нейтральність частинок дисперсної фази; б) колоїдні частинки переходять у нейтральні гранули; це відбувається за рахунок переміщення протиіонів з дифузійного шару в адсорбційний і нейтралізації зарядів в адсорбційному шарі; в) частинки дисперсної фази втрачають агрегативну стійкість, зчеплюються у великі агрегати, які стають кінетично нестійкими – колоїдна система руйнується.

Білкова речовина, яка перебуває в ізoeлектричному стані, характеризується своєрідними властивостями. Це зумовлено в основному відмінністю будови молекул у цьому стані порівняно з їх будовою в середовищах з кислотністю, яка виходить поза межі ізoeлектричної точки.

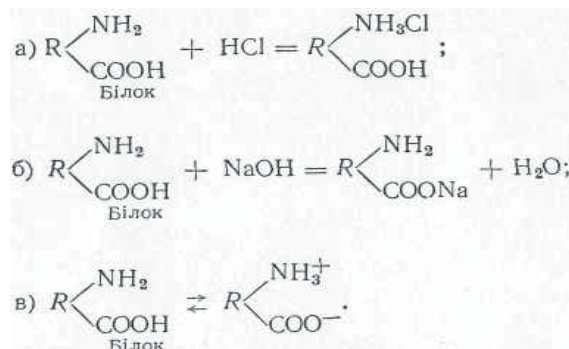
Молекули білкових речовин в ізoeлектричному стані не електропровідні.

Під час переходу в ізoeлектричний стан значно змінюється гідратація білкових речовин. А це спричинює зміну ряду властивостей молекул білка.

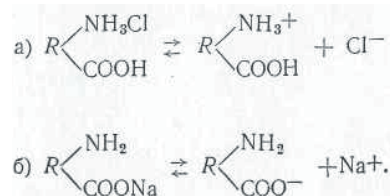
Гідратація білків проходить або як гідратація груп, які мають неіоногенний характер (=CO, -NH, -COOH, -NH₃OH і т.д.), або як гідратація іонів -NH₃⁺ і -COO⁻, що виникають під час дисоціації білків у кислому середовищі. Гідратація за місцем неіоногенних груп практично не залежить від реакції розчину золю, а гідратація іонів залежить від ступеня дисоціації білка. Тому вона може відбуватися у середовищах з рН більшим або меншим від ізoeлектричної точки. Крім того, неіоногенні полярні групи гідратуються в меншій мірі, ніж іони. Отже, білки під час переходу в ізoeлектричний стан одночасно з втратою зарядів іонами міцел втрачають зв'язану ними гідратаційну воду, внаслідок чого стійкість білкового золю зменшується. Значне зменшення стабілізації білків під впливом зазначених факторів в основному і зумовлює властивості під час перебування в ізoeлектричній точці.

Далі на графіку спостерігається стрімке підвищення електропровідності системи за концентрацій 0,000175; 0,00035; 0,0007 при рН рівному відповідно 5; 5,5; 5. Це пов'язане зі зміною структури білка внаслідок дисоціації. Оскільки білкові речовини у розчинах електролітів можуть набирати зарядів внаслідок властивості дисоціювати як електроліти на іони.

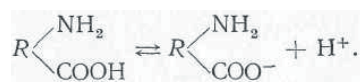
За хімічними властивостями білки речовини амфотерні, їх амфотерність має своєрідний характер. Вони можуть вступати в реакцію: а) взаємодії аміногруп -NH₂ з кислотами, б) взаємодії карбоксильних груп -COOH з лугами і в) взаємодії аміногруп -NH₂ з карбоксильними групами всередині своїх молекул. Ці процеси можна виразити такими схематичними рівняннями:



Утворені солі білка у випадках а) і б) у водних розчинах дисоціюють за рівнянням:

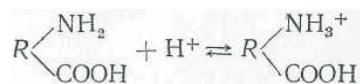


Як показують дослідження, основні групи (-NH₃OH) молекули NH₃OH - R - COOH дисоціюють у водному розчині в меншій мірі, ніж кислотні -COOH. Внаслідок підвищення концентрації іонів водню розчини білків (желатини) у чистій воді мають слабкокислу реакцію:



При цьому молекула білка має негативний заряд (стає аніоном).

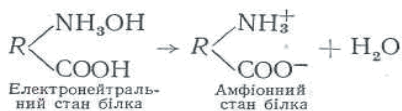
Основних властивостей набувають білкові молекули в кислому середовищі, в якому є розчинені сторонні кислоти внаслідок того, що заряджаються позитивно:



Отже, знак зарядів амфотерних молекул білка залежить від реакції розчину. Тому поступовою зміною концентрації водневих іонів можна зрушити рівновагу дисоціації молекул білка як у бік утворення позитивно заряджених катіонів, так і в бік негативно заряджених аніонів.

Далі на графіку спостерігається максимум, за концентрації 0,0014 при рН рівному 4,3 (кисле середовище). У цій точці, за даної концентрації даній структурі властива максимальна електропровідність. Це можна

пояснити тим, що молекула набула електронейтрального стану. В електронейтральному стані білкові молекули можуть бути не лише внаслідок утворення недисоційованих груп (-NH₃OH і -COOH), а також й за рахунок внутрішньої нейтралізації сусідніх основних і карбоксильних груп з переходом в амфійонний стан за схематичним рівнянням:



В амфійонному стані відбувається електростатичне зв'язування внутрішніх іонів -NH₃⁺ з іонами -COO⁻, які належать одній і тій же молекулі. Внаслідок такого зв'язування може відбутися згинання ланцюга ниткоподібної молекули білка або стягування її в клубок.

Амфійонний стан (відповідає такому стану, в якому молекули електроліту внаслідок електролітичної дисоціації одночасно утворюють катіони і аніони) білків може створюватися також у результаті взаємодії основних груп з кислотними, які належать різним молекулам біл-

ка. При такій взаємодії відбувається асоціація молекул у складніші агрегати її, тобто утворюються нові зв'язки та структури які здатні краще відображати властивості електропровідності. Білкові структури які містяться у композиції переходять в іонний стан, при цьому однойменні знаки зарядів утворених іонів відштовхуються і ланцюги білкових молекул роз'єднуються з утворенням знову окремих молекул.

Подальша зміна концентрації, тобто остання точка на графіку (рис. 2, 3), що відображає концентрацію композиції 0,0028 при рН 4,5 веде знову до зменшення електропровідності системи, що не є актуальним для подальшого її вивчення.

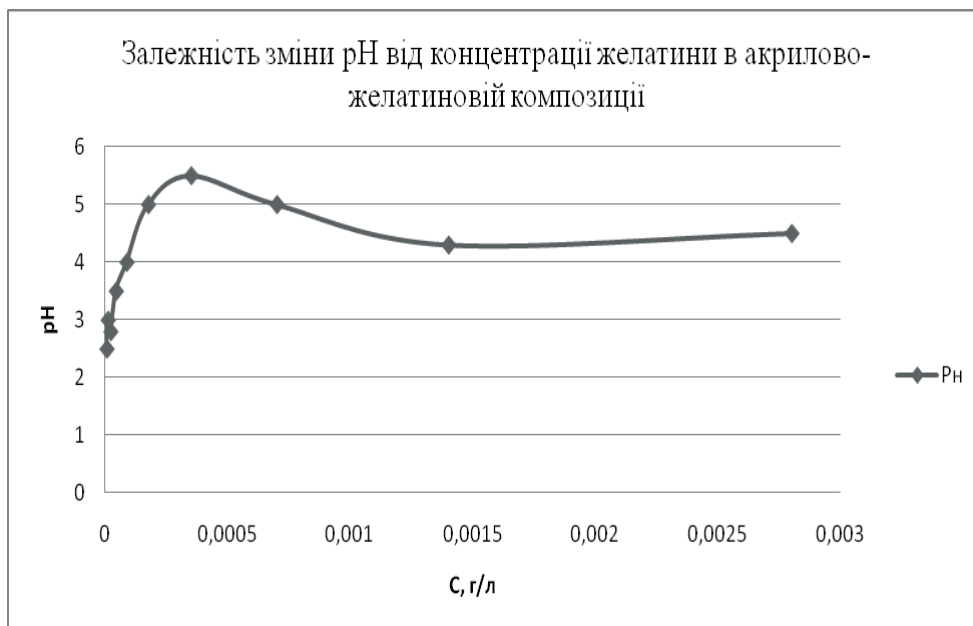


Рис. 3. Залежність зміни рН від концентрації желатини в акрилово-желатиновій композиції

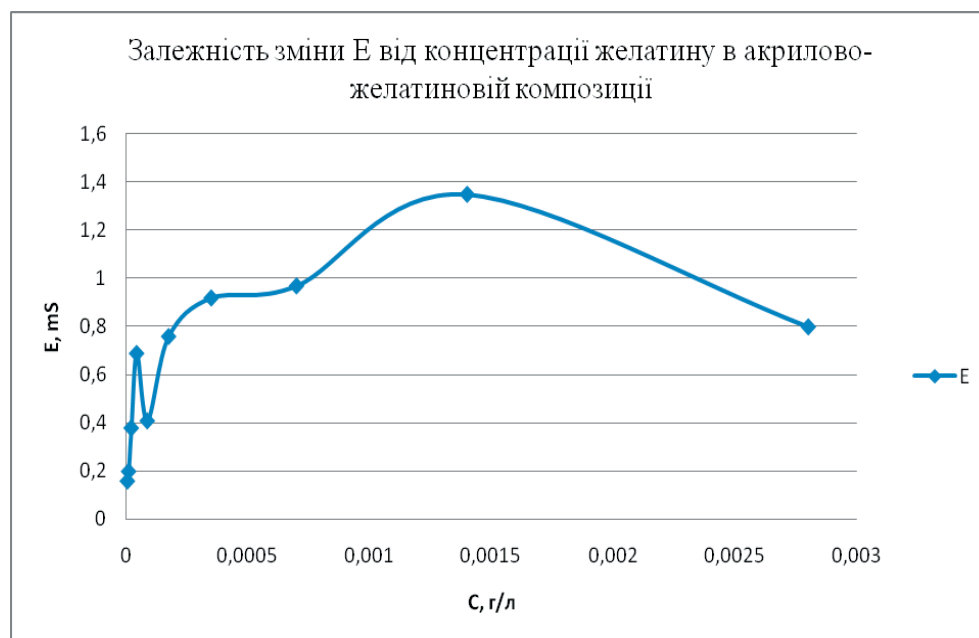


Рис. 2. Залежність зміни Е від концентрації в акрилово-желатиновій композиції

Висновки

Після виконаної роботи, обробки теоретичних та експериментальних даних, було отримано результати які дають змогу для подальшого вдосконалення даного методу.

Проаналізувавши отримані графіки, які були отримані в результаті експерименту, можна зробити висновок, що дана технологія введення у водоемульсійні акрилові композиції білкових структур сприяє покращенню її властивостей. А саме, підібравши оптимальну концентрацію у даному випадку розчину желатину, покращилася

электропроводність даної композиції, внаслідок цього покращилися теплоізоляційні властивості фарби.

Оскільки желатина – це продукт переробки органічних речовин, вона гарно коагулює у водному розчині і має ті ж властивості, що і білкові структури, то доцільно використовувати її як добавку у водоемульсійні композиції з метою покращення їх властивостей.

Після аналізу кожної з заданих концентрацій, було встановлено, що при концентрації 0,0014 роз-

чину желатину у водоемульсійній фарбі, при рН 4,3 – електропроводність має найвищий показник. Відбулося покращення основних властивостей даної композиції, а саме: теплопроводність, електропроводність, адгезія, укривістість, зменшилась, токсичність.

Отримана композиція може бути використана для робіт в приміщеннях без шкоди для здоров'я, на відмінну від інших лакофарбних матеріалів.

Література

1. Верховланцев, В.В. Лакокрасочная промышленность – что впереди [Текст] / В.В. Верховланцев. – М.: ИНФРА-М, 2003. – №5. – 22 с.
2. Толмачев, И.А. Водно-дисперсионные краски [Текст] / И.А. Толмачев, Н.А. Петренко; изд-во ООО Пэйнт-Медиа. – М., 2008. – 168 с.
3. Илларионова, Л.А. Потребительские свойства модифицированных воднодисперсионных красок [Текст]. Автореферат дис. ... канд.хим.наук.: 05.10.91 / Л.А. Илларионова; [Ин-т экологической безопасности]. – М., 1992., – 12 с.
4. Корякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М.И. Корякина. – М.:Химия, 1988. – 272с.

УДК 541.127.1:547.562.39.133:66.062.539

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ АРИЛАТОВ НАТРИЯ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

Н.К. Бушуева

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра технологии высокомолекулярных соединений
Институт химических технологий Восточноукраинского
национального университета имени В. Даля
ул. Ватутина, д. 82, г. Рубежное, Луганская обл.,
Украина, 93003
Контактный тел.: 099-724-95-30
E-mail: tvms@iht.lg.ua

Вивчено кінетику реакцій арилатів (4-метоксифенолята, 2,4-дибромфенолята, пентабромфенолята) натрію з епіхлоргідрином у протонних та апротонних розчинниках і їх сумішах з водою. Показано, що реакцію слід проводити в ізопропанолі

Ключові слова: арилат натрію, епіхлоргідрин, розчинник

Изучена кинетика реакций арилатов (4-метоксифенолята, 2,4-дибромфенолята, пентабромфенолята) натрия с эпихлоргидрином в протонных и апротонных растворителях и их смесях с водой. Показано, что реакцию следует проводить в изопропанолі

Ключевые слова: арилат натрия, эпихлоргидрин, растворитель

The kinetic reactions of arylates (4-metoxiphenolate, 2,4-dibromphenolate, pentabromphenolate) natrium with epichlorohydrin in the protonic and aprotone solvents have been studied. It was shown, that the reaction it is necessary conduct in the isopropanol

Keywords: arylate natrium, epichlorohydrin, solvent

Реакции эпихлоргидрина (ЭХГ) с фенолом и его производными имеют большое значение, т.к. лежат в основе получения мономеров для производства

олигоэфиров и эпоксидных смол [1, 2]. Однако, большинство имеющихся данных по исследованию процессов образования таких мономеров относятся к