

СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛАКРИЛАТА И БЕЛКОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Фролов В.В., Микулина А.И., Коротнева И.С.

ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия (150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88), e-mail: inkognitolk@mail.ru

Некоторые биологические полимеры – казеин, желатин находят применение в различных адгезированных системах: в составе клеев для картона, бумаги, отделки кож и в красках. Однако применение биополимеров сдерживается высокой хрупкостью пленок, что вызывает необходимость изменения их свойств путем химической модификации. В работе осуществлен синтез водных дисперсий сополимеров на основе белковых молекул и бутилакрилата. Изучена кинетика прививочной сополимеризации бутилакрилата с белковыми макромолекулами. Установлено количество привитого сополимера методом избирательного растворения. Состав сополимера определялся по количеству минерализованного азота. В работе изучено влияние различных факторов на процесс протекания реакции радикальной сополимеризации в эмульсии с целью получения максимального выхода привитого сополимера. Синтезированные полимерные дисперсии обладали хорошей адгезией к различным субстратам (к стеклу, бумаге, натуральной и искусственной коже, металлу, к тканевым основам).

Ключевые слова: адгезия, инициатор, привитой сополимер, казеин, желатин.

SYNTHESIS OF AQUEOUS DISPERSIONS OF THE GRAFT COPOLYMERS BASED ON BUTYL ACRYLATE AND PROTEIN MACROMOLECULES

Frolov V.V., Mikulina A.I., Korotneva I.S.

Yaroslavl state technical university, Yaroslavl, Russia (150023, Russia, Yaroslavl, prosp. Moskovskij, 88), e-mail: inkognitolk@mail.ru

Some biological polymers – casein, gelatin, are used in various adherent systems like adhesives for cardboard, paper, leather finishing and various paints. However, their use is constrained by the high brittleness of the films, which makes it necessary to change their properties by chemical modification. In this paper we realized the synthesis of aqueous dispersions of copolymers based on butyl acrylate and protein molecules. Kinetics of graft copolymerization of butyl acrylate with protein macromolecules are studied. Established the amount of graft copolymer by selective dissolution. The copolymer composition was determined by the number of mineralized nitrogen. The work investigated the influence of various factors on the reaction process of radical copolymerization in emulsion in order to obtain the maximum yield of the graft copolymer. The synthesized polymer dispersions have good adhesion to various substrates (for glass, paper, leather and artificial leather, metal, for fabric-based).

Keywords: adhesion, initiator, graft-copolymer, casein, gelatin.

Желатин – биополимер, находит применение в клеевых составах различного назначения, например, в составе костных клеев. На основе желатина изготавливается желатино-резорциновый клей, используемый в медицине. Казеин также относится к биополимерам и находит применение в различных адгезированных системах. Используется в составе клеев для картона, бумаги, в изготовлении нитеносителей – патронов для намотки нитей [1]. Также казеин находит применение в составах для отделки кож, в частности, для покрывного крашения [3], входит в составы различных красок [2]. Однако применение биополимеров ограничивается высокой хрупкостью пленок, что вызывает необходимость изменения их свойств путем химической модификации, например, прививочной сополимеризацией в эмульсии.

Цель исследования – установление влияния различных факторов на процесс протекания реакции радикальной сополимеризации в эмульсии для получения максимального выхода привитого сополимера с целью создания пленкообразующих водных дисперсий привитых сополимеров на основе белковых молекулибутилакрилата для использования их в адгезированных системах различного назначения.

Материалы и методы исследования

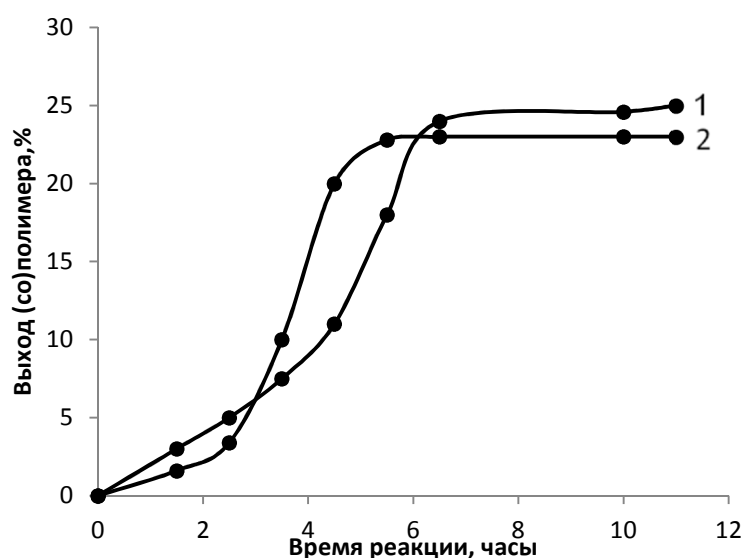
Объектами исследования является процесс синтеза водных дисперсий сополимеров на основе желатина(казеина) ибутилакрилата методом прививочной эмульсионной сополимеризации. В состав водных дисперсий сополимеров входят следующие компоненты: желатин(казеин)-бутилакрилатный привитой сополимер, гомополимер бутилакрилата, казеин, желатин, электролиты, активирующая окислительно-восстановительная система, дисперсионная среда. Выход (со)полимера контролировался гравиметрически, количество привитого сополимера устанавливалось методом избирательного растворения при экстрагировании с использованием аппарата Сокслета, состав привитого сополимера определялся по количеству минерализованного азота методом Къельдаля.

Результаты исследования и их обсуждение

В настоящей работе проведена модификация исходных белковых макромолекул – желатина и казеина методом эмульсионной прививочной сополимеризации.

В качестве сомономера применялся бутилакрилат. Его звенья, входя в состав сополимерас макромолекулами белков, придают эластичность пленкам без ухудшения адгезионных характеристик. В приготовленный воднощелочной раствор желатина (или казеина) вводился инициатор пероксид водорода для активации биополимера. При повышении температуры до 50 °С и выдерживании при этой температуре реакционной смеси в течение часа, вводится бутилакрилат и дополнительное количество инициатора (гидропероксид трет-бутила, или персульфат калия) для реакции радикальной сополимеризации. Реакция прививочной сополимеризации проводится в течение 10-11 часов. На рисунке 1 представлены кинетические кривые процесса синтеза водных дисперсий сополимеров на основе желатина и бутилакрилата.

Однако следует отметить, что прививочная сополимеризация шла с низкой скоростью, видимо это связано с высокой вязкостью системы и невозможностью эффективного перемешивания, даже при значительном количестве дисперсионной среды.



1 – 30 мас. ч. желатина; 2 – 40 мас. ч. желатина.

Рисунок 1. Зависимости выхода (со)полимеров на основе желатина и бутилакрилата от времени реакции

Для идентификации образования и определения количества привитого сополимера, полимер выделялся из водной дисперсии этиловым спиртом, промывался раствором гидроксида калия и горячей водой. После высушивания до постоянной массы полимер экстрагировался в приборе Сокслета ацетоном в течение двух суток, а затем определялось количество привитого сополимера. Состав привитого сополимера определялся по количеству минерализованного азота методом Кьельдаля. Результаты по количеству и составу образовавшихся привитых сополимеров представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты прививочной сополимеризации бутилакрилата на желатин

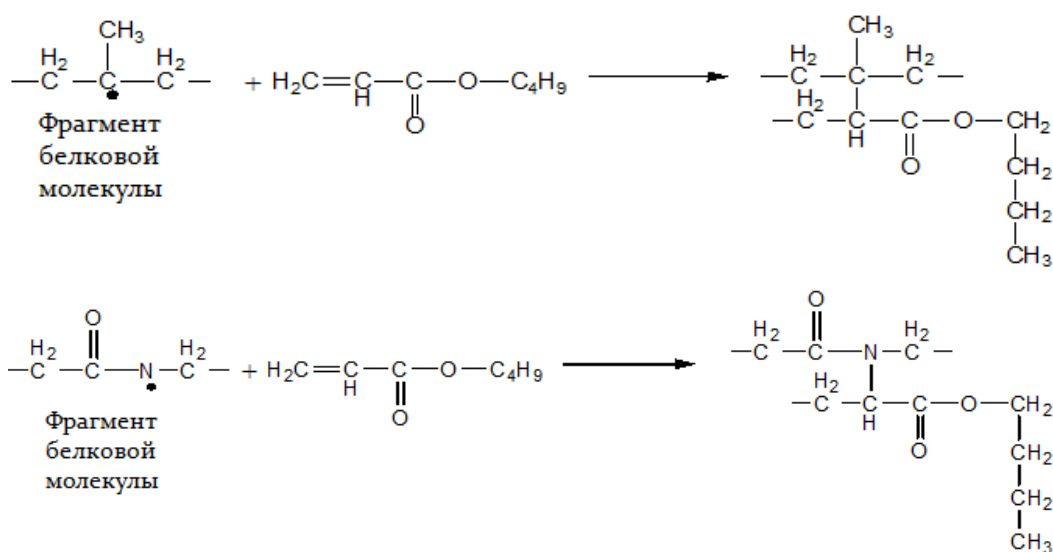
Количество желатина, мас. Ч	Количество бутилакрилата, мас. ч.	Количество привитого сополимера, %	Количество звеньев бутилакрилата в сополимере, %
30	100	75,3	46,7
40	100	84,2	22,7

Полученные дисперсии на основе желатина обладают вязкой консистенцией, плохо наносятся на поверхность субстрата.

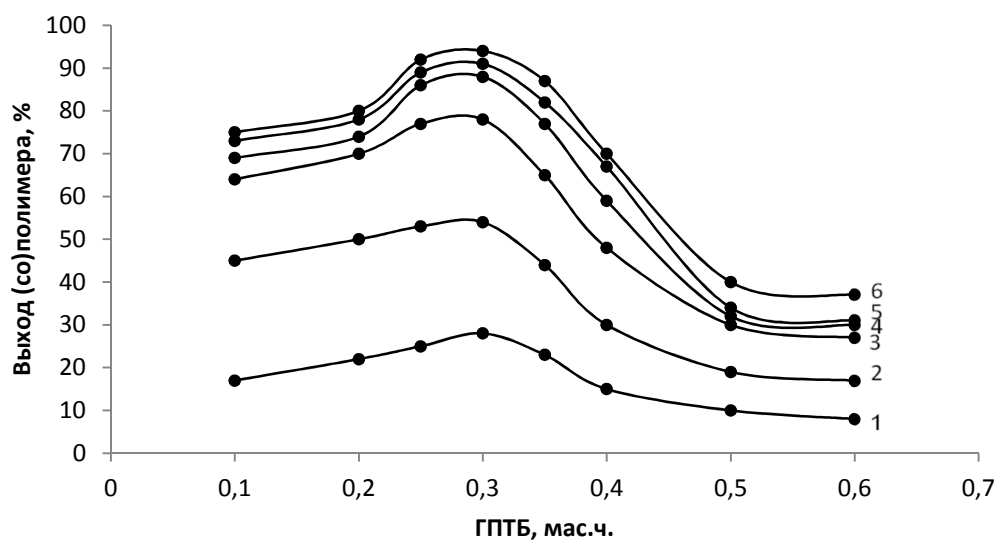
В работе проводились исследования процесса прививочной сополимеризации, где в качестве белкового вещества использовался казеин. Казеин обладает высокой твердостью, трудно растворим в воде и очень хрупок. Свойства казеина (эластичность, способность к

растворению и т.д.) можно изменить химической модификацией путём прививки звеньев бутилакрилата.

Возможные варианты присоединения бутилакрилата к казеину [4, 5]:



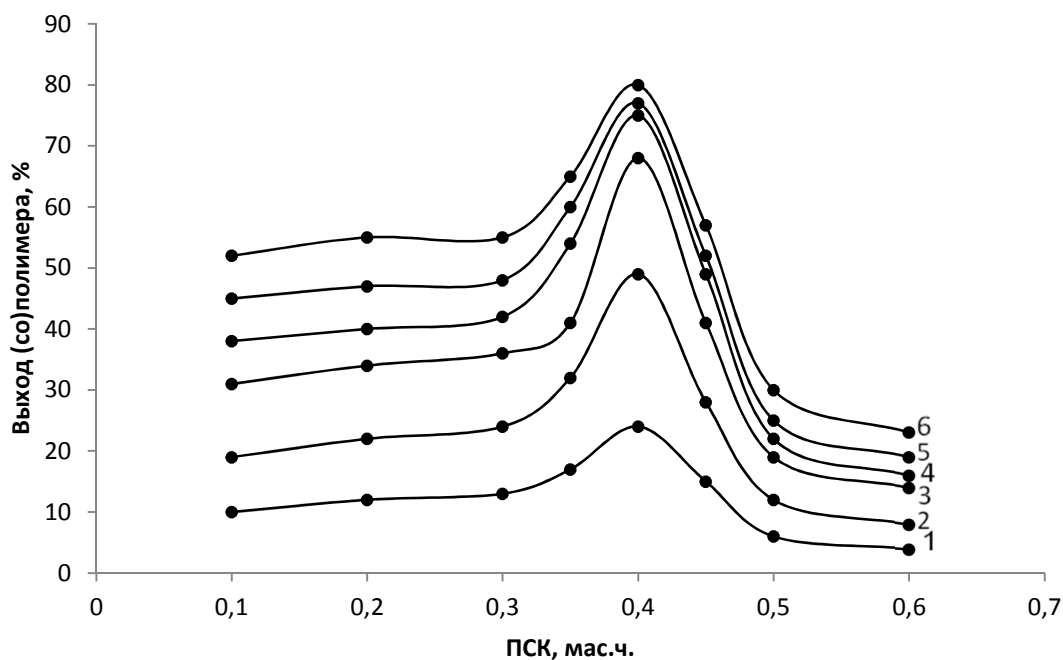
Для иницирования процесса использовались гидропероксид трет-бутила (ГПТБ) или персульфат калия (ПСК). В работе варьировали их количества и изучалось их влияние (рисунки 2,3).



Время полимеризации: 1 – 20 минут; 2 – 40 минут; 3 – 60 минут; 4 – 80 минут; 5 – 100 минут; 6 – 120 минут.

Рисунок 2. Зависимости выхода (со)полимеров от дозировки ГПТБ

Из рисунка видно, что максимального выхода (со)полимера удалось добиться при дозировке ГПТБ равной 0,3 мас. ч. При увеличении дозировки инициатора выше этого количества наблюдается снижение выхода полимера (скорости реакции), что, видимо, обусловлено образованием большого количества свободных радикалов и их рекомбинацией.



Время полимеризации: 1 – 20 минут; 2 – 40 минут; 3 – 60 минут; 4 – 80 минут; 5 – 100 минут; 6 – 120 минут.

Рисунок 3. Зависимости выхода (со)полимеров от дозировки ПСК

Аналогичные зависимости получены при использовании в качестве инициатора ПСК. При дозировке ПСК 0,4 мас. ч. наблюдается максимальный выход (со)полимера 7.

Как и в случае с желатином, проводилась идентификация и определение количества получаемого привитого сополимера. Путем выделения (со)полимера из дисперсии изопропиловым спиртом, высушивался до постоянной массы, а затем – экстрагированием в приборе Сокслета ацетоном. У полученных привитых сополимеров определялся состав по количеству минерализованного азота методом Къельдаля.

На основе полученных данных были построены зависимости выхода привитых сополимеров от дозировки инициаторов (рисунок 4 и 5).

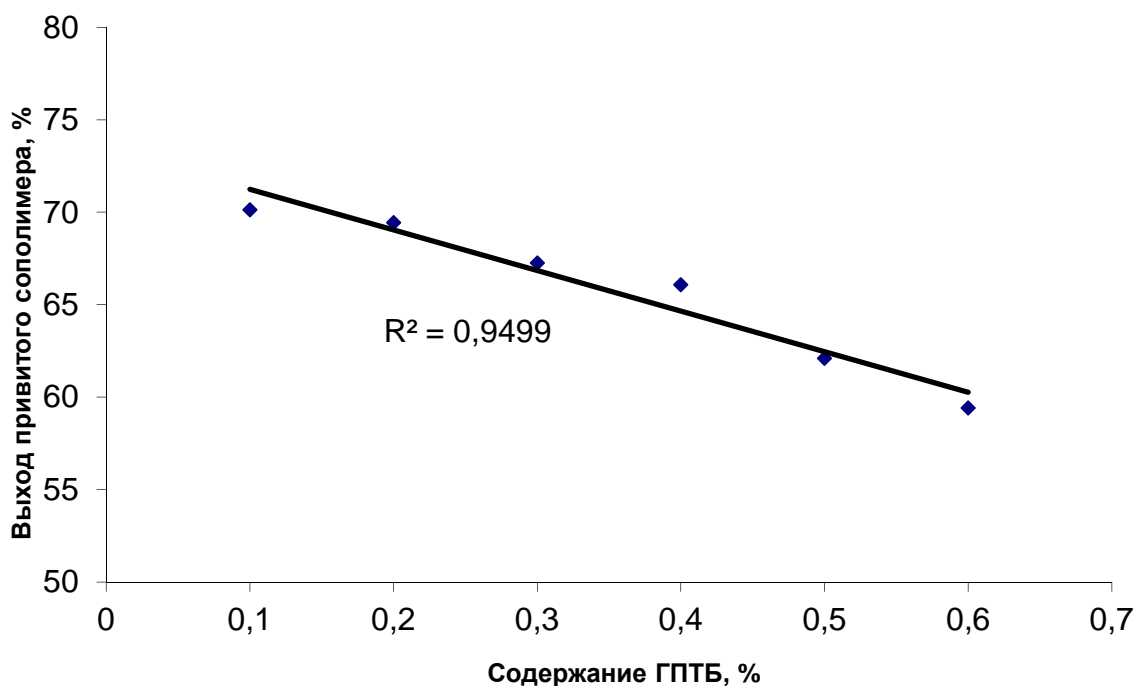


Рисунок 4. Зависимости выхода привитого сополимера от дозировки ГПТБ

Из рисунка видно, что с увеличением количества инициатора снижается выход привитого сополимера.

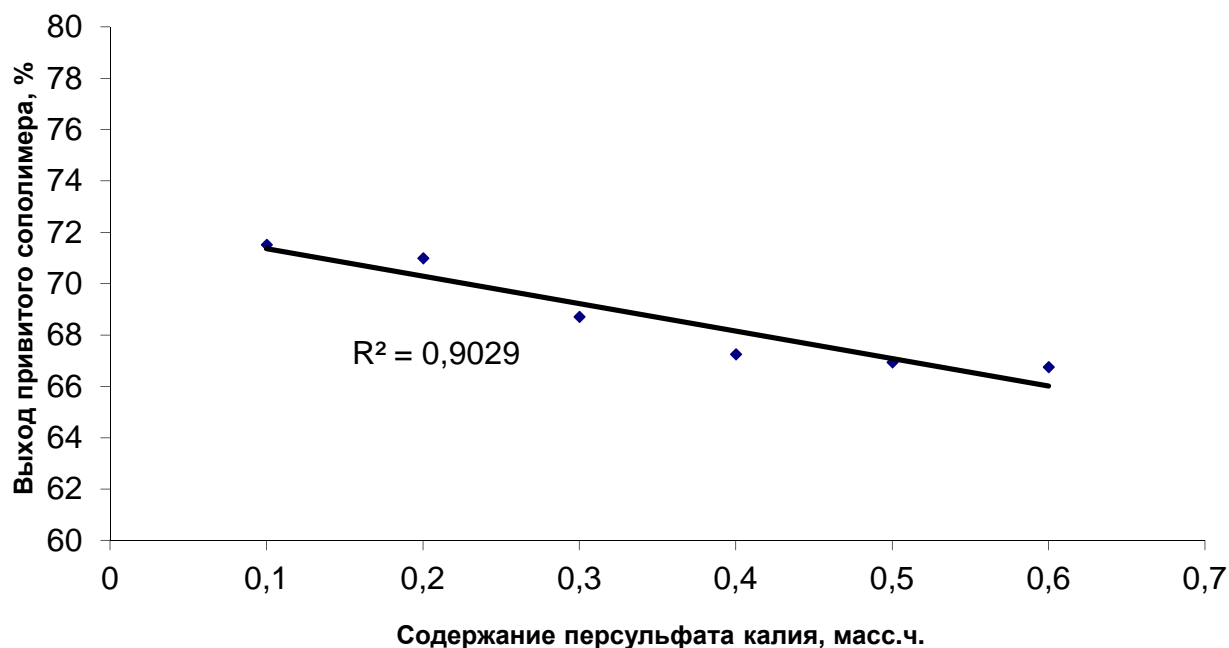


Рисунок 5. Зависимости выхода привитого сополимера от дозировки ПСК

Аналогичная зависимость прослеживается и при использовании в качестве инициатора ПСК. Таким образом, из рисунков 4,5 видно, что системы инициирования влияют на состав привитых сополимеров. С увеличением дозировок инициаторов количество привитого

сополимера снижалось, кроме этого, по данным о содержании минерализованного азота установлено, что в составе сополимера снижается количество звеньев бутилакрилата.

Таким образом, исходя из результатов исследования для инициирования прививочной сополимеризации бутилакрилата на казеин, предлагается использование гидропероксида трет-бутила в количестве 0,3 мас.ч. на 100 мас.ч. прививаемого мономера, которое обеспечивает максимальный выход привитого сополимера.

Реакция прививочной сополимеризации при использовании в качестве затравочного полимера казеина протекает с более высокой скоростью, до более глубокой конверсии прививаемого мономера и с образованием большего количества привитого сополимера, чем при использовании желатина. Вязкость образующихся водных дисперсий казеин-бутилакрилатных сополимеров низкая и по вискозиметру истечения ВЗ-4 составляла 13–15 секунд, что не вызывало технологических затруднений при перемешивании и регулировании температуры реакции во время осуществления процесса их синтеза.

Все полученные водные дисперсии были испытаны в качестве покрытий на различных поверхностях и определены их адгезионные характеристики с использованием методов решетчатых и параллельных надрезов. Определение адгезии проводили в соответствии с ГОСТ 15140-78. Адгезия оценивалась по состоянию надрезов на покрытии. Водная дисперсия на основе казеина при испытании показала наилучший результат (края надрезов гладкие, кусочков отслоившегося покрытия не наблюдалось). Синтезированные в работе полимерные дисперсии на основе казеина и бутилакрилата обладают хорошей пленкообразующей способностью, высокой адгезией к различным субстратам (к стеклу, бумаге, натуральной и искусственной коже, металлу, тканевым основам), легко наносятся на поверхности, образуют эластичную пленку, в отличие от хрупкого казеина.

Выводы

Исследован процесс радикальной сополимеризации бутилакрилата и белковых макромолекул (казеина и желатина) в эмульсии. Выбрано количество инициатора в рецептуре синтеза, необходимое для дозировки с целью достижения максимального выхода привитого сополимера. Установлено, что полученные водные дисперсии на основе белковых макромолекул и бутилакрилата можно использовать в качестве основы адгезивов на различных субстратах.

Список литературы

1. Векшин А.А., Волков В.З., Голанд Б.З., Злобин В.Н., Неймарк В.И., Паршин А.О., Пирог Н.И., Смирнов И.Н., Шаповалов С.А. Состав для склеивания картона // Патент России №

2106379.1998. Бюл. № 16.

2. Логинов В.М., Будашкина Л.М., Гуралова Р.С. Подглазурная синяя краска // Патент России № 2148556.1997. Бюл. № 32.

3. Студеникин С.И., Киреева Л.П., Данилина А.А., Кунц М.И., Шлык Г.Г., Кривошеева Н.А. Состав для отделки натуральных кож // Патент России № 2096471.1996. Бюл. № 21.

4. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений: учебное пособие. Л.: Химия, 1972. 416 с.

5. Шугалей И.В. Химия белка: учебное пособие. СПб.: Проспект Науки, 2010. 200 с.

Рецензенты:

Ильин А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология органических покрытий» ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», г. Ярославль;

Туrow Б.С., д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», г. Ярославль.