

ВПЛИВ ЖЕЛАТИНИ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІВІНІАЦЕТАТУ

Ф.Г. ФАБУЛЯК, Л.Д. МАСЛЕННІКОВА, Л.О. СМАШНЮК

Національний авіаційний університет, м. Київ

Наведено результати дослідження надмолекулярної структури полівінілацетат-желатинової композиції. Встановлено, що із зміною вмісту желатини в полівінілацетаті відбуваються перетворення міцелярних структур полівінілацетата. Одержані результати досліджень дають можливість отримати новий полімерний матеріал з передбаченими екологічними властивостями.

Ключові слова: *полівінілацетат, желатина, надмолекулярна структура.*

Вступ. Сучасний науково-технічний прогрес неможливий без створення нових спеціальних матеріалів, що мають комплексні специфічні властивості: жорсткість і еластичність, твердість і надтекучість, розчинність у воді й нерозчинність, газопроникність та газонепроникність з одночасним покращенням екологічних властивостей. Такі протилежні властивості, які виключають одне одного, поєднуються в сумішах полімерів і їх можна одержати тільки в тому випадку, коли провести модифікацію полімера за допомогою певних добавок, які можуть бути як органічної, так і неорганічної природи. Особливий інтерес, на наш погляд, являє собою желатинування полівінілацетата, що може призвести до покращання фізико-механічних властивостей покриттів чи клейового шару, а саме: морозостійкості, пластичності з одночасним зниженням водорозчинності і зв'язуванням шкідливих груп, які можуть виділятися при розкладанні полівінілацетата.

Методи і матеріали дослідження. Метою даної роботи є встановлення ізоелектричного стану у суміші водорозчинних полімерів (полівінілацетату і желатини), що дозволило знайти підхід до модифікації першого полімера другим.

Знання електричних властивостей дисперсних систем дає можливість скласти схему будови частинок ліофобних колоїдів [1]. У центрі колоїдна частинка (міцела) містить густе ядро, яке складене з агрегату міцно зв'язаних між собою молекул або іонів речовини дисперсної фази (рис. 1).

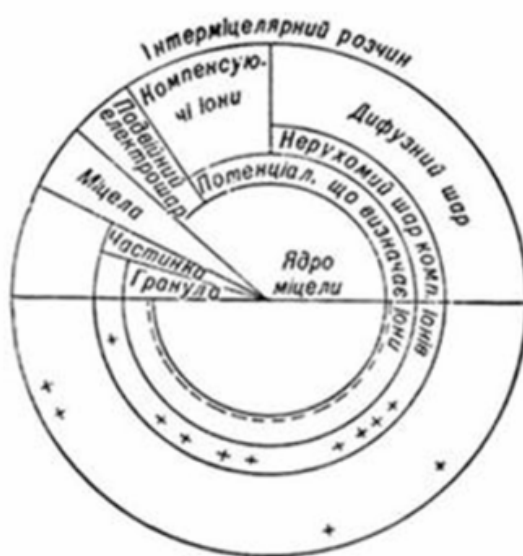


Рис. 1. Схема будови колоїдної міцели

Міцела, як і вся колоїдна система в цілому, – електронейтральна, хоч і містить електрзаряджені частинки. Треба зрозуміти, що під знаком заряду міцели розуміється знак заряду гранули.

Під впливом дії ряду факторів протиіони дифузійного шару можуть частково або повністю переміщуватися в адсорбційний шар, при цьому величина ϵ -потенціалу змінюється. Якщо всі протиіони перемістяться з дифузійного в адсорбційний шар, то гранула стане нейтральною. Нейтральний стан дисперсійної фази частинок називається ізоелектричним станом, або ізоелектричною точкою.

Полівінілацетат (ПВА) являє собою прозорий полімер густиною 1180 - 1190 кг/м³ без запаху і кольору, полімернотоксичний. Його молекулярна маса

знаходиться в межах від 10000 до 1600000 залежно від способу і умов полімеризації. Полівінілацетат має аморфну структуру. Теплостійкість по Віка складає 37–38°C, температура склування - 28°C.



Полівінілацетат стійкий до дії світла при підвищеній температурі (до 100°C) і до температурної дії. При 120°C розвивається незворотня пластична течія. При нагріванні до 170°C проходить деструкція полівінілацетату, яка супроводжується виділенням оцтової кислоти і утворенням подвійних зв'язків у головному ланцюгу. При цьому під дією температури і кисню повітря проходить зшивання макромолекул з утворенням нерозчинного полімеру.

Полівінілацетат, як полярний полімер, набухає у воді, руйнується під дією сильних кислот і лугів. У присутності водних розчинів, кислот і лугів при нагріванні він легко гідролізується в полівініловий спирт. Полівінілацетат добре розчиняється у багатьох органічних розчинниках, добре суміщається з пластифікаторами, з ефірами целюлози, з хлорованим каучуком, а також з деякими поліефірами і фенолформальдегідними олігомерами [3].

Як видно з оптичних досліджень, полівінілацетат має глобулярно-міцелярну надмолекулярну структуру [4].

Желатина, або желатин, оборотний колоїд, що коагулює. Одержують желатину з фібрилярного білка колагену виварюванням у воді шкіри тварин, шкіри, костей, хрящів або сухожилів, тобто матеріалу, у якому утримується колаген.

Желатин легко розчиняється у гарячій воді, а при охолодженні водянні розчини перетворюються в гелі.

Желатин є продуктом білкового походження. Він складається із суміші поліпептидів, які не мають смаку й запаху. Майже 20% ваги желатини становить амінокислота гліцин.

Молекула желатини являє собою правозакручену спіраль із трьох α -ланцюгів. Один виток спіралі α -ланцюгу містить три амінокислотні залишки. Колаген існує в декількох формах. Колагенові волокна утворюються шляхом

агрегації мікрофібрил.

Макромолекули білків являють собою природні наночастинки [5].

Одним з перспективних шляхів одержання біонаноматеріалів є процес самоорганізації біополімерів у тонких шарах на різних межах розподілу фаз. Дослідження самоорганізації в нанодисперсних системах, що містять желатину, є актуальним для розв'язання однієї з основних проблем колоїдної хімії й фізико-хімічної механіки білків – встановлення фундаментальних закономірностей, що характеризують особливості поведінки нанодисперсних систем при їхній хімічній модифікації. Це важливо тому, що поверхнева активність і реологічні властивості білків на межі розподілу фаз лежать в основі одержання стійких дисперсних систем.

Структурування в білкових системах визначається тими ж законами, що й для низькомолекулярних сполук з урахуванням специфіки й складності будови макромолекул білка. Це пов'язане з дифільністю й високою організацією макромолекул, яка проявляється в строгій послідовності амінокислотних залишків, а потім у придбанні спіральної конформації й подальшому утворенні високоупорядкованих агрегатів-кристалітів і, нарешті, з розвитком тривимірної просторової структури гелю (в об'ємі й на межі розділу фаз).

В роботі [6] вивчено вплив хімічної модифікації желатини на її адсорбцію на твердій гідрофобній поверхні. Показано, що найбільша величина адсорбції спостерігається для найбільш гідрофобного білка. Молекули желатини адсорбуються на поверхні, при цьому збільшення ступеня гідрофобності призводить до утворення більш конденсованого моношару і до більш міцної і компактної структури макромолекул. Завдяки виникненню гідрофобних взаємодій адсорбція желатини супроводжується проникненням приєднаних алкільних ланцюгів у фосфоліпідний моношар.

Модифікація желатини є ефективним способом регулювання колоїдно – хімічних властивостей желатини, що широко використовується у багатьох технологічних процесах. Хімічне модифікування желатини приводить до зміни

гідрофільно-ліофільного балансу макромолекул. В даній роботі використовували желатину типу А «Signia» (молекулярно-масовий розподіл 80-120 кДа).

Желатин, отриманий по «лужному» способу, має ізоелектричну точку при рН 4,8-5,1, а отриманий по «кислотному» способу – при рН близько 9.

Методика дослідження електрорушійної сили полімерної композиції полівінілацетату з желатином полягає у вимірюванні зміни ЕРС полівінілацетату, желатину та їх суміші при розведенні водою на приладі рН-метр – мілівольтметр рН-150МА.

Результати дослідження та їх обговорення. В даній роботі наведені дослідження електрорушійної сили полімерної композиції полівінілацетату з желатином.

За результатами досліду (табл. 1) був побудований графік зміни залежності ЕРС полівінілацетату від концентрації (рис. 2)

Таблиця 1

Результати дослідження

C, %	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
E, mV	31,4	47,8	55	59,9	65,7	75,7	89,7	77,7	101,2	106,6

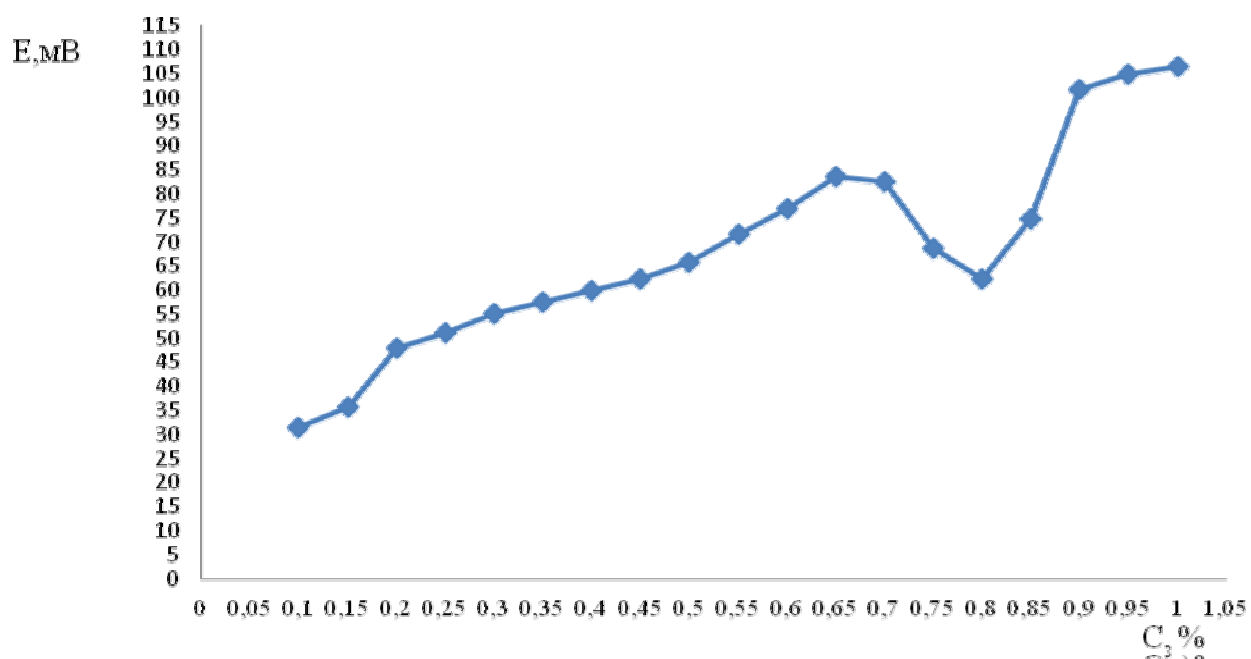


Рис. 2. Зміна залежності електропровідності ПВА від концентрації

З графіку зміни залежності видно, що при збільшенні концентрації ЕРС ПВА також збільшується. У деякий момент при концентрації 0,7% відбувається раптове різке зниження ЕРС, а потім знову підвищення. При подальшому розведенні спостерігається лінійне підвищення ЕРС, тобто під впливом фактора розведення протиіони дифузійного шару перемістилися в адсорбційний шар і гранула стала електронейтральною, що вказує на встановлення ізоелектричного стану при даній концентрації.

Експериментальні дані зміни ЕРС желатини від концентрації представлені у табл. 2.

Таблиця 2

Результати дослідження ЕРС

C,%	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
E,mB	33,1	44,9	52,7	74	97,5	74,5	113,9	125,7	109,8	119,4

Розглядаючи графік зміни залежності ЕРС желатини від концентрації (рис.3), можна помітити, що при концентрації 0,5% відбувається різке зменшення ЕРС, при збільшенні концентрації до 0,6% спостерігається стрибкоподібне збільшення ЕРС. При подальшому додаванню желатину зміна ЕРС лінійна. За концентрації 0,9 % спостерігається значне зменшення ЕРС. Далі ЕРС збільшується лінійно.

Тобто, при певній концентрації іонів водню, молекула білка перебуває в ізоелектричному стані і стає практично недисоційованою та електронейтральною. В даному досліді це явище спостерігалось за концентрації 0,6 % і 0,9 %.

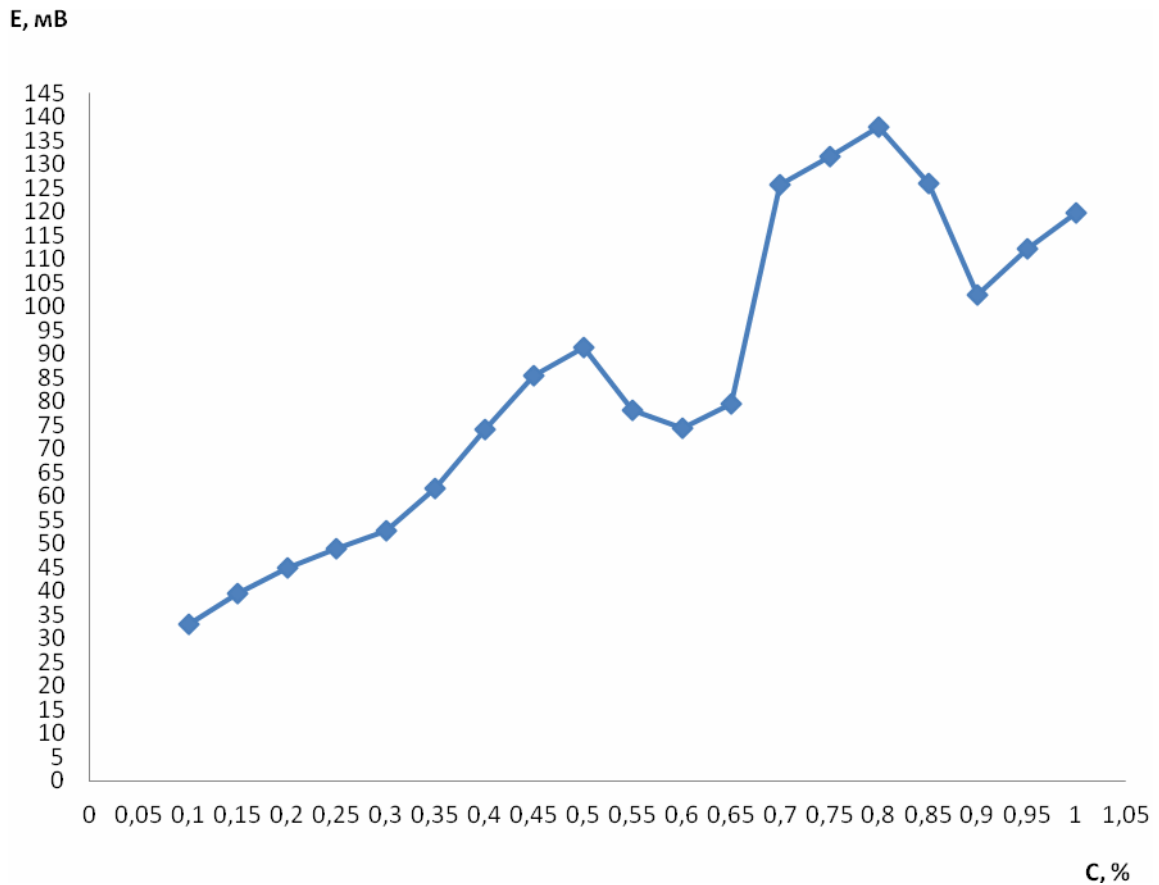


Рис. 3. Зміна залежності ЕРС желатину від концентрації

При змішуванні полівінілацетату із желатиною було отримано значення (табл.3):

Таблиця 3

Результати дослідження ЕРС

С(ПВА),%	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
С(желатини),%	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Е,мВ	40,1	64,4	101	129,3	152,3	174,8	256	255	284	309

Під час змішування полівінілацетату з желатиною (рис. 4) спочатку спостерігається збільшення ЕРС зі збільшенням концентрацій. При концентраціях 0,6:0,6 % спостерігається різке збільшення ЕРС. А при 0,7:0,7% – відбувається деяка стабілізація. При співвідношенні концентрацій 0,8:0,8% спостерігається невелике зменшення ЕРС. Можна припустити, що при цій концентрації встановлюється ізоелектричний стан полімерної суміші, що

відповідає установленому ізоелектричному стану для розведеного полівіацетату (рис. 3).

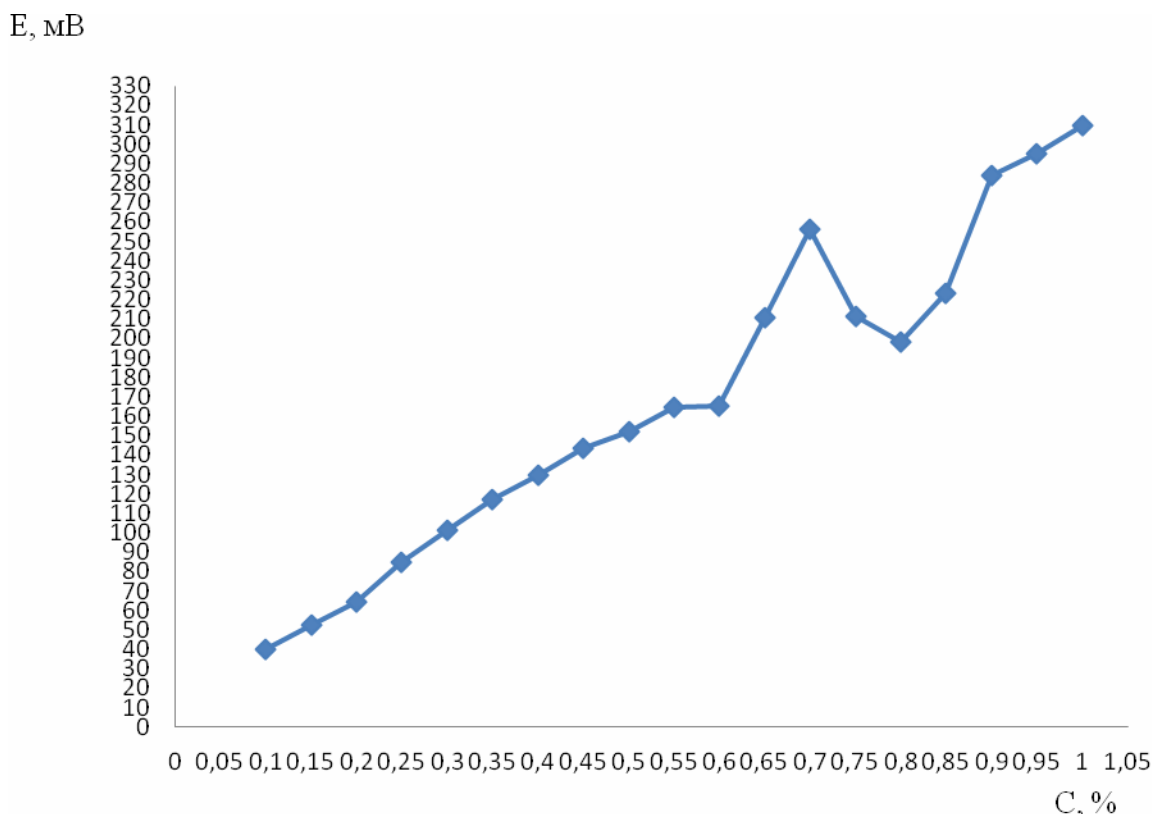


Рис. 4 Зміна залежності ЕРС суміші желатину і ПВА від концентрації в розчині

Так як на кривій залежності ЕРС і суміші желатини і полівінілацетату від концентрації не проявляються мінімуми, які мали місце (рис. 3) при концентраціях 0,6% і 0,9%, і слабо проявляються мінімуми в області 0,8% : 0,8% (рис. 4), який також проявляється на кривій (рис. 2) при тій самій концентрації 0,8% полівінілацетату в розчині. Так, як встановлено, що молекула полівінілацетату має міцелярно-глобулярну структуру [7], а желатина – фібрилярно-глобулярну надмолекулярну структуру [5], то можна припустити, що у полімерній системі відбуваються зміни на надмолекулярному рівні, тобто частково міцели полівінілацетату руйнуються, утворюються гранули, які зтягуються у міжфібрилярний простір желатини.

Оскільки полівінілацетат добре розчинний у кетонах, естерах, хлорованих і ароматичних вуглеводнях, метанолі, гірше – в етанолі, не розчинний у

аліфатичних вуглеводнях, бензині, мінеральних маслах, гліколю [8], тому руйнування стійкої емульсії (рис. 4) призводить до взаємодії окремих функціональних груп обох полімерів з одночасним поглинанням ПВА біополімером і утворенням нової стійкої системи, яка забезпечує зв'язаність і, як наслідок, меншу летучість шкідливих компонентів, що покращує екологічний стан навколишнього середовища.

ВИСНОВКИ

1. Одержана полівінілацетат-желатинова композиція при використанні може значно покращити стан навколишнього середовища у порівнянні з використанням не модифікованого ПВА.

2. У результаті модифікації полівінілацетата желатиною встановлено, що при відношенні концентрацій 0,6 : 0,6% настає руйнування міцелярного стану надмолекулярної структури полівінілацетату з подальшим концентруванням фрагментів полівінілацетату у міжфібрилярному просторі желатини.

3. Виявлено, що з часом білкові макромолекули зтягуються у міцелу і вона руйнується, а окремі фрагменти полівінілацетату зтягуються у міжфібрилярний простір желатини.

Список літератури

1. Левченков С.И. Физическая и коллоидная химия / Левченков С.И. – М.: Химия, 1996. – 285с.

2. Грилихес М.С. Контактная кондуктометрия / Грилихес М.С., Филановский Б.К. – Л.: Химия, 1980. – 476 с.

3. Фабуляк Ф.Г. Високомолекулярні сполуки / Фабуляк Ф.Г., Іванов С.В., Масленнікова Л.Д. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2009. – 400 с.

4. Технология переработки латексов / под. ред. Д.П. Трофимовича, В.А. Берестнева. – М.: Научтехиздат, 2003. – 371 с.

5. Малов А.Н. Голографические регистрирующие среды на основе дихромированного желатина: супрамолекулярный дизайн и динамика записи / Малов А.Н., Неупокоева А.В. – Иркутск: ИВВАИУ(ВИ), 2006. – 344 с.

6. Kanyshny A. Colloid and Surfaces Bioinformatics / Kanyshny A., Toledano O., Magistral S., 1999. – 187 p.

7. Масленникова Л.Д. Полімерні композити / Масленникова Л.Д. – К: Фенікс, 2011. – 300 с.

8. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров / Ред. коллегия: В.А. Каргин и др., Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1973. – 1224 с.

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛАТИНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Ф.Г. ФАБУЛЯК, Л.Д. МАСЛЕННИКОВА, Л.А. СМАШНЮК

Национальный авиационный университет, г. Киев

Приведены результаты исследования надмолекулярной структуры поливинилацетат-желатиновой композиции. Установлено, что с изменением содержания желатины в поливинилацетате происходят преобразования мицелярных структур поливинилацетата. Полученные данные дают возможность получить новый полимер с ожидаемыми экологическими свойствами.

Ключевые слова: *поливинилацетат, желатина, надмолекулярная структура.*

INFLUENCE OF GELATIN ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLIVINYLCETATE

F.H. FABULYAK, L.D. MASLENNIKOVA, L.O. SMASHNYUK

National Aviation University, Kyiv

The results of the analysis upramolecular structure polyvinylacetate-gelatin composition were given. Found that the change of gelatin's content in polyvinylacetate bring about transformation occurring with micellar polyvinylacetate structures. The results of research make it possible to obtain new polymeric materials with prescribed properties.

Key words: *polyvinylacetate, gelatin, upramolecular structure.*