

УДК 675.046

**ТЕРМІЧНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ  
КОЛАГЕНОВІСНИХ ПОЛІАКРИЛАТІВ**

Е.Є. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наведено результати досліджень термічних і теплофізичних властивостей полімерних акрилових плівок, модифікованих колагеновими продуктами. Показано, що колагенові продукти мають термостабілізуючий вплив на поліакрилати і підвищують термостійкість емульсійних покриттів

**Постановка завдання**

Випуск шкіряної продукції сучасного асортименту передбачає використання нових ефективних оздоблювальних матеріалів, здатних надати готовим шкірам необхідних експлуатаційних характеристик.

Одним із шляхів створення таких сучасних оздоблювальних матеріалів для покривного фарбування шкір є модифікація існуючих акрилових плівкоутворювачів. Використання з цієї метою колагенових продуктів дозволяє поєднати переваги синтетичних і природних полімерів і надати покриттю необхідних технологічних характеристик.

Вплив колагенових продуктів (КП) на фізико-механічні властивості поліакрилатів проявляється в орієнтаційному зміцненні, на що вказує зростання їх модуля еластичності та зменшення відносного видовження [1]. Спектральні дослідження виявили взаємодію КП з поліакрилатом, що полягає в утворенні додаткових зв'язків між активними групами поліакрилату і КП [2].

Проведені дослідження показали доцільність використання колагенових продуктів у композиціях з поліакрилатами для покривного фарбування шкір.

**Об'єкти та методи дослідження**

В досліджених покривних складах як основний плівкоутворювач використано акрилову емульсію МБМ-3, що являє собою водну дисперсію співполімеру метилакрилату, бутилакрилату і метакрилової кислоти. Сухий залишок МБМ-3 – 38,5 %, рН розчину – 4,35.

В роботі також використано колагенові продукти: К – міздровий клей, ФКП (міздровий клей після обробки ферментами) та ОФКП (міздровий клей після обробки ферментами та окиснений пероксидом водню), а також мінеральний пігментний концентрат темно-коричневого кольору з сухим залишком 46,3 % і вмістом мінеральних речовин 41,3 %, воскову і нітроцелюлозну емульсію.

Термічні властивості вихідних та композиційних продуктів досліджували методами диференційного термогравіметричного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1000 (Паулік-Паулік-Ердеї) [3, 4] та диференційної скануючої калориметрії (ДСК) [5]. Методики приготування зразків та виконання досліджень описані в роботі [6].

Можливі зміни параметрів просторової та хімічної структури досліджуваних зразків оцінювали порівнянням термічних характеристик плівок з різним вмістом колагенових продуктів [7]. Характеристиками термічної поведінки досліджуваних плівок були температури початку  $T_n$ , закінчення  $T_z$  та максимальної швидкості  $T_m$  процесу деструкції. Із термограм визначено температури, при яких досягається втрата маси зразків на 1, 5, 10, 50, 80 %, оцінено стадії процесів розкладання досліджуваних

плівок, а також відносну втрату маси при нагріванні до 800 °С. Температурні інтервали стадій розкладання оцінювали з диференціальних кривих втрати маси ДТГ та інтегральних кривих втрати маси ТГ. Для добре розділених I та II стадій деструкції розраховували значення енергії активації  $E_a$  з використанням інтегрального методу Бройдо [3].

Диференціальна скануюча калориметрія відрізняється від диференційного термічного аналізу тим, що дозволяє реєструвати тепловий потік, який характеризує зміни, що відбуваються в речовині, у результаті нагрівання чи охолодження. Експериментальні криві є залежністю теплового потоку від температури.

ДСК-криві знімали в інтервалі температур  $-150...+200$  °С при лінійному підвищенні температури 2 °С/хв на скануючому мікрокалориметрі ДСК-Д, створеному у відділі теплофізики полімерів ІХВС НАНУ. Відносна похибка експериментального визначення питомої теплоємності калориметром ДСК-Д становить  $\pm 3$  % при кімнатній температурі, зменшуючись із її підвищенням.

Теплофізичні характеристики МБМ-3, колагенових продуктів і модифікатів поліакрилату оцінювалися за зміною температур початку склування  $T_{п.с}$ , кінця склування  $T_{к.с}$ , середньої температури склування  $T_c$ , температури текучості  $T_t$  і температурної залежності теплоємності  $\Delta C_p$ .

#### Постановка завдання

Оскільки температурний інтервал еластичності покриття, що визначається температурами склування і текучості полімеру, залежить від властивостей компонентів покривної композиції, метою цієї роботи є дослідження впливу колагенових продуктів у складі покривних композицій на термічні і теплофізичні властивості покривних плівок.

#### Результати та їх обговорення

Досліджувані покривні композиції, окрім поліакрилату і колагенових продуктів, також вміщують пігментний концентрат, воскову і нітроцелюлозну емульсії (табл. 1). Кожен компонент покривної композиції спричиняє певний вплив на теплофізичні властивості полімерних плівок та зміну їх теплоємності.

Таблиця 1. Теплофізичні характеристики досліджуваних плівок

Номер по порядку	Склад композиції, %							$\Delta C_p$ , Дж/ г·град	$T_{п.с}$ , °С	$T_{к.с}$ , °С	$T_c$ , °С	$T_1$ , °С	$T_2$ , °С
	МБМ-3	КП			ПК	НЦЕ	ВЕ						
		К	ФКП	ОФКП									
1	100	-	-	-	-	-	-	0,63	-24	4	-10	-	120
2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65	135
3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	70	132
4	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	70	140
5	85	-	15	-	-	-	-	0,33	-12	3	-4,5	-	126
6	85	-	-	15	-	-	-	0,44	-18	-2	-8	-	130
7	51	-	11	-	32	-	6	0,29	-19	0	-6,5	60	118
8	59	-	-	11	30	-	-	0,31	-12	1	-6,5	-	126
9	51	-	-	11	36	2	-	0,26	-2	10	6	-	136
10	50	-	-	9	36	2	3	0,21	-20	4	-13	60	122

На кривій теплоємності співполімеру акрилату МБМ-3 (рис. 1,а) спостерігається стрибок теплоємності в розмірі 0,63 Дж/г·град в інтервалі температур  $-24...4$  °С, що дає можливість визначити температуру склування полімеру.

Такий широкий інтервал склування, що дорівнює 28 °С, пов'язаний із розкluванням метилакрилатної та бутилакрилатної складових співполімеру. Далі теплоємність поступово зростає і в інтервалі температур 100...140 °С проявляється слабкий ендотермічний ефект, пов'язаний з переходом полімеру з високоеластичного у в'язкотекучий стан та визначає ділянку еластов'язкого стану і температуру текучості полімеру.

Колагенові продукти К, ФКП і ОФКП не характеризуються зміною теплоємності, пов'язаною із їх склуванням. Натомість на кривих теплоємності цих продуктів проявляються два ендотермічних піки (рис. 1, б). Перший невеликий пік при температурі 65...75 °С пов'язаний з розм'якшенням аморфних зон білкової структури та частковою денатурацією тієї частини матеріалу, що не бере участі у взаємодії з модифікаторами.

Причому, на кривій теплоємності продукту К ендотермічний пік має згладжену, не зовсім виражену форму, оскільки міздровий клей порівняно з продуктами ФКП і ОФКП характеризується більш монолітною структурою з більшою молекулярною масою колагенових волокон, не розділених ферментами і не активованих окиснювачем.

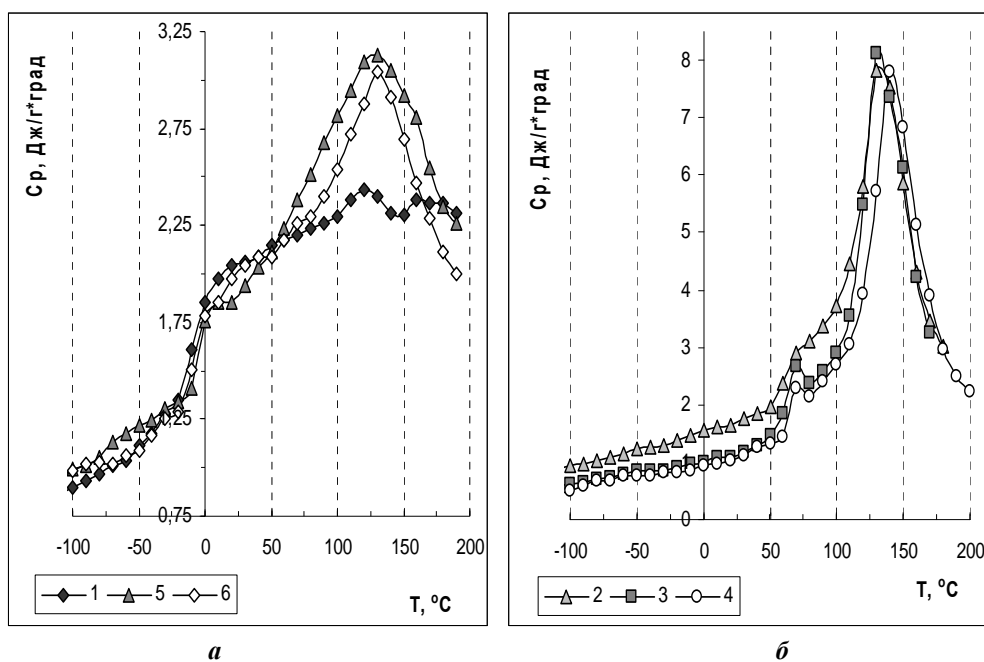


Рис. 1. Температурна залежність теплосмності плівок:

**а** – чистого та модифікованого поліакрилату; **б** – колагенових продуктів

(номери кривих відповідають номерам зразків у табл. 1)

Другий більш інтенсивний пік визначає температуру текучості колагенових продуктів, яка внаслідок ктування колагенових волокон і наявності в колагені кристалічних зон, суттєво перевищує  $T_g$  акрилового співполімеру (табл. 1).

Аналіз кривих ДСК показує, що ефективність впливу колагенових продуктів на акриловий полімер у низькотемпературному інтервалі визначається особливістю хімічної будови і полярністю макромолекул продуктів взаємодії. Міцний пептидний зв'язок і бокові амінокислотні радикали створюють додаткові стеричні труднощі для конформаційних переходів у макромолекулах модифікованих композицій.

Модифікація поліакрилату МБМ-3 колагеновими продуктами дещо впливає на його  $T_c$  (збільшує на 2...5°C) та помітно підвищує термостійкість полімеру на 6...10 °С. КП проявляють структуруючий вплив на м'які високоеластичні макромолекулярні ланцюги МБМ-3 і в той же час як аморфні матеріали знижують його теплоємність, зменшуючи витрати тепла на теплофізичні перетворення в композиціях.

Привнесення в покривні композиції додаткових компонентів (пігменту, нітроцелюлози чи воску) спонукає до зниження теплоємності композиційних плівок, що свідчить про формування більш пористої і менш монолітної структури покриття (рис. 2). Пігментний концентрат фактично не впливає на  $T_c$ , однак помітно змінює  $T_T$  композиційних плівок, що можна пояснити привнесенням у композиційну систему додаткового жорсткого мінерального наповнювача.

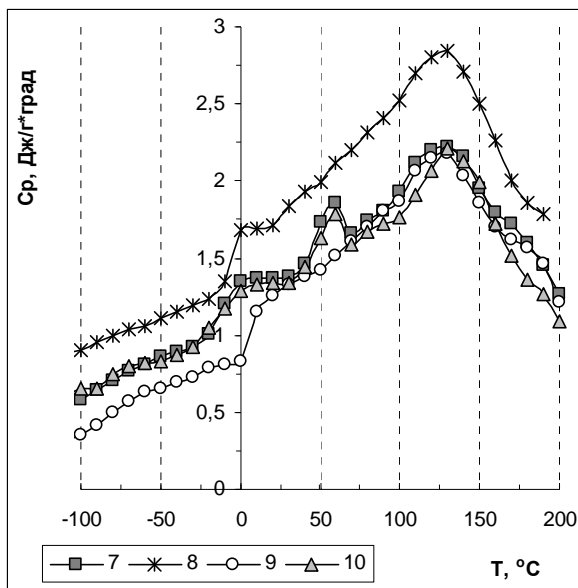


Рис. 2. Температурна залежність теплоємності композиційних плівок (номери кривих відповідають номерам зразків у табл. 1)

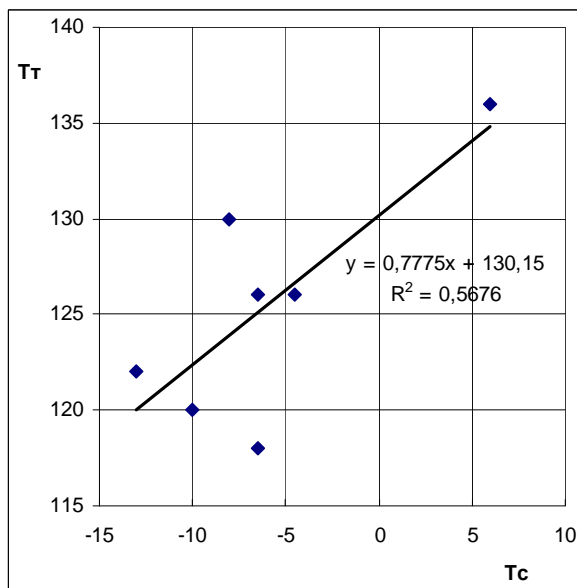


Рис. 3. Кореляційна залежність температур склування і текучості композиційних плівок

Воскова емульсія в композиції проявляє пластифікуючий вплив на акрилатну і колагенову складові, зміщуючи ТПЕ ліворуч приблизно на 6...10 °С і знижуючи температури склування і текучості плівкоутворювачів. На кривих теплоємності плівок, що вміщують воскову емульсію, також наявний слабкий ендотермічний пік, подібний до піків на кривих теплоємності колагенових продуктів. Цей пік в інтервалі 55...65 °С може характеризувати плавлення деяких фракцій воску, що входять до складу воскової емульсії.

Нітроцелюлозна емульсія як жорсткий компонент покривної композиції, що додається в покриття з метою підвищення його термостійкості, насправді зміщує його ТПЕ праворуч, формуючи покриття з вищою термостійкістю.

Максимальний ефект модифікації покривних плівок проявляється при використанні колагенового продукту ОФКП, що полягає у максимальному зростанні  $T_T$  і майже незмінній  $T_c$ . Причиною цього, ймовірно, є наявність більшої кількості активних груп в ОФКП, здатних до утворення додаткових термостійких зв'язків [8]. Із введенням до складу композиції нітроцелюлозної емульсії відбувається інтенсивніше зростання  $T_T$  при модифікації акрилового співполімеру.

Температури склування і текучості полімерних плівок мають високу кореляційну залежність ( $r = 0,753$ ), що свідчить про безпосередній вплив колагенових продуктів на акриловий полімер (рис. 3).

Таким чином, деяке підвищення температури склування модифікованих плівок порівняно з плівкою поліакрилату свідчить про їх зміцнення за рахунок утворення додаткових зв'язків у системі полімер–колагеновий продукт, а за зниженням їх теплоємності при цьому можна говорити про формування більш пористої структури покриття.

Результати термографічного аналізу підтверджують вплив компонентів покривних композицій на термостійкість досліджуваних полімерних плівок.

Як видно з табл. 2 і рис. 4, полімерні плівки як вихідного поліакрилату МБМ-3, так і модифіковані колагеновими продуктами, за даними кривих ДТГ і ТГ, характеризуються двома ендотермічними ефектами, що відображають процес дегідратації, плавлення і деструкції полімеру.

Таблиця 2. Результати термоокислювальної деструкції

Номер по порядку	Температура втрати маси зразком, °C					Коксовий залишок, %	$T_{п.}$ , °C	$T_{з.}$ , °C	$T_{м.}$ , °C	Втрата маси при $T_{м.}$ , °C
	1	5	10	50	80					
1	218	301	321	362	401	-	257	619	372	59,8
5	80	262	319	388	428	-	207	727	402	64,3
6	96	261	313	384	436	-	212	690	392	58,9
7	82	160	259	369	-	37	186	605	361	40,8
8	98	271	303	383	-	22	264	600	363	33,2
9	106	270	311	430	-	35	302	609	370	35,6
10	96	249	293	470	-	38	282	609	357	32,4

На кривих ДТГ плівок 5, 6, 8 (рис.4, а, б), що вміщують продукти ФКП і ОФКП, спостерігаються неінтенсивні піки в ділянці температур 80...140°C, пов'язані з видаленням із плівок механічно і адсорбційно зв'язаної води. Ступінь розкладання при цьому становить 1...3 %. Чим більше води в плівках, тим нижча температура дегідратації, що добре просліджується для зразків 5 і 10, де цей процес починається при 55 і 70 °C відповідно. Для решти зразків температура дегідратації вища від 70 °C. Найменшу температуру дегідратації має поліакрилат, модифікований ФКП (зразок 5, табл. 2), а найбільшу – чистий МБМ-3 (зразок 1). Втрата маси для МБМ-3 при  $t=140$  °C становить лише 0,41 %, а для модифікату з пігментним концентратом (зразок 8) – 3,77 %.

Після видалення із системи води на всіх термограмах спостерігається горизонтальний відрізок, який характеризує перетворення, не пов'язані із втратою маси. У цьому інтервалі температур, внаслідок видалення зв'язаної води, в полімерних плівках відбувається зближення ланцюгів і ущільнення структури і, відповідно, зростання термостійкості як за участю КП, так і наявного пігментного концентрату.

У цій же ділянці відбувається розм'якшення аморфних ділянок колагеновмісних складових та плавлення окремих кристалічних зон. Зниження кривої ДТГ в температурному інтервалі 200...215 °C для більшості зразків, що вміщують ФКП і ОФКП, та незначна втрата маси при цьому (до 10 %) обумовлені окислювальною деструкцією молекулярних ланцюгів колагену і початком плавлення термостійких кристалічних зон білка [7].

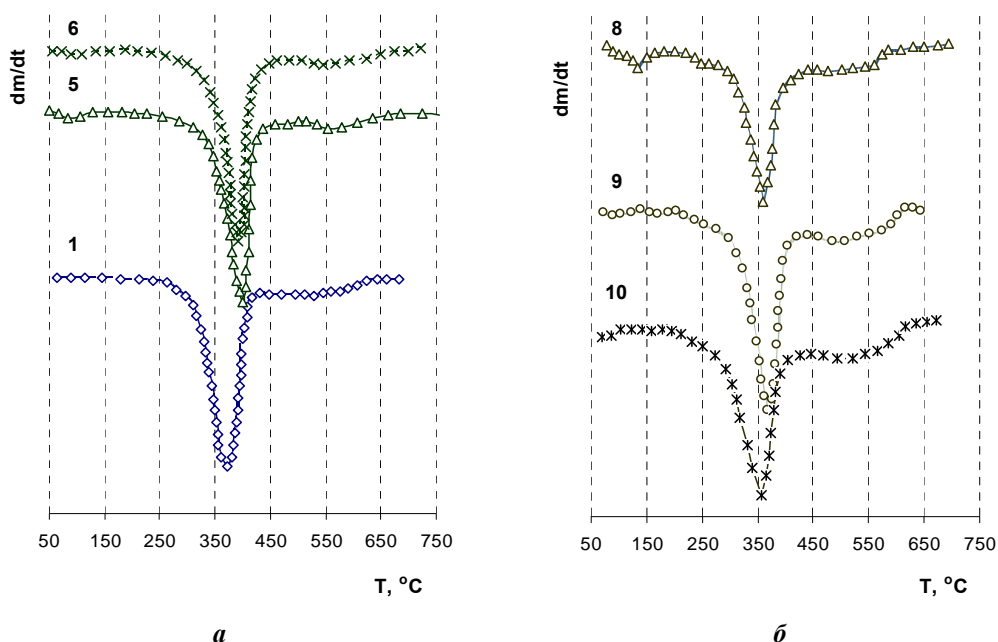


Рис. 4. Диференційні термогравіметричні криві полімерних плівок (номери кривих відповідають номерам зразків у табл. 1)

Порівняно з чистим МБМ-3 модифіковані колагеновими продуктами плівки мають нижчу температуру початку термодеструкції, однак значно вищу (на 20...30 °С) температуру максимальної швидкості термодеструкції, що разом із помітно зростаючою енергією активації другої стадії розкладання (табл. 3) підтверджує факт хімічної модифікації акрилового полімеру колагеновими продуктами.

Таблиця 3. Стадійна енергія активації, кДж/моль

Номер по порядку	Температура розкладання за стадіями, °С			Енергія активації за стадіями, E <sub>a</sub> , кДж/моль	
	I	II	III	I	II
1	110–257	257-432	432-619	23,0	121,0
5	55–207	207-452	452-727	24,5	153,1
6	80–212	212-442	442-690	20,5	146,0
7	85–186	186-370	370-605	35,7	95,6
8	70–264	264-393	393-600	32,5	122,8
9	87–269	219-420	420-609	32,8	129,1
10	66–192	182-407	407-609	33,7	101,0

Розраховані значення ефективної енергії активації першої стадії деструкції для всіх досліджуваних плівок є низькими і становлять 20...36 кДж/моль. Вони можуть бути зумовлені видаленням низькомолекулярних домішок і механічно зв'язаної та гідратаційної води в процесі нагрівання зразків, а також утворенням нових зв'язків між структурними елементами за рахунок видалення води та ущільнення структури.

Дещо вищою є E<sub>a</sub> першої стадії у композиційних плівок варіантів 4-7, вірогідно, внаслідок фізичних перетворень, що відбуваються за участі мінерального пігменту. Аналізуючи абсолютні значення E<sub>a</sub>, можна зазначити, що на цій стадії термодеструкції відбуваються лише фізичні перетворення [9].

Друга стадія (250...430 °С) характеризується максимальною швидкістю розкладання із сильним піком, температурна ділянка якого приблизно збігається з температурним інтервалом максимальної

швидкості розкладання (357...402 °С). На цій стадії плівки втрачають до 65 % маси. На ДТГ-кривих зразків з ОФКП і пігментним концентратом спостерігаються невеликі піки в ділянці 250 °С, а ступінь розкладання при цьому становить близько 10 % (рис. 4, б). Очевидно, в такому разі проявляються структурні особливості наповненого полімеру: з одного боку – розпушення полімерної структури, що сприяє збільшенню дифузії кисню в полімер і активації окиснення модифікованих плівкоутворювачів, а з іншого – посилений каталітичний вплив поверхні оксиду на межі полімер-пігмент.

Наявність КП в композиціях проявляє деяку термостабілізуючу дію на другій стадії деструкції, зміщуючи температуру піку максимальної швидкості розкладання модифікованих полімерів у ділянку більш високих температур порівняно з вихідним поліакрилатом (криві 1–3).

Зниження термостійкості під впливом дисперсної твердої фази, пов'язане з прискоренням процесів, обумовлених окисненням вуглецевого скелету, проявляється в зміщенні основного піка ДТГ-кривих для плівок з пігментом (зразки 5-7) в ділянку нижчих температур порівняно з модифікатом, що не містить пігмент (зразок 3). Можна припустити, що в інтервалі температур 300...400 °С нарівні з термічним і термоокислювальним розкладанням акрилатного співполімеру відбувається інтенсивне термічне розкладання колагенової компоненти з руйнуванням пептидних зв'язків.

Розрахована енергія активації II стадії розкладання становить у середньому 95...153 кДж/моль. Як відомо [9], енергія відриву атома водню в групах  $\text{NH}_2$  і  $\text{OH}$  має значення в межах 110...170 кДж/моль. Тобто, зменшення маси зразків на цій стадії термічної деструкції, ймовірно, відбувається як за рахунок розриву зв'язків слабких взаємодій, водневих зв'язків, так і відриву кінцевих гідроксильних і аміногруп колагену і карбоксильних груп акрилату, а також руйнування поліпептидних ланцюгів.

Підвищення енергії активації термічного розкладання плівок із вмістом ФКП та ОФКП може вказувати на наявність вищого енергетичного бар'єру розкладання останніх за рахунок утворення міцніших хімічних зв'язків і також свідчить про термостабілізуючу дію КП на плівкоутворювач. Із введенням у композиції пігментного концентрату, а також воскової емульсії енергія активації усіх зразків зменшується порівняно з плівками модифікованого поліакрилату.

Третя стадія розкладання пов'язана з руйнуванням та окисненням вуглецевого скелету, і втрата маси при температурі вище 400 °С, ймовірно, зумовлена термоокислювальною деструкцією продуктів розпаду. Розмитий екзотермічний пік у цій ділянці температур свідчить про окиснювальний характер розкладання. Наявність у покривних композиціях воскової емульсії помітно знижує термостійкість покриття. Це виражається у значно нижчих значеннях температур початку і максимальної швидкості термодеструкції, зростанні частки втрати маси при заданій температурі, а також у меншій температурі початку другої стадії розкладання та значно меншій  $E_a$  цієї стадії. Додавання у покривні склади нітроцелюлозної емульсії істотно впливає на хід кривих втрати маси у даному температурному інтервалі (табл. 1). Так, для плівок 6 і 7 характерні значно вищі значення  $T_p$  і  $T_m$ , значно менша для цих зразків також втрата маси при максимальній швидкості термодеструкції, що свідчить про помітну термостабілізацію плівок нітроцелюлозою. Введення в систему нітроцелюлози дозволяє отримати більш термостійкі покриття з вищою температурою початку деструкції і високою  $T_m$ , а також великим значенням  $E_a$  другої стадії розкладання. Слід зазначити, що температура початку другої стадії розкладання також зростає за наявності нітроцелюлози і знижується за наявності воску.

Враховуючи мінімальний вміст нітроцелюлози в досліджуваних композиціях, можна припустити, що при його збільшенні до 5...6 % термостійкість покриття буде зростати інтенсивніше. Наведені результати свідчать про підвищення термостійкості плівок із введенням нітроцелюлозної емульсії до складу покривних фарб і добре корелюють з калориметричними дослідженнями.

**Висновки**

1. В роботі досліджено вплив колагенових продуктів на термічні і теплофізичні властивості вільних і пігментованих поліакрилатних плівок.
2. Показано, що підвищення температури склування модифікованих полімерних і композиційних плівок порівняно з чистим поліакрилатом свідчить про їх зміцнення за рахунок утворення додаткових зв'язків у системі полімер–колагеновий продукт, а зниження їх теплоємності при цьому підтверджує формування більш пористої структури покриття.
3. Порівняльний аналіз характеристик вихідних і модифікованих композицій показує, що термодеструкція поліакрилатів, модифікованих колагеновими продуктами, відбувається повільніше, із значно більшими енергетичними витратами, що свідчить про фізико-хімічну модифікацію плівок поліакрилату за рахунок утворення додаткових зв'язків між активними групами колагену і полімеру. Це передбачає виникнення такої ж взаємодії з колагеном дерми при покривному фарбуванні шкір модифікованими композиціями.
4. Модифікація акрилового полімеру колагеновими продуктами дозволяє розширити ТІЕ композиційних плівок, головним чином, за рахунок підвищення їх термостійкості, і тим самим поліпшує показники якості покриття на шкірі.
5. Покриття, отримані на основі модифікованого колагеновими продуктами поліакрилату, задовольняють вимогам покривного фарбування шкір.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Касьян Е.С., Ковтуненко О.В., Горбачов А.А. Нові покривні композиції для оздоблення хромових шкір // Проблемы легкой и текст. Пром-сти Украины. –2005. – №1. –С.170-175.
2. Ковтуненко О.В., Касьян Е.С., Травінська Т.В. ІЧ-спектральні дослідження модифікованого поліакрилату // Композиционные материалы в промышленности: Материалы 28-й междуна. конф. 26-30.05.2008, г.Ялта. Укр. информ. центр «Наука. Техника. Технология». –С. 239-242.
3. Broido A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data / J. Polym. Sci. – Part A. –1969. –Vol.7. –№2. –P.1761-1773.
4. Шестак Я. Теория термического анализа. –М.: Мир, 1987. –455 с.
5. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциально-сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. –Л.: Химия, 1990. – 256 с.
6. Сміла А.В., Касьян Е.С., Ковтуненко О.В. Термічні дослідження желатинових плівок, модифікованих забарвленими поліуретанами // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – № 1. – С. 199-205.
7. Кутянин Г.И., Остапенко А.С. Исследование термостойкости коллагена дифференциальным термическим и термогравиметрическим методами. –ДАН СССР, 1971. –200. –№ 4. –С. 912-915.
8. Андреева О.А. Фізика і хімія протеїнів. – К.: КНУТД, 2003. –224 с.
9. Энергия разрыва химической связи. Потенциалы ионизации и средство к электрону / Под ред. В.Н.Кондратьева. – М.: Наука, 1974. –420 с.

Надійшла 29.05.2009