

О НЕКОТОРЫХ ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА АДГЕЗИЮ
РЕЗИН К КОРДУ, ПРОПИТАННОМУ ЛАТЕКСНО-БЕЛКОВЫМИ
СОСТАВАМИ

A. A. Берлин, Р. В. Узина, И. Л. Шмурак

Для работы сложных резино-тканевых изделий, таких как автопокрышки, ремни, транспортерные ленты и т. п., необходимо обеспечить достаточную прочность связи между резиной и тканью. В частности, для повышения прочности сцепления шинного корда с каркасными резинами корд из хлопковых, вискозных и капроновых волокон пропитывают латексными составами, содержащими полярные вещества. В СССР и за рубежом для этой цели применяют белковые вещества, главным образом казеин, и резорцинформальдегидные смолы [1—5].

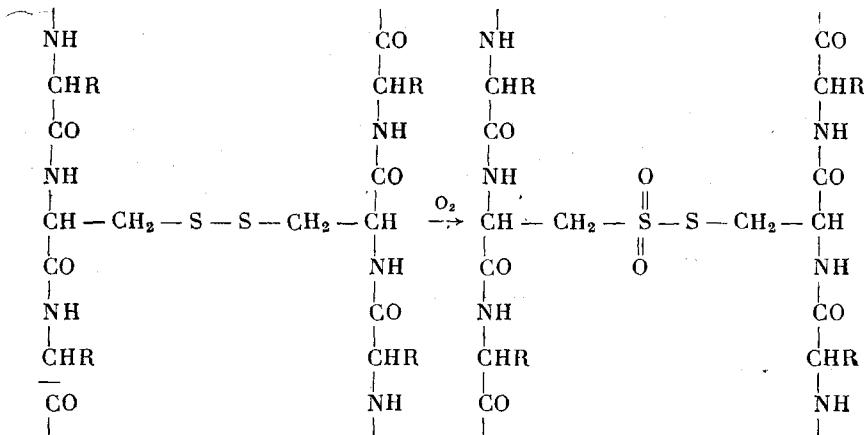
Казеин является ценным пищевым продуктом и поэтому проблема его замены дешевым непищевым материалом является весьма актуальной. Тем не менее до последнего времени она не была разрешена.

Наиболее массовым белковым отходом легкой и пищевой промышленности является кератин. Кератин не мог найти себе применения в ряде отраслей промышленности из-за его нерастворимости. В лаборатории высокомолекулярных соединений МТИММП был разработан способ получения водорастворимой модификации кератина (кератеина) из отходов мясной и других отраслей промышленности [6].

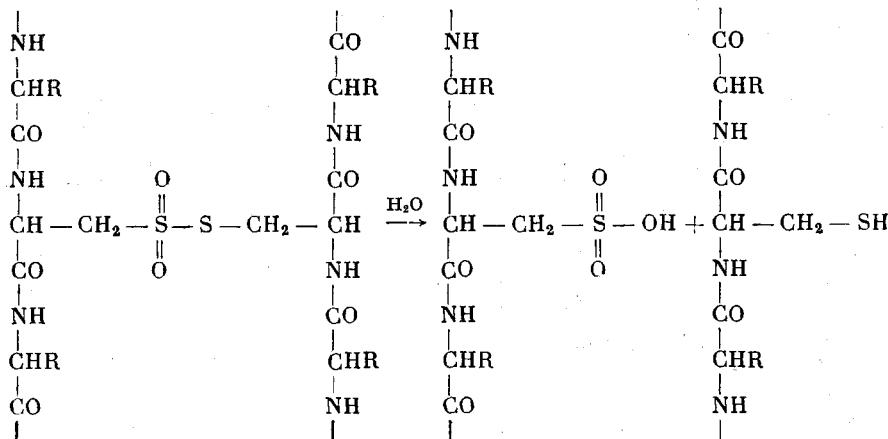
Сущность этого способа заключается в обработке кератина содержащих отходов сильными восстановителями (например, сульфидом натрия) или окислителями (например, перекисью водорода). При этом в макромолекуле кератина происходит разрушение цистиновых $-S-S-$ связей, что приводит к распаду нерастворимой трехмерной структуры и переходу белка в растворимое состояние.

Переход кератина в кератеин при воздействии окислителей идет по следующей схеме:

1. Окисление цистиновой связи

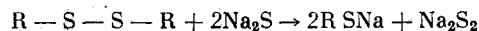


2. Затем идет гидролиз с распадом цистиновой связи

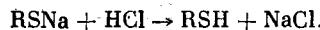


Превращение кератина в кератеин под действием сульфида натрия состоит из следующих стадий:

1. Разрушение цистиновых связей и растворение образующегося кератеината



2. Осаждение кератеина из щелочного раствора



В НИИ шинной промышленности [7] были проведены работы по исследованию полученных этими способами кератеинов в качестве компонентов латексных и латексно-сажевых пропиточных составов. Результаты этих работ показали, что пропитка корда составами с применением кератеина обеспечивает прочность связи корда с резинами из натурального и синтетического каучуков, не уступающую прочности связи, достигаемой при использовании казеина. Это позволяет считать кератеин полноценным заменителем казеина.

В данной работе рассмотрены некоторые закономерности, характеризующие поведение кератеина и других белков в латекснобелковых системах, применяемых для пропитки корда.

Экспериментальная часть

В настоящее время рядом исследователей показано, что адгезия полимеров друг к другу является функцией главным образом межмолекулярного или химического взаимодействия функциональных групп склеиваемых полимеров.

Влияние функциональных полярных групп на адгезию в системе «корд—пропиточный состав — резина» было показано в ряде работ [5, 8, 9]. Повышение прочности связи пропитанного латексно-белковыми составами корда с резинами, вероятно, объясняется наличием межмолекулярного взаимодействия полярных боковых групп аминокислот с макромолекулами целлюлозы и менее полярных радикалов с каучуком. В этом случае можно предположить, что прочность связи резин с кордом, пропитанным латексно-белковыми составами, будет определяться содержанием в молекуле белка аминокислот с боковыми полярными группами. В самом деле, кератеин, мало отличающийся по содержанию таких аминокислот от казеина и альбумина, близок к этим белкам и по показателям прочности связи (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость прочности связи от типа белка

Наименование белка	Прочность связи с резинами из					Содержание аминокислот с боковыми полярными группами моль/10 ³ г белка [10]
	СКБ		СКС-ЗОАМ		НК	
	статическое сжатие, кг	многократное сжатие, тыс. циклов	статическое сжатие, кг	многократное сжатие, тыс. циклов	статическое сжатие, кг	
Казеин	102	35,8	59	1,2	76	487
Кератеин	116	36,5	65	2,9	83	494
Альбумин	120	64,8	84	—	87	513

Приложение. Методы определения прочности связи корда с резинами описаны в работе [11].

Белки являются полимерными электролитами. Поэтому весьма вероятно, что и казеин и кератеин, находящиеся в пропиточных составах в виде водных растворов, будут проявлять свойства, характерные для полимерных электролитов. Так, известно [12, 13], что на поведение полимерных электролитов влияет pH среды. В связи с этим можно было ожидать, что pH латексно-белковых пропиточных составов окажет влияние на прочность связи пропитанного корда с резиной.

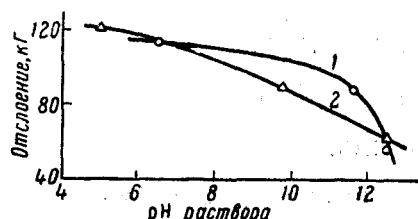


Рис. 1. Влияние pH растворов белков на прочность связи пропитанного ими вискозного корда с резиной
1 — казеин; 2 — кератеин

Действительно, при повышении pH (например, при подщелачивании едким натром) растворов белка (рис. 1) и латексных пропиточных составов, содержащих казеин и кератеин (рис. 2), прочность связи пропи-

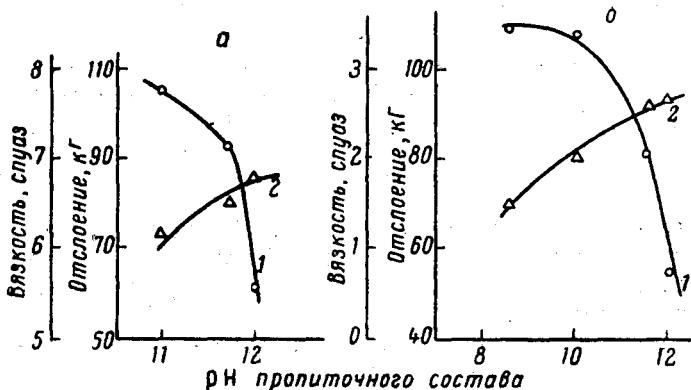


Рис. 2. Влияние pH латексно-белковых пропиточных составов на прочность связи пропитанного ими корда с резиной:
а — казеин, б — кератеин:

1 — прочность связи по статическому отслоению; 2 — вязкость растворов белка

того корда с резиной падает. При этом вязкость белкового раствора, измеряемая перед смешением последнего с латексом, возрастает.

Известно [12, 13], что введение в цепь полимерных электролитов одновалентных катионов (Na^+ , K^+ и др.) повышает степень ионизации и,

следовательно, приводит к изменению формы и увеличению жесткости макромолекулы. Для полиакриловой кислоты изменение формы цепей при введении одновалентных катионов было визуально обнаружено при помощи электронного микроскопа [14]. В состав белковых молекул входят аминокислоты с боковыми группами, способными диссоциировать как кислоты. Вероятно, увеличение ионизации молекул белка в щелочных растворах обуславливает распрямление цепей и образование в конечном счете сетчатой структуры.

Для проверки этого положения мы определили степень асимметрии молекул казеина и кератеина в зависимости от pH. Для определения степени асимметрии применялось уравнение Куна:

$$\frac{\eta_{уд}}{v \cdot c} = 2,5 + \frac{1}{16} \left(\frac{b}{a} \right)^2,$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость раствора полимера; v — парциальный удельный объем растворенного вещества, в $\text{см}^3/\text{г}$; c — концентрация раствора в $\text{г}/\text{см}^3$; b — длинная ось удлиненной молекулы; a — ее короткая ось.

При определении показателя асимметрии в качестве левой части уравнения берут приведенную величину, равную $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд} / v \cdot c)$.

Для нахождения этой величины строят зависимость $\eta_{уд} / v \cdot c = f(c)$ и экстраполируют кривую до пересечения с осью ординат (рис. 3). Приведенная величина $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд} / v \cdot c)$ определяется длиной этого отрезка.

Результаты определения показателя асимметрии b/a для кератеина и казеина в зависимости от pH представлены в табл. 2.

Повышение показателя b/a при возрастании pH указывает на факт распрямления цепей макромолекул исследуемых белков.

Мы определили также для растворов казеина и кератеина с разными pH зависимость $1/\tau = f(p)$, где τ — время истечения раствора из капилляра, а p — давление (рис. 4).

Известно [15], что при истечении раствора высокомолекулярного соединения через капилляр длинные молекулы, располагаясь поперек потока, оказывают гидродинамическое сопротивление течению жидкости. Под влиянием давления молекулы ориентируются в потоке, и время истечения жидкости из капилляра уменьшается: чем «длиннее» молекула, тем более затруднена ее ориентация в потоке, которая будет иметь место при большем давлении. Тогда кривая $1/\tau = f(p)$ отсечет на оси абсцисс больший отрезок. Это четко видно из данных, приведенных на рис. 4.

Таким образом, форма кривых $1/\tau = f(p)$ для казеина и кератеина также позволяет считать, что с повышением pH в растворах этих белков происходит распрямление цепей макромолекул.

В свете высказанных представлений может быть объяснено падение прочности связи в системе «корд — пропиточный состав — резина» при повышении pH латексно-белковых составов. В самом деле, подвижность распрямленных молекул белка уменьшится, что затруднит возможность соприкосновения их функциональных групп с соответствующими группами.

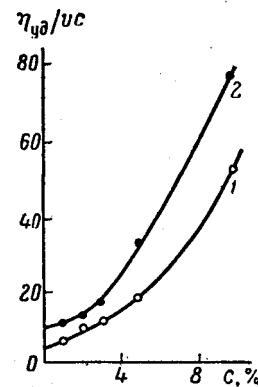


Рис. 3. Зависимость $\eta_{уд}/v \cdot c$ от концентрации растворов казеина
1 — pH = 6,5; 2 — pH = 11,7

Таблица 2

Влияние pH белков на показатель асимметрии

Белок	pH	b/a
Казеин	6,5	6,3
То же	11,7	11,0
Кератеин	7,2	7,7
То же	11,7	9,4

пировками каучука и целлюлозы и, следовательно, сделает менее вероятным их взаимодействие. Кроме того, распрямленные молекулы, ориентируясь друг относительно друга за счет взаимодействия их функциональных групп, могут образовывать сетчатую структуру. Очевидно, что взаимодействие элементов такой структуры с каучуком и целлюлозой будет встречать затруднения.

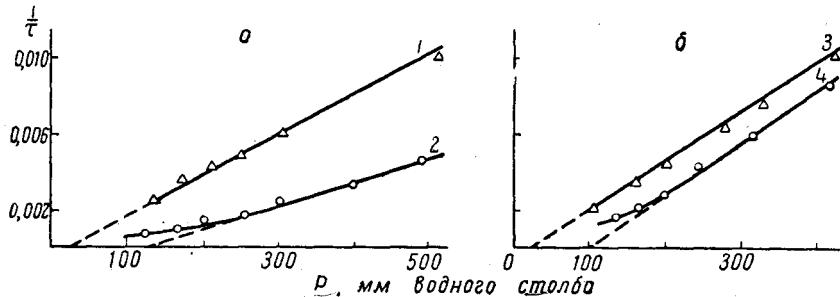


Рис. 4. Кривые $1/\tau = f(p)$ для растворов казеина и кератеина в зависимости от рН: а — казеин, б — кератин:

1 — рН = 6,0; 2 — 12,1; 3 — 5,7; 4 — 11,3

Одним из факторов, обусловливающих понижение адгезии при увеличении рН латексно-белкового раствора, является также и то, что ионизированные макромолекулы белка в значительно меньшей степени связаны с кордом водородными связями, так как часть таких связей нарушается образованием солевых групп.

Выводы

1. Исследовано влияние на прочность связи корда с резиной рН латексно-белкового состава, повышающего адгезию в системе «корд—резина».
2. Высказано предположение о связи аминокислотного состава белков с их поведением в латексно-белковых пропиточных составах.
3. Определена степень асимметрии молекул казеина и кератеина, а также снята зависимость времени истечения их растворов через капилляр от давления при различных рН.
4. Показано, что падение прочности связи корда, пропитанного латексно-белковыми составами, с резиной при повышении рН связано с увеличением жесткости и изменением формы ионизированных молекул белка.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
23 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Heywood, Trans. Inst. Rub. Ind., 22, 159, 1946.
2. W. Hoffmann, J. Arthur, Rub. Age, 71, 364, 1952.
3. R. Noble, Latex in Industry. New York, 1953, 412.
4. Р. В. Узина, Сб. Производство и применение синтетических латексов, ГХИ, Л.—М., 1953, стр. 61.
5. E. Rabitsch, Gummi und Asbest, 7, 655, 1955.
6. А. А. Берлин, К. Кирина, Л. Кузнецова, Мясная индустрия СССР, 27, 48, 1956.
7. А. А. Берлин, Р. В. Узина, И. Л. Шмурак, Е. И. Гарлинская, Труды НИИШП, 1960, вып. 5, 59.
8. Р. В. Узина, М. С. Достяин, Сб. Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, ГХИ, Л., 1956, стр. 98.
9. Р. В. Узина, В. Е. Басин, М. С. Достяин, Каучук и резина, 1958, № 7, 13.

10. Г. Нейрат, К. Бейли, Сб. «Белки», т. I «Химия белковых веществ», ИЛ, М., 1956.
11. Р. В. Узина, Л. С. Громова, С. А. Васильева, Сб. Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, ГХИ, Л., 1956, стр. 184.
12. A. Katchalsky, M. Zwick, J. Polymer Sci., 16, 221, 1955.
13. J. Breitenbach, H. Karlinger, Monatsh., 80, 312, 1949.
14. В. А. Карагин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
15. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, ГХИ, М.—Л., 1951.

SOME FACTORS AFFECTING THE ADHESION OF RUBBERS TO CORD IMPREGNATED WITH LATEX-PROTEIN COMPOSITIONS

A. A. Berlin, R. V. Uzina, I. L. Shmurak

Summary

The effect of pH of a latex-protein adhesion strengthening composition on the strength of the cord to rubber bond has been investigated. It has been suggested that the behavior of the proteins in the latex-protein impregnations is associated with the amino acid composition of the proteins. The degree of asymmetry of casein and keratin molecules has been determined and curves have been obtained, depicting the dependence of time of flow of their solutions through a capillary upon the pressure at various pH values. The fall in strength of the bond between the latex-protein impregnated cord and rubber with increase in pH has been shown to be connected with increase in rigidity and change in shape of the ionized protein molecules.