

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный Федеральный университет им. М. К.  
Аммосова»  
Институт естественных наук  
Химическое отделение

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО И  
ЭПИХЛОРИДРИНОВОГО КАУЧУКОВ ГИДРОЛИЗАТОМ  
КОЛЛАГЕНА, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ ПЛАВАТЕЛЬНОГО ПУЗЫРЯ  
СЕВЕРНЫХ ПОРОД РЫБ**

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Направление: 18.03.01. «Химическая технология»  
Профиль «Химическая технология природных энергоносителей и  
углеродистых материалов»

Выполнил(-а): студент(-ка) IV курса  
группы Б-ХТ-14 ИЕН СВФУ  
Михайлова Сахая Трофимовна  
Руководитель: Старший  
преподаватель  
Иванова Светлана Федоровна

---

Д.х.н., профессор-заведующий ХО  
Петрова Наталия Николаевна

---

г. Якутск, 2018г.

## Содержание

Введение .....	3
1. Литературный обзор.....	5
1.1. Резина. Роль липидной компоненты в структуре и свойствах натурального каучука .....	5
1.2. Основные требования, предъявляемые к свойствам резин уплотнительного назначения.....	7
1.3. Химическая модификация биологическими системами – как способ улучшения свойств синтетических каучуков. ....	8
1.4. Исследование свойств резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих соевый белок.....	9
1.5. Исследование свойств резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих гидролизат кератина.....	12
2. Объекты и методы исследований .....	14
2.1 Объекты исследования.....	14
2.2. Определение кинетики вулканизации .....	17
2.3. Исследование физико-механических свойств резины .....	20
2.2. Определение остаточной деформации сжатия .....	21
2.3. Определение температуры стеклования методом .....	21
2.6. Определение плотности резин гидростатическим методом .....	22
2.7. Метод испытания резин на стойкость к термическому старению .....	22
2.8. ИК-спектроскопия .....	22
2.9. Методика проведения золь-гель анализа .....	22
3. Экспериментальная часть .....	24
3.1. Влияние гидролизата коллагена на кинетику серной вулканизации резиновых смесей.....	24
3.2. Исследование резин методом ДСК .....	27
3.3.Свойства вулканизатов на основе СКИ-3, содержащих гидролизат коллагена .....	29
3.4. Свойства резин на основе ЭПХГ, модифицированных.....	31
гидролизатом коллагена .....	31
3.5. Исследование на стойкость резины на основе ЭПХГ, модифицированной гидролизатом коллагена, при термическом старении.....	31
3.6. Свойства вулканизатов на основе БНКС-18 и БНКС-26,.....	33
содержащих гидролизат коллагена .....	33
3.7. Исследование резин с помощью ИК-спектроскопии .....	34
3.8. Золь-гель анализ для резин на основе СКИ-3, БНКС-18 и БНКС-26.....	37
Выводы .....	39
Использованная литература.....	40

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время освоение природных богатств Севера, развитие инфраструктуры арктических территорий – один из главных приоритетов правительства Российской Федерации. Это требует оборудования и материалов, которые могут надежно эксплуатироваться в широком температурном диапазоне ( $-60 \div +40^{\circ}\text{C}$ ) при воздействии ультрафиолета, озона, влажности, перепадов температур и агрессивных рабочих сред.

Эластомерные детали уплотнительного назначения (прокладки, уплотнители, диафрагмы) в достаточно большом количестве комплектуют технику Севера, обеспечивая герметичность соединений, узлов автомобилей и механизмов. В настоящее время они традиционно производятся из бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18, который работоспособен до  $-50^{\circ}\text{C}$ . В то же время существуют новые виды каучуков, которые превосходят БНКС-18 по морозостойкости и маслобензостойкости. В частности, эпихлоргидриновый каучук, температура стеклования которого составляет минус  $60^{\circ}\text{C}$ . Этот каучук пока еще мало известен и не опробован для техники Севера. На базе этого каучука можно и нужно разрабатывать свои морозостойкие рецептуры для конкретных применений в экстремальных климатических условиях. Это существенным образом расширит сырьевую базу для производства резино-технических изделий (РТИ) и повысит надежность и долговечность эксплуатации техники для арктических условий эксплуатации.

Другим перспективным направлением развития полимерного материаловедения является разработка экологически чистых материалов, в которых продукты глубокой переработки нефти заменены на ингредиенты природного происхождения, что снижает экологическую нагрузку на окружающую среду. Наиболее разработаны подобные материалы на основе синтетического полиизопрена (каучук марки СКИ-3), который является аналогом натурального каучука (НК). Однако, он уступает НК по ряду важных свойств: когезионной прочности, сопротивлению раздиру, теплостойкости и другим. Необходимость улучшения свойств СКИ требует поиска новых путей его модификации. Поскольку, в природном ПИ важная роль принадлежит не каучуковым веществам, таким как связанные и несвязанные белок и липиды, введение в СКИ-3 белковых фрагментов, полученных из природного сырья, представляется одним из наиболее перспективных способов улучшения его потребительских свойств. В нашей стране данный каучук долгое время являлся самым крупнотоннажным и широко использовался вследствие своей морозостойкости и прочностных характеристик для производства шин.

**Актуальность работы.** Модификация каучуков и резиновых смесей биологически активными веществами позволяет создавать композиционные материалы, обладающие высокой стабильностью к действию тепла, света, хорошими упруго-гистерезисными свойствами и достаточным уровнем когезионной прочности. Нами были получены гидролизаты коллагена из

плавательного пузыря осетра, омуля, чира, щуки, которые могут быть опробованы для модификации резин. Подобные гидролизаты ранее не использовались как ингредиенты резин, т.е. было бы интересно изучить их влияние на основные свойства и процессы старения эластомерных материалов на основе морозостойких каучуков. В результате подобной работы возможна замена некоторых ингредиентов резиновой смеси на разработанные нами белковые продукты без потери свойств резин, утилизация отходов рыбного производства и снижение нагрузки на окружающую среду.

**Научная новизна работы:** Впервые проводились исследования с использованием гидролизата коллагена, полученного из плавательного пузыря северных пород рыб для модификации резиновых смесей. Использование данной добавки поможет исключить из рецептуры резин противостарители, полученные из нефти, т.е. материалы будут более экологически чистыми.

**Цель:** Модификация резин на основе полиизопрена (СКИ-3), эпихлоргидринового (ЭПХГ) и бутадиен-нитрильных (БНКС-18, БНКС-26) каучуков гидролизатом коллагена, полученным из плавательного пузыря рыб северных видов и изучение изменения их свойств; .

Исходя из выше сказанного, можно поставить следующие задачи:

1. Разработка рецептуры и технологии получения резиновых смесей на основе ЭПХГ, СКИ-3, БНКС-18 и БНКС-26, содержащих гидролизат коллагена;
2. Изучение влияния гидролизата коллагена на кинетику вулканизации резиновых смесей;
3. Изучение эксплуатационных свойств резин на основе ЭПХГ, СКИ-3, БНКС-18, БНКС-26, модифицированных гидролизатом коллагена;
4. Исследование полученных резин с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии;
5. Исследование резин с помощью ИК-спектроскопии;
6. Освоение методики проведения золь-гель анализа, направленного на изучение плотности вулканизационной сетки резин;
7. Выявление связи между параметрами вулканизационной сетки исследованных резин на основе СКИ-3, БНКС-18, БНКС-26 и их эксплуатационными свойствами.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Резина. Роль липидной компоненты в структуре и свойствах натурального каучука

Резина является многокомпонентным материалом, который содержит большое количество продуктов переработки нефти. Замена их в рецептуре резин на добавки природного происхождения или дополнительное их введение для улучшения комплексных свойств – это ещё один шаг по созданию зеленых экологически чистых эластомерных материалов.

Кроме каучуков при изготовлении резиновых изделий применяются различные компоненты (ингредиенты), которые необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессах их переработки (повышение пластичности, поперечное сшивание и др.), так и для придания резиновым изделиям определенных свойств.

По своему действию ингредиенты разделяются на вулканизирующие агенты, ускорители и активаторы вулканизации, наполнители, пластификаторы, противостарители и др. [1]. Они относятся к различным классам химических соединений: от элементарной серы и оксидов металлов до органических веществ весьма сложного строения; их содержание колеблется от долей до десятков процентов от содержания каучука. Для улучшения физико-механических свойств резин: износостойкости, прочности, твердости и ряда других — применяют большие количества тонкодисперсного технического углерода (сажи). Большую роль среди них играют так называемые ускорители вулканизации – органические соединения, содержащие серу или азот. Они значительно сокращают время и снижают температуру процесса, а иногда позволяют проводить его вообще без нагревания (холодная вулканизация). Благодаря этим добавкам можно уменьшить количество вводимой серы. Очень важны также противостарители, которые уменьшают влияние кислорода воздуха на резину. С течением времени кислород присоединяется к оставшимся в молекулах резины двойным связям и усиливает тем самым образование сетчатых молекул, при этом резина теряет свои характерные качества и становится твердой и ломкой. Противостарители – это антиокислители. Большинство резиновых изделий изготовлено не из одной резины, а содержит текстильные или металлические армирующие материалы. К ним относятся волокна, нити, проволока, металл. В качестве примера можно привести современную автомобильную шину, в которой текстильные материалы (корд) составляют 15— 35% массы.

*Липиды* представляют собой большую группу природных соединений, они находятся в составе клеточных структур всех живых организмов. Липиды свежего латекса натурального каучука состоят из жиров, триглицеридов, восков, стиролов и их эфиров, фосфолипидов и др. Липиды не растворяются в воде, частично растворяются в ацетоне или спирте, а некоторые только в смеси хлороформ-метанол. Общее содержание липидов

натурального латекса около 0,9%, большинство из которых составляют фосфолипиды – 0,6%.

Молекула любого фосфолипида состоит из двух частей: гидрофильной “головы”, образованной полярными остатками жирной кислоты и азотистого основания или спирта, и гидрофильного “хвоста”, образованного длинными алифатическими цепями остатков жирных кислот (так как в основании фосфолипидов лежат многоатомные спирты, то таких “хвостов” обычно два), благодаря чему фосфолипиды хорошо растворимы во многих органических растворителях и в тоже время наличие полярных групп придает фосфолипидам сродство к воде, в которой они образуют коллоидные растворы и мицеллярные структуры. Фосфолипиды обладают поверхностно-активными свойствами (легко создают пленочные структуры и монослой на границе раздела фаз), Являются хорошими эмульгаторами и легко образуют комплексы с различными соединениями, в частности с белками.

Фосфолипиды – эффективные посредники, связывающие белок и каучук. Большая часть фосфолипида в латексе *Nevea* ассоциирована с частицами каучука, ему обычно приписывается роль коллоидного стабилизатора, однако он может оказывать значительное влияние на процесс синтеза натурального каучука.

Современные биохимические представления о структуре клеточных органелл и данные о составе поверхностных структур латексных частиц позволяют сделать предположение о мембранном строении оболочек латекса.

Биологические мембраны включают, в среднем, 60% белков и 40% липидов, хотя возможны и значительные колебания в их составе. Белки, входящие в состав мембран, различаются по своим функциям. Внешние – структурные белки вместе с мостиками металлов (Ca и Mg) способствуют сохранению целостности липидного слоя, внутренние – интегральные белки входят в гидрофильную часть липидного слоя и являются ферментами, переносчиками веществ, могут выполнять и другие функции. Мембранные структуры не содержат ковалентных связей, но обладают определенной механической устойчивостью за счет ионных, водородных, гидрофобных связей и своей комплементарности.

Туторский И.А. с сотрудниками на основании исследования образования упорядоченных структур в НК установил, что в процессе получения и хранения пленок из натурального латекса липиды образуют отдельную фазу, а молекулы белка или их фрагменты, ковалентно связанные с полиизопреном, ассоциируются с формированием белково-полиизопренового комплекса. Высокое сопротивление раздиру пленок натурального латекса обусловлено образованием специфической структуры, стабильность которой обеспечена белково-липидной оболочкой. [2]

Большой вклад в формирование свойств НК вносят связанные белки, в то время как свободные белковые фрагменты играют роль активного наполнителя, обеспечивающего опосредованную связь с функциональными группами связанных белков и макромолекул НК.

## **1.2. Основные требования, предъявляемые к свойствам резин уплотнительного назначения**

Современные машины и механизмы насчитывают в конструкциях десятки, сотни и даже тысячи уплотнительных устройств, от их работоспособности, надежности и долговечности уплотнений зависит в значительной степени надежность функционирования всего механизма.

Одним из основных требований к уплотнительным устройствам является обеспечение полной или допустимой техническими условиями герметичности в течение ресурса в диапазоне температур от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлениях до  $300\text{ кг/см}^2$ . Именно требования герметичности в большей степени, чем какие-либо другие, определяются отраслью техники, где применяются уплотнения [3].

Для агрегатов с уплотнительными устройствами чрезвычайно важен ресурс безотказной эксплуатации, выражающийся обычно в часах работы и количествах срабатываний. Даже в самых современных машинах много изделий и агрегатов, в том числе агрегатов с уплотнительными устройствами, имеют ресурс, значительно меньший ресурса машины в целом. Это приводит к наличию большого числа запасных изделий или их элементов, непроизводительным затратам, связанным с заменой агрегатов, снижению общего времени эксплуатации. В этой связи повышение ресурса уплотнительных устройств имеет особое значение. Кроме повышенного ресурса, изделия с уплотнительными узлами должны обладать достаточной долговечностью, включающей, кроме времени непосредственной эксплуатации, определенный период хранения отдельно или в составе изделия в различных условиях.

В зависимости от области применения к уплотнительным устройствам предъявляются различные требования по надежности. Агрегаты и узлы транспортных машин, например, должны сохранять работоспособность и герметичность при воздействии комплекса механических нагрузок, возникающих в процессе работы двигателя, движения, транспортировки и т.д. Сюда относятся ударная прочность, вибропрочность, прочность при гидроударах и резких колебаниях температур. Уплотнительные устройства должны обладать повышенной износостойкостью и хорошими фрикционными характеристиками устройств при высоких скоростях скольжения. Также одним из требований являются простота, экономичность и технологичность конструкции герметизирующих деталей, входящих в состав уплотнительных устройств. В современной технике основная масса уплотнительных деталей изготавливается из различных марок резин. Высокая эластичность, хорошая амортизационная способность, стойкость к воздействию отдельных химических веществ, технологичность и другие свойства делают резины незаменимыми материалами многих уплотнительных устройств.

Требования, предъявляемые к эластомерным материалам уплотнительного назначения, разнообразны в зависимости от условий их эксплуатации, однако можно выделить следующие основные требования:

- 1) высокий уровень прочностных свойств, зависящий от области применения изделия и условий его эксплуатации (давление, максимальные ударные нагрузки и т.д.);
- 2) способность резин к эластическому восстановлению (повышенные релаксационные свойства), которая оценивается с помощью таких показателей как накопление остаточной деформации сжатия, эластичность по отскоку;
- 3) стойкость в агрессивных средах различного происхождения;
- 4) высокие триботехнические характеристики (низкие коэффициент трения, объемный и массовый износ, температура в зоне контакта) при различных скоростях скольжения;
- 5) повышенная морозостойкость резин, характеризующая способность материала сохранять комплекс эксплуатационных свойств при низких температурах.

Последнее требование имеет особую актуальность для эластомерных материалов, предназначенных для работы в Арктических регионах, особенно на территории Республики Саха (Якутия) [3]. В этих условиях комплектация управляющих, питающих, силовых и других систем большим количеством уплотнений (до 10 тыс. на машину) с низкой морозостойкостью обуславливает до 30% отказов и неплановых простоев техники. Затраты предприятий на проведение ремонтно-восстановительных работ по устранению негерметичности уплотнений, потери от недополучения продукции, необходимость содержания резервной техники, агрегатов и большого количества запасных частей приводят к огромным убыткам. Расчеты, проведенные применительно только к автомобильной технике, показывают, что замена ограниченного количества деталей более морозостойкими и повышение норм расхода отдельных запчастей в среднем на 35-40% позволит получить годовую экономию прямых затрат в несколько сотен млн. рублей (в ценах 1992г.) и не меньшую экономию от улучшения ритмичности работы производственных предприятий.

### **1.3. Химическая модификация биологическими системами – как способ улучшения свойств синтетических каучуков.**

В данный момент в зарубежных странах проводятся исследования по изучению механизма биосинтеза натурального каучука в растениях с целью моделирования данного процесса в промышленности при получении синтетического аналога натурального каучука с использованием биотехнологических приемов (Ogura Kyuzo). Однако эти исследования ввиду их чрезвычайной сложности носят теоретический характер.

Правомерность такой задачи подтверждается наличием функциональных групп в молекулярных цепях НК, положительное влияние



которых на свойства каучука известно. Физическая модификация – совмещение эластомера с химически инертными веществами – не может считаться перспективной для повышения общего комплекса свойств таких материалов, поскольку при этом улучшение одних свойств, как правило, приводит к ухудшению других. Наилучшего эффекта можно добиться совместным применением химической и физической модификаций.

Улучшить комплекс свойств синтетического полиизопрена до уровня свойств его природного аналога возможно путем модификации СКИ-3 биологически активными соединениями, аналогичными некаучуковой составляющей натурального каучука. В этой области был проведен целый ряд исследований (Поддубный И.Я., Дмитриева И.П., Тугорский И. А., Лопина Н. И.). Определенные успехи были достигнуты при модификации водной дисперсии синтетического полиизопрена серосодержащими аминокислотами и белками (Потапов Е. Э., Имнадзе Е. Г.). Однако, эффективность этих модификаторов, особенно при введении их в твердую фазу каучука недостаточно высока из-за термодинамической несовместимости этих объектов и плохого распределения. Очевидно, эту проблему можно разрешить путем тщательного диспергирования белка в присутствии высокоактивных ПАВ как природных (липидов НК), так и синтетических. Возможность практической реализации такой физической модификации в условиях существенного технологического процесса обеспечивается низкой стоимостью и доступностью компонентов модифицирующей системы. [4]

При разработке промышленно-перспективных способов модификации СКИ-3 белками и аминокислотами необходимо выбирать такие соединения, которые обеспечивают введение в эластомерную матрицу небольших количеств функциональных групп, не ухудшая ее свойств. Примером таких групп являются эпоксидные группы. Изучение взаимодействия полиизопрена, содержащего эпоксидные группы, с аминокислотами представляет интерес потому, что в работах, посвященных исследованию биосинтеза НК в растениях, теоретически рассматривается этап, заключающийся во взаимодействии эпоксидных групп НК с белковыми компонентами клеток.

#### **1.4. Исследование свойств резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих соевый белок**

В данном разделе рассмотрены результаты изучения модификации резин на основе СКИ-3 соевым белком, как одним из наиболее близких нашим задачам исследования.

Соевый белковый изолят – растворимый диспергируемый продукт, разработанный для использования в пищевых системах, где требуется высокофункциональный белок.

Мука соевая дезодорированная полуобезжиренная (ГОСТ 3898-56) производится из генетически немодифицированной сои, повышает биологическую и питательную ценность любого продукта, обогащая его

белками, витаминами А, В1, В2, РР, жиром, лецитин. В пищевых системах соевая мука обладает уникальными функциональными свойствами и (образование эмульсий, сорбция жира и воды, пенообразующая способность, гелеобразование).

Таблица 1

Рецептура для резиновой смеси

Состав резиновой смеси	Мас. ч
Каучук	100,0;
Оксид цинка	6,0;
Стеариновая кислота	0,5;
Сера	3,5;
Сульфенамид Т	0,7;
Соевой белок	0; 1; 2; 3; 4; 5;

При рассмотрении влияния соевого белка на когезионные свойства резиновой смеси на основе СКИ-3, было установлено, что условное напряжение при 100%-ом удлинении растет с увеличением содержания белка в смеси; однако при увеличении дозировки соевого белка свыше 10 мас. ч. условное напряжение в смеси остается на постоянном уровне (табл. 2). Условная прочность при растяжении несколько снижается, при большом содержании соевого белка в каучуке. Также наблюдается рост относительного удлинения с увеличением содержания массовых частей соевого белка в каучуке.

Таблица 2

Влияние соевого белка на когезионные свойства резиновой смеси на основе СКИ-3

Каучук	Содержание соевого белка в каучуке, мас. ч.	Условное напряжение при 100%-ом растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
СКИ-3	-	0,14	410
СКИ-3	1	0,14	340
СКИ-3	3	0,13	410

СКИ-3	6	0,15	375
СКИ-3	10	0,16	390
СКИ-3	15	0,16	480

Сравнивая вулканизационные характеристики смесей на основе СКИ-3 модифицированные соевым белком с вулканизационными характеристиками СКИ-3 можно отметить, что индукционный период вулканизации снижается с увеличением содержания соевого белка. Однако введение дозировки свыше 10 мас.ч. нецелесообразно, т.к индукционный период остается на прежнем уровне. Существенно снижается время достижения оптимума вулканизации при введении в каучук 1 массовой части соевого белка, но при введении 3 массовых частей время достижения оптимума вулканизации резко возрастает и постепенно начинает снижаться с увеличением содержания соевого белка. Минимальный крутящий момент уменьшается с введением 1 и 3 мас. ч. соевого белка, а с увеличением содержания начинает возрастать. Максимальный крутящий момент несущественно увеличивается с увеличением содержания соевого белка в резиновой смеси, также растет степень вулканизации. Однако скорость вулканизации возрастает с содержанием 1 мас. ч. соевого белка, а при дальнейшем увеличении дозировки начинает снижаться.

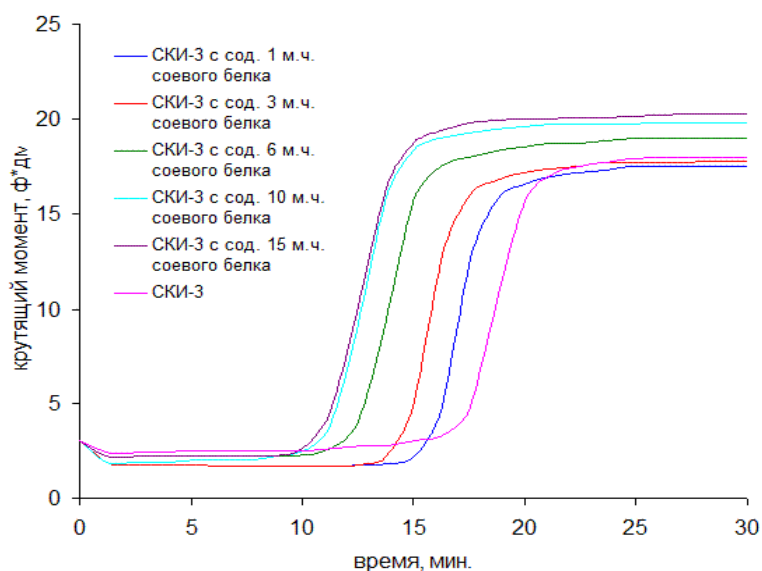


Рисунок 1 - Влияние содержания соевого белка на вулканизационные характеристики смесей на основе СКИ-3 (150°C).

Анализируя влияние различного содержания соевого белка на условное напряжение при 500%-ом удлинении (рис. 5.5), видим, что с увеличением

количества соевого белка в резиновой смеси, условное напряжение возрастает и достигает максимума при содержании 10 мас. ч., после чего наблюдается падение данной характеристики. Однако условная прочность резин на основе НК с разным содержанием соевого белка падает, с увеличением его содержания.

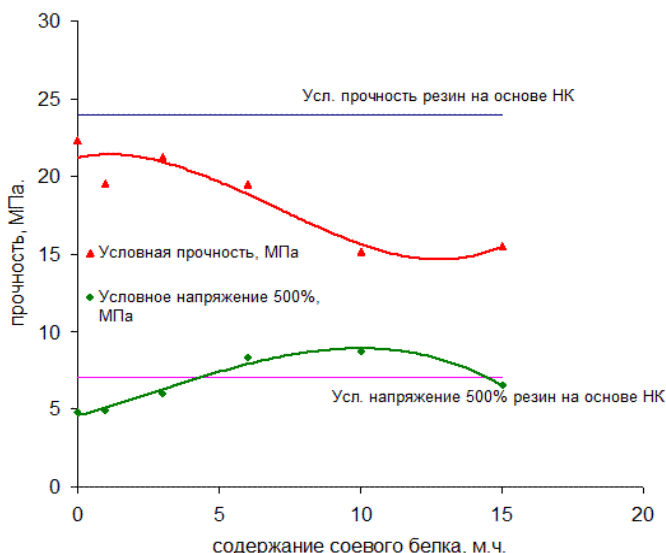


Рисунок 2 - Условная прочность резин при разном содержании соевого белка.

### 1.5. Исследование свойств резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих гидролизат кератина

В работе Гончаровой [4] рассмотрено исследование влияния гидролизата кератина на комплекс свойств резин на основе СКИ-3.

Таблица 3

Свойства резин на основе СКИ-3, модифицированных гидролизатом кератина

Гидролизат кератина, м.ч.	-	3.0	3.0	3.0
Лецитин, м.ч.	-	-	0.8	-
ПАВ 1019, м.ч.	-	-	-	0.8
<b>Резиновые смеси</b>				
Вязкость по Муни	70	78	60	64
Когезионная прочность, МПа	0,35	0,53	0,48	0,50
Относительное удлинение, %	1278	1118	1584	1541
Вулканизирующие характеристики при 150°C				
t, мин	4,3	3,1	2,8	3,0
t <sub>(90)</sub> , мин	8,5	6,9	6,2	6,8
M <sub>1μ</sub> , дН*м	25,8	28,5	30,0	29,5

<u>Резины</u>				
Условное напряжение при удлинении 300%, Мпа	10,6	11,8	12,6	12,0
Условная прочность при растяжении, Мпа	22,5	24,4	25,5	24,0
Коэффициенты сохранения условной прочности при растяжении				
- при 100°С	0,80	0,78	0,86	0,83
-после старения 100°С 72 часа	0,58	0,60	0,73	0,63
Относительное удлинение при разрыве, %	505	477	492	475
Сопротивление раздиру, кН/м	81,2	83,8	96,7	91,8

Проведенные исследования модельных резиновых смесей, содержащих биологически активных модификаторов свидетельствуют об устойчивой тенденции повышения прочностных показателей по сравнению с исходной смесью при оптимальном содержании белкового компонента 3.0 м. ч., при этом большей активностью обладает гидролизат кератина, и липидов -0.5 м. ч.

Исходя из результатов, полученных при исследовании ненаполненных резиновых смесей и вулканизатов на основе СКИ-3 авторам исследования целесообразным представлялось изучить влияние гидролизата кератина, липидов и их синтетических аналогов при отдельном и совместном введении на свойства наполненных резин.

Введение липидов в наполненную теуглеродом П-234 (50 мас.ч.) резиновую смесь на основе СКИ-3 обеспечивало ее преимущества по целому ряду свойств по сравнению с контрольными резиновыми смесями значительно снижалась вязкость, повышалась когезионная прочность, увеличивалось условное напряжение при 300% удлинении, условная прочность, сопротивление раздиру и тепловому старению резин. Оптимальное содержание липидов в резиновой смеси равно 0.8 м.ч.

Резиновые смеси и вулканизаты на основе СКИ-3, содержащие гидролизат кератина, характеризовались повышенной вязкостью, высокой когезионной прочностью, скоростью и степенью вулканизации, повышенным условным напряжением и лучшим сопротивлением термомеханическому воздействию. Однако низкая диспергирования гидролизата кератина повышала вязкость резиновых смесей и снижала прочностные свойства и динамические свойства резин. Введение лецитина или ПАВ 1019 в резиновые смеси на основе СКИ-3, модифицированные гидролизатом кератина, обеспечивало ряд преимуществ перед резинами только с гидролизатом кератина: в значительной степени снижалась вязкость резиновой смеси,

улучшались вулканизационные характеристики, повышалось сопротивление раздиру и усталости выносливость.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Объекты исследования

*Гидролизат коллагена, полученный из плавательного пузыря северных пород рыб, методом щелочно-солевого гидролиза*

Малоценное, некондиционное рыбное сырье, отходы рыбоперерабатывающей промышленности, а также малоизученные и нетрадиционные виды гидробионтов являются крупным источником полноценного белка, который может стать доступным для практического использования при применении эффективных научно-обоснованных технологий их переработки.

Для создания стабильного конечного продукта с воспроизводимыми свойствами необходимо подобрать такую технологию получения белковых гидролизатов, позволяющих осуществлять глубокую переработку рыбы и использовать отходы традиционного производства в качестве сырья для получения новых продуктов. В ранее проведенных исследованиях [5] была использована следующая методика щелочно-солевого гидролиза, которая будет применена и в данном исследовании:

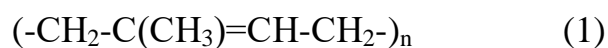
Плавательные пузыри подвергают щелочно-солевой обработке 10%-раствором гидроксида натрия и 10%-раствором сульфата натрия в течение 4 часов. Затем удаляют раствор и полученную массу нейтрализуют в 1 М уксусной кислоте в течение суток. Полученную, замороженную суспензию оставляют сушиться в лиофильной камере в течение 24 ч. Суспензию коллагена сушат в лиофильной сушке при следующих условиях:  $t = -60^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1$  сутки.

Действие щелочи в присутствии соли сводится в основном к разрыхлению волокнистых структур, удалению сопутствующих веществ, разрыву межмолекулярных связей и деполимеризации фибриллярных структур. Защитное действие солей при щелочной обработке объясняется их обезвоживающим эффектом, способствующим уплотнению структурных элементов и повышению общей стабильности белка.

*Синтетический каучук изопреновый (СКИ-3)*

Изопреновый каучук СКИ-3 является каучуком общего назначения и предназначен для изготовления широкого ассортимента резинотехнических изделий и в шинной промышленности для изготовления шин. Является единственными представителями синтетических каучуков, приближающимися по структуре и свойствам к натуральному полиизопрену.

Ниже представлена химическая формула:



8

Таблица 4

Рецептура резин на основе полиизопренового каучука СКИ-3

Ингредиенты, в мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Мас.ч.	Последовательность загрузки ингредиентов, мин
СКИ-3	100,0;	0
Стеариновая к-та	2,0;	1
<b>Гидролизат коллагена</b>	<b>0;1;2;3;4;5;</b>	2
ZnO	5,0;	3
Альтакс	0,6;	4
ДФГ	3,0;	5
S	1,0;	7

*Синтетический эпихлоргидриновый каучук марки HYDRIN T6000*

Эпихлоргидриновый каучук - современный эластомер, который востребован прежде всего ввиду своей превосходной газонепроницаемости при отличной устойчивости к нефтяным маслам, бензинам. Имеет высокую морозостойкость (-60°C).

Химическая формула представлена в следующем виде:

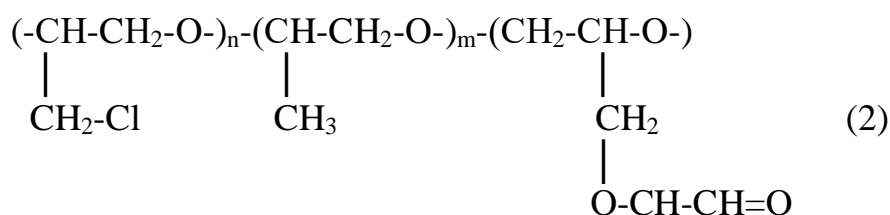


Таблица 5

Рецептура резин на основе эпихлоргидринового каучука

Ингредиенты, в мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	М.ч.	Последовательность загрузки ингредиентов, мин
ЭПХГ	100,0;	0
Стеариновая к-та	1,0;	1
Каптакс	1,0;	4
Тиурам	1,0;	4

ZnO	3,0;	6
MgO	5,0;	6
<b>Гидролизат коллагена</b>	<b>0;1;2;3;4;5;</b>	7
ДБФ	5,0;	8
ТУ 803	60,0;	10
S	1,0;	12

*Бутадиен-нитрильный каучук синтетический (БНКС-18 и БНКС-26)*

БНКС-18 - каучук синтетический бутадиен-нитрильный представляет собой сополимер нитрила акриловой кислоты (17-20 %) и бутадиена — 1,3, полученный способом эмульсионной полимеризации при температуре 32°С, с использованием в качестве эмульгатора мыл жирных кислот растительного происхождения по экологически чистой технологии.

Химическая формула в следующем виде:

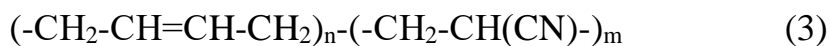


Таблица 6

Рецептура резин на основе БНКС-18

Ингредиенты, в мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Мас.ч.	Последовательность загрузки ингредиентов, мин
БНКС-18	100,0;	0
Стеариновая к-та	1,5;	1
<b>Гидролизат коллагена</b>	<b>0;1;2;3;4;5;</b>	2
ZnO	5,0;	3
Каптакс	1,5;	4
S	2,0;	11



БНКС-26 – бутадиен-нитрильный каучук с высоким содержанием акрилонитрила (27-30%). При правильном составлении рецептуры смеси очень хорошая стойкость к алифатическим углеводородам, хорошая стойкость к старению, высокая стойкость к износу и истиранию, малая газопроницаемость.

Таблица 7

Рецептура резин на основе БНКС-26

Ингредиенты, в мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Мас.ч.	Последовательность загрузки ингредиентов, мин
БНКС-18	100,0;	0
Стеариновая к-та	1,5;	1
<b>Гидролизат коллагена</b>	<b>0;1;2;3;4;5;</b>	2
ZnO	5,0;	3
Каптакс	0,8;	4
S	1,5;	11

Смеси готовили в смесительной камере пластикордера «Брабендер» при температуре 40°C и частоте вращения вала 50 об./мин в течение 15 минут для смеси СКИ-3 - 11 минут, для ЭПХГ, БНКС-18 и БНКС-26 – 15 мин. Простое смешение рассматривается как процесс, в результате которого изменяется только первоначальное распределение компонентов в объеме. Затем смеси вулканизовали на гидравлическом прессе GT-7014-N10C в течение 35 минут для ЭПХГ, БНКС-18, БНКС-26 и 15 мин для СКИ-3 , при температуре 150 °С.

Представленные рецептуры резин соответствуют имеющимся в литературе данными. Гидролизат коллагена вводили от 0 до 5 мас.ч. в резиновую смесь.

Экспериментальная часть работы по разработке рецептур и их модификации была проделана на базе Арктического инновационного центра. Были исследованы свойства резин на основе СКИ-3 и ЭПХГ, модифицированных гидролизатом коллагена.

## 2.2. Определение кинетики вулканизации

Для определения режимов технологических процессов в производстве должны быть известны показатели вулканизуемости резиновых смесей, т.е. их склонность к преждевременной вулканизации – начало вулканизации и ее

скорость (для переработки), а собственно для процесса вулканизации – кроме приведенных показателей – оптимум и плато вулканизации, область реверсии

В протекании процесса вулканизации в зависимости от поведения резиновой смеси выделяют четыре стадии (Рис.1).

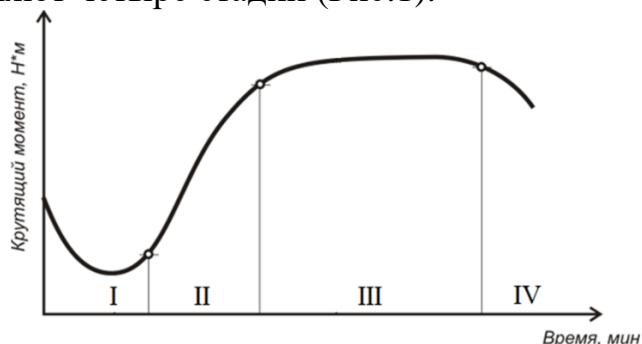


Рисунок - 3. Кинетическая кривая вулканизации

1. Индукционный период. В течение индукционного периода не подмечается измеримого сшивания. Его продолжительность определяется стойкостью резиновой смеси к преждевременной вулканизации. Индукционный период особенно важен при получении многослойных изделий (например, шин), где с его увеличением совулканизация отдельных слоев резиновой смеси увеличивается и улучшается заполнение неровностей формы (например, в тех же шинах – можно получить сложный рисунок протектора со множеством выступов и впадин).
2. Период, подобающий поперечному сшиванию (основной период вулканизации). Скорость поперечного сшивания зависит от температуры, типа и содержания вулканизирующего агента (сера, перекись и т.д.) и состава резиновой смеси (практически каждый из десятков компонентов смеси тем или иным путем проявляет влияние на кинетику вулканизации). Результатом этой стадии является формирование вулканизационной структуры резины. В этот период напряжение увеличивается с малой скоростью и еще велика остаточные деформации.
3. Оптимум вулканизации. Это состояние резины, соответствующее наименьшему времени, в течение которого достигаются наилучшие свойства. На этой стадии достигается наилучшее сочетание физико-механических свойств резин, в частности максимальные прочность при растяжении и сопротивление старению. Период вулканизации, в течение которого сохраняются оптимальные или близкие к ним показатели, называется плато вулканизации.
4. Перевулканизация (реверсия). Для многих синтетических каучуков на этой стадии еще увеличивается модуль. Перевулканизация большинства вулканизатов натурального и синтетического изопренового каучуков сопровождается уменьшением степени сшивания. Перевулканизация является нежелательным процессом.

Для получения кривой вулканизации широкое применение находят такие приборы как вибрационные реометры. Эти приборы применяют для определения скорости вулканизации, оптимального времени вулканизации, времени реверсии и т.д.

Определение вулканизационных характеристик эластомеров и резиновых смесей методом вибрационной реометрии заключается в следующем. Образец материала помещается в испытательную камеру прибора и подвергается знакопеременным сдвиговым деформациям.

В реометрических приборах первого поколения (реометры типа Monsanto 100) материал, помещенный в обогреваемую испытательную камеру, находящуюся под давлением, подвергается знакопеременным сдвиговым деформациям с помощью биконического ротора, помещенного в центре испытуемого образца (Рис.2).

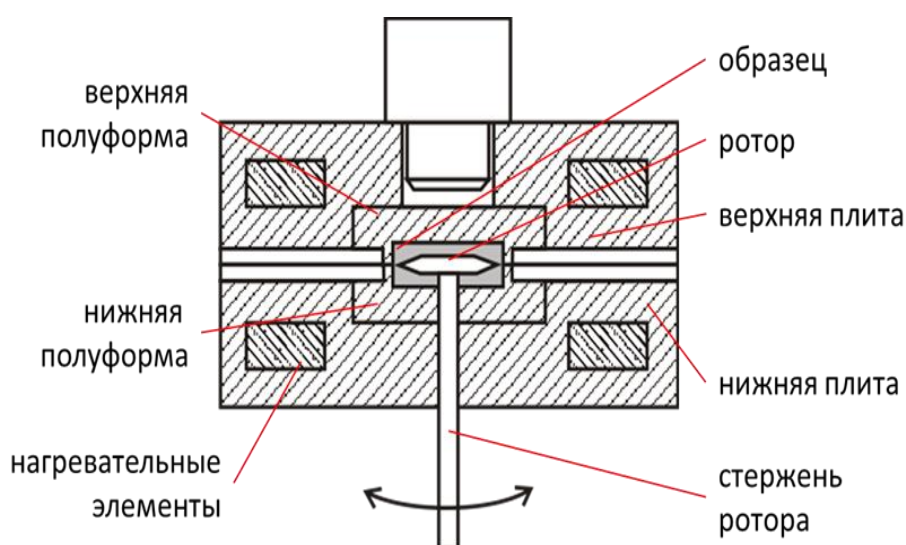


Рисунок 2 - Схема вибрационного реометра

В процессе испытания производится измерение крутящего момента при сдвиговой деформации образца резиновой смеси при заданной температуре. Деформация вызывается колебаниями ротора с биконическим диском с определенной частотой и амплитудой.

Определение вулканизационных характеристик методом вибрационной реометрии стандартизировано. Оценка кинетики вулканизации проводится в соответствии с ГОСТ 12535–84 (СТ СЭВ 3813–82) «Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре». Аналогами ГОСТ 12535–84 (СТ СЭВ 3813–82) «Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре» являются следующие мировые стандарты ISO 3417, ASTM D 2084.

В результате испытания получают реометрическую кривую (Рис.4), из которой может быть извлечена широкая информация, дающая представление о свойствах сырой резиновой смеси, о кинетике процесса вулканизации и, в некоторой степени, о свойствах вулканизатов.

Обработка кривой вулканизации заключается в определении показателей, указанных ниже.

$M_{исх}$  – исходный крутящий момент, соответствующий исходной вязкости смеси.

$M_L$  – минимальный крутящий момент, Н×м, соответствующий вязкости смеси при температуре испытания. Определяют по вулканизационной кривой по наименьшему значению крутящего момента.

$M_H$  ( $M_{HF}; M_{HR}$ ) – максимальный крутящий момент, Н×м. Определяют по вулканизационной кривой:

$M_{HF}$  – по равновесному значению крутящего момента (Рисунок 3, а);

$M_{HR}$  – по наибольшему значению крутящего момента (Рисунок 3, б);

$M_H$  – по значению крутящего момента, указанного в требованиях нормативно-технической документации. Если указания отсутствуют, то  $M_H$  определяют по ординате точки А (Рисунок 3, в), соответствующей месту перехода кривой с переменной скоростью увеличения крутящего момента к участку кривой (АБ) с практически постоянной скоростью увеличения крутящего момента.

$\Delta M = M_H(M_{HF}, M_{HR}) - M_L$  – разность максимального и минимального крутящих моментов. Характеризует плотность сшивки полимера.

$t_s$  – время начала вулканизации. Определяют по шкале времени от момента начала записи до момента времени, соответствующего увеличению минимального крутящего момента на 0,1 Нм при амплитуде колебания ротора 1° ( $t_{s1}$ ) или на 0,2 Н×м при амплитудах 3 и 5° ( $t_{s2}$ ). Значение  $t_s$  характеризует индукционный период вулканизации.

$t_{C(y)}$  – время достижения заданной степени вулканизации у%.

Определяют по шкале времени от начала записи кривой вулканизации до момента времени, соответствующего значению крутящего момента  $M_L + (y/100) \Delta M$ .

ГОСТ 12535–84 рекомендует использовать значение  $t_{C(50)}$  – время необходимое для достижения 50 % увеличения крутящего момента  $M_L + 0,5M$ .

$t_{C(90)}$  – оптимальное время вулканизации. Определяют по шкале времени от начала записи кривой вулканизации до момента времени, соответствующего значению крутящего момента  $M_L + 0,9 \Delta M$ .

$R_V = 100 / (t_{C(90)} - t_s) - 1$  – показатель скорости вулканизации, мин<sup>-1</sup>.

$t_R$  – время реверсии, определяют по шкале времени от момента записи кривой до момента, соответствующего снижению  $M_{HR}$  на величину 0,1  $\Delta M$ .

### 2.3. Исследование физико-механических свойств резины

Физико-механические свойства исследованных резин проводили в соответствие с ГОСТ 270-[6] на разрывной машине Autograph UGS-J

(Германия), оснащенной персональным компьютером и позволяющей проводить статистическую обработку результатов.

Сущность метода определения физико-механических показателей заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и удлинения образца в момент разрыва.

## 2.2. Определение остаточной деформации сжатия

Определение накопления остаточной деформации сжатия производили в соответствии с ГОСТ 9.029-74 [7]. Сущность метода заключается в том, что образцы подвергают статической деформации сжатия и по величине относительной остаточной деформации определяют способность резин сохранять свои эластические свойства после старения образцов в сжатом состоянии при заданных условиях в сушильном шкафу.

Образцы для испытаний изготавливали в соответствии с ГОСТ 269-66 [8]. Аппаратура для испытания: струбцина, термостат, штангенциркуль.

## 2.3. Определение температуры стеклования методом дифференциально-сканирующей калориметрии

Термический анализ (калориметрия) - метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы.

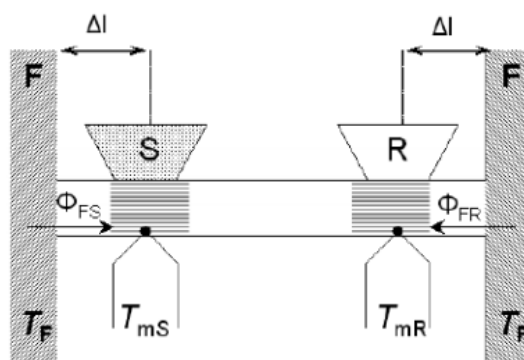


Рисунок 5 - Схема измерений методом ДСК F - печь (нагреватель) S - образец R - эталон TF, TmS, TmR - температуры печи и спаев дифференциальной термопары образца и эталона ΦFS, ΦFR - тепловые потоки температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи (калориметры такого типа называют "сканирующими").

## 2.6. Определение плотности резин гидростатическим методом

Определение плотности резин проводили по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - (m_{\text{в воде}} - m_{\text{пров}})} * \rho_{\text{воды}} \quad (5)$$

Где  $m_1$  – масса образца на воздухе, г.

$M_{\text{в воде}}$  – масса образца с проволокой в жидкости, г.

$\rho_{\text{воды}}$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>

Определение массы образцов проводят на лабораторных весах ViBRA HJ-33KSCE.

## 2.7. Метод испытания резин на стойкость к термическому старению

По ГОСТу 9.024-74 [9] методы заключаются в том, что недеформированные образцы резин подвергают воздействию воздуха или кислорода при повышенной температуре и определяют способность резин сопротивляться их воздействию по изменению характерного показателя старения, который выбирают так, чтобы он был чувствительным к старению и определял работоспособность резин. Таким показателем может быть условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твердость, сопротивление раздиру, сопротивление истиранию и др. В стандарте приведена методика отбора образцов для испытания, приведены требования к термостату, в котором проводится старение, в том числе точность поддержания температуры и кратность обмена воздуха.

## 2.8. ИК-спектроскопия

ИК-спектр химического соединения является одной из его наиболее важных характеристик. Поскольку ИК-спектроскопия используется при установлении структуры новых веществ, получаемых при синтезе или выделяемых из природных объектов.

ИК-спектры принято записывать в виде зависимости пропускания ИК-излучения (%) от волнового числа. Поэтому максимумы пиков, отвечающие наибольшему поглощению ИК-излучения, обращены вниз.

## 2.9. Методика проведения золь-гель анализа

Для определения степени равновесного набухания из вулканизата вырезаются образцы (по два для параллельного опыта) размером 10x10x2мм и взвешиваются на аналитических весах. Взвешенные образцы помещаются в бюкс, заливаются соответствующим растворителем и оставляются для набухания. После достижения равновесной степени набухания (масса образца не 36 изменяется) образец вынимается из растворителя, высушивается фильтровальной бумагой и взвешивается в закрытом бюксе.

Равновесная степень набухания рассчитывается по уравнению:

$$Q = \frac{\rho_k \cdot P_{\text{наб}} - P_{\text{нач}}}{\rho_p \cdot P_{\text{нач}} \cdot F}, \quad (6)$$

где  $\rho_k$ ,  $\rho_p$ -плотность растворителя и каучука соответственно, г/см<sup>3</sup>;  
 $P_{\text{нач}}$ ,  $P_{\text{наб}}$  - начальная масса и масса набухшего образца, г ;

$F$  - относительное содержание углерода каучука в образце, содержащим нерастворимые в применяемом растворителе ингредиенты (по рецепту). Вычисляется по уравнению

$$F = \frac{100 \text{ масс. ч.}}{\text{сумма ингредиентов в рецепте, масс. ч.}} \quad (7)$$

Объемную долю каучука в набухшем вулканизате определяют по формуле:

$$V_k = \frac{1}{1 + Q_{\text{равн}}}, \quad (7)$$

где  $Q_{\text{равн}}$  - равновесная степень набухания. Между средней молекулярной массой отрезка молекулярной цепи ( $M_c$ ), заключенного между двумя поперечными связями и объемной долей каучука ( $V_k$ ) существует следующая зависимость, называемая уравнением Флори-Ренера:

$$M_c = - \frac{\rho_r \cdot V_p \cdot (V_k^{1/3} - 0,5 \cdot V_k)}{V_k + \mu \cdot V_k^2 + 2,303 \cdot \lg(1 - V_k)} \quad (8)$$

где  $M_c$  - средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями, г/моль;

$\rho_r$  - плотность каучука, г/см<sup>3</sup>;

$V_p$  - молярный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль ,

$\mu$  - параметр, характеризующий взаимодействие между каучуком и средой, в которой происходит набухание.

Количество поперечных связей, приходящихся на 1 см<sup>3</sup> вулканизата, рассчитывается по формуле

$$n_c = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot \rho_k}{2 \cdot M_c}, \quad (9)$$

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния гидролизата коллагена на свойства резин, были проведены эксперименты по определению физико-механических, релаксационных свойств резин и золь-гель анализ в соответствии с выше перечисленными методами исследований. Полученный гидролизат коллагена вводили в резиновую смесь в качестве модификатора следующих каучуков: эпихлоргидринового, бутадиен-нитрильного и полиизопренового.

#### 3.1. Влияние гидролизата коллагена на кинетику серной вулканизации резиновых смесей

На первом этапе исследовали технологические свойства резин на основе СКИ-3, БНКС-18, БНКС-26 и ЭПХГ, модифицированных гидролизатом коллагена. Были получены реограммы на реометре марки MDS 3000.

Изучение кинетики вулканизации позволяет определить скорость процесса вулканизации, т.е. подсказывать исследователю в какое время вулканизовать резиновых смесей для получения высоких физико-механических характеристик.

В работе проведено исследование кинетики вулканизации для резиновых смесей на основе СКИ-3. (табл.8)

Таблица 8

Вулканизационные характеристики резин на основе СКИ-3 с различным содержанием гидролизата коллагена

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
Mmin, dNm	0,57	0,31	0,52	0,61	0,71	0,74
Mmax, dNm	5,60	6,15	5,37	5,70	5,10	3,82
Mmax–Mmin	5,03	5,84	4,85	5,09	4,39	3,08
t <sub>s</sub> , мин	0,80	0,73	0,72	0,67	0,70	0,76
t <sub>c(50)</sub> , мин	1,19	1,19	1,05	1,18	1,18	1,01
t <sub>c(90)</sub> , мин	2,50	5,86	5,67	4,62	4,35	2,53
R, мин <sup>-1</sup>	4,28	5,47	5,38	4,53	3,68	3,01



*Примечание.* M<sub>min</sub>-минимальный крутящий момент; M<sub>max</sub>-максимальный крутящий момент; t<sub>s</sub>,- время начала вулканизации; t<sub>c(90)</sub>- оптимальное время вулканизации; R- скорость вулканизации.

Из-за анализа данных, приведенных в таблице следует, что для резин на основе СКИ-3 по мере увеличения содержания гидролизата коллагена скорость вулканизации проходит через максимум при увеличении продолжительности достижения оптимума вулканизации.

На табл.9 представлены полученные результаты кинетики вулканизации для резиновых смесей на основе ЭПХГ, содержащих гидролизат коллагена:

Таблица 9

Вулканизационные характеристики резин на основе ЭПХГ с различным содержанием гидролизата коллагена

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
M <sub>min</sub> , dNm	1,44	1,54	1,58	1,60	1,61	1,61
M <sub>max</sub> , dNm	7,24	7,41	7,66	7,35	7,78	6,57
M <sub>max</sub> -M <sub>min</sub>	5,8	5,87	6,08	5,75	6,17	4,96
t <sub>s</sub> , мин	2,96	2,06	1,51	1,31	1,08	1,13
t <sub>c(50)</sub> , мин	4,53	3,22	2,83	3,13	5,13	3,81
t <sub>c(90)</sub> , мин	11,83	9,79	14,79	17,05	26,39	20,14
R, мин <sup>-1</sup>	1,32	1,78	2,29	2,41	2,23	1,91

Для резин на основе ЭПХГ при всех содержаниях гидролизата коллагена скорость вулканизации выше, по сравнению с исходной, при снижении времени оптимума вулканизации, т.е. можно предположить, что гидролизат коллагена участвует в вулканизации каучука.

Результаты полученных данных резиновых смесей на основе БНКС-18 представлены в табл. 10.

Таблица 10

Вулканизационные характеристики резин на основе БНКС-18 с различным содержанием гидролизата коллагена

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
M <sub>min</sub> , dNm	0,45	2,11	1,82	1,03	1,12	1,03
M <sub>max</sub> , dNm	4,60	6,74	7,14	7,63	7,16	5,88

Mmax–Mmin	4,15	4,63	5,32	6,60	6,04	4,85
t <sub>s</sub> , мин	7,26	2,11	1,82	1,39	1,55	1,75
t <sub>c(50)</sub> , мин	10,56	7,25	6,86	5,43	5,67	5,90
t <sub>c(90)</sub> , мин	24,82	16,16	33,99	28,	28,13	31,32
R, мин <sup>-1</sup>	0,36	0,76	0,85	1,14	1,03	0,93

Скорость вулканизации для резин на основе БНКС-18 по мере увеличения содержания гидролизата коллагена повышается при снижении оптимума вулканизации. Максимальная скорость вулканизации наблюдается для резины, которая содержит в своем составе 3 м.ч. гидролизата коллагена, что в 3 раза по сравнению с исходной.

В табл.9 представлены полученные результаты и для резиновых смесей на основе БНКС-26:

Таблица 11

Вулканизационные характеристики резин на основе БНКС-26 с различным содержанием гидролизата коллагена

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
Mmin, dNm	0,65	0,88	1,20	1,38	1,20	1,21
Mmax, dNm	6,98	7,56	7,26	5,97	8,19	9,73
Mmax–Mmin	6,33	6,68	6,06	4,59	6,99	8,52
t <sub>s</sub> , мин	2,65	0,90	1,27	2,04	1,50	1,54
0000t <sub>c(50)</sub> , мин	9,74	4,07	5,63	7,42	6,17	5,76
t <sub>c(90)</sub> , мин	47,28	35,10	35,69	39,00	33,49	30,94
R, мин <sup>-1</sup>	0,54	2,48	1,55	0,93	1,02	1,13

Из полученных данных следует, что гидролизат коллагена, добавленный в резины на основе БНКС-26, значительно ускоряет процесс серной вулканизации в 4 раза по сравнению с исходной, причем наибольшая эффективность была для 1м.ч. Также введение гидролизата коллагена в резиновую смесь приводит к снижению времени достижения оптимума вулканизации. Так для данной композиции время достижения оптимума вулканизации сокращается на 34% по сравнению с исходной смесью.

### 3.2. Исследование резин методом ДСК

Были получены термограммы с помощью ДСК в диапазоне от  $-100^{\circ}\text{C}$  до  $+180^{\circ}\text{C}$  для резин на основе СКИ-3, ЭПХГ, БНКС-18 И БНКС-26 на приборе DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch. Исследовали исходные резины, т.е. не содержащие гидролизат коллагена, и модифицированные (для СКИ-3 – 1 мас. ч., ЭПХГ – 4 мас. ч., БНКС-18 – 3 мас. ч. и БНКС-26 – 3 мас. ч.).

На рис.6 и рис.7 методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы резины на основе СКИ-3 и ЭПХГ. Температура стеклования ( $T_g$ ) модифицированной резины остается такой же, как и у исходной, не содержащей гидролизат коллагена.

Из рис. 8 и 9 видно, что температура стеклования снижается от  $-39^{\circ}\text{C}$  до  $-41^{\circ}\text{C}$  для резин на основе БНКС-18 при введении 3 мас. ч. гидролизата коллагена.

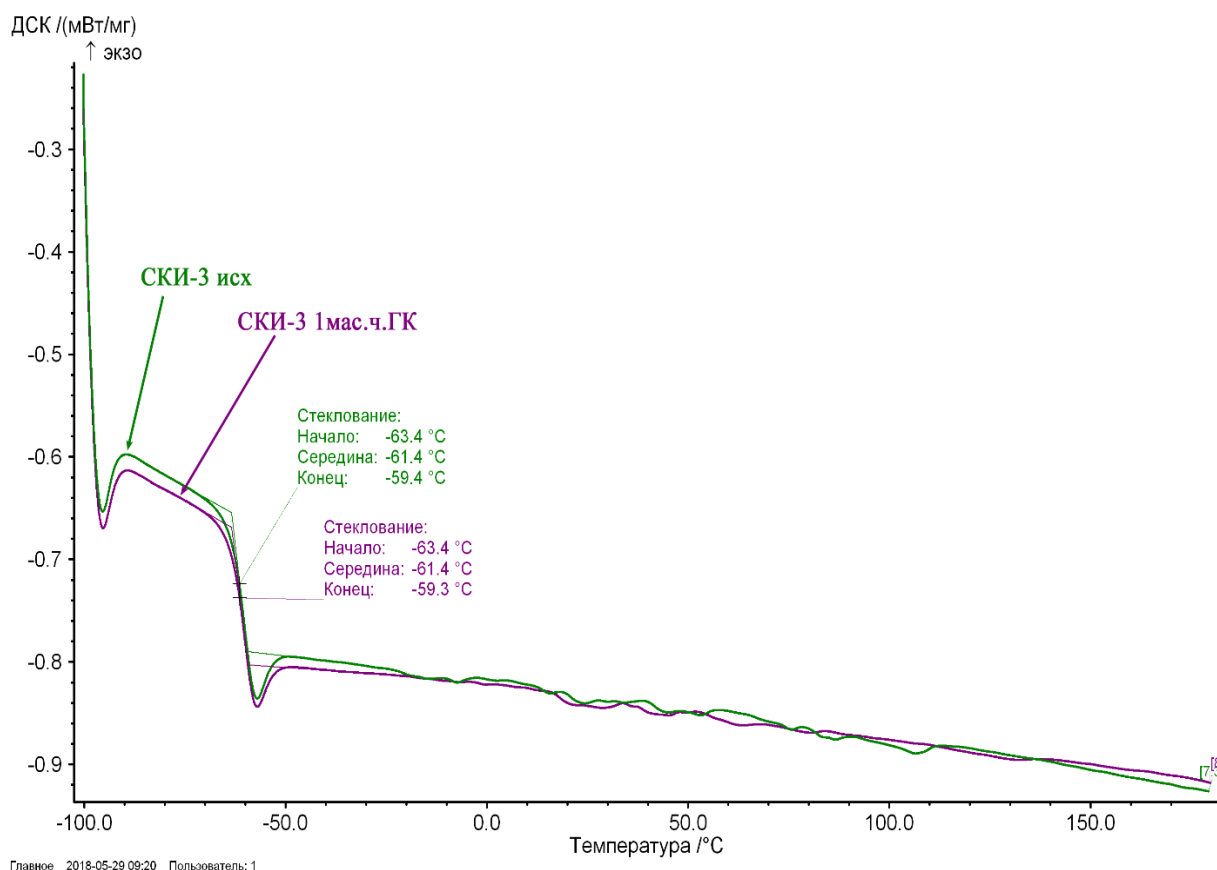


Рисунок 6 - Термограммы в диапазоне резин на основе СКИ-3

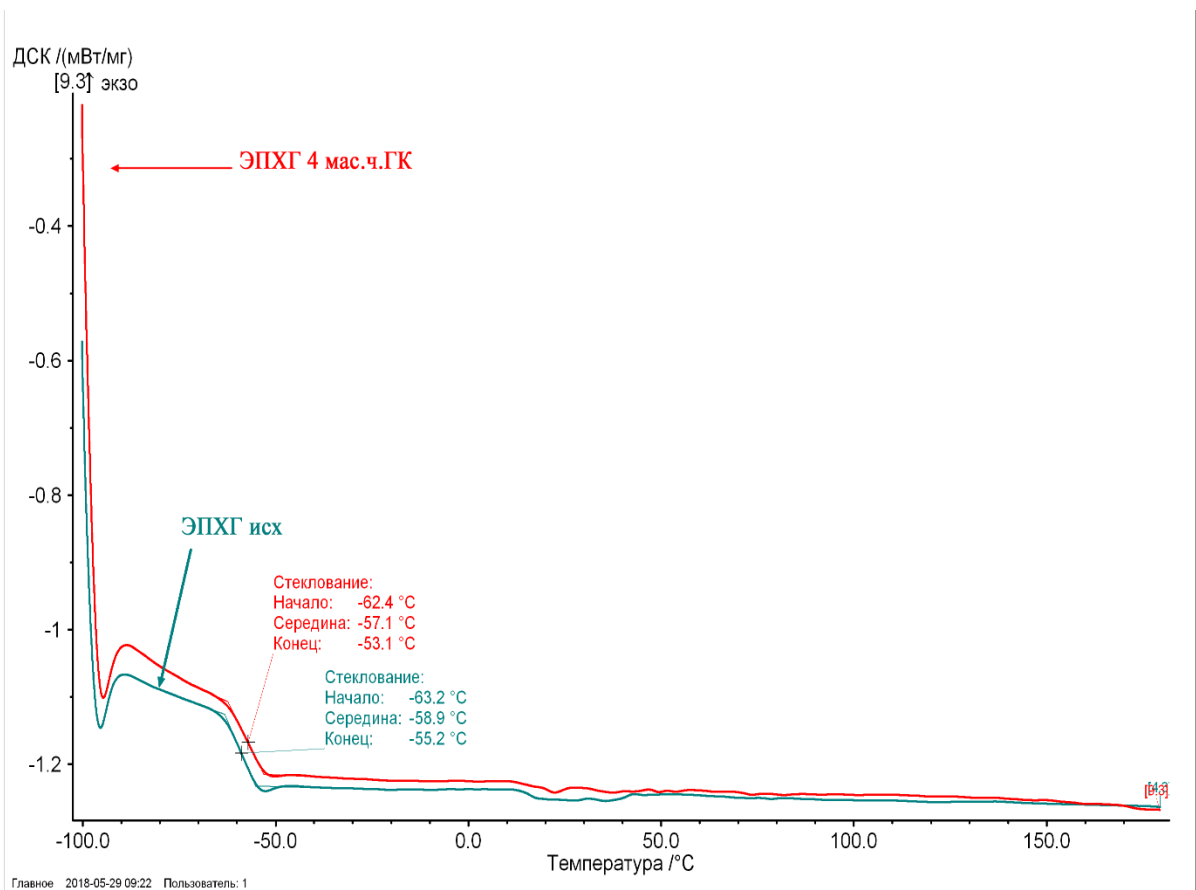


Рисунок 7 - Термограммы резин на основе ЭПХГ

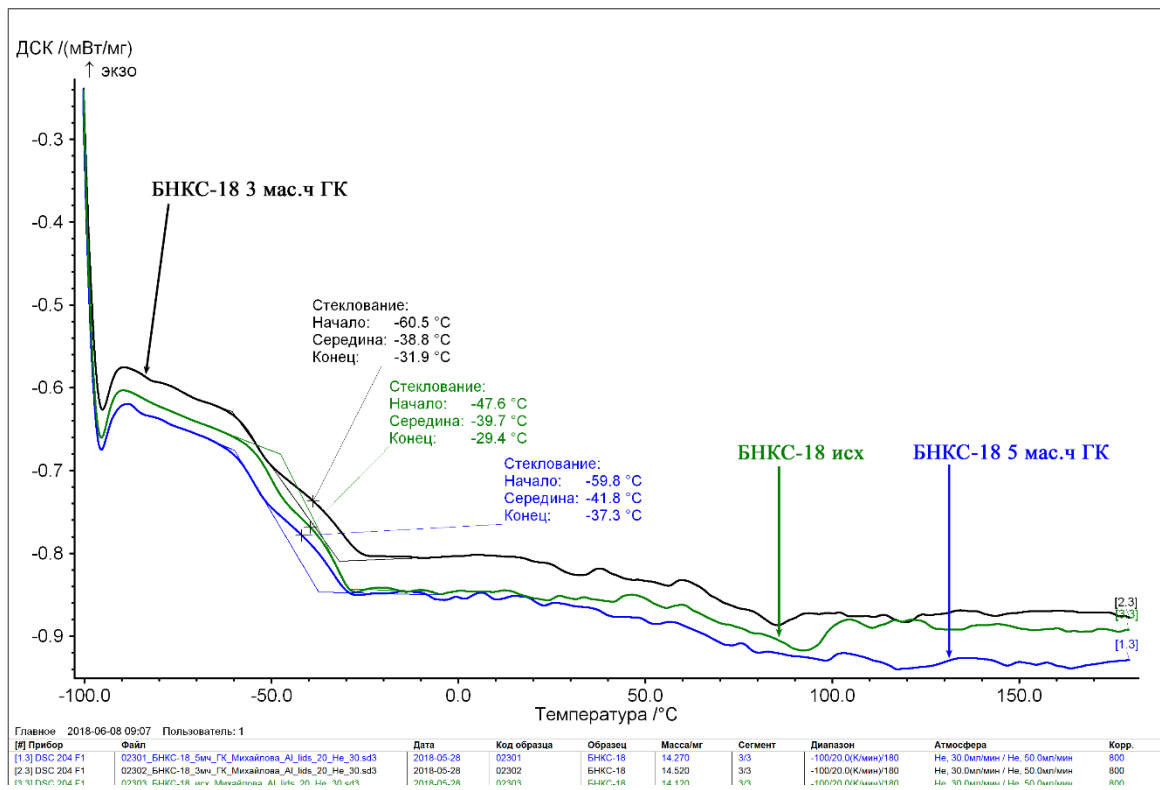


Рисунок 8 - Термограммы в диапазоне резин на основе БНКС-18

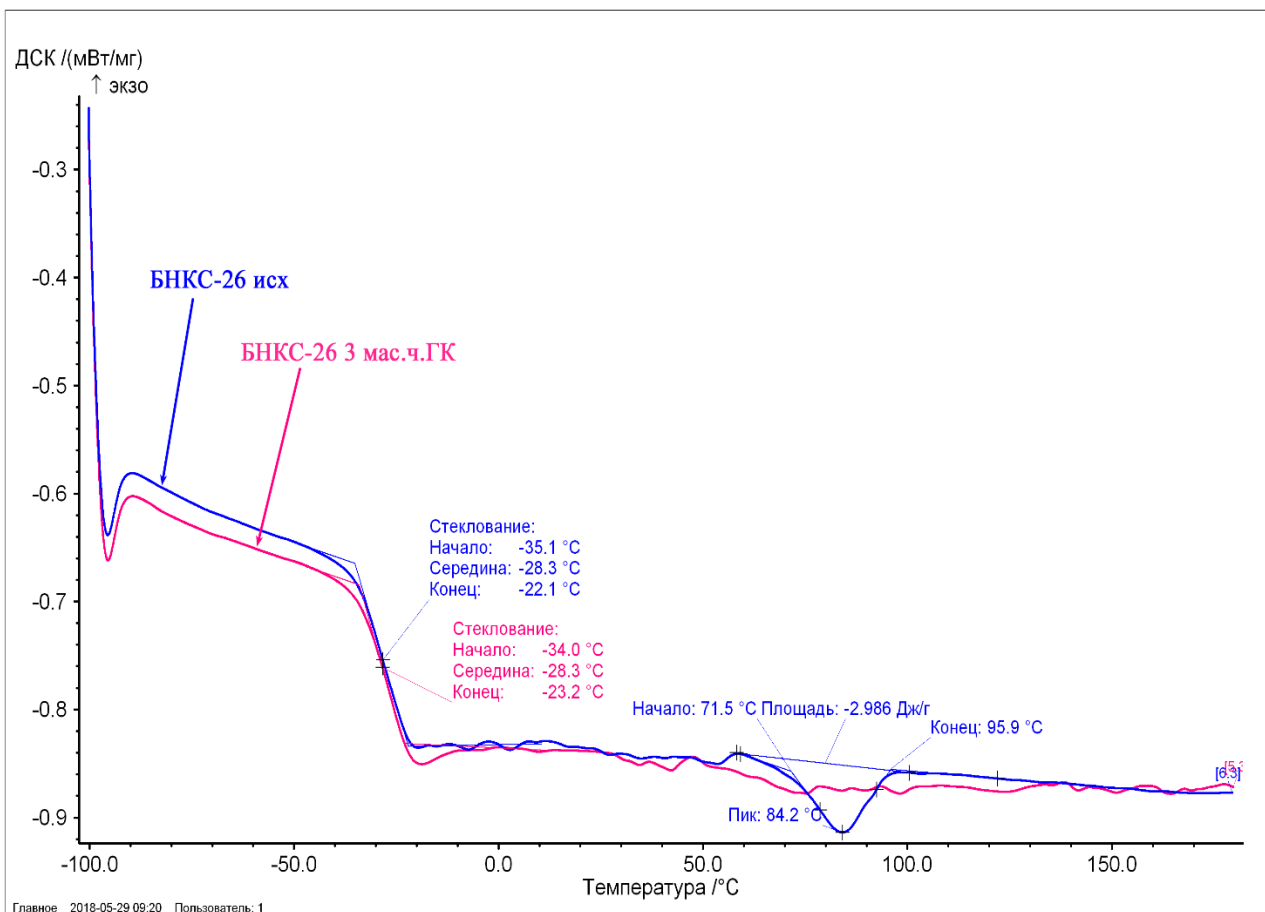


Рисунок 9 - Термограммы резин на основе БНКС-26

Таким образом, с помощью ДСК измерили температуру стеклования и получили термограммы исследуемых резиновых смесей. Резины на основе СКИ-3, БНКС-18, ЭПХГ характеризуются высокой морозостойкостью и проявляют высокоэластические свойства до  $-61^{\circ} \div 50^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.Свойства вулканизатов на основе СКИ-3, содержащих гидролизат коллагена

Полученные свойства резин на основе СКИ-3, модифицированных гидролизатом в количестве: 0,1,2,3,4,5 м. ч., приведены в таблице 13.

*Прочность* - свойство материала сопротивляться разрушению под действием внутренних напряжений, возникающих под воздействием внешних сил.

*Относительное удлинение* при разрыве характеризует эластичность материала, то есть способность материала восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения действия сил, вызвавших деформацию.

*Остаточная деформация сжатия* - один из важнейших параметров резин уплотнительного назначения, поскольку он характеризует способность к восстановлению размеров изделия после снятия заданной деформации. Тенденция к эластическому восстановлению обеспечивает необходимое усилие уплотнения между поверхностями и способность следовать сопрягаемых поверхностей, наблюдаемым вследствие изменения давления и

размеров. Низкое значение остаточной деформации сжатия указывает на высокую степень эластического восстановления. По изменению остаточной деформации сжатия чаще всего производят прогнозирование работоспособности деталей уплотнительного назначения.

Полученные результаты физико-механических, эксплуатационных свойств резин на основе СКИ-3, содержащих гидролизат коллагена, представлены на табл.12.

Проведены исследования модельных резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих гидролизат коллагена. Модельные смеси на основе СКИ-3 и содержащие гидролизат коллагена готовили на лабораторных вальцах с последующей вулканизацией при температуре 150°C и 15 мин. Такие же смеси готовились для резин на основе ЭПХГ и содержащие гидролизат коллагена с 3 мас. ч. При данных дозировках (для СКИ-3 – 1 мас. ч., для ЭПХГ – 3 мас. ч.) соответствует максимальная скорость вулканизации.

Таблица 12

Свойства резин на основе СКИ-3, модифицированных гидролизатом коллагена, в зависимости от его содержания

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
Условная прочность, МПа	15,6	11,4	11,1	10,3	11,8	14,7
Относительное удлинение	977,4	867,9	835,1	781,5	764,3	913,6
ОДС, %	62,1	59,1	66,1	67,9	67,0	63,4

Учитывая разную химическую природу каучуков следует ожидать различное влияние гидролизата коллагена на условную прочность при растяжении. Для резин на основе СКИ-3 прочность проходит через максимум. Также аналогичным образом для относительного удлинения.

Однако, относительные изменения невелики и не выходят за пределы статистического разброса.

Для резин на основе СКИ-3, содержащих 1 мас. ч. гидролизата коллагена, условная прочность в 2 раза выше, чем у исходной резины, при этом относительное удлинение остается неизменной. Модельные резины на основе ЭПХГ обладают прочностными свойствами такими же, как и у исходной резины. Однако, относительное удлинение 15% выше чем у

исходной резины. Это объясняется тем, что ЭПХГ является полярным каучуком.

### **3.4. Свойства резин на основе ЭПХГ, модифицированных гидролизатом коллагена**

Дальнейшие исследования проводились для резиновых смесей на основе ЭПХГ (табл.13).

Таблица 13

Свойства резин на основе ЭПХГ, модифицированных гидролизатом коллагена, в зависимости от его содержания

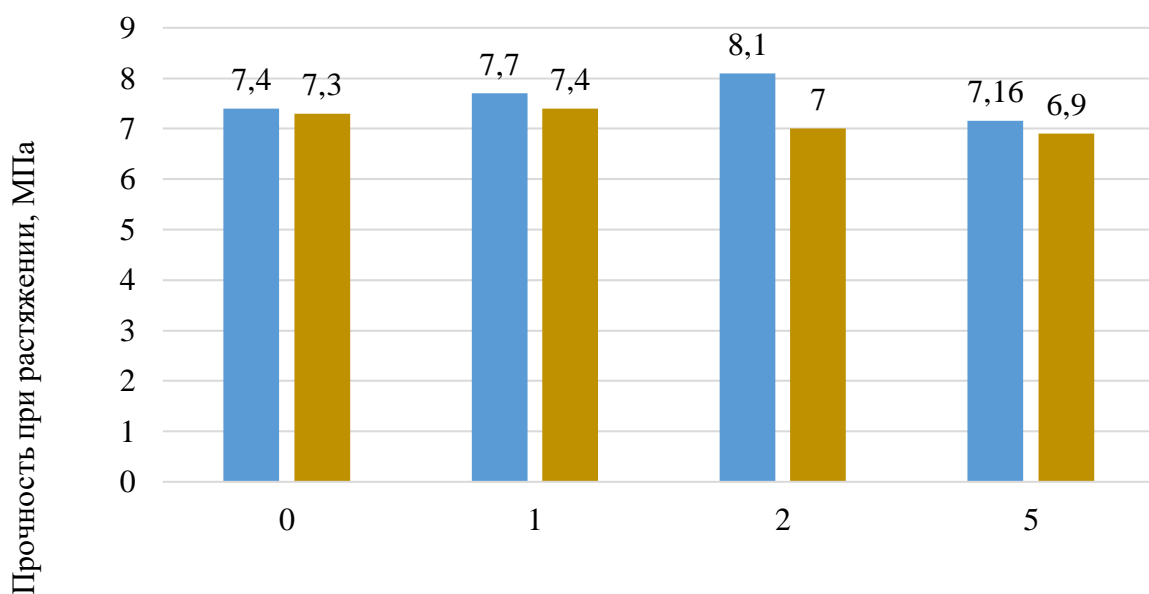
Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
Условная прочность, Мпа	7,4	7,7	8,1	6,7	6,6	7,2
Относительное удлинение	272,3	239,1	254,7	278,1	278,8	321,7
ОДС, %	62,5	61,8	59,19	57,2	52,8	61

Резиновые смеси на основе ЭПХГ, содержащие гидролизат коллагена характеризуются повышенными прочностными свойствами, однако при введении 5 мас. части гидролизата происходит некоторое незначительное снижение (на 3%) условной прочности при разрыве. По мере увеличения содержания гидролизата, относительное удлинение резин несколько снижается, но увеличивается при введении 5 мас. ч. на 18%, что доказывает улучшение эластических свойств.

Остаточная деформация сжатия значительно падает с увеличением содержания гидролизата, что является основным положительным фактом. Наилучший результат был получен для резины с содержанием гидролизата коллагена с 4 мас. ч. – 52,8%, что на 16% ниже чем у исходной резины.

### **3.5. Исследование на стойкость резины на основе ЭПХГ, модифицированной гидролизатом коллагена, при термическом старении**

Термическое старение исследуемых резин проводили при температуре 100°C в течение трое суток в сушильном шкафу.



М. ч. гидролизата коллагена  
 Рисунок 10 - Зависимость прочности от содержания гидролизата коллагена для резин на основе ЭПХГ

При исследовании термической устойчивости резин на основе эпихлоргидринового каучука марки HYDRIN T6000 установлено, что эксплуатационные свойства сохраняются. Коэффициенты старения, рассчитанные по изменению прочности, лежат в пределах от 0,86 до 0,95.

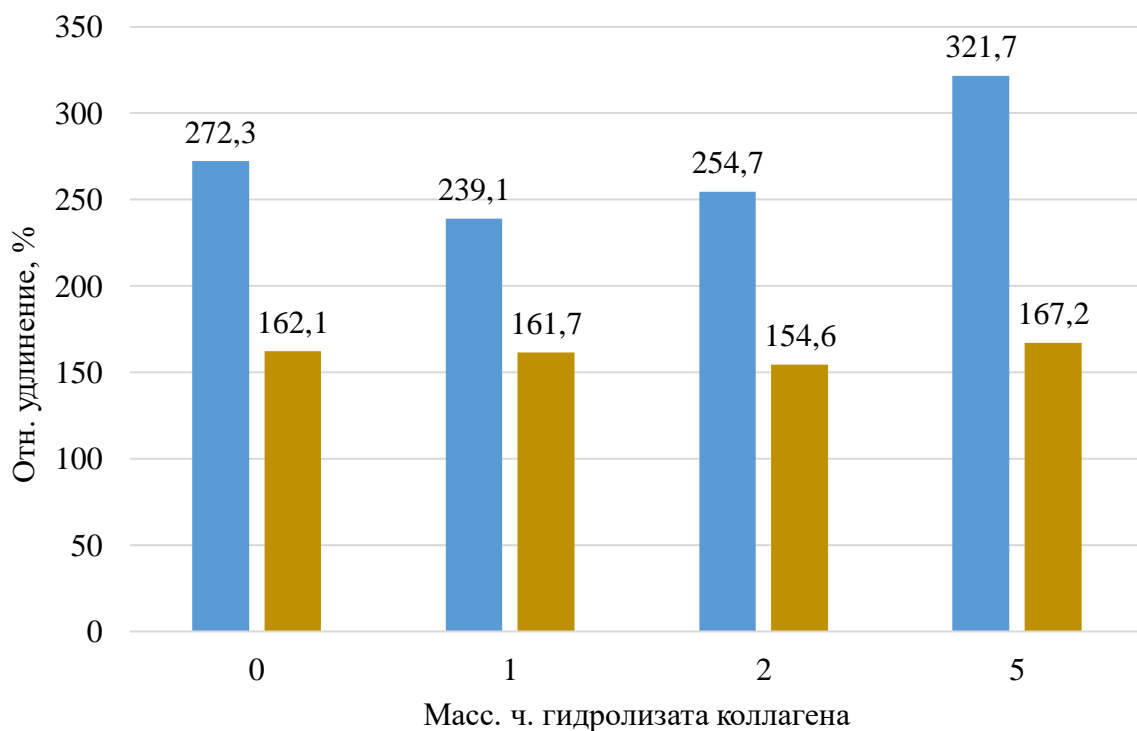


Рисунок 11 - Зависимость удлинения при разрыве от содержания гидролизата коллагена для ЭПХГ



Ведение в модельные резиновые смеси гидролизата, полученного из плавательного пузыря северных пород рыб, позволило несколько повысить эксплуатационные свойства резин на основе ЭПХГ.

### 3.6. Свойства вулканизатов на основе БНКС-18 и БНКС-26, содержащих гидролизат коллагена

Поскольку резины на основе БНКС-18 и БНКС-26 не содержат в своем составе технический углерод, который значительно улучшает прочностные свойства вулканизатов, следует отметить, что прочность при растяжении лежит в пределах от 3-5 МПа, что согласуется с литературой.

Полученные свойства резин на основе БНКС-18, модифицированных гидролизатом в количестве: 0,1,2,3,4,5 м. ч., приведены в таблице 14.

Таблица 14

Свойства резин на основе БНКС-18, модифицированных гидролизатом коллагена, в зависимости от его содержания

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
Условная прочность, МПа	3,5	2,6	1,85	4,57	4,76	5,2
Относительное удлинение	398,2	199,2	140,7	208,3	163,3	195,6
ОДС, %	80,0	70,2	66,3	66,5	68,0	66,3

Рассматривая влияния гидролизата коллагена на свойства резиновых смесей на основе БНКС-18, установлено, что с увеличением содержания гидролизата коллагена возрастают прочностные свойства модифицированных резин на 48% (для 5 мас.ч.) по сравнению с исходной. Также положительным фактом является значительное снижение значения ОДС на 18% (2 и 5 мас.ч.) по мере увеличения содержания гидролизата коллагена. Отметим, что остаточная деформация сжатия особенно важна для резин уплотнительного назначения данный показатель должен снижаться.

Были проведены исследования свойств резин на основе БНКС-26, модифицированных гидролизатом коллагена. Таблица 15 содержит результаты физико-механических и эксплуатационных свойств резин, содержащих от 1 до 5 мас.ч. гидролизата коллагена.

Полученные результаты показывают, что по мере увеличения содержания гидролизата коллагена остаточная деформация сжатия снижается, однако при ведении больших концентраций (5 мас.ч.) увеличивается. Наилучший результат для ОДС получен при введении 3 мас.ч. (на 21% ниже чем у исходной резины), что является существенным улучшением релаксационных свойств для резин уплотнительного значения.

Таблица 15

Свойства резин на основе БНКС-26, модифицированных гидролизатом коллагена, в зависимости от его содержания

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена				
	0	1	2	3	4
Условная прочность, МПа	5,4	4,0	4,2	4,7	3,6
Относительное удлинение, %	600,6	197,5	188,0	186,9	201,3
ОДС, %	78,5	67,1	66,7	62,1	79,5

### 3.7. Исследование резин с помощью ИК-спектроскопии

Для исследования химического состава были получены ИК-спектры резиновых смесей на основе СКИ-3, БНКС-18 и БНКС-26 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Результаты представлены на следующих рисунках:

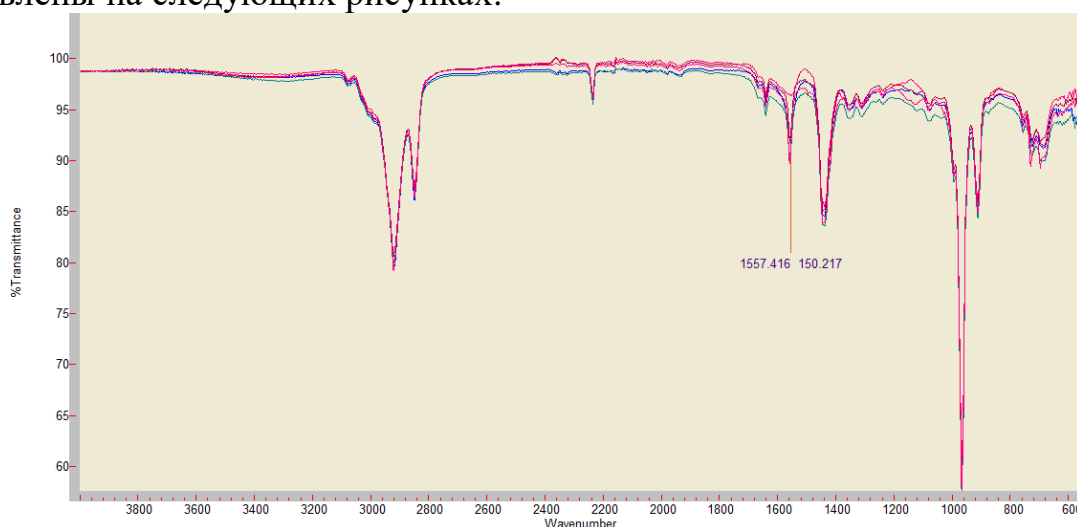


Рисунок 12 - Ик-спектры резин на основе БНКС-18

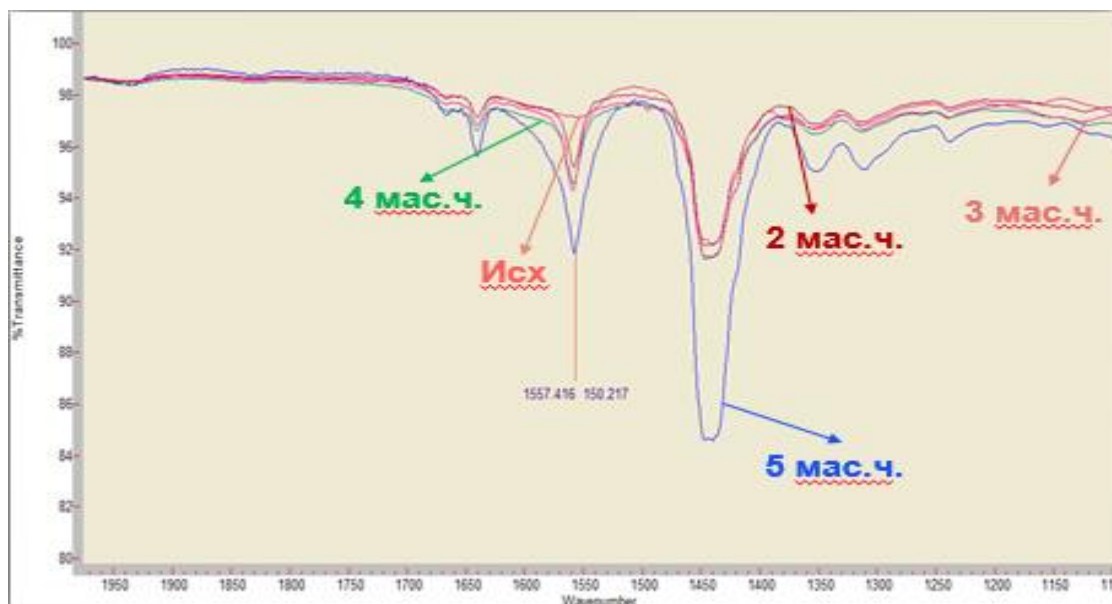


Рисунок 13 - Ик-спектры резин на основе БНКС-18

Полоса поглощения при длине волн  $2237\text{ см}^{-1}$ , которая обнаружена во всех спектрах образцов, соответствует к колебаниям нитрильных групп  $\text{CN}\equiv\text{CH}$  связей т.е. оценивает содержание нитрила акриловой кислоты. На приведенных спектрах резин на основе БНКС-18 имеются интенсивные полосы поглощения при  $2919, 1640, 840, 727, 640, 311\text{ см}^{-1}$ , характерные полибутадиену. Следует отметить, что для резин, содержащих 2, 3, 4 и 5 мас.ч. наблюдается новая полоса поглощения при  $1557\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о присутствии в их составе амидных групп.

На рисунке 14 показана ИК-спектры резин на основе БНКС-26:

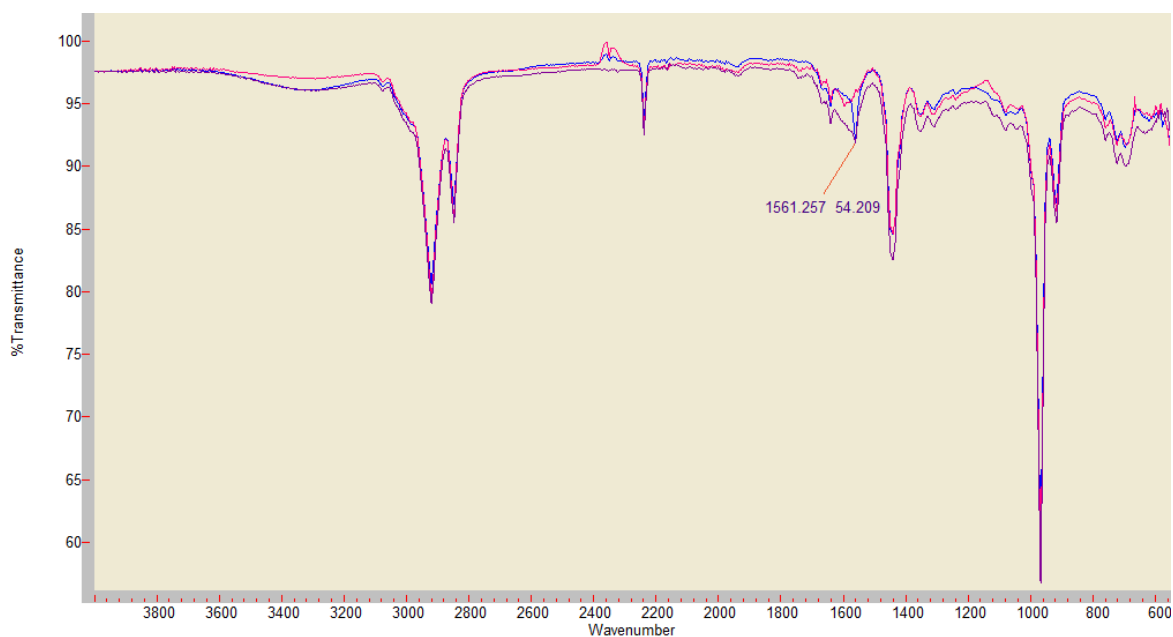


Рисунок 14 - Ик-спектры резин на основе БНКС-26

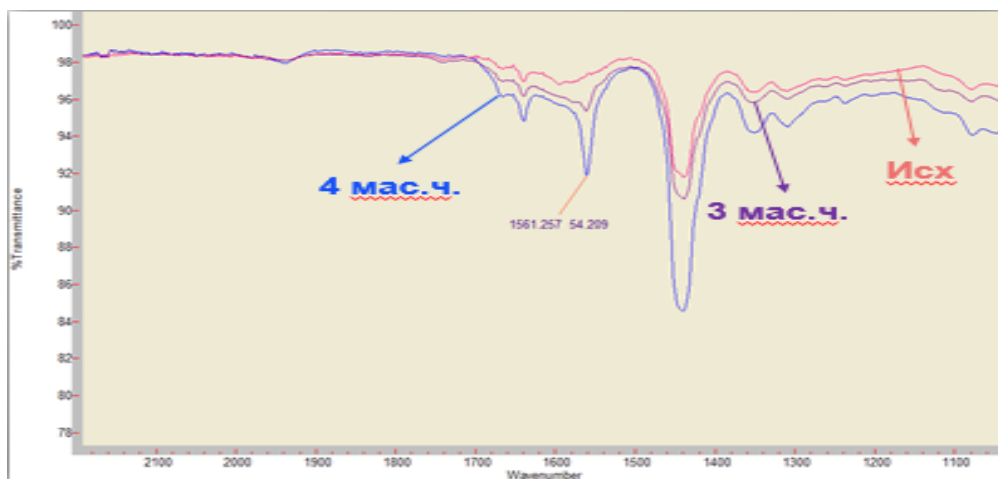


Рисунок 15 - Ик-спектры резин на основе БНКС-26

ИК-спектры резин на основе БНКС-26 (рис.15) содержат ярко выраженную полосу поглощения 2237, свидетельствующую о присутствии в их составе нитрильных групп, поскольку концентрация нитрила акриловой кислоты в БНКС-26 составляет 27-30%, а для БНКС-18 – 17-20%. Полосы поглощения при 2918, 2849, 1640, 1310  $\text{см}^{-1}$  относятся к полибутадиену. Однако, в отличие от исходного образца, в ИК-спектрах резин, содержащих 3 и мас.ч. гидролизата коллагена, отмечается новая полоса поглощения при 1561 $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям Амид II [9].

На рисунка 16 представлен ИК-спектры резин на основе СКИ-3:

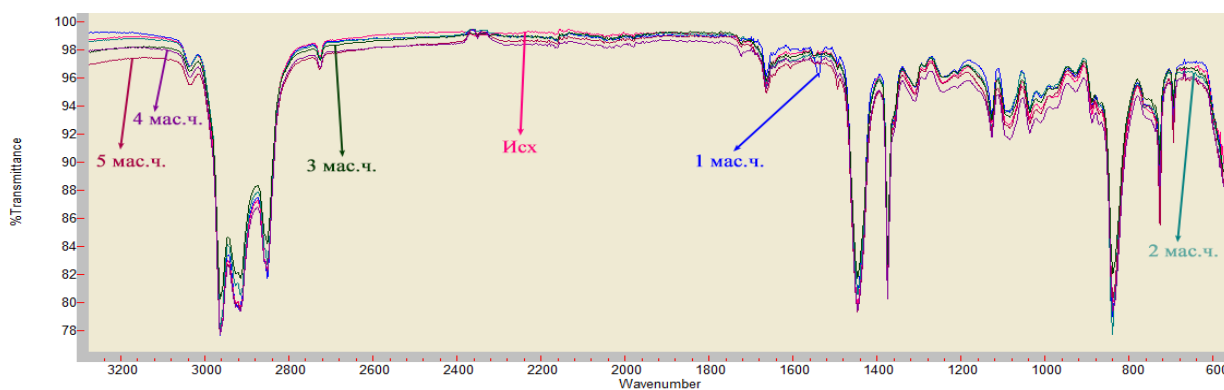


Рисунок 16 - Ик-спектры резин на основе СКИ-3

Для резин на основе СКИ-3 были зафиксированы полосы поглощения при 1664  $\text{см}^{-1}$ , которая характерна для валентных колебаний С=С связей, далее 1375  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующая наличие  $-\text{CH}_3$  групп. Полосы поглощения при 1128 и 888  $\text{см}^{-1}$  относятся к верным колебаниям  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}$  связей. В свою очередь, наблюдается наличие полос поглощения при 840  $\text{см}^{-1}$ , которая относится к  $\text{CH}_2$ -внеплоскостным колебаниям в  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}$  связей.

### 3.8. Золь-гель анализ для резин на основе СКИ-3, БНКС-18 и БНКС-26

Золь-гель анализ образцов проводили в приборе Сокслета путем экстрагирования ацетоном при температуре кипения ацетона в течение 18 ч. Густоту вулканизационной сетки СКИ-3 определяли по уравнению Флори – Ренера. Для этого оставшийся после экстрагирования нерастворимый гель СКИ-3 сушили до постоянной массы, затем подвергали набуханию в толуоле при комнатной температуре в течение 18 ч.

Прочность и эластичность вулканизатов возрастают с увеличением доли активной части, т. е. с увеличением молекулярной массы и сужением молекулярно-массового распределения сшиваемого каучука, уменьшением его разветвленности, снижением содержания золь-фракции и других дефектов сетки.

Таблица 16

Результаты золь-гель анализа для резин на основе СКИ-3

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
A	0,040	0,034	0,033	0,034	0,037	0,035
Q	0,678	0,669	0,643	0,619	0,583	0,557
$M_c \cdot 10^3$ , г/моль	178,32	187,21	217,53	250,23	307,63	356,72
$n_c \cdot 10^{-22}$	0,155	0,147	0,127	0,110	0,090	0,077

*Примечание.* A – золь экстракции; Q – равновесная степень набухания;  $M_c \cdot 10^3$  – средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями;  $n_c \cdot 10^{-22}$  – количество поперечных связей, приходящихся на 1 см<sup>3</sup> вулканизата;  $\gamma$  – степень сшивания;  $v_a$  – доля активного материала.

Из полученных данных следует отметить, что по мере увеличения содержания гидролизата коллагена уменьшается количество поперечных сшивок и увеличивается среднее расстояние между сшивками. Плотность сшивания резин уменьшается, т.е. возможно гидролизат коллагена участвует в побочных реакциях, мешающих сшиванию материала.

### Золь-гель анализ для резин на основе БНКС-18 и БНКС-26

Также проводился золь-гель анализ для резин на основе БНКС-18. Как показано на таблице 17, по мере увеличения содержания гидролизата коллагена увеличивается густота вулканизационной сетки, что коррелирует с данными, полученными при изучении кинетики вулканизации. Результаты показали, что эксплуатационные свойства резин зависят от параметров вулканизационной сетки, т.е. прочность и эластичность возрастают с

увеличением среднего расстояния между сшивками и доли активной части материала.

Таблица 17

Результаты золь-гель анализа для резин на основе БНКС-18

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
A	0,027	0,045	0,040	0,023	0,023	0,027
Q	0,511	0,577	0,594	0,600	0,598	0,557
МС*10 <sup>3</sup> , г/моль	297,38	206,72	188,56	182,57	184,53	230,41
n <sub>C</sub> *10 <sup>-22</sup>	0,962	1,383	1,517	1,566	1,550	1,241

Анализ полученных результатов для резин на основе БНКС-26 показал, что с увеличением содержания гидролизата коллагена количество поперечных сшивок увеличивается до 3 мас.ч. и среднее расстояние между сшивками уменьшается, т.е. при данных концентрациях гидролизат коллагена повышает плотность сшивания резин (таблица 20).

Таблица 18

Результаты золь-гель анализа для резин на основе БНКС-26

Параметры	Состав, мас.ч. гидролизата коллагена				
	0	1	2	3	4
A	0,049	0,063	0,078	0,064	0,067
Q	0,826	0,654	0,849	0,723	0,818
МС*10 <sup>3</sup> , г/моль	232,10	170,09	239,28	192,67	227,55
n <sub>C</sub> *10 <sup>-22</sup>	1,245	1,699	1,208	1,500	1,270

Проведенные исследования позволяют сделать выводы относительно механизма действия гидролизата коллагена в эластомерных материалах, выделить общую тенденцию в изменении свойств резин на основе разных каучуков при их введении. Общими чертами являются: снижение остаточной деформации сжатия, повышение эксплуатационных свойств и сохранение их при термическом старении, что как показывают данные связано в первую очередь с образованием в присутствии гидролизата коллагена более густой сетки вулканизационных связей.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны рецептуры и технология получения модельных резиновых смесей на основе эпихлоргидринового, изопренового бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих гидролизат коллагена, полученный из плавательного пузыря рыб северных видов;
2. Изучение кинетики вулканизации показало, что наиболее сильное влияние гидролизата коллагена на процесс структурирование резин на основе полярных каучуков (ЭПХГ, БНКС-18 и БНКС-26). Для них наблюдается существенное увеличение скорости вулканизации в главном периоде: для резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 на 216 %, для БНКС-26 - 359%, для эпихлоргидринового - 83%. Т.е. подобное влияние позволит в будущем сократить продолжительность вулканизации резино-технических изделий.
3. В случае введения гидролизата в ЭПХГ, БНКС-18, БНКС-26 значение ОДС резин снижается на 17%, 17% и на 20% соответственно по сравнению с исходными резинами, что является положительным фактом, поскольку улучшает восстанавливаемость эластомерного материала после термического старения. Физико-механические свойства и стойкость к термическому старению резин также остаются высокими.
4. На примере резин на основе СКИ-3, БНКС-18 и БНКС-26 освоен метод проведения золь-гель анализа, направленный на изучение плотности вулканизационной сетки резин. Проведенные исследования показали, что для резин на основе БНКС-18 и БНКС-26 плотность сшивания резин увеличивается, т.е. возможно гидролизат коллагена участвует в образовании вулканизационной сетки резин.
5. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы резины на основе СКИ-3, БНКС-18 и БНКС-26, получены термограммы на которых можно выделить участки, соответствующие различному поведению макромолекул (стеклообразное, высокоэластическое состояние), и оценить морозостойкость полученных резин. Следует отметить, что резины на основе СКИ-3, БНКС-18 и ЭПХГ, содержащие гидролизат коллагена являются достаточно морозостойкими ( $T_c$  от  $-49^{\circ}\text{C}$  до  $-55^{\circ}\text{C}$ ). Гидролизат коллагена не оказывает сильное влияние на  $T_c$  за исключением резины на основе БНКС-18. Для резины на основе БНКС-18, содержащей 5 мас.ч. температура стеклования снижается с  $-39^{\circ}\text{C}$  до  $-41^{\circ}\text{C}$ .
6. Анализ ИК-спектров показал, что химическая модификация фрагментами гидролизата коллагена происходит при введении его в резины на основе БНКС-18, что подтверждается наличием в спектре каучука новых полос поглощений, соответствующих коллагену. В других случаях влияние не выявлено.
7. Гидролизат коллагена является комплексной экологически чистой добавкой, которая влияет на скорость вулканизации резин и что оказывает значительное влияние на эксплуатационные свойства резин. Его предпочтительнее вводить в резины на основе полярных каучуков (ЭПХГ, БНКС-18, БНКС-26), т.к. влияние на свойства в этом случае выше.

## Использованная литература

1. Справочник резинщика. Материалы резинового производства.- М.: Химия, 1971. – 593 с.
2. Титорский И. А., Потапов Е. Э., Шварц А. Г. Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1996. – 304 с.
3. Петрова Н. Н. Принципы создания масло- и морозостойких резин и их реализация для эксплуатации в условиях холодного климата: Дис. канд. хим. наук. — Якутск, 2006. - 32-56 с.
4. Цыганова М.Е., Ахмедьянов М.С. и др. // Каучук и резина. — 2014. — № 1. — 16-19с.
5. Технология рыбы и рыбных продуктов: учебник для вузов / В. В. Баранов, И. Э. Бражная, В. А. Гроховский [и др.] ; Под ред. А. М. Ершова. – СПб. : ГИОРД, 2006. – 344 с.
6. ГОСТ 270-75 «Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении». - Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978. – 12с
7. ГОСТ 9.029-74 «Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия». ИПК Издательство стандартов М., 1976.
8. ГОСТ 269-66 «Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний». ИПК Издательство стандартов М., 1993.
9. ГОСТ 9.024-74 «Методы испытаний на стойкость к термическому старению». ИПК Издательство стандартов М., 1989.
10. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975. – 327с.
11. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмоль Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. – 362 с.
12. Филатов И. С. Особенности поведения полимерных материалов и пути их создания для условий холодного климата.-В кн.: Конструкционные полимеры при низких температурах. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1976. – 3-15с.
13. Грачев Л. Л., Филатов И. С., Черский И. Н. О физико-механических аспектах и методике испытания полимерных материалов при низких температурах.-В кн.: Хладостойкость полимерных материалов и изделий. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1974. - С. – 3-9.
14. Чухно А. А. К методике определения температурных напряжений в многослойных пластинах при экспонировании. В кн.: Атмосферостойкость и механические свойства полимеров при низких температурах. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1975. С – 35-40.
15. Лукомская А. И., Февстратов В. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин.-М.: Химия, 1975. – 360с.
16. Курлянд С. К., Бухина М. Д. Морозостойкость эластомеров. -М.: Химия, 1989. – 176с.



17. Моисеев, В.В. Новые подходы к проблемам биосинтеза натурального каучука и модификации синтетических каучуков / В.В. Моисеев, О.А. Евдокимова, Н.А. Гуляева // Каучук и резина. 1989. - № 7. - 60с.
18. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Лиакумович А.Г. и др. // Фундаментальные исследования. — 2011. — № 12. — 187-193с.
19. Ким, С. НК в плену природных катаклизмов. На фоне зависимости производства натурального каучука от погодных условий выигрывают производители СК / С. Ким // The Chemical Journal. 2011. - № 1-2. - С. 62-65.
20. Ким, С. НК в плену природных катаклизмов. На фоне зависимости производства натурального каучука от погодных условий выигрывают производители СК / С. Ким // The Chemical Journal. 2011. - № 1-2. - С. 62-65.
21. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича. Каучук и резина. Наука и технология. Издательский дом «Интеллект», 2011. – 768 с.
22. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография / Б.С. Гришин. 4.1. - Казань: Федер. агентство по образованию, Казань, гос. технол. ун-т, 2010. – 506 с.
23. Gregg, E.C. The relationship of properties of synthetic polyisoprene and NR in the factory / E.C. Gregg, J.H Macey // Rubber Chemistry and Technology . 1973. —№ 46. – 47-65 с.
24. Роберте, А. Натуральный каучук: в 2-х ч. 4.1 / А. Роберте; пер. с англ. М.: Мир, 1990. – 656. с.
25. Баранец И.В., Новикова Г.Э., Марей А.И. Физические и механические свойства новых эластомеров. - М.: ЦНИИТЭ нефтехим. 1978, – 25-30 с.
26. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. М.: Химия, 1974. Т. 1. 609 с.
27. Донцов А.А. процессы структурирования эластомеров. М.:Химия,1978. – 288с.
28. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. «Химия эластомеров». – М.: Химия, 1981, с. 376.
29. Дак Э., Пластмассы и резины. Издательство «Мир» М., 1976 – 146 с.
30. Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971 – 608 с.
31. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П., Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров, М., 1976 – 368 с.
32. Корнева, Е.П. Химический состав, строение и свойства фосфолипидов подсолнечного и соевого масла: дис. . . докт. техн. наук / Е.П. Корнева. - Краснодар, 1986. 272с.
33. Лепетов В. А., Юрцев Л. Н. Расчеты и конструирование резиновых изделий, Л., 1987- 336с.
34. Gorton, A.D.T., Pendle, T.D. //International. Rubber Conference. Kuala Lumpur. 1985. 267

35. Белозеров Н. В. “Технология резины”, Москва, “Химия”, 1979 – 470с.
36. Pendle T.D. //Recent advances In Latex technology. Seminar Rarers. Hartford, U.K. 1993. P. – 49-56с.
37. Потапов Е.Э., Шершнёв В. А., Титорский И.А., Евстратов Е.Ф. Каучук и резина, 1985, №8 – 38-42.
38. Микуленко Н.А., Полуэктова П.Е., Масагутова Л.В., Евстратов В.Ф., Каучук и резина, 1986, №2 , – 12с.
39. Марей А.И., Новикова Г.Е., Петрова Г.П. и др. //Каучук и резина. 1974. № 2. – 5-7с.
40. Евстигнеева Р.Н., Химия липидов. М.: Химия. 1983.
41. Ю.О. Аверко-Антонович, Р. Я. Омельченко, Н. А. Охотина, Ю. Р. Эбич. «Технология резиновых изделий» /Учеб. пособие для вузов/ - Л.: Химия, 1991. – 352с.
42. Андрашников Б. И. Интенсификация процессов приготовления и переработки резиновых смесей. М.: Химия. 1996. – 181с.
43. Восторгнутов Е. Г., Новиков М. И., Новиков В. И., Прозоровская Н. В. Переработка каучуков и резиновых смесей. М.: Химия. 1980. – 212с.
44. Шершнева В.А О влиянии индукционного периода вулканизации на структуру вулканизатов // Каучук и резина.-1990.- № 3. - 17-18с.
45. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров // М.:Химия. - 1977-304с.
46. Соколов М. Д., Попов С. Н., Ларионова М. И. Оценка эксплуатационных свойств уплотнительных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, синтезированных по различным технологиям // Сб. трудов I Евр. Симпозиума.
47. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия. 1973. – 240с.
48. Bruck D., David St. Influence of Metallic Compounds on Rubber Degradation // Kautschuk, Gummi und Kunststoffe. — 1996. — V. 47, № 10. — P. 744-747.
49. Цыганова М.Е., Ахмедьянов М.С. и др. // Каучук и резина. — 2014. — № 1. — 16-19с.
50. Лоница Н.И. Исследования модификации синтетического полиизопрена аминокислотами и их производными // Автореф. дисс. к. х. н. М. 1979
51. Моисеев В.В. и др. Применение белков при получении эластомеров. Обзор. М., 1980 – 124с.
52. Бобков А.С., Блинов А.А., Роздин И.А., Хабарова Е.И. Охрана труда и экологическая безопасность в химической промышленности. - М.: Химия, 1997.
53. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений /К. Наканиси. М.: Мир. 1965 – 219с.

Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова  
Институт естественных наук  
Химическое отделение

**Отзыв руководителя выпускной квалификационной работы**

Тема ВКР: Модификация полиизопренового и эпихлоргидринового каучуков гидролизатом коллагена, полученным из плавательного пузыря северных пород рыб

Автор (Ф.И.О.):

Михайлова Сахая Трофимовна

Направление подготовки: 18.03.01 Химическая технология

Специальность: Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов

Руководитель:

Иванова Светлана Федоровна, старший преподаватель ХО

Петрова Наталия Николаевна, профессор-заведующий ХО, д.х.н.

Требования к профессиональной подготовке	Соответствует	Не соответствует
Уметь собирать и анализировать литературу, формулировать и ставить задачи своей деятельности при выполнении ВКР.	+	
Знать и уметь использовать при выполнении работы экспериментальные методы, эффективно использовать учебно-научную аппаратуру.	+	
Владеть современными методами анализа и интерпретации полученной научной информации.	+	
Уметь формулировать объективные рекомендации по итогам проведённой работы	+	

Отмеченные достоинства\*

Представлен большой объем экспериментальных результатов, анализ и обработка этих данных свидетельствуют о высокой профессиональной подготовке дипломника. Представленная дипломная работа написана грамотно, хорошим научным литературным языком. Студент при выполнении ВКР проявил такие качества как усердие, высокая ответственность, дисциплинированность, работоспособность, умение анализировать и работать с научной литературой.

Отмеченные недостатки\*

Недостатков отмечено не было.

Заключение:

Дипломная работа Михайловой С. Т. отвечает всем требованиям, предъявляемых к работам под специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», и заслуживает оценку отлично.

Руководитель Иванова С. Ф. / *С.Ф. Иванова* / «11» июня 2018 г.

\*Главным образом характеризуется отношение студента к выполнению работы.

*Студентка неоднократно участвовала в научных конференциях в которых получила признание на высшем уровне и участие в выполнении работы.*

Профессор-заведующий ХО, д.х.н., Петрова Н.Н. / *Н.Н. Петрова* / «\_\_» июня 2018г.