

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.К. АММОСОВА»
Институт естественных наук
Химическое отделение

ИСАКОВА АННА ИЛЬНИЧНА

**«ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЕЗИН НА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОЛИЗАТА КОЛЛАГЕНА И КАУЧУКА»**

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание степени магистра
Направление подготовки/специальность: 04.04.01 Химия
Направленность (профиль/специализация) Химическое материаловедение

Якутск, 2022 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Завершение эры ископаемого топлива в направлении устойчивого будущего потребует высокоэффективных возобновляемых материалов с низким воздействием на окружающую среду. Технический углерод, получаемый путем частичного сжигания или термического разложения нефтяных углеводородов, на сегодняшний день является наиболее распространенным наполнителем резиновых композитов. Однако производство технического углерода имеет значительный углеродный след. Точно так же минеральные наполнители не обходятся без проблем, включая плохую совместимость с резиновыми матрицами и высокую плотность. Следовательно, потребность в устойчивых и экологически чистых наполнителях с низким или даже нулевым углеродным следом резко возросла.

Возобновляемые и устойчивые биокомпозиты являются одними из лучших решений для борьбы с загрязнением окружающей среды, изменением климата и постепенным истощением конечных нефтяных ресурсов, связанных с развитием материалов. Благодаря поощрению со стороны государственных органов по всему миру разработка и подготовка биокомпозитов стали заманчивой темой исследований и новым научным видением, как в промышленности, так и в научных кругах. Промышленность начала искать более экологичные альтернативные модификаторы для усовершенствования материалов.

В этом отношении применение полученного нами гидролизата коллагена (ГК) из плавательных пузырей северных видов рыб в качестве модификатора резиновых смесей является перспективным направлением модификации резин. Гидролизат коллагена — это экологически чистый продукт, применение которого в будущем может вытеснить из состава резиновой смеси вредные для окружающей среды вещества.

Целью диссертационной работы является изучение влияния полученного нами гидролизата коллагена на эксплуатационные свойства резин на основе полярных каучуков (эпихлоргидриновый, бутадиен-нитрильные) и неполярных каучуков (полиизопреновый).

Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:

1. Разработка рецептуры и технологии получения резиновых смесей на основе ЭПХГ, БНКС-18, БНКС-28, БНКС-40, СКИ-3, содержащих гидролизат коллагена;
2. Исследование изменения эксплуатационных свойств резин на основе ЭПХГ, БНКС-18, БНКС-28, БНКС-40, СКИ-3 при введении гидролизата коллагена;
3. Выявление механизма влияния ГК на свойства исследованных резин.

Научная новизна

Проведено сопоставление свойств резин на основе полярных (эпихлоргидриновых, бутадиен-нитрильных) и неполярных (полиизопреновые) каучуков, модифицированных гидролизатом коллагена, полученным из плавательных пузырей северных видов рыб.

Сопоставление полученных результатов модифицированных резин на основе полярных и неполярных каучуков показало, что гидролизат коллагена предпочтительнее вводить в резины на основе полярных каучуков (ЭПХГ, БНКС), т.к. влияние на свойства в этом случае выше.

Практическая значимость работы. Внедрение в производство резин на основе разработанных рецептур позволит получить биоразлагаемые композиты без потерь эксплуатационных свойств.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивается применением современных методов исследования, апробированных методик и современного испытательного оборудования, обеспечивающего высокий уровень точности измерений и статистической обработкой их результатов.

Апробация работы.

Материалы диссертации апробированы в виде научных докладов, прошли обсуждение на научных и научно-практических конференциях различных уровней (всего конференций 4):

1. XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»;
2. XVI Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий»;
3. XXIV Лаврентьевские чтения Республики Саха (Якутия), посвященные 100-летию образования ЯАССР;
4. XIV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития».

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 52 страницах машинописного текста, включающего 6 рисунков, 21 таблиц, список литературы из 117 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи исследования.

В первой главе был проделан литературный обзор строения, свойств, применения коллагена, преимущества рыбного коллагена. Также модификация полимеров новыми экологически чистыми природными системами.

Во второй главе описаны методы и объекты исследований, приведены рецептуры исследованных резин.

Объектами исследования являются эпихлоргидриновый каучук HYDRIN T6000 (ZEON, Япония), бутадиен-нитрильный каучук с содержанием акрилонитрила 18, 28 и 40 масс.ч., изопреновый каучук СКИ-3, гидролизат

коллагена, полученный из плавательного пузыря северных видов рыб щелочно-солевым гидролизом с последующей сублимационной сушкой. Плавательные пузыри почти полностью состоят из коллагена, представляющий собой фибриллярный белок, который составляет основу соединительной ткани организма. ГК является продуктом переработки отходов вторичного рыбного сырья.

Эластомерные композиции готовили с содержанием гидролизата коллагена 1, 2, 3, 4, 5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука в пластикордере «BRABENDER» PL 2200 (Германия) в течение 15 минут при температуре 40 °С. Смеси вулканизовали в электрическом прессе GT-7014-H10C (США) при температуре 150 °С в течение 40 мин.

При проведении исследований использовали следующие методы исследований и оборудование: исследование кинетики вулканизации проводили в соответствии с ГОСТ Р 54547-2011 на приборе MDR-3000 (Германия); на разрывной машине Autograph AGS-J (Япония) были исследованы физико-механические свойства в соответствии с ГОСТ 270-75и сопротивление раздиру по ГОСТ 262-93; определение остаточной деформации сжатия проводили в соответствии с ГОСТ 9.029-74 при 100°С в течение 72 часов; коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия определяли при температурах – 20, 30, 40, 50 °С по ГОСТ 13808-79; степень набухания определяли по ГОСТ 9.030-74 в гидравлическом масле ВМГЗ при 70 °С и толуоле при комнатной температуре; исследование надмолекулярной структуры проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7800F.

Экспериментальная часть работы по получение гидролизата коллагена из плавательных пузырей северных видов рыб была проведена в корпусе факультетов естественных наук и в институте биологических проблем кроилитозоны СО РАН, работы по разработке рецептур резиновых смесей и их модификаций была проделана на базе Арктического инновационного центра.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение. При проведении исследований были получены вулканизационные характеристики (табл. 1-3) смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков, модифицированных гидролизатом коллагена.

Таблица 1

Вулканизационные характеристики резин на основе БНКС-18,
модифицированных гидролизатом коллагена

Параметр	Содержание гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
S' min, dNm	1,10	3,45	2,93	3,81	2,74	2,65
S' max, dNm	6,32	7,37	8,32	8,45	7,28	7,34
S' max-S' min, dNm	5,22	3,92	5,39	4,64	4,54	4,69
Scorch time (TS 1), минут	3,98	2,90	1,11	1,40	1,88	2,15
Scorch time (TS 2), минут	5,26	8,99	2,69	4,16	5,34	5,37
ТС 50, минут	6,13	8,61	5,28	5,78	6,85	7,17
ТС 90, минут	13,43	39,46	33,42	34,04	34,69	33,45
Peak rate (S'/sec), dNm/сек	00,1	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01

Примечание: S' min – минимальный крутящий момент, S' max – максимальный крутящий момент, ТС – время начала вулканизации, ТС 50 – время достижения 50%-ной степени вулканизации, ТС 90 – оптимальное время вулканизации, peak rate – скорость вулканизации.

Таблица 2

Вулканизационные характеристики резин на основе БНКС-28,
модифицированных гидролизатом коллагена

Параметр	Содержание гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
S' min, dNm	0,62	1,65	1,68	1,71	1,71	1,78
S' max, dNm	4,31	5,98	6,99	7,59	7,24	5,70
S' max-S' min, dNm	3,69	4,33	5,31	5,85	5,53	3,92
Scorch time (TS 1), минут	5,54	2,76	1,49	1,64	1,79	2,25

Продолжение таблицы 2

Параметр	Содержание гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
Scorch time (TS 2) , минут	10,00	8,33	4,08	3,72	3,35	5,41
ТС 50, минут	9,12	9,69	7,35	6,85	5,14	5,23
ТС 90, минут	33,77	40,78	36,60	30,86	23,75	28,82
Peak rate (S'/sec), dNm/сек	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01

Таблица 3

Вулканизационные характеристики резин на основе БНКС-40,
модифицированных гидролизатом коллагена

Параметр	Содержание гидролизата коллагена					
	0	1	2	3	4	5
S' min, dNm	0,69	1,32	1,59	1,11	0,90	1,02
S' max, dNm	6,07	7,14	7,97	9,45	7,65	5,55
S' max-S' min, dNm	5,38	5,82	6,38	8,34	6,75	4,53
Scorch time (TS 1), минут	3,40	1,97	1,54	1,28	1,59	2,05
Scorch time (TS 2) , минут	6,96	4,09	3,31	1,99	2,58	3,75
ТС 50, минут	10,94	7,29	6,58	4,61	4,39	4,39
ТС 90, минут	47,39	31,63	29,70	20,57	19,92	27,46
Peak rate (S'/sec), dNm/сек	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01

Как видно из таблиц 1-3 введение ГК в различных количествах в резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков приводит к увеличению скорости вулканизации в 2-3 раза, что в будущем может сократить время вулканизации, следовательно, расходы на электроэнергию. Подобное влияние аминогрупп на ускорение кинетики вулканизации было показано в работе [115].

При проведении исследований были получены эксплуатационные свойства вулканизатов, приведенные в таблице 4-7.

Таблица 4

Основные эксплуатационные свойства резин на основе БНКС-18,
модифицированных гидролизатом коллагена

	f_p , МПа	ε_p , %	T_s , кН/м	C , %	Q , %
БНКС-18 исх.	$3,2\pm 3,1$	315,7	$1,0\pm 0,2$	$57,35\pm 5,03$	$11,9\pm 8,1$
БНКС-18+1 масс. ч. ГК	$2,9\pm 0,7$	222,5	$1,0\pm 0,2$	$58,11\pm 3,66$	$11,1\pm 7,4$
БНКС-18+2 масс. ч. ГК	$3,0\pm 0,5$	168,7	$0,9\pm 0,2$	$55,18\pm 3,80$	$10,9\pm 7,0$
БНКС-18+3 масс. ч. ГК	$3,3\pm 0,8$	182,7	$0,8\pm 0,4$	$52,27\pm 1,33$	$10,0\pm 2,7$
БНКС-18+4 масс. ч. ГК	$3,3\pm 0,8$	122,5	$0,8\pm 0,2$	$52,97\pm 2,66$	$7,6\pm 1,9$
БНКС-18+5 масс. ч. ГК	$3,3\pm 0,1$	154,7	$0,2\pm 0,02$	$55,94\pm 0,24$	$5,8\pm 3,9$

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении, ε_p – относительное удлинение при разрыве, T_s – сопротивление раздиру, C – остаточная деформация сжатия, Q – степень набухания.

Таблица 5

Основные эксплуатационные свойства резин на основе БНКС-28,
модифицированных гидролизатом коллагена

	f_p , МПа	ε_p , %	T_s , кН/м	C , %	Q , %
БНКС-28 исх.	$2,9\pm 0,4$	752,4	$0,9\pm 0,1$	$62,34\pm 1,31$	$2,4\pm 2,1$
БНКС-28+1 масс. ч. ГК	$5,5\pm 0,5$	214,7	$0,9\pm 0,1$	$64,50\pm 3,69$	$1,6\pm 2,4$
БНКС-28+2 масс. ч. ГК	$5,6\pm 1,0$	205,4	$0,8\pm 0,8$	$64,23\pm 2,67$	$4,1\pm 1,3$
БНКС-28+3 масс. ч. ГК	$8,3\pm 2,9$	224,8	$0,8\pm 0,1$	$72,32\pm 4,96$	$2,6\pm 3,8$

Продолжение таблицы 5

	f_p , МПа	ε_p , %	T_s , кН/м	C , %	Q , %
БНКС-28+4 масс. ч. ГК	8,6±0,8	202,2	0,8±1,1	73,92±1,29	3,7±1,9
БНКС-28+5 масс. ч. ГК	6,6±0,7	212,2	1,1±1,4	79,03±3,85	2,14±3,1

Таблица 6

Основные эксплуатационные свойства резин на основе БНКС-40,
модифицированных гидролизатом коллагена

	f_p , МПа	ε_p , %	T_s , кН/м	C , %	Q , %
БНКС-40 исх.	4,5±0,7	763,5	0,7±0,1	76,75±2,46	0,04±1,3
БНКС-40+1 масс. ч. ГК	6,4±0,1	368,1	0,9±0,1	77,78±3,15	-0,7±1,4
БНКС-40+2 масс. ч. ГК	4,7±0,02	269,3	0,9±0,1	78,93±3,24	0
БНКС-40+3 масс. ч. ГК	4,3±1,1	337,0	0,9±0,9	78,42±1,61	0,5±1,2
БНКС-40+4 масс. ч. ГК	6,6±0,9	396,0	1,0±0,1	78,84±4,74	1,0±1,2
БНКС-40+5 масс. ч. ГК	7,6±1,6	391,3	1,0±0,02	82,30±7,04	1,5±1,1

Таблица 7

Основные эксплуатационные свойства резин на основе ЭПХГ,
модифицированных гидролизатом коллагена

	f_p , МПа	ε_p , %	T_s , кН/м
ЭПХГ исх.	7,6±0,8	192,8	18,0±3,9
ЭПХГ+1 масс. ч. ГК	8,2±0,2	200,2	19,2±5,2
ЭПХГ+2 масс. ч. ГК	7,6±1,3	179,0	17,6±1,8
ЭПХГ+3 масс. ч. ГК	7,9±0,8	181,9	20,3±1,8
ЭПХГ+4 масс. ч. ГК	6,9±1,2	174,4	20,0±2,6
ЭПХГ+5 масс. ч. ГК	7,0±0,8	190,7	18,1±3,8

Исследования морозостойкости по коэффициенту эластического восстановления после сжатия резин на основе БНКС-18 и БНКС-28 показали, что введение ГК, в рецептуру резин положительно влияет на низкотемпературные свойства резин. Максимум для БНКС-18 достигается при введении 3 масс. ч. ГК и для БНКС-28 при введении 4 масс. ч. при минус 20 °С составляет 0,63 и 0,56 соответственно, что на 29 и 40% выше по сравнению с контрольными смесями. Для резин на основе БНКС-40 этот показатель увеличивается с увеличением содержания ГК.

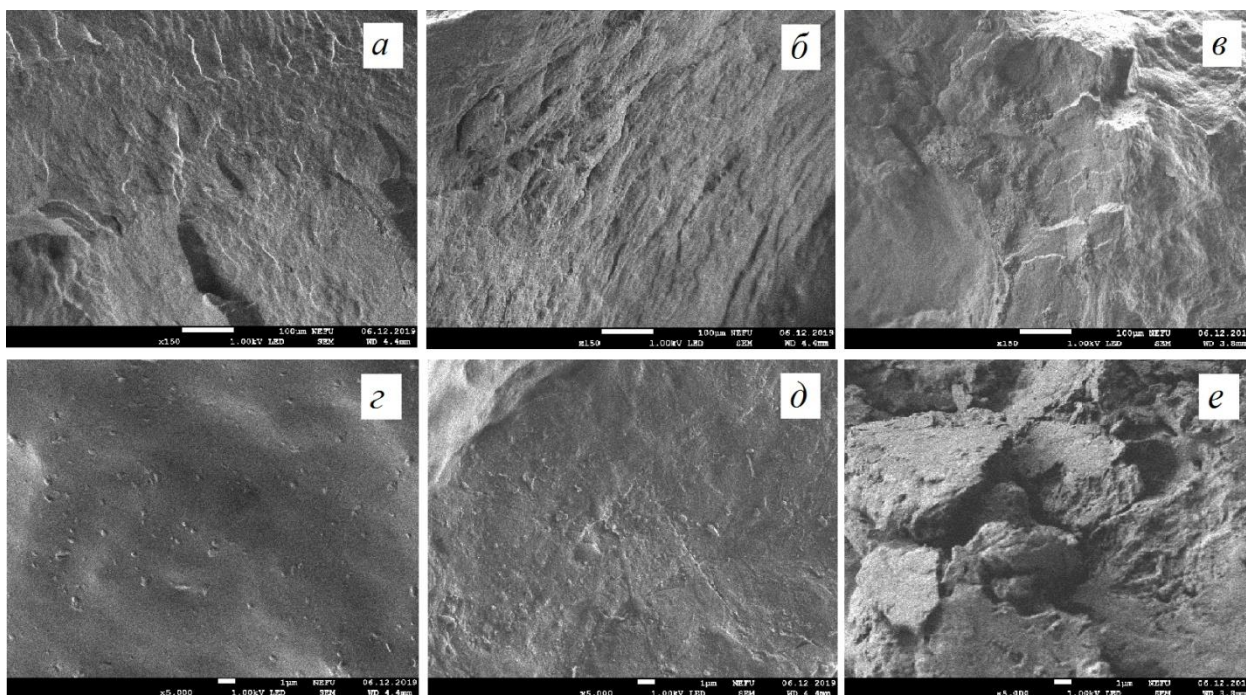
Таблица 11

Влияние гидролизата коллагена на коэффициент морозостойкости для резин на основе ЭПХГ

Образец	Средние значения коэффициента морозостойкости K_v при температуре -50 °С
ЭПХГ + 0 масс. ч. ГК	0,66±0,06
ЭПХГ + 1 масс. ч. ГК	0,67±0,03
ЭПХГ + 2 масс. ч. ГК	0,68±0,11
ЭПХГ + 3 масс. ч. ГК	0,59±0,04
ЭПХГ + 4 масс. ч. ГК	0,55±0,09
ЭПХГ + 5 масс. ч. ГК	0,47±0,12

Для резин на основе ЭПХГ коэффициент морозостойкости от содержания ГК выше 3 масс. ч. снижается, что может быть связано с особенностями структуры исследованных резин и степенью вулканизации эластомерной матрицы.

С целью подтверждения возможности прививки гидролизата коллагена к макромолекуле каучука были проведены исследования структуры модифицированных материалов с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 1). Для этого были изготовлены образцы, содержащие только каучук БНКС-18 и гидролизат, затем они были прогреты в гидравлическом прессе при 150 °С в течение времени, соответствующего продолжительности вулканизации исследованных выше резин.



a – БНКС-18; *б* – БНКС-18, содержащий 1 масс. ч. ГК; *в* – БНКС-18, содержащий 3 масс. ч. ГК; *г* – БНКС-18; *д* – БНКС-18, содержащий 1 масс. ч. ГК; *е* – БНКС-18, содержащий 3 масс. ч. ГК.

Микрофотографии *a, б, в* сделаны при увеличении в 150 раз,
г, д, е – увеличение в 5000 раз.

Рисунок 1 – Электронные микрофотографии образцов каучуков, прогретых в прессе

Из рис. 1. *б, в, д, е* видно, что добавление 1 и 3 мас.ч. гидролизата в каучук БНКС-18, не содержащий вулканизирующие агенты, приводит к существенному изменению фазовой морфологии эластомера, что служит косвенным доказательством участия гидролизата в образовании новых поперечных связей с макромолекулой каучука. Чем выше концентрация введенного ГК, тем наблюдаются более сильные изменения микрорельефа поверхности образцов.

В выводах сформулированы основные результаты работы:

1. Разработаны рецептуры и технология получения модельных резиновых смесей на основе эпихлоргидринового, бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих гидролизат коллагена.

2. Выявлено, что полученный ГК увеличивает скорость вулканизации резин на основе полярных каучуков в 2-3 раза по сравнению с исходным.
3. При введении 3 масс. ч. ГК в БНКС-18 наблюдается уменьшение остаточной деформации сжатия на 9 %, что является положительным фактом, поскольку улучшает восстанавливаемость эластомерного материала после термического старения.
4. Установлено, что резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих гидролизат коллагена, обладают более высоким уровнем морозостойкости по сравнению с композицией, не содержащей ГК, что может быть связано со сшиванием ГК с макромолекулами каучука.
5. На примере каучуков на основе ЭПХГ, БНКС-18 и БНКС-28 , содержащих только гидролизат коллагена проведен анализ модельных каучуков, направленный на изучение плотности вулканизационной сетки резин. Проведенные исследования показали, что для модельных смесей на их основе степень набухания уменьшается, т.е. возможно гидролизат коллагена проявляет свойства вторичного вулканизирующего агента.
6. Гидролизат коллагена является полифункциональной добавкой, его можно рассматривать в качестве вторичного вулканизирующего агента, ускорителя вулканизации.
7. Гидролизат коллагена по-разному влияет на свойства резин исходя из их природы. Его предпочтительнее вводить в полярные каучуки, поскольку в данном случае влияние выше. Это связано с возможностью образования дополнительных сшивок в материале при введении гидролизата коллагена, что подтверждает существенное увеличение скорости вулканизации резиновых смесей.