**Федеральное агентство по образованию по Российской Федерации**

Московская Государственная Академия

Тонкой Химической Технологии

им. М.В. Ломоносова

Факультет: Химии, физики и технологии переработки

полимеров.

Специальность: 071000 "Материаловедение и технология

новых материалов"

Кафедра: Химия, физика полимеров и полимерных материалов

им. Б. А. Догаткина.

На правах рукописи

Квалификационная работа

**Модификация биологически активными системами синтетического полиизопрена.**

Заведующий кафедрой ХФП и ПМ, проф., д.х.н. Шершнев В.А.

Руководитель к.х.н.Гончарова Ю.Э.

Консультанты:

по охране труда и промышленной ст. преп. Вареник О.Н.

экологии,

по экономической части, доцент к.т.н.Аристов O.В.

Студентка гр. ПС-64 Киркина О.В.

МОСКВА 2005 г.

**Содержание**

1. Введение………………………………………………………..…………….3

2. Литературный обзор………………………………………..………………..4

2.1. Строение и состав НК………………………………………..….…………4

2.2. Структура латекса гевеи.……………………………………......…………6

2.3. Роль липидной компоненты в структуре и свойствах натурального каучука………………………………………………………………………….8

2.4. Модификация синтетических каучуков биологически активными не каучуковыми компонентами НК и их аналогами…………………………...10

3. Объекты исследования………………………………………………..……..17

4. Методы исследования…………………………………………….…………26

5. Экспериментальная часть…………………………………………………...30

5.1. Влияние липидов на свойства СКИ-3 и резиновых смесей на их основе………………………………………………………….………………...30

5.2. Исследование свойств резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих соевый белок…………………………………………………………….…36

5.3. Изучение влияния соевой муки на свойства резиновых смесей на основе СКИ-3…………………………………..…………………………………..40

6. Обсуждение результатов…………………………………………………….44

7. Охрана труда…………………………………………………..……………..50

8. Промышленная экология……………………………………………………71

9. Экономическая часть………………………………………………………...81

10. Выводы………………………………………………………………………92

11. Список литературы…………………………………………………………94

**1. Введение**

В настоящее время в резиновой промышленности применяют широкий спектр каучуков, однако большую часть промышленного потребления составляют натуральный и синтетический полиизопрены. До сих пор натуральный каучук (НК) остается эталоном каучука общего назначения, обладающим комплексом свойств. Высокий уровень свойств изделий из НК в значительной степени обусловлен наличием в его составе белковых веществ.

По ряду технических параметров, таких, как когезионная прочность, термомеханическая стабильность, устойчивость к раздиру и др., НК по-прежнему не имеет аналогов, и для обеспечения потребностей многих областей техники и медицины, наша страна вынуждена приобретать за рубежом натуральный каучук и латекс натурального каучука.

Основными потребителями НК сегодня являются шинная промышленность, авиация, медицина и медицинская промышленность.

Отсутствие на территории нашей страны климатических зон, пригодных для произрастания каучуконосных растений, делает наиболее перспективным поиск путей направленной модификации синтетических каучукоподобных полимеров с целью получения материала, могущего заменить НК по технически важным физико-химическим параметрам

Модификация синтетического каучука должна обеспечивать улучшение свойств смесей и резин по целому ряду показателей: когезионных свойств смесей, упруго-гистерезисных, адгезионных и усталостных свойств резин. Поэтому, модификация СПИ белковыми фрагментами, представляется, одним из наиболее перспективных способов улучшения потребительских свойств СПИ. Это подтверждается имеющимися, пока недостаточными для практической реализации попытками модификации.

Целью нашего исследования, было изучение влияния липидов и белковых фрагментов на свойства СПИ и полученных эластомерных композиций на его основе.

## 2. Литературный обзор

* 1. **. Строение и состав НК**

Натуральный каучук (НК) – биополимер изопреноидной природы, типичный представитель широкого класса изопреноидов растительного происхождения, он вырабатывается в растениях, произрастающих в разных регионах мира (бразильская гевея, американская гваюла, среднеазиатский кок-сагыз) [1], представляет собой на 98 – 100% стереорегулярный циз-полиизопрен. По данным Танаки [2] строение природного НК может быть представлено в виде следующей формулы:



*w* – конец молекулы весьма высокого молекулярного веса представлен аллильным и тремя транс-изопреновыми звеньями, далее идет протяжный цис-полиизопреновый участок цепи, молекула заканчивается аллильной спиртовой группой на ∝-конце, которая в ходе биосинтеза связана с пирофосфатной группой, отщепляемой при присоединении следующего циc-изопренового звена или после окончания биосинтеза.[3,4]

В природных латексах из гевеи и гваюлы всегда, кроме того, присутствуют пирофосфаты мономеров и олигомеров пренолов – предшественники полиизопрена [5,6].





ДМАПФ ИППФ



Морапренол пирофосфат

Биосинтез каучука в растительных клетках связан с мембранами, которые в основном построены из липидов и белков. Основным компонентом мембранных липидов в растительных клетках является лецитин (фосфатидилхолин):



R,R – нормальная цепь С15 – С17 разной степени не насыщенности.

Из белков, присутствующих в латексе НК, наибольшее внимание исследователей привлекает полимераза каучука – фермент, ведущий полимеризацию, который присутствует как в связанном с каучуком состоянии, так и в растворе. Связь с полиизопреновой цепочкой осуществляется предположительно через пирофосфат на конце растущей цепи или по α-звену через присоединение на двойную связь [7]. В патенте США [8] описаны выделение и очистка этого фермента, его молекулярная масса оказалась порядка 44-36 кДж. Вероятнее всего, именно наличие в НК связанного белка и составляет тот остаточный белок в количестве 1 %, который обнаруживается в НК марки RSS, например.

О структуре других компонентов НК практически ничего достоверного на молекулярном уровне не известно.

* 1. **. Структура латекса гевеи**

Как известно, биосинтез НК происходит в латексе каучуконосных растений, причем полимеризация мономера ИППФ протекает на поверхности мелких структур, окруженных мембраной, состоящей из белков и липидов [9]. Предполагается, что растущая гидрофобная цепь каучука проникает внутрь мембранной структуры, а гидрофильный α-конец обращен наружу в серум где происходит взаимодействие с ИИПФ с помощью расположенного в мембране белкового катализатора – фермента полимеразы каучука. По мере накопления каучука внутри мембранных структур они увеличиваются в размере и превращаются в большие каучуковые глобулы [10]. Окружая каучуковую глобулу, вещества мембраны (липиды, белки) выполняют дополнительную функцию стабилизации латекса, предотвращают слипание глобул (коагуляцию латекса). Показано, что большинство липидов, содержащихся в латексе НК, связаны с глобулами каучука [9].

Другой аспект заключается в том, что фосфолипиды могут быть важнейшими факторами для каучуковой полимеразы при ее функционировании в процессе роста частиц, и фосфолипиды могут присутствовать в составе латексных частиц в качестве составной части аппарата биосинтеза каучука[11,12]. В связи с этим интересно, что для выделения частиц, ведущих активный биосинтез каучука из латекса гваюлы успешно использовали гель-фильтрацию, как первый шаг очистки при выделении каучук - синтезирующих глобул латекса [7].

В специфическом строении каучуковых глобул, предшествующих формированию коагулированного латекса НК, заложен, по-видимому, ключ к объяснению его уникальных физико-механических параметров как материала для шинных резин [13].

Попадая внутрь НК и будучи равномерно распределенными, по объему каучука, вещества мембран не могут не оказывать определенного влияния на различные параметры этого уникального природного материала. Правильно подобрать состав добавок, их природу и степень диспергирования в полиизопрене – вот задача, которую, на наш взгляд, следовало ставить в ходе разработки метода модификации синтетического полиизопрена с целью приближения свойств, к свойствам НК.

**2.3. Роль липидной компоненты в структуре и свойствах**

**натурального каучука**

Липиды представляют собой большую группу природных соединений, они находятся в составе клеточных структур всех живых организмов. Липиды свежего латекса натурального каучука состоят из жиров, триглициридов, 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 Hevea ассоциирована с частицами каучука [13], 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.

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.

**2.4. Модификация синтетических каучуков биологически активными не каучуковыми компонентами НК и их аналогами**

Необходимость совершенствования свойств синтетического полиизопрена требует поиска путей его модификации. Одним из актуальных направлений является получение синтетического аналога натурального каучука. Очевидно, что получение аналога НК не равнозначно получению идентичного углеводорода. В комплексной структуре природного полиизопрена важная роль принадлежит некаучуковым веществам, большую часть которых составляют липиды, связанный и несвязанный белок, оказывающие влияние на весь комплекс свойств натурального каучука.

В настоящее время в зарубежных странах проводятся исследования по изучению механизма биосинтеза НК в растениях с целью моделирования данного процесса в промышленности с целью получения синтетического аналога натурального каучука [14].Также проводятся работы по выделению биокаталитических систем с применением биотехнологических приемов[15]. Эти исследования имеют большую теоретическую ценность, однако, ввиду их необычайной сложности, носят поисковый характер.

В нашей стране также проводились исследования биосинтеза каучука в культуре клеток и тканей растений-каучуконосов [16]. Полученное вещество содержало незначительную часть полиизопрена. В целом, получено низкомолекулярное окисленное соединение [17].

Одним из путей решения задачи совершенствования синтетического полиизопрена, сближения с НК, может служить химическая модификация СКИ-3. Правомерность такой задачи подтверждается наличием функциональных групп в молекулярных цепях НК, положительное влияние которых на свойства каучука известно [18,19,20]. 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.

Особый интерес в этом отношении представляет собой химическая модификация каучука на стадии его изготовления за счет введения в полимерные цепи реакционоспособных функциональных групп.

Для выбора наиболее рациональных путей химической модификации проводились исследования по выявлению общих закономерностей влияния функциональных групп различного типа на структуру и свойства резин и влиянию факторов, ответственных за улучшения ряда характеристик резиновых смесей и вулканизаторов. При этом специфика действия модифицирующих функциональных групп практически не зависит от молекулярной основы полимера [21], а определяется главным образом их природой, которая оказывает влияние на характер химического и физико-химического взаимодействия между компонентами резиновой смеси, определяющего технологические и эксплуатационные свойства резин: межфазное взаимодействие эластомера с наполнителем, энергетический спектр вулканизационных связей, скорость и степень сшивания, стабильность эластомерных композиций при переработке и эксплуатации.

Наиболее перспективным представляется введение групп, обладающих полифункциональным действием, обеспечивающих положительное влияние на все факторы. Получены положительные результаты по модификации СПИ бинарным системам функциональных групп (аминоароматических и ангидридных), обеспечивающих повышение когезии смесей, приближающейся к уровню НК, модуля упругости резин, их адгезии к корду, усталостной выносливости [22].

Особенно важно взаимодействие модифицированного эластомера с техническим углеродом, так как это играет важную роль в усилении резин, которое обусловлено образованием как физических, так и химических связей, количество и соотношение которых может меняться в зависимости от свойств взаимодействующих компонентов. Введение в полимерную структуру амидных, аминоэфирных, нитроаминоароматических и ангидридных групп усиливает взаимодействие эластомера с техническим углеродом, а сложноэфирные группы не оказывают подобного влияния [21].

Одним из таких путей модификации синтетического полиизопрена может быть введение в эластомерную матрицу белковых фрагментов, которые присутствуют в НК, или в простейшем случае, аминокислот входящих в состав белков НК. Попытки модифицировать синтетический полиизопрен белками и аминокислотами предпринимаются давно, однако, эти опыты не выходят за стадию лабораторных испытаний [23].

Во ВНИИСКе совместно с НИИШПом были проведены исследования образцов СКИ-3, модифицированных разными типами белковых фрагментов при различных условиях их введения: при синтезе на стадии выделения из раствора [24]. Повышенное содержание азота, обнаруженное после экстракции ацетоном и водой, свидетельствует о присоединении белковых фрагментов к каучуку.

Ведение в каучук белковых веществ позволило несколько повысить когезионные свойства, модуль упругости, сопротивление раздиру [25]. Однако, для большинства образцов при различных условиях введения белковых фрагментов наблюдалось повышение структурирования каучуков, что приводило к ухудшению технологических свойств[24].

Эффективным способом модификации синтетического цис-1,4 полиизопрена может являться химическая иммобилизация на эластомерной матрице белковых фрагментов [26].

Белки могут вступать в реакцию радикальной полимеризации с мономерами типа стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и другими [27]. Известна привитая сополимеризация кератина с винильными соединениями [28]. Данные примеры совместной полимеризации относятся к типу привитой сополимеризации мономеров на белки.

Однако непосредственное химическое взаимодействие полиизопрена с аминокислотами и белка осуществить не удается, вследствие отсутствия реакционноспособности относительно друг друга. Подобного рода взаимодействия могут быть реализованы различными косвенными путями [29].

* активированием молекул белка и аминокислот введением в их состав функциональных групп, реакционноспособных по отношению к макромолекулам полиизопрена [22]. Для усиления реакционной способности белков их предварительно можно обработать галогенами или диазосоединениями [30];
* активированием полиизопреновой матрицы введением в ее структуру функциональных групп, реакционноспособных по отношению к белкам и аминокислотам. Этот вариант представляет наибольший интерес, так как он, очевидно, реализуется в процессе биосинтеза НК и обеспечивает фиксацию белковых фрагментов на полиизопреновой матрице. В структуре НК обнаружены различные функциональные группы, в частности альдегидные и эпоксидные [22], реакционноспособные по отношению к белкам и аминокислотам, что, очевидно, и делает возможным протекание данного процесса;
* использованием соединений, активирующих процессы взаимодействия между белками, аминокислотами и полиизопреном, например, окислительно-востановительных систем, инициирующих процессы прививки фрагментов белка на молекулу полиизопрена [31];
* использованием аминокислот и белков с функциональными группами, способными в специфических условиях переработки, например, при латексной технологии, взаимодействовать с макромолекулами полиизопрена [32].

С целью поиска оптимальных условий проведения процесса была предпринята попытка систематического исследования указанных выше возможных способов иммобилизации белков и аминокислот.

При модификации синтетического полиизопрена аминокислотами и белками эффективно предварительное активирование эластомерной матрицы введением в нее ангидридных групп за счет взаимодействия с малеиновым ангидридом. Это обусловлено тем, что способы иммобилизации ряда белков и ферментов на данных функциональных группах широко известны и детально исследованы [33,34]. Выше были описаны свойства модифицированных этими функциональными группами эластомеров, резиновых смесей и вулканизатов на их основе.

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 [35]. 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 [23].

Увеличение реакционной способности некоторых специфических аминокислот в составе белковой фракции НК, к числу которых относятся, в частности цистин, может происходить в латексе.

Среди функциональных групп аминокислот особое внимание привлекают сульфгидрильная, или тиоловая SH-группа цистеина и дисульфидная S-S-группа цистина. Это связано с высокой химической реакционной способностью этих групп, легко вступающих в разнообразные реакции со многими типами соединений, и может объясняться большим значением SH- и S-S-групп для специфических функций ряда ферментов (как, например Ко-фермента) и других биологически активных белков.

Использование серосодержащих аминокислот, таких как цистин, в промышленном масштабе сопряжено с трудностями экономического характера. В настоящее время проводятся изыскания технологий получения биологически активных веществ, получаемых из отходов мясомолочной промышленности [36]. Поиск более дешевых и доступных модификаторов привел к изучению возможности использования в качестве модифицирующей добавки гидролизата кератинового белка (ГКБ) [37]. Содержания в нем серосодержащих аминокислот доходит до 11%. Исследования модификации вводной дисперсии СКИ-3 ГКБ показали, что в результате модификации происходит взаимодействие кератинового белка с полиизопреновой дисперсией. Значительно улучшаются физико-механические свойства пленок из модифицированного ДСКИ-3.

Механическое введение белка в матрицу синтетического полиизопрена оказывает незначительное влияние на свойства смесей на его основе. Введение 1,6% мас. белка (количества, близкого к содержанию его в НК) вызывает изменение структуры синтетического каучука, приближая ее к структуре матрицы НК. Однако, последняя термодинамически более стабильная, чем структура системы СКИ-3 – несвязанный белок.

В товарном НК белок можно разделить на три вида: белок, связанный с молекулой каучука через пирофосфат в процессе синтеза, или продукт ферментативного гидролиза белка, образующийся в процессе обработки НК; белок, окружающий каучуковую глобулу и связанный с каучуком через посредник – молекулу фосфолипида; белок серума, осажденный вместе с каучуком в процессе коагуляции латекса, но химически с ним не связанный.

Первый вид белка смоделировать трудно, однако можно получить второй вид белка, связанного с каучуком через молекулу фосфолипида. Источником подобных комплексов могут стать микроорганизмы, содержащие подобные комплексы (напрмер, липопротеины) в своих мембраннах, или синтетический комплекс, причем вместо фосфолипидов могут выступать некоторые другие ПАВ [38].

Известны работы [39] по иммобилизации липидов и их аналогов на полимеры, при этом следует отметить возможность адсорбционной иммобилизации липидов.

В работах проведенных в МИТХТ совместно с НИИШП было показано, что добавки природных биополимеров в СКИ-3 придают последнему физико-механические свойства, приближающиеся к свойствам НК [39].

На первом этапе работы был выполнен качественный анализ по веществам, присутствие которых в латексе НК было достоверно установлено и строение которых достаточно достоверно доказано. В качестве таких веществ были выбраны: гидрофобный белок из латекса гевеи, растворимые белки серума того же латекса, лецитины разного происхождения, синтетические олигопренолфосфаты и пирофосфаты, а также гидрофобные белки и липидно-белковые смеси микробиологического и животного происхождения. Депротеинизацию торговых сортов НК (исходных, не подвергавшихся пластификации) проводили в разбавленных растворах (растворители – гексан, толуол) путем обработки активными добавками с последующим отделением белковой компоненты методом препаративного ультрицентрифугирования, затем депротеинизированный каучук выделяли сушкой под вакуумом в мягких условиях [40]. О содержании белка судили по определению азота с использованием прибора Кельдаля и анализу ИК-спектров.

Изомеризацию осуществляли в растворе толуола и в блоке путем обработки каучука оксидом серы, варьируя длительность и температуру. Об изменениях микроструктутры судили по появлению сигналов, соответствующих поглощению протонов trans – конфигурации звена изопренов в спектрах ЯМР, прибор Bruker – 500, ММР характеризовали методом ГПХ.

Кинетика кристаллизации является более медленной для фракции с низким содержанием белка по сравнению с нефракционированными образцами [41]. Однако основное влияние на кинетику статической кристаллизации (полупериод кристаллизации) оказывает не содержание белка, а содержание карбоновых кислот.

Изучение кристаллизации показало, что депротеинизированные образцы демонстрируют ориентационные эффекты при гораздо большем относительном удлинении (500 – 700 % ) вместо 200 – 300 %для исходных, однако температура плавления кристаллической фазы депротеинизированных образцов в опытах по статической кристаллизации при этом практически не изменяется и составляет Тпл = 10-12оС.

Кинетика кристаллизации образцов с меньшим содержанием белка является более медленной, однако увеличение содержания белка выше 2–3 % масс. почти не влияет в дальнейшем на кинетику кристаллизации.

**3. Объекты исследования**

**Натуральный каучук**



Натуральный каучук (НК) – биополимер изопреноидной природы, типичный представитель широкого класса изопреноидов растительного происхождения, он вырабатывается в растениях, произрастающих в разных регионах мира (бразильская гевея, американская гваюла, среднеазиатский кок-сагыз) [1], представляет собой на 98 – 100% стереорегулярный циз-полиизопрен. Технические характеристики использованного в данной работе натурального каучука представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1

Технические характеристики НК RSS1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Загрязнённость, определённая на сите 45 мкм, %, не более | Начальная пластичность по Уоллесу, не менее | Показатель сохранения пластичности (ПСП), не менее | Содержание летучих веществ, %, не более | Содержание золы, %, не более |
| 0,5 | 33-47  тип 40 | 40 | 1,0 | 1,0 |

**СКИ-3**



Изопреновый каучук получают путем стереоспецифической полимеризации изопрена в растворе на катализаторах Циглера-Натта при температуре 30-

50 оС. Структура и химический состав:

Содержание цис-1,4-звеньев

транс-1,4 - 0-4%

Содержание Звеньев 1.2 и 3.4 в сумме 1-5%

Общая непредельность - 94-98%

Средневязкостная масса Мŋ – (350-1300)\*103. Физические свойства СКИ подобны свойствам НК. Изопреновый каучук кристаллизуется при -25оС. Наименьшее относительное удлинение, при котором наблюдается образование кристаллической фазы при 20оС, составляет 300-400%. Параметр растворимости δр равен 16.8 (МДж/М3)1/2 [42]

Для изучения влияния биологически активных систем на комплекс свойств синтетических каучуков и резин на их основе были выбраны следующие продукты:

### **Липидный остаток биомассы Rhodobacter capsulatus**

### Из биомассы Rhodobacter сapsulatus (представитель аноксигенных фотосинтезирующих микроорганизмов) направленно получают бактериопурпурин для медицинских целей. Кроме того, биомасса Rhodobacter capsulatus может быть источником других ценных биологически активных соединений.

**Биомасса Rhodobacter capsulatus**

### 

### 

### 

### 

###### Бактериопурпурин

Выход на сухую биомассу 0.80%

**Липидный остаток**

Выход на сухую биомассу 6.45%

Биотехнологический способ получения бактериопурпурина позволяет получать это ценное вещество с выходом не превышающим 1% на сухую биомассу. При этом образуются липидные отходы, которые не используются и могут быть источниками ценных БАС, в частности, ВЖК (насыщенных и ненасыщенных).

После проведения качественного анализа липидного остатка, на основании сравнения хроматографической подвижности, составляющих его веществ с хроматографическими характкристиками стандартных образцов и с учетом литературных данных, был сделан вывод о составе липидного отхода биотехнологического процесса переработки биомассы Rhodobacter capsulatus.

Идентификацию компонентов в липидном остатке Rhodobacter capsulatus проводили на основании результатов ТСХ в сравнении со свидетелями (образцы свободных жирных кислот и ацилглицеридов, токоферола, фитола) и на основании литературных данных.

На хроматограмме обнаружили: каротиноидные углеводороды, токоферолы, кислотосодержащие каротиноиды, высшие жирные кислоты, высшие жирные спирты. Для ТСХ анализа использовали систему петролейный эфир – этилацетат, 9:1.

Проведенное исследование, направленное на обнаружение полярных липидов показало их отсутствие в составе липидного остатка, что подтверждает гидролитическое расщепление фосфолипидов при щелочной обработке биомассы, в ходе которой выделяется бактериопурпурин, где в качестве образца сравнения использовали коммерческий лецитин, а детекцию проводили с помощью обработки хроматограммы, молибденовым синим [43].

Для количественного анализа других компонентов липидного остатка было проведено разделение компонентов смеси методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле. При использовании в качестве элюента бензола получили концентраты, обогащенные БАС различной природы.

#### Таблица 3.2

#### Процентный состав выделенных концентратов из липидного остатка биомассы Rh. Cap.

|  |  |
| --- | --- |
| Состав концентратов | Содержание, % |
| каротиноидные углеводороды | 3.9 |
| токоферолы | 5 |
| кислородосодержащие каротиноиды и высшие жирные  кислоты (ВЖК) | 65.5 |
| ВЖК | 5 |
| ВЖК и фитол | 19.7 |

Далее проведенное при помощи ТСХ и ГЖХ фракционирование концентратов, позволило установить преобладающие ВЖК после предварительной их этерификации метиловым спиртом (табл. 3.3). На основании ГЖХ анализа можно сделать вывод, что липидный отход обогащен ВЖК, состав которых после переработки биомассы остался неизменным, а количество практически не уменьшилось. Следовательно, липидный отход является ценным источником БАС.

Выделение фракции, кислородосодержащих каротинойдов показало, что преимущественно преобладают в липидном остатке сфероидены. Общий, выход которого, от липидного остатка составил 14%.

#### Таблица 3.3

Данные ГЖХ анализа метиловых эфиров ВЖК липидного остатка биомассы Rhodobacter capsulatus.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| №  пика | Обозначение  ВЖК | Название  ВЖК | Время  удерживания  мин | Содержание  ВЖК, %\* |
| 1 | Cl4:0 | миристиновая | 1.5 | 0.98 |
| 2 | С16:0 | пальмитиновая | 3.7 | 3.5 |
| 3 | Cl6:l | пальмитолеиновая | 5.2 | 3.9 |
| 4 | Cl8:0 | стеариновая | 6.8 | 2.2 |
| 5 | C18:l | олеиновая | 8.2 | 90.1 |

\*-Среднее из трех измерений

Выбор белковой компоненты для модификации синтетического полиизопрена был обусловлен тем, что данные белки имеют состав и содержание аминокислот, близкий к составу белка НК.

**Соевый белковый изолят PROFAM 974**

Профам 974 – изолированный соевый белок – растворимый диспергируемый продукт, разработанный для использования в пищевых системах, где требуется высокофункциональный белок.

# Таблица 3.4

##### Химический состав соевого изолята PROFAM 974

|  |  |
| --- | --- |
| Химический состав, % | |
| Влага, максимум | 6,5 |
| Белок, минимум | 90 |
| жир (по экстрагированию эфиром) | 1 |
| зола, максимум | 5 |
| рН (при диспергировании в воде 1:10) | 6,8 - 7,3 |

Таблица 3.5

##### Микробиологический состав соевого изолята PROFAM 974

|  |  |
| --- | --- |
| Микробиологические данные | |
| Общая бактериальная обсемененность, максимум | 30000/г |
| Сальмонелла (класс П) | отрицательно |
| Е Coli | отрицательно |

Таблица 3.6

Основные аминокислоты соевого изолята PROFAM 974

|  |  |
| --- | --- |
| Аминокислоты (г/100г белка) | |
| Лизин | 6,4 |
| Треонин | 4.4 |
| Лейцин | 7,8 |
| Изолейцин | 4,8 |
| Валин | 4,9 |
| Триптофан | 1,3 |
| Фенилаланин | 5,1 |
| Тирозин | 3,4 |
| Метионин | 1,3 |
| Цистин | 1,4 |
| Гистидин | 2,7 |

# Таблица 3.7

Минеральные вещества соевого изолята PROFAM 974

|  |  |
| --- | --- |
| Минеральные вещества (Мг/100г) | |
| Натрий | 1300 |
| Калий | 150 |
| Кальций | 100 |
| Фосфор | 850 |
| Железо | 15 |
| Магний | 50 |

# **Мука соевая дезодорированная полуобезжиренная**

Мука соевая дезодорированная полуобезжиренная (ГОСТ 3898-56) производится из генетически немодифицированнойсои, повышает биологическую и питательную ценность любого продукта, обогащая его белками, витаминами A, B1, B2, РР, жиром, лецитин. В пищевых системах соевая мука обладает уникальными функциональными свойства и (образование эмульсий, сорбция жира и воды, пенообразующая способность, гелеобразование).

Таблица 3.8

Химический состав соевой муки, %

|  |  |
| --- | --- |
| Белок (не менее) | 43 |
| Жир (не более) | 8 |
| Влага (не более) | 9 |
| Углеводы (не более) | 28 |
| Диетическая клетчатка | 16 |

# Таблица 3.9

Аминокислотный состав соевой муки

|  |  |
| --- | --- |
| Аминокислоты (г/100г протеина) | |
| Лизин | 6,2 |
| Треонин | 4,3 |
| Лейцин | 7,9 |
| Изолейцин | 4,2 |
| Валин | 4,6 |
| Триптофан | 1,2 |
| Фенилалнин | 5,1 |
| Тирозин | 4,1 |
| Метионин | 1,5 |
| Цистин | 1,4 |
| Гистидин | 2,4 |

# Таблица 3.10

Количество изофлавонов в соевой муке

|  |  |
| --- | --- |
| Изофлавоны (мкг/г) | |
| Дайдзеин | 2100 |
| Генистеин | 1850 |
| Глицетеин | 221 |

# Таблица 3.12

Микробиологический анализ соевой муки

|  |  |
| --- | --- |
| Микробиологический анализ | |
| Станд. чашечный подсчет, max | 25000/г |
| Сальмонелла | Отрицат |
| Е. Coli | Отрицат. |

Мука соевая дезодорированная полуобезжиренная зарегистрирован в Минздраве РФ и имеет гигиенический сертификат.

**Ингредиенты резиновых смесей:**

**Сера** - основной вулканизующий агент. Представляет собой желтый порошок высокой степени дисперсности, α=3,0 кг/м3, tпл=114°C, ГОСТ 127-82

**Оксид цинка.** Белый порошок. Растворяется в минеральных кислотах, уксусной кислоте, водных щелочах, не растворяется в воде. Является активатором вулканизации. d=5,47-5,56 г/см , tпл=1800°С, М=80. ГОСТ 161-69

**Стеариновая кислота (С17Н35СООН)**

Порошок или хлопья белого, серого или светло-коричневого цвета в зависимости от сорта: α=1060-1100 кг/м3, tпл=324,4°C. Является активатором вулканизации в комплексе оксидом цинка.

Для вулканизации резиновой смеси использовали серную вулканизующую систему.

**Сульфенамид Т (ТББС).**

N-третбутил-2-бензтиазолсульфенамид.

Предназначен для использования в качестве ускорителя серной вулканизации. Относительная молекулярная масса 238,39. Порошок светло-желтого цвета. Температура плавления 109°С.

Для проведения ряда физико-химических исследований использовался **петролельный эфир –** бесцветная, легковоспламеняющаяся жидкость, представляющая собой самую низкокипящую фракцию бензина. Это смесь углеводородов не содержащая ароматических соединений. Состав и свойства непостоянны. Плотность около 685 кг/м3 ; плотность пара по воздуху около 2,5; в воде не растворим.

**Ацетон -**диметилкетон, пропанон . СН3СОСН3 – бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом. Молекулярный вес 58,08; плотность 790,8 кг/м3; температура плавления -95,35оС; температура кипения 56,24оС, растворимость в воде неограниченная.

Для вулканизации резиновых смесей использовали серную вулканизационную систему. В качестве ускорителя применялся третбутил-2-бензтиазолилсульфенамид(ТББС). Состав резиновой смеси приведен в табл.3.13

Таблица 3.13

Состав резиновой смеси, масс. ч. (ИСО 1658)

|  |  |
| --- | --- |
| Каучук | 100 |
| Оксид цинка | 6 |
| Стеариновая кислота | 0,5 |
| Сера | 3,5 |
| Сульфенамид Т | 0,7 |
| БАС | переменно |

**4. Методы исследования**

Приготовление резиной смеси и вулканизация образцов.

Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах при температуре 50оС. Вулканизацию проводили в прессе с электрообогревом при температуре 150оС. Время вулканизации различно для каждой смеси и выбиралось в соответствии с оптимумом вулканизации.

Стандартные методы исследования.

* Определение упруго-прочностных свойств каучуков, резиновых смесей и вулканизатов при растяжении на динамометреINSTRON 1122 (ГОСТ270, ГОСТ262)
* Определение прочностных свойств резин при растяжении (ГОСТ 270-75). Испытания проводились на разрывной машине с малоинерционными силоизмерителями (ГОСТ 7762-74).Верхний зажим разрывной машины связан с силоизмерительным механизмом, нижний с электродвигателем, который приводит зажим в движение. При испытании по ГОСТ 270-75 скорость движения нижнего зажима составляет 500 мм/мин.

Образцы в виде лопаточек вырубались на вырубном прессе, при помощи шанцевого ножа с шириной рабочего участка 6,2 и 4,0 мм. Затем лопаточки маркировались и отмечался рабочий участок длиной l=20 мм, измерялась толщина образцов а (мм). После этого образец закрепляли в зажимы разрывной машины и снимали следующие характеристики: значение разрывной прочности, значение нагрузки при различных удлинениях, относительное удлинение при разрыве и остаточное удлинение.

Напряжение при удлинении вычисляется по формуле:

f = P/S ; [MПа]

где P – нагрузка при данном удлинении;

S = a b – площадь поперечного сечения образца;

b – ширина рабочего участка.

Прочность разрыва можно вычислить по формуле:

f = Pp/S ; [МПа]

где Рр – нагрузка при разрыве [44].

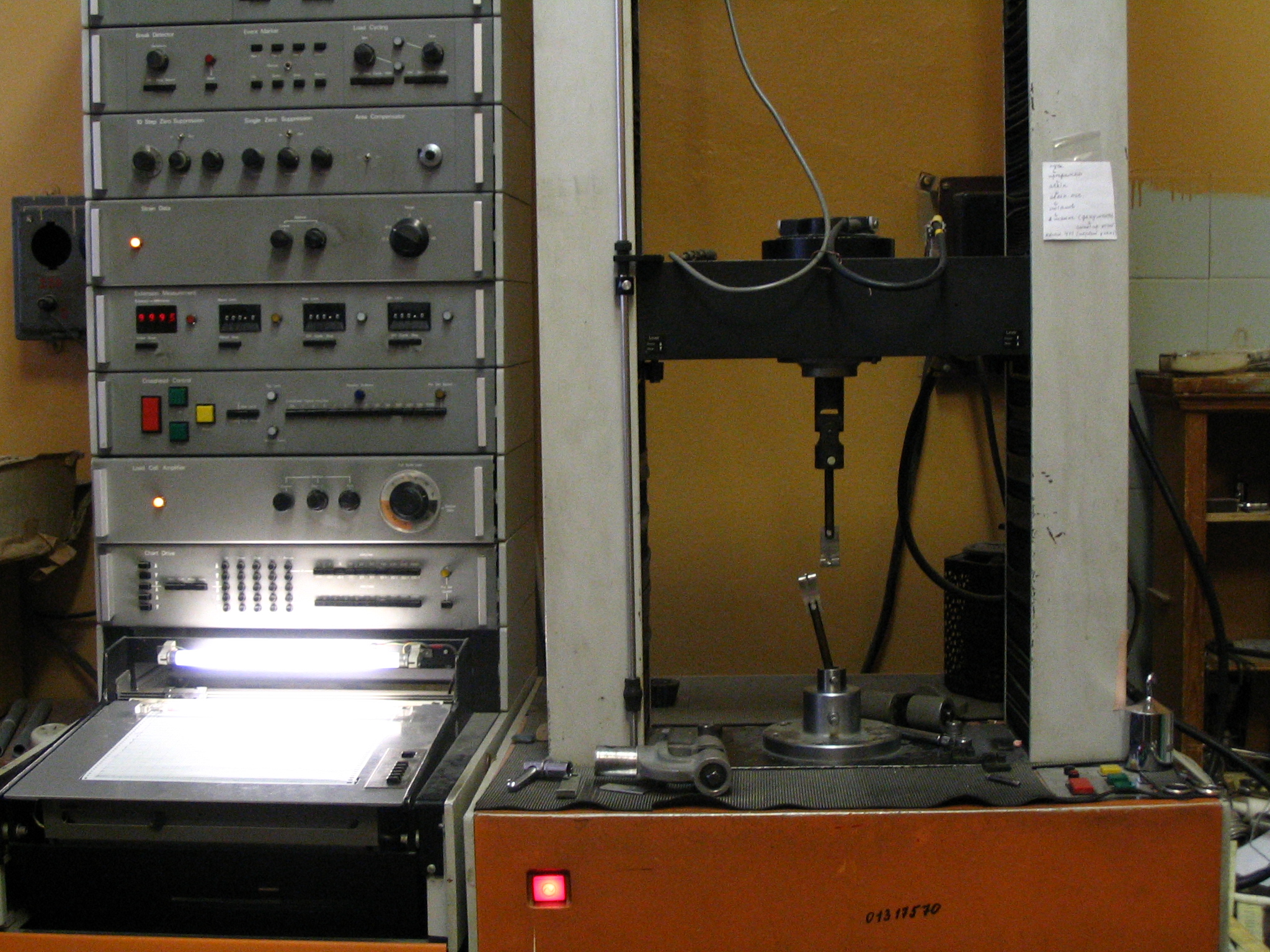


Рис. 4.1 Разрывная машина INSTRON 1122

Определение динамических характеристик резиновых смесей проводилось на вибрационном сдвиговом реометре фирмы "Монсанто" - роторном ODR. Применение в этом приборе микропроцессорной и компьютерной техники, использование высокочувствительных датчиков обеспечивает эффективный контроль качества и свойств, его использование значительно сокращает продолжительность проведения испытания, анализ и проведение расчетов.

**Реомерт ODR**

Тестируемый каучук помещают в уплотнение полости тестера, под начальное прессование обслуживанием меняющейся температуры. Двуконусный диск залегает среди пластов в тестируемом куске и вибрирует между малой амплитудой малого ротационного типа. Эта акция усиливается со сдвиговыми усилиями, направленными на исследуемый материал. И торсионная сила обуславливает колебания диска, зависящего от подвижных, негибких свойств каучука. Крутящий момент записывается автографически, как функция времени.

Директивная пропорционалность между крутящим моментом и

жесткостью не может быть ожидаемой, при всех условиях теста. Амплитуда колебаний составляет 1,

Аппаратура прибора состоит из следующих основных частей:

1 . амперметр

2. матричная полость(штамп)

3. матричный затвор (перегородки)

4. диск из прочной стали

5. дисковый колебатель (виброметр)

6. вращающаяся измерительная система, которая включает в себя отдельные части: измеритель, перо, температурный измеритель

7. колибрация крутящегося преобразующего датчика и записыватель Такие приборы применяют для определения скорости вулканизации

вместо определения физико-механических свойств по серии образцов, вулканизованных разное время. Применение реометров позволяет довольно точно выявить изменения концентрации агента вулканизации или состава вулканизующей системы, определить время достижения оптимума и вид плато вулканизации, изменения вулканизата при перевулканизации.



Рис. 4.2 Вибрационный сдвиговый реометр фирмы "Монсанто"

**5. Экспериментальная часть**

**5.1. Влияние липидов на свойства СКИ-3 и резиновых смесей**

**на их основе**

Представляло интерес исследовать влияние липидного остатка Rh. Caps на когезионные свойства СКИ-3 в сравнении с НК. Липидный остаток биомассы Rh. Caps вводили в СКИ-3 в виде раствора в хлороформе в количестве 0,03, 0,075 и 0,120 мас. ч. Показано, что при введении липидного остатка в каучук условное напряжение при 100%-ом растяжении уменьшается с увеличением его содержания (табл. 5.1).Также наблюдается уменьшение условной прочности при растяжении с возрастанием содержания липидного остатка в каучуке СКИ-3. При этом, относительное удлинение имеет экстремальный характер поведения с изменением содержания липидного остатка: максимальное значение соответствует образцам с содержанием 0,075 мас. ч. Также заметно, что относительное удлинение у образцов с введённым липидным остатком выше, чем у исходного СКИ-3. Таким образом, введение данного липидного остатка не способствует увеличению когезионной прочности резиновых смесей на основе СКИ-3 до уровня НК.

Таблица 5.1

Влияние липидного остатка биомассы Rh. Caps на когезионные свойства СКИ-3.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Каучук | Содержание липидного остатка в каучуке, мас. ч. | Условное напряжение при 100%-ом растяжении, МПа | Условная прочность при растяжении, МПа | Относитель-ное удлинение, % |
| НК | - | 0,33 | 1,15 | 650 |
| СКИ-3 | - | 0,23 | 0,22 | 225 |
| СКИ-3 | 0,03 | 0,21 | 0,20 | 350 |
| СКИ-3 | 0,075 | 0,20 | 0,19 | 400 |
| СКИ-3 | 0.120 | 0,18 | 0,16 | 300 |

На основе, модифицированного липидами СКИ-3 были приготовлены резиновые смеси, состав которых приведен в таблице 3.13 .Смешение проводилось на лабораторных вальцах. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли при температурах 150 оС, 155 оС. На вибрационном роторном реометре фирмы “Монсанто” оценивали комплекс вулканизационных свойств резиновых смесей.

Введение липидного остатка биомассыRhodobacter capsulatus существенно повлияло на вулканизационные характеристики резиновых смесей. Снижается индукционный период вулканизации с увеличением содержания липидного остатка в каучуке, также снижается время достижения оптимума вулканизации по сравнению с СКИ-3 (рис. 5.1). При введении в каучук 0,03 мас. ч., минимальный крутящий момент несколько уменьшается, однако при дальнейшем увеличении содержания липидного остатка наблюдается рост минимального крутящего момента. Введение в каучук 0,03 и 0,075 мас.ч. липидного остатка несколько увеличивает максимальный крутящий момент по сравнению с СКИ-3 (табл. 5.2). Кроме того, введение липидного остатка в количестве 0,120 мас. ч. приводит к существенному увеличению максимального крутящего момента, что приближает его к максимальному моменту резин на основе НК. Также наблюдается рост степени вулканизации и скорости вулканизации.

# Таблица 5.2

Вулканизационные характеристики смесей на основе СКИ-3, модифицированного липидным остатком биомассыRhodobacter capsulatus (150о)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| каучук | Содержание Л.О. в каучуке, мас. ч. | Индукционный период вулканизации, TS | Время достижения оптимума вулкани зации, мин ТС(90) | Крутящий момент, ф\*дм | | Степень вулканизации, ф\*дм  Мmax- Мmin | Скорость вулканизации  1  (ТС(90)- TS) |
| Мmin | Мmax |
| НК | - | 7,5 | 12,5 | 4,6 | 20,8 | 16,2 | 0,13 |
| СКИ-3 | - | 19 | 25 | 2,8 | 17 | 15,6 | 0,17 |
| СКИ-3 | 0,03 | 18,4 | 24,5 | 2,6 | 17,6 | 16,1 | 0,16 |
| СКИ-3 | 0,075 | 17,3 | 23 | 3 | 17,3 | 15,8 | 0,17 |
| СКИ-3 | 0,120 | 16,75 | 21,5 | 3 | 18,3 | 16,8 | 0,21 |



Как видно из рисунка 5.2 вулканизация ускоряется почти в два раза при увеличении температуры на 5 градусов. Следует отметить усиление влияния содержания липидного остатка в каучуке на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3: уменьшился индукционный период вулканизации, увеличивается значение максимального крутящего момента с увеличением содержания липидного остатка, самое высокое значение максимального крутящего момента у каучука СКИ-3 с содержанием 0,120 массовых частей липидного остатка, но минимальный крутящий момент ниже, нежели чем у других образцов, а следовательно самая высокая степень сшивания. Однако минимальный крутящий момент выше у образца с минимальным содержанием липидного остатка. Время достижения оптимума вулканизации существенно уменьшается, как это можно видеть из рисунка 5.2 и таблицы 5.5. Степень вулканизации остается неизменной (такая же, как и у СКИ-3) у образцов с липидным остатком 0,03 и 0,075,а при введении 0,120 масс.ч степень вулканизации резко возрастает. Наблюдается снижение времени достижения оптимума вулканизации, с увеличением содержания липидного остатка в резиновой смеси, однако происходит рост скорости вулканизации.

Таблица 5.3

Вулканизационные характеристики смесей на основе СКИ-3, модифицированного липидным остатком биомассыRhodobacter capsulatus (155о)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| каучук | Содержание липидного остатка в каучуке, мас. ч. | Индукционный период вулканизации, TS | Время достижения оптимума вулкани зации, мин ТС(90) | Крутящий момент, ф\*дм | | Степень вулканизации, ф\*дм  Мmax- Мmin | Скорость вулканизации  1  (ТС(90)- TS) |
| Мmin | Мmax |
| НК | - | 4 | 7,8 | 5 | 20 | 14,9 | 0,26 |
| СКИ-3 | - | 13 | 17 | 3,3 | 17,5 | 14,3 | 0,25 |
| СКИ-3 | 0,03 | 11,6 | 14,3 | 3,3 | 17,5 | 14,3 | 0,37 |
| СКИ-3 | 0,075 | 9,5 | 11,8 | 2,9 | 17,3 | 14,3 | 0,43 |
| СКИ-3 | 0,120 | 7,9 | 10,5 | 2,5 | 18,1, | 15,6 | 0,42 |

Рис. 5.2 Влияние содержания липидного остатка

биомассы Rh. caps. на вулканизационные

характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3

(155 С)

0

5

10

15

20

25

0

5

10

15

20

25

время, мин.

крутящий момент, ф\*дм

НК

СКИ-3

СКИ-3 + 0,03м.ч. Л.о.

СКИ-3 + 0,075м.ч. Л.о.

СКИ-3 + 0,120м.ч. Л.о.

Рассматривая влияние липидного остатка биомассы Rhodobacter capsulatus на зависимость напряжения от деформации было установлено, что у всех образцов резиновых смесей на основе СКИ-3 наблюдается резкий скачок упруго-прочностных характеристик практически при одном и том же значении деформации (рис. 5.5), причем, наиболее заметно положительное влияние 0,075 м.ч липидного остатка биомассыRhodobacter capsulatus на увеличение условного напряжения.



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

Рассматривая влияние соевого белка на когезионные свойства резиновый смесей 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. 5.4). Условная прочность при растяжении несколько снижается, при большом содержания соевого белка в каучуке. Также наблюдается рост относительного удлинения с увеличением содержания массовых частей соевого белка в каучуке.

Таблица 5.4

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 | Условная прочность при растяжении, МПа | Относитель-ное удлинение, % |
| СКИ-3 | - | 0,14 | 0,06 | 410 |
| СКИ-3 | 1 | 0,14 | 0,07 | 340 |
| СКИ-3 | 3 | 0,13 | 0,05 | 410 |
| СКИ-3 | 6 | 0,15 | 0,06 | 375 |
| СКИ-3 | 10 | 0,16 | 0,06 | 390 |
| СКИ-3 | 15 | 0,16 | 0,05 | 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 масс.ч. соевого белка. Однако введение дозировки свыше10 масс.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, снижается.

Таблица 5.5

Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3, модифицированного соевым белком. (150оС)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| каучук | Содержание  соевого белка в каучуке, мас. ч. | Индукционный период вулканизации, TS | Время достижения оптимума вулкани зации, мин ТС(90) | Крутящий момент,  ф\*дм | | Степень вулканизации, ф\*дм  Мmax- Мmin | Скорость вулканизации  1  (ТС(90)- TS) |
| Мmin | Мmax |
| СКИ-3 | - | 17,3 | 20,5 | 4,8 | 18,5 | 16,2 | 0,31 |
| СКИ-3 | 1.мас.ч | 15,9 | 18,5 | 1,7 | 17,5 | 16 | 0,38 |
| СКИ-3 | 3.мас.ч | 14,4 | 17,8 | 1,6 | 17,9 | 16,3 | 0,29 |
| СКИ-3 | 6.мас.ч | 12,5 | 16,3 | 2,2 | 19 | 17,2 | 0,26 |
| СКИ-3 | 10.мас.ч | 11 | 14,8 | 2 | 20 | 18,1 | 0,26 |
| СКИ-3 | 15.мас.ч | 11 | 15 | 2 | 20,3 | 18,3 | 0,25 |



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



**5.3. Изучение влияния соевой муки на свойства резиновых смесей на основе СКИ-3**

Рассматривая влияние соевой муки на когезионные свойства резиновый смесей на основе СКИ-3, было установлено, что условное напряжение при 100%-ом удлинении растет с увеличением содержания соевой муки в смеси; (табл. 5.6). Условная прочность при растяжении начинает расти при увеличении содержания соевой муки в смеси свыше 5 мас. ч. Однако относительное удлинение начинает снижаться с увеличением содержания соевой муки в резиновой смеси на основе СКИ-3.

Таблица 5.6.

Влияние соевой муки на когезионные свойства резиновой смеси на основе СКИ-3.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Каучук | Содержание соевой муки в каучуке, мас. ч. | Условное напряжение при 100%-ом растяжении, МПа | Условная прочность при растяжении, МПа | Относитель-ное удлинение, % |
| СКИ-3 | - | 0,14 | 0,06 | 410 |
| СКИ-3 | 1 | 0,12 | 0,05 | 450 |
| СКИ-3 | 3 | 0,13 | 0,05 | 430 |
| СКИ-3 | 6 | 0,13 | 0,07 | 320 |
| СКИ-3 | 10 | 0,14 | 0,07 | 355 |
| СКИ-3 | 15 | 0,15 | 0,05 | 450 |

Рассматривая влияние соевой муки на вулканизационные характеристики смесей на основе СКИ-3, можно отметить что индукционный период вулканизации снижается с увеличением содержания масс.ч. соевой муки. Время достижения оптимума вулканизации имеет неоднозначный характер как видно из таблицы 5.7. С увеличением содержания соевой муки в каучуке минимальный крутящий момент снижается. Максимальный крутящий момент увеличивается с введение 1 мас.ч., однако при введении 3 и 6 мас.ч снижается, и при дальнейшем увеличении содержания соевой муки в резиновой смеси начинает снова возрастать. Степень вулканизации также растет с увеличением содержания соевой муки в резиновой смеси на основе СКИ-3.С введением в резиновую смесь 1 мас. ч. соевой муки скорость вулканизации существенно возрастает, а дальнейшее введение соевой муки снижает данную характеристику.

Таблица 5.7

Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3, модифицированного соевой мукой. (150оС)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| каучук | Содержание соевой муки в каучуке, мас. ч. | Индукционный период вулканизации, TS | Время достижения оптимума вулкани- зации, мин ТС(90) | Крутящий момент,  ф\*дм | | Степень вулканизации, ф\*дм  Мmax- Мmin | Скорость вулканизации  1  (ТС(90)- TS) |
| Мmin | Мmax |
| СКИ-3 | - | 16,8 | 19,5 | 4,8 | 18,5 | 16,2 | 0,37 |
| СКИ-3 | 1.мас.ч | 13,8 | 15,5 | 2,7 | 19,3 | 16,6 | 0,59 |
| СКИ-3 | 3.мас.ч | 14 | 16 | 2,3 | 18,8 | 16,6 | 0,5 |
| СКИ-3 | 6.мас.ч | 11,3 | 14 | 2,2 | 18,8 | 16,7 | 0,37 |
| СКИ-3 | 10.мас.ч | 9,8 | 16,5 | 2,1 | 19,2 | 17 | 0,14 |
| СКИ-3 | 15.мас.ч | 8 | 13 | 2 | 19,5 | 17,5 | 0,2 |



Рассматривая влияние различного содержания соевой муки на условную прочность, видно, что данная величина снижается с увеличением содержания соевой муки в резиновой смеси на основе СКИ-3. Однако условное напряжение при 500%-ом удлинении возрастает и достигает максимального значения при содержании соевой муки 10 мас. ч., но не достигает уровня НК, после чего наблюдается незначительное падение.



**6. Обсуждение результатов**

В настоящее время эталоном для каучуков общего назначения является натуральный каучук. В нашей стране большое распространение получил его аналог – синтетический ПИ, который, однако, уступает НК по ряду важных свойств: когезионной прочности, сопротивлению раздиру, теплостойкости и другим. Необходимость улучшения свойств СПИ требует поиска новых путей его модификации. Поскольку, в природном ПИ важная роль принадлежит не каучуковым веществам, таким как связанный и несвязанный белок и липиды, введение в СПИ белковых фрагментов представляется одним из наиболее перспективных способов улучшения его потребительских свойств.

Модификация СПИ белковыми фрагментами, представляется, одним из наиболее перспективных способов улучшения потребительских свойств СПИ. Это подтверждается имеющимися, пока недостаточными для практической реализации попытками модификации.

Ведение в каучук белковых веществ позволило несколько повысить когезионные свойства, модуль упругости, сопротивление раздиру. Однако, для большинства образцов при различных условиях введения белковых фрагментов наблюдалось повышение структурирования каучуков, что приводило к ухудшению технологических свойств.

Эффективным способом модификации синтетического цис-1,4 полиизопрена может являться химическая иммобилизация на эластомерной матрице белковых фрагментов.

Белки могут вступать в реакцию радикальной полимеризации с мономерами типа стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и другими. Известна привитая сополимеризация кератина с винильными соединениями. Данные примеры совместной полимеризации относятся к типу привитой сополимеризации мономеров на белки.

Однако непосредственное химическое взаимодействие полиизопрена с аминокислотами и белка осуществить не удается, вследствие отсутствия реакционноспособности относительно друг друга. Подобного рода взаимодействия могут

быть реализованы различными косвенными путями. При введении в каучук биологически активных систем на основе гидрофобизированного белка, являющегося продуктом переработки вторичного сырья мясомолочной, пищевой и фармацевтической промышленности, можно существенно улучшить свойства смесей на основе модифицированного таким образом каучука, кроме того, данный способ является экологически и экономически перспективным способом модификации.

Таким образом, для модификации СПИ биополимерами целесообразно использовать микробные белки и липиды, являющиеся источником комплекса липидов и белков.

Целью работы было изучение влияния микробных липидов и белковых фрагментов на свойства СПИ и полученных эластомерных композиций на его основе. В качестве объектов исследования были выбраны биологически активные соединения:

- Липидный остаток биомассы Rhodobacter capsulatus.

Из биомассы Rhodobacter сapsulatus (представитель аноксигенных фотосинтезирующих микроорганизмов) направленно получают бактериопурпурин для медицинских целей. Кроме того, биомасса Rhodobacter capsulatus может быть источником других ценных биологически активных соединений:

каротиноидных углеводородов - 3.9%, токоферолов - 5%, кислородосодержащих каротиноидов и высших жирных кислот - 65.5% , ВЖК - 5%, ВЖК и фитолов - 19.7%. Выделение фракции, кислородосодержащих каротиноидов показало, что преимущественно преобладают в липидном остатке сфероидены. Общий выход, которого от липидного остатка составил 14%. Процентный состав ВЖК от липидного остатка биомассы Rhodobacter capsulatus:

миристиновой – 0,98%, пальмитиновой - 3,5%, пальмитолеиновой – 3,9%, стеариновой – 2,2%, олеиновой – 90,1%,

- Соевый белок, имеющий близкий состав с белком НК и соевая мука:

Соевый белковый изолят PROFAM 9704.

Профам 974 – изолированный соевый белок – растворимый диспергируемый продукт, разработанный для использования в пищевых системах, где требуется высокофункциональный белок.

# - Мука соевая дезодорированная полуобезжиренная

Мука соевая дезодорированная полуобезжиренная (ГОСТ 3898-56) производится из генетически немодифицированнойсои, с целью повышения биологической и питательной ценности любого продукта, обогащая его белками, витаминами A, B1, B2, РР, жиром, лецитином.

Исследования влияния биологически активных соединений на когезионные свойства СКИ-3 и смесей на его основе, показало, что при введении липидного остатка биомассыRhodobacter capsulatus в каучук условное напряжение при 100%-ом растяжении уменьшается с увеличением его содержания (табл. 5.1).Также наблюдается уменьшение условной прочности при растяжении с возрастанием содержания липидного остатка в каучуке СКИ-3. При этом, относительное удлинение имеет экстремальный характер поведения с изменением содержания липидного остатка: максимальное значение соответствует образцам с содержанием 0,075 мас. ч. Также заметно, что относительное удлинение у образцов с введённым липидным остатком выше, чем у исходного СКИ-3. Таким образом, введение данного липидного остатка не способствует увеличению когезионной прочности резиновой смеси на основе СКИ-3 до уровня НК, что может указывать на пластифциирующий эффект липидов (табл. 5.1.).

Введение липидного остатка биомассы Rhodobacter capsulatus существенно повлияло на вулканизационные характеристики резиновых смесей. Снижается индукционный период вулканизации с увеличением содержания липидного остатка в каучуке, также снижается время достижения оптимума вулканизации по сравнению с СКИ-3. Липиды увеличивают скорость вулканизации, поэтому для смесей на основе СКИ-3, содержащего липидный остаток необходимо меньшее количество ускорителей вулканизации, чем для немодифицированного каучука по-видимому, это связано с лучшим диспергированием вулканизационной системы в каучуке и более эффективной вулканизацией, так как липидный остаток Rhodobacter capsulatus содержит преимущественно высокомолекулярные каротиноидные углеводороды и высшие жирные кислоты. Было установлено, что у всех образцов резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих липидный остаток наблюдался резкий скачок упруго-прочностных характеристик практически при одном и том же значении деформации (рис. 5.5). При этом более высокой прочностью обладают резины на основе СКИ-3, содержащего 0,075 мас. ч. липидного остатка. Дальнейшее увеличение их содержания приводит к некоторому ухудшению свойств, что может быть связано с усилением пластифицирующего эффекта.

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 масс.ч. соевого белка. Однако введение дозировки свыше 10 масс.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. Белки увеличивают скорость вулканизации, из таблицы 5.5 видно, что при введении 1 мас. ч. скорость вулканизации увеличивается, но при дальнейшем увеличение соевого белка в резиновой смеси снижает скорость вулканизации, так как белки являются вторичными ускорителями [44]. Также белки применяются и в смеси с неорганическими наполнителями. Неорганические наполнители, смешанные с соевым белком, могут давать вулканизованные и невулканизованные резины с высоким модулем и твердостью. Примером может служить смесь 2000 г мела и 600 г 10 % суспензии соевой муки, применяемая для наполнения бутадиен-стирольного каучука [44].

В синтетические белки соевый белок можно вводить в количестве от 1 до 10 мас.ч. Но чем больше содержание соевого белка в смеси СКИ-3, тем хуже механические свойства полимера. Так из рисунка 5.5 видно, что условное напряжение при 500%-ом удлинении растет, однако по достижении 10 мас. ч. начинает падать.

Исследования соевой муки, в качестве наполнителя резиновых смесей на основе натурального каучука показали перспективность ее использования в качестве полуактивного наполнителя [45]. Соевая мука существенно улучшает механические свойства резиновых смесей. При ее введении в смесь на основе СКИ-3, наблюдался рост условного напряжения при 500 % - ом удлинении при увеличении содержания соевой муки в резиновой меси до 10 мас. ч., но не достигает уровня НК, после чего наблюдается незначительное падение (рис. 5.7).

Рассматривая влияние соевой муки на когезионные свойства резиновый смесей на основе СКИ-3, было установлено, что условное напряжение при 100%-ом удлинении растет с увеличением содержания соевой муки в смеси; (табл. 5.6). Условная прочность при растяжении начинает расти при увеличении содержания соевой муки в смеси свыше 5 мас. ч. Однако относительное удлинение начинает снижаться с увеличение содержания соевой муки в резиновой смеси на основе СКИ-3.

Анализируя влияние соевой муки на вулканизационные характеристики смесей на основе СКИ-3, можно отметить что индукционный период вулканизации снижается с увеличением содержания масс.ч. соевой муки. Время достижения оптимума вулканизации имеет неоднозначный характер как видно из таблицы 5.7. С увеличением содержания соевой муки в каучуке минимальный крутящий момент снижается. Максимальный крутящий момент увеличивается с введение 1 мас.ч., однако при введении 3 и 6 мас.ч снижается, и при дальнейшем увеличении содержания соевой муки в резиновой смеси начинает

снова возрастать. Степень вулканизации также растет с увеличением содержания соевой муки в резиновой смеси на основе СКИ-3.С введением в резиновую смесь 1 мас. ч. соевой муки скорость вулканизации существенно возрастает, а дальнейшее введение соевой муки снижает данную характеристику.

Таким образом, изучение влияния липидов и белковых фрагментов на свойства СПИ и полученных эластомерных композиций на его основе, показало, что липиды и белковые фрагменты, вводимые в резиновую смесь на основе СКИ-3, позволяют получить каучук с улучшенным комплексом свойств, приближающихся к уровню НК.

**7. Охрана труда**

**Введение**

Под охраной труда понимают систему законодательных актов и со­ответствующих им социально-экономических, гигиенических и органи­зационных мероприятий, обеспечивающих безопасность, сохранение здо­ровья и работоспособность человека в процессе труда.

При выполнении работы в лаборатории, необходимо уделять боль­шое внимание соблюдению норм и правил техники безопасности.

Мероприятия по охране труда ставят целью:

• Предупреждение производственного травматизма;

• Предупреждение профессиональных заболеваний;

• Повышение производительности труда.

Работа выполнялась на кафедре Химии и физики полимеров и процессов их переработки (ХФП и ПП) МИТХТ им.М.В.Ломоносова.

В ходе работы были использованы пожароопасные и токсичные ве­щества, а также электрооборудование. Для обеспечения безопасности ус­ловий труда необходимо знание пожароопасных и токсичных свойств ве­ществ и материалов, мер защиты и средств первой помощи, правил рабо­ты на электрооборудовании.

В данной работе не использовались радиоактивные вещества и другие источники ионизирующих излучений.

**7.1. Пожароопасные свойства горючих веществ и материалов и меры безопасности при работе с ними**

Липиды были предварительно растворены в 5 мл петролельного эфира и получены уже в жидком виде. Пожароопасные свойства веществ представлены в таблице 7.1 [46]

Таблица 7.1

Пожароопасные свойства веществ

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование веществ | Агрегатное сосотояние | Температура, °С | | | Пределы воспламенения | | Нижний концентрационный предел воспламенения аэровзвеси, г/м3 |
| вспышки | самовоспламенения | воспламенения | Концентрационные , % об. | Температурные, °С |
| СКИ-3\* | Тв. | 320 | 325 | 290 | - | - | - |
| НК\*\* | Тв. | - | 375 | 129 | - | - | - |
| Суль-  фенамид Т | Тв. | 140 | 305 | 140 | - | - | 22,5 |
| Петро-  лельный эфир | Ж. | -58…  -18 | 280…  320 | - | 0,7…8,0 | - | - |
| Стеариновая кислота | Тв. | 196 | 320 | 223 | - | - | - |
| Ацетон | Ж. | -19 | 485 | -5 | - | -19…+6 | - |
| Сера | Тв. (пыль) | 207 | 232 | 261 | - | - | 2,3 |
| ZnO | тв | 180 | 230 | 195 | - | - | 13 |

\* - изопреновый синтетический каучук

\*\* - натуральный каучук

В качестве средства пожаротушения для данных веществ, следует использовать воду со смачивателем и порошок ПФ.

Остальные вещества (липидные белки) негорючие, невзрывоопасные продукты, пылевоздушные смеси не взрывоопасны.

**7.2. Характеристики токсичных веществ и меры безопасности**

В ходе исследований, для изготовления резиновых изделий использовались такие вещества как сера, сульфенамид Т, оксид цинка, стеариновая кислота, которые вызывают загрязнение окружающей среды. Кроме того во время таких процессов как вулканизация происходит выделение в атмосферу вредных соединений. Характеристика токсичных применяемых ингредиентов приведена в таблице 7.2 [47]

Таблица 7.2

Токсикологическая характеристика веществ

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование веществ | Агрегатное состояние | Характер действия на организм | Меры предупреждения и средства первой помощи | ПДК р.з., мг/м3 | Класс опасности |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| СКИ | Тв. | Головная боль, нарушение сна, раздражительность | Свежий воздух | 40 | 3 |
| Сера | Тв. (пыль) | Бронхолёгочные заболевания, воспаление слизистой носа, кожные заболевания | Мытьё, респираторы | 2 | 1 |
| Сульфенамид Т | Тв. (пыль) | Вызывает дерматиты, аллергию, поражение дыхательных путей | Мытьё | 0,2 | 2 |
| Петролельный эфир | Ж. | Сведения не найдены | | | |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ZnO | Тв. | Вызывает головную боль, сухой кашель | Щелочные инъекции, Внутреннее введение глюкозы с аскорбиновой кислотой | 5 | 2 |
| Ацетон | Ж. | Вызывает раздражение слизистых оболочек носа, глаз, горла, головную боль | Свежий воздух, крепкий сладкий чай, кофе, ингаляция кислородом | 200 | 1 |
| Стеариновая к-та | Тв. | Отравление дыхательных путей, раздражение кожи | Частое мытьё | 1 | 1 |
| НК | Сведения не найдены | | | |  |

продолжение таблицы 7.2

При осуществлении технологического процесса нагрузка приходится в основном на мышечную и нервную системы человека. Окружающая производственная среда (температура, влажность, загрязнённость пылью ингредиентов и др.) вызывает изменение в функционировании органов дыхания, зрения, слуха, кровообращения. Остальные вещества(липидные белки) – малотоксичные продукты, не оказывают токсичного действия на организм и не обладают кумулятивными свойствами.

В рабочем помещении для защиты от вредного воздействия веществ необходимо использовать спецодежду, резиновые перчатки, респираторы, работать под тягой.

**7.3. Электробезопасность**

Классификация помещений по взрывопожароопасности в соответствии с правилами устройства электроустановок (ПУЭ), представлена в таблице 7.3

[48]

Таблица 7.3

Классификация помещений по взрывопожароопасности и выбор взрывозащищённого электрооборудования

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование помещений и участков | Класс помещений (зоны) | | Характерис-тики по степени опасности поражения электрическим током | Температур-ный класс | Уровень взрыво-защиты | Вид взрыво-защиты | Условные обозначения выбранного электро-оборудования |
| По взрыво-опасности | По пожаро-опасности |
| Лаборатория кафедры ХФП и ПП | В-1б | П-IIа | Помещения без повышенной опасности | Т3 | 2 | «е» | 2Ех II АТ3 |

Во взрыво- и пожароопасных химических лабораториях, осо­бенно при работе с взрывоопасными газами, парами, пылями, например с ацетоном, диэтиловым эфиром, электроустановки могут служить источниками воспламенения. Так, при неправильной эксплуатации или не­исправности электрооборудования возможны его перегрев или появление искровых разрядов, которые могут вызвать пожар или взрыв горючей среды, наносящий большой материальный ущерб, а иногда приводящий и к гибели людей. Поэтому необ­ходимо знать, какие требования предъявляются к электрообо­рудованию, работающему во взрывоопасных средах. Это элек­трооборудование отличается от общепромышленного не только конструкцией, но и тем, что оно выполнено по специальным правилам и может эксплуатироваться во взрывоопасных средах без опасности их воспламенения.

Параметры электросети 380/220 В, 50Гц

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием используются:

- заземление и зануление;

- защита от случайного прикосновения к токоведущим частям посредством применения оболочек и блокировок, независимо от напряжения.

**7.4. Анализ потенциальных опасностей и вредностей при выполнении экспериментальных исследований**

Анализ технологических операций с точки зрения потенциальных опасностей и вредностей при их осуществлении приведён в таблице 7.4 [47,48]

Таблица 7.4

Анализ технологических операций

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наимено-вание техно-логической операции | Оборудование, на котором осуществлялась техноло-гическая операция | Реактивы, использо-вавшиеся при проведении операции | Выявление опасности и вредности | Причины проявления данной опасности или вредности | Меры, обеспечи-вающие безопасное проведение техноло-гической операции |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Навеска ингредиентов | Электрические весы | СКИ, НК, сера, сулфенамид Т, ZnO, стеариновая к-та | Попадание пыли в дыхательные пути | Нарушение техники безопасности | Использование спецодежды |
| Смешение резиновых смесей | Вальцы | СКИ, НК, сера, сулфенамид Т, ZnO, стеариновая  к-та | Опасность повреждения кистей рук, повышенная запылённость воздуха | Открытые движущиеся механизмы, нарушение работы вентиляцион-ной системы | Работа в защитной одежде, кнопка (рычаг) аварийной установки вальцев. |

Продолжение таблицы 7.4

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Вулканиз-ация резиновых смесей | Электрический пресс | СКИ, НК, сера, сулфенамид Т, ZnO, стеариновая к-та | Поражение электрическим током; отравление вредными газами, выделяю-щимися в процессе вулканизации; попадание рук в зазор между закрываю-щимися плитами; ожог открытых частей тела (горячие плиты и вулканиза-ционные формы), пожар (ацетон) | Высокая темпе-ратура рабочих камер, пробои электрической фазы на корпус электро-оборудова-ния, нарушение работы местной вытяжной вентиляции, нарушение техники безопасности | Заземление корпуса пресса, вытяжная вентиляция, использование защитных рукавиц |
| Определение вязкости и вулканиза-ционных характеристик | Реометр | Пресс-сованные образцы НК и модифици-рованного СКИ-3 | Опасность получения термического ожога, опасность поражения электрическим током | Высокая температура рабочих камер, высокое напряжение электро-оборудования | Работа в защитных рукавицах, применение щипцов с длинной ручкой |
| Вырубка образцов | Вырубной нож | Свулканизованные образцы(НК, модифици-рованный СКИ-3) | Травмиро-вание конечностей | Нарушение техники безопасности | Соблюдение правил техники безопасности |
| Физико-механические ипытания | Разрывная машина | НК, модифици-рованный СКИ-3 | Шум, травми-рование конечностей, поражение электриче-ским током | Винтовая поверхность привода, трансмиссион-ная передача машины, высокое напряжения электрообору-дования | Регулярная смазка винтовой поверхности привода, предохра-нительный кожух, заземление |

**7.5. Санитарно-гигиенические условия в рабочем помещении**

7.5.1. Микроклиматические условия

Для исключения вредного влияния микроклиматических факторов на организм человека и создания нормальных условий труда параметры воздушной среды должны соответствовать СанПиН 2.2.4.548-96. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» устанавливают гигиенические требования к показателям микроклимата рабочих мест производственных помещений с учётом интенсивности энергозатрат работающих, времени выполнения работы, периодов года и содержат требования к методам измерения и контроля микроклиматических условий

Работа, проводимая в лаборатории ХФП и ПП, принадлежит к категории легких работ 1б. К легким работам 1б (затраты энергии организма 140-174 Вт) относят работы, производимые сидя, стоя или связанные с ходь­бой, но не требующие систематического физического напряжения или поднятия и переноса тяжестей.

Помещение характеризуется небольшим избытком тепла (до 20 ккал/м3).

В таблицах 7.5, 7.6, 7.7 приведены оптимальные, допустимые и интегральные показатели микроклимата на рабочих местах производственных помещений в соответствии с СанПиН 2.2.4.548-96

Таблица 7.5

Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений (СанПиН 2.2.4.548-96)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Период года | Категория работ по уровню энергозатрат, Вт | Температура воздуха, °С | Температура поверхностей, °С | Относительная влажность воздуха, % | Скорость движения воздуха, м/с |
| Холодный | 1б (140-174) | 21-23 | 20-24 | 60-40 | 0,1 |

Таблица 7.6

Допустимые величины показатели микроклимата на рабочих местах производственных помещений (СанПиН 2.2.4.548-96)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Сезон года | Категория работ по уровню энергозатрат, Вт | Температура воздуха, °С | | Температура поверхностей, °С | Относительная влажность воздуха, % | Скорость движения воздуха, м/с | |
| диапазон ниже опти-мальных величин | диапазон выше опти-мальных величин | для диапазона температур воздуха ниже оптимальных величин, не более | для диапазона температур воздуха выше оптимальных величин, не более |
| Холодный | 1б (140-174) | 19,0-20,9 | 23,1-24,0 | 18,0-25,0 | 15-75 | 0,1 | 0,2 |

Таблица 7.7

Рекомендуемые величины интегрального показателя тепловой нагрузки среды (ТНС-индекса) для профилактики перегревания организма

|  |  |
| --- | --- |
| Категория работ по уровню  энергозатрат, Вт | Величины интегрального показателя, °С |
| 1б (140-174) | 21,5-25,8 |

Для обеспечения нормальных микроклиматических условий необходимо улучшение метеоусловий в производственных помещениях химических производств и, прежде всего, это осуществляется технологическими средствами ещё на стадии проектирования – это автоматизация и механизация трудоёмких работ, производственных процессов. Обеспечение нормальных метеоусловий достигается также в результате уменьшения тепловых потерь, теплоизоляции аппаратов и трубопроводов, экранирования оборудования и обеспечения его герметичности, рациональной организации воздухообмена.

Микроклиматические условия соответствуют допустимым по СанПиНу с некоторыми отклонениями по влажности. Для обес­печения нормальных климатических условий предусмотрена приточно-вытяжная вентиляция и отопление.

7.5.2. Вентиляция и отопление

В лаборатории используется механическая общеобменная приточно-вытяжная вентиляция.

Для обеспечения притока свежего воздуха в лаборатории использу­ется естественная вентиляция. Норма подачи чистого воздуха составляет 20 м3/ч на человека.

В лаборатории имеется вытяжной шкаф с регулируемой мощно­стью, в котором проводятся работы с токсичными веществами. Вытяжной шкаф соединен с системой воздухоотводов, по которой удаляемый воздух транспортируется из помещения к месту выброса. Содержание вредных веществ в выбрасываемом воздухе после разбавления его наружным воз­духом не должно превышать предельно допустимых концентраций. Назначение локальной вентиляции - улавливание вредных паров из мест их выделения и предотвращение их перемешивания с воздухом ра­бочей зоны. Гигиеническое ее назначение состоит в том, что она позволя­ет сократить количество выделяемых в помещение вредных паров. С эко­логической точки зрения вредные выделения отводятся более интенсивно, чем при общеобменной вентиляции, что сокращает необходимый возду­хообмен и затраты на подготовку и очистку воздуха.

В лаборатории используется центральное водяное отопление. В процессе отопления возможно применение обогревателей.

7.5.3. Освещение

Правильная организация освещения рабочих мест в лаборатории играет важную роль для сохранения здоровья и безопасности труда. В лаборатории используется несколько видов освещения: естественное (освещение помещений дневным светом (прямым или отражённым), проникающим через световые проёмы в стенах), искусственное (освещение электрическими источниками света) и совмещённое (освещение, при котором недостаточное по нормам естественное освещение дополняется искусственным). Помещение освещается светильниками типа ЛСП-01 с лампами дневного света ЛД-40.\*

Работа выполнялась в двух лабораториях:

1) вулканизационный пресс - VIII разряд зрительной работы;

2) лаборатория кафедры ХФП и ПП – I разряд зрительной работы;

Нормы освещённости в рабочем помещении приведены в таблицах 7.8, 7.9 [49]

Таблица 7.8.

Нормы совмещённого освещения рабочих поверхностей в производственных помещениях (СНиП 23-05-95\*)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Характеристика зрительной работы | Наименьший или эквивалентный размер объекта различения, мм | Разряд и подразряд зрительной работы | Нормы КЕО *е*, % | |
| При верхнем или комбинированном освещении | При боковом освещении |
| Наивысшей точности | Менее 0,15 | I | 6,0 | 2,0 |
| Общее наблюдение за ходом производственного процесса: периодическое при периодическом пребывании людей в помещении | | VIII в | 0,2 | - |

\* СНиП 23-05-95 «Нормы проектирования. Естественноеосвещение»

Таблица 7.9

Нормируемые величины искусственной освещённости (в точке минимального значения) для производственных помещений (СНиП 23-05-95)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Характеристика зрительной работы | Наименьший размер объекта различения, мм | Разряд зрительной работы | Подразряд зрительной работы | Контраст объекта с фоном | Характеристика фона | Освещённость, лк | | |
| При системе комбинированного освещения | | При системе общего освещения |
| всего | в т.ч. общего |
| Наивысшей точности | Менее 0,15 | I | б | средний | тёмный | 3500 | 400 | 1000 |
| Общее наблюдение за ходом производственного процесса: | | | | | | | | |
| периодическое при периодическом пребывании людей в помещении | | VIII | в | Независимо от характеристик фона и контраста объекта с фоном | | - | 50 | - |

**Расчет искусственного освещения по методу коэффициента использования светового потока.**

Освещённость в лабораториях определяется по формуле [49]:

Е= (F\*n\*η)/(S\*k\*Z) (7.1)

Где F - световой поток одной лампы, лм; для ламп типа ЛД-40 F=2500 лм;

Е - нормативная освещенность, лк; Е1=50 лк; Е2=400 лк;

S - площадь пола помещений, м2; S1=18; S2=21

к - коэффициент запаса освещенности; принимаем к=1,5;

n - количество ламп, шт;

Z – поправочный коэффициент светильника, учитывающий неравномерность освещения, имеющий значение Z=1,15;

η - коэффициент использования светового потока, доли единицы.

Находим индекс площади помещений, который определяется по формуле:

i = S/(h\*(A+B)) (7.2)

где А и В - длина и ширина помещений, м; А1 = 6м; В1 = 3м; А2 = 7м; В2 = 3м

h - высота расчетная (расстояние от светильника до рабочей поверхности);

h1=2,2 м; h2=2,5 м

i1=3\*6/(2,2(3+6))=0,9; i2=7\*3/(2,5(3+7))=0,8

Данным индексам помещений соответствует η1=41%, η1=38%, при коэффициентах отражения потолка Рп = 70 % и стен Рс = 50 %.

Таким образом, количество ламп.

n1=E\*S\*k\*z/F\*η=50\*18\*l,5\*l,15 / 2500\*0,41=1,51

n2=E\*S\*k\*z/F\*η=400\*21\*l,5\*l,15 / 2500\*0,38=15,25

Принимаем для первой лаборатории 2 лампы (1 светильнк), для второй лаборатории 16 (8 светильников)

Делаем поверочные расчеты :

Е1 = 2500\*2\*0,41/(18\*1,5\*1,15) = 66

Е2 = 2500\*8\*0,38/(21\*1,5\*1,15) = 209

Расчёт показал, что освещённость во второй лаборатории соответствует нормам СНиП 23-05-95.

Для первой лаборатории не целесообразно использовать 2 лампы

(1 светильник), поэтому делаем перерасчет для ламп накаливания по формулам 7.1 - 7.2:

Исходные данные расчета:

Где F - световой поток одной лампы, лм; для ламп типа Б 215-225-40

F=415 лм;

Е1=50 лк; S1=18; к=1,5;

Z=0,9 (для ламп накаливания)

η - коэффициент использования светового потока, доли единицы.

При индексе помещения i=0.9 для светильника типа НСП-01 соответствует η=47%, при коэффициентах отражения потолка Рп = 70 % и стен Рс = 50 %.

Таким образом, количество ламп.

n1=E\*S\*k\*z/F\*η=50\*18\*1,5\*0,9 / 415\*0,47=6,2

Принимаем для первой лаборатории 8 ламп (8 светильников, расположенных равномерно по 4 в два ряда). В светильнике НСП-01 – одна лампа

Делаем поверочные расчет:

Е1 = 415\*8\*0,47/(18\*1,5\*0,9)=64,2

перерасчёт показал, что освещённость в первой лаборатории соответствует нормам СНиП 23-05-95(50лк<E1<75лк).

7.5.4. Шум и вибрация

Работа пресса, вальцев и разрывной машины сопровождается шумом и вибрацией, которые в большей или меньшей степени могут временно активизировать или подавлять определённые психические процессы организма человека. Физиопатологические последствия могут проявляться в форме нарушения функции слуха и других анализаторов, например вестибулярного аппарата, координирующей функции коры головного мозга, нервной или пищеварительной системы, системы кровообращения. Повышенные уровни вибрации и шума отрицательно влия­ют на КИП и другую аппаратуру, используемую в производстве и при переработке полимерных материалов, приводя к сниже­нию ее точности и уменьшению срока службы, что, в свою очередь, может привести к аварийным ситуациям. Все это об­условливает необходимость разработки и осуществления ком­плекса инженерно-технических и организационных мероприя­тий по снижению шума и вибраций до значений, установлен­ных санитарными нормами \*.

Шум и вибрация в производственных помещениях, как прави­ло, вызываются многими причинами, что создает определен­ные трудности в борьбе с ними и обычно требует одновремен­ного проведения комплекса мероприятий как

инженерно-технического, так и медицинского характера. Основными из них являются следующие:

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\* - санитарные нормы уровней шума рабочих мест СН 3223-85

санитарные нормы вибрации рабочих мест СН 3044-84

- устранение причин шума и вибрации или существенное их ослабление в источнике образования;

- изоляция источников шума и вибрации от окружающей сре­ды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропогла­щения;

- применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

- уменьшение плотности звуковой энергии помещений, отражений от стен, перекрытий (акустическая обработка);

- архитектурно-планировочные решения с рациональным размещением технологического оборудования, машин, меха­низмов;

организационно-технические мероприятия (малошумные технологические процессы, оснащение машин дистанционным управлением, рациональный режим труда и отдыха рабо­тающих и т. д.);

- применение средств индивидуальной защиты;

- профилактические мероприятия медицинского характера.

**7.6. Пожарная безопасность**

Поскольку в ходе работы используется электрооборудование, то велика вероятность образования электрических зарядов, источниками которых может быть неисправное электрооборудование, курение, применение открытого огня. Возникновение электрических зарядов представляет серьезную пожарную опасность, так как их накопление при определенных условиях может привести к искровому разряду. Если энергия искрового разряда будет превышать мини­мальную энергию зажигания горючих сред, используемых при работе, то возможно возникновение пожара или взрыва.

7.6.1. Определение категорий помещений по НПБ 105-03\*

Категории помещений по взрывоопасности и пожарной опасности определяются расчетным путем в соответствии с НПБ 105-03.

1) в лаборатории лборатория кафедры ХФП и ПП расчет ведется по ацетону. Расчет избыточного давления взрыва для горючих жидкостей (Р, кПа) проводится по формуле [46]:

Р = (Pmax - Po)\*(m\*Z/VCB\*рт)\*(100/Ccт)\*(l/KH) (7.3)

Где Рmax - максимальное давление взрыва стехиометрической газовоздушной

или паровоздушной среды в замкнутом объеме, допускается принимать

равным 900 кПа;

Р0 - начальное давление, допускается принимать равным 101 кПа;

М - масса горючих жидкостей, вышедших в результате расчетной аварии в помещении, вычисляем по формуле:

М = mp + mемк. + mсв.окр. (7.4)

Где mp - масса жидкости, испарившейся с поверхности разлива, кг;

mсв.окр. - масса жидкости, испарившийся с поверхностей, на которые нанесён применяемый состав, кг; mсв.окр.=0;

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\* - Нормы государственной противопожарной службы МЧС России «Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности. НБП 105-03».

mемк. - масса жидкости, испарившийся с поверхностей открытых ёмкостей, кг; mемк. = 0;

При этом каждое из слагаемых в формуле (4) определяется по формуле:

m =W\*Fu\*T (7.5)

Где W - интенсивность испарения, кг/с\*м2 ;

Fu - площадь испарения, м3; принимается из условия что 1л горючей жидкости разливается на 1 м2;

Т - время испарения, с; принимаем равным 3600 с.

Интенсивность испарения определяется по формуле:

W=10-6\* η \*M1/2\*Pнас (7.6)

Где η - коэффициент, принимаемый в зависимости от скорости и температуры воздушного потока над поверхностью испарения при температуре 22°С и скорости движения воздуха 0,1 м/с, принимаем равным 2,28;

М - молекулярная масса, г/моль; для ацетона равна 58,08 г/моль;

Рнас= давление насыщенного пара, кПа; для ацетона определяется по формуле: lgР=6,37551-1281,721/(237,088+tp) (7.7)

Где tp – расчётная температура, оС, в качестве которой следует принимать максимально возможную температуру воздуха в данном помещении в соответствующей климатической зоне или максимально возможную температуру воздуха по технологическому регламенту с учётом возможного повышения температуры в аварийной ситуации; tp=61оС

lgР=6,37551-1281,721/(237,088+61)=2,075

Рнас=119,05 кПа

W=10-6\*2,28\*(58,08)1/2\*119,05=2,07\*10-3

Z - коэффициент участия горючего во взрыве, принимаем равным 0,3;

Vсв. - свободный объем помещения,м3; составляющий 80% объёма геометрического;

Vсв. = 3\*6\*5\*0,8 = 72м3

Плотность газа определяется по формуле:

рг = М / [Vt(1+ 0.00367) \* tp] (7.8)

Vt - мольный объем, равный 22,412 моль/л;

Сст. -стехиометрическая концентрация ЛВЖ, вычисляется по формуле:

Сст.= 100/(1+4,84 β), (7.9)

Где β - стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания и определяется по формуле:

β = nc + (nH-nX)/4 – no/2, (7.10)

Где nс, nн, nо, nX - число атомов углерода, водорода, кислорода, галоидов в молекуле горючего;

Кн - коэффициент, учитывающий не герметичность помещения, равен 3 Получаем:

β = 3+6/4-1/2=4

Сст= 100/(1+4,84\*4) = 4,91

рг = 58,08/[22,413(1+0,003677\*61)]=2,12 кг/м3

m = 2,07\*10-3\*1\*3600 = 7,452 кг

ΔР = (900-101)\*(7,452\*0,3/72\*2,12)\*(100/4,91)\*(1/3) =79,4 кПа

При ΔР>5 кПа и tвсп<28°С, следовательно помещение относится к категории А.

Лаборатория 2 (пресс)

Расчет категории помещения находим по стеариновой кислоте, сере, сульфенамиду Т.

Gст.к-та=0,0015 кг; Gсера=0,012 кг; Gсульф.Т=0,0024 кг;

Qhi сера=92 МДж/кг;

Qhi ст.к-та=10,5 МДж/кг;

Qhi сульф.Т=38 МДж/кг;

S=10 м2;

Q=0,0015\*10,5+0,012\*9,2+0,0024\*38=0,016+0,011+0,1=0,13 МДж;

g=0,13/10=0,01 МДж2

т.к удельная пожарная нагрузка равна 0,01 МДж2,то помещение относится к категории В4.

7.6.2. Предупреждение пожаров и взрывов

Опасными факторами пожара, воздействующими на людей, являются открытый огонь и искры, повышенная температура окружающей среды, предметов, токсические продукты горения, пониженная концентрация кислорода.

Противопожарная защита обеспечивается системой предотвращения пожара и системой противопожарной защиты. Предотвращение пожара достигается предупреждением образования горючей среды.

Лаборатория обеспечена средствами пожаротушения, к которым относятся пенные огнетушители (ОХП-10, ОВП-10, ОУ-8, ОП-10), асбестовое волокно, сухой песок, а также вода. Для тушения ЛВЖ и ТЖ применяется углекислотный огнетушитель или химический пенный ОХП-10. Тушение электроустановок под напряжением производится с помощью ОУ-2 (не допускается тушить водой, ОХП-10).

В случае возникновения в лаборатории загорания и как следствие – пожара, необходимо выключить газ, вентиляцию, электроэнергию, вынести из помещения опасные вещества, сообщить о возникновении пожара и приступить к ликвидации загорания. Для сигнализации о пожаре установлены датчики ДТЛ. Необходимо провести эвакуацию людей из здания, которая условно подразделяется на три этапа:

1) движение людей от наиболее удалённого места их постоянного пребывания до эвакуационного выхода;

2) движение людей от эвакуационных выходов из помещения до выходов наружу (движение по коридорам или лестницам);

3) движение людей от выходов из загоревшегося здания и рассеивание их по территории предприятия.

**Заключение**

В ходе раздела рассмотрены:

-пожароопасные и токсические свойства материалов;

-категории взрыво- и пожароопасности помещения по ПУЭ и выбрано взрывозащищенное электрооборудования;

-потенциально опасные операции и указаны меры предосторожности при проведении этих операций;

-охарактеризованы санитарно-гигиенические условия лаборатории:

-микроклимат рабочей зоны;

-вентиляция и отопление;

-освещенние помещения; осуществлен расчет количества ламп для обеспечения норм безопасности;

-Шум и вибрация; Для соответствия санитарным нормам, в лабораториях используются звукоизоляционные кожухи, оборудование устанавливается на массивный фундамент на виброоснове.

-Описаны мероприятия и средства по пожарной защите и представлен расчёт пожарной категории помещения по НБП 105-03.

**8. Промышленная экология**

**Введение**

Важным требованием современности является экологизация науч­ных исследований, т.е. повышение эффективности использования объек­тов исследования наряду с улучшением качества природной среды. Це­лью раздела «Промышленная экология» является выявление влияния на природную среду выполнения дипломной работы.

Влияние человеческой деятельности на природу возрастало не только из-за увеличения численности населения, но и благодаря использованию все более мощной техники и различного производственного оборудования. Предупреждению нежелательных и необратимых нарушений характеристик окружающей среды может способствовать только комплексный подход в решении экологических проблем. Он направлен на создание экологически безопасных малоотходных производств и включает разработку таких научно-исследовательских и практических подходов по экологизации процессов.

Общие положения.

В данной работе проводилась химическая модификация СКИ-3 липидами и белками. Объектами исследовательской работы были резины, в состав которых входят синтетический цис-1,4-полиизопрен, сера, сульфенамид Т. В ходе данной работы загряз­нение окружающей среды могло производиться при использовании сыпучих ингредиентов и паров ацетона. Поскольку трудно оценить влияние на окружающую среду проведения дипломной работы из-за малого количества используемых веществ, можно сказать, что ущерб, нанесенный окружающей среде, незначительный.

Химическая промышленность является одним из наиболее мощных источников загрязнения окружающей среды, которые могут образовываться на каждой из стадий производства какого-либо продукта химической промышленности. Наи­более вредное воздействие на окружающую среду оказывает оказывает производство и утилизация шин и РТИ. Вследствие этого наиболее перспективным следует признать ис­следования, направленные на минимизацию образования устойчивых к разложению отходов, а также их использование в качестве вторичных сырьевых ресурсов (например, регенерат).

**8.1. Защита атмосферы**

При выполнении дипломной работы возможны выбросы в атмосферу вредных веществ: пыли при смешении, газов при вулканизации (СО2 и др.), паров ацетона. Во время вулканизации возможны выбросы паров вулканизующих агентов. Для уменьшения выбросов в атмосферу возможно использование следующего комплекса мероприятий:

-применение эффективных очистных аппаратов (оборудо­вания) и сооружений;

-соблюдение работы очистных сооружений, постоянного контроля за их работой;

-сохранение чистоты воздушного бассейна при ремонте очистных сооружений, труб, шахт, аэрационных фо­нарей с указанием сезонов и очередности ремонта;

-снижение выбросов вредных химических веществ и пред­отвращением залповых выбросов при особо опасных метеороло­гических условиях, переходом на более качественное топливо (с меньшими выделениями вредных химических ве­ществ в атмосферу);

-сокращение наиболее вредных производств.

Одним из основных способов снижения воздействия производства на воздушную среду является по­вышение эффективности очистки и обезвреживания воздуш­ных выбросов. Существуют различные схемы классификации процессов очистки и обезвреживания выбросов в воздушную среду.

В данном случае можно предложить аппарат фильтрационной очистки.

К аппаратам фильтрационной очистки относятся тканевые, зернистые, волокнистые и другие типы фильтров Основным достоинством аппаратов этой группы является возможность достижения 99%-й степени очистки отходящих газов (воздуха). При этом запыленность воздуха (газов), прошедшего очистку, составляет не более 30 мг/м3.

Для очистки воздуха в лаборатории рекомендуется использовать местную вытяжную вентиляционную систему (зонты, рукава, кожухи, вытяжные шкафы и т.д.) с последующей очисткой запыленного воздуха (газов) в аппаратах-пылеуловителях (циклоны (рис.7.1)). Очищенный от пыли воздух (газы) выбрасывается в атмосферу, подвергается дальнейшей очистке от газовых составляющих.

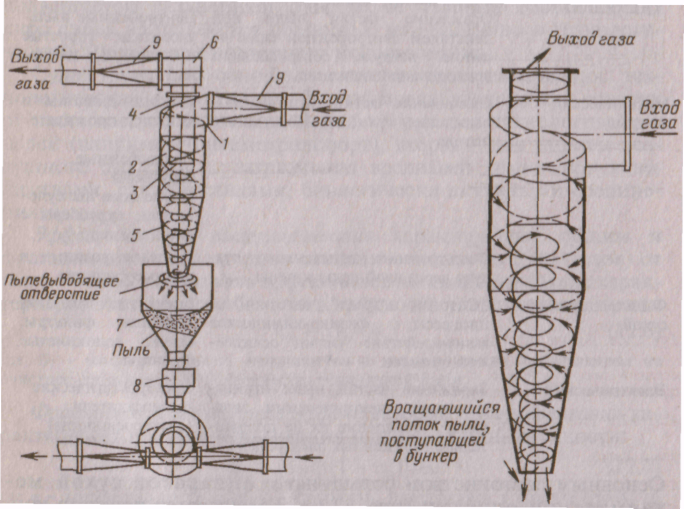


Рис. 8.1. Циклон:

/- входной патрубок; 2- корпус; 3- выхлопная труба; 4 - винтовая крышка; 5- конус­ная часть; 6 - улитка для выхода газа; 7- бункер; 8 - пылевой затвор; 9 - переход

**8.2. Очистка сточных вод**

Химические предприятия потребляют большие количество свежей воды. Она используется в производственном цикле, на вспомогательных участках, для бытовых целей. Вода может быть охлаждающим агентом в теплообменной аппаратуре, ее используют для мытья полов, оборудования. И вода, в конечном счете превращается в сточную. Выделяют следующие группы сточных вод: производственные, бытовые и атмосферные.

Вода нам необходима для охлаждения валков вальцев, пресс-форм вулканизационнго пресса, после прохождения в которых она считается условно чистой, следовательно, ее можно вернуть в процесс (рис. 7.2.). Для этого предназначен специальный насос, с помощью которого осуществляется рецикл воды.

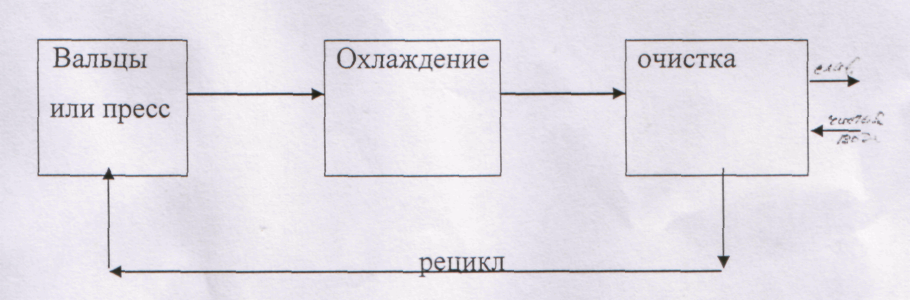


Рис 8.2. Принципиальная схема рециркуляции воды.

Для очистки производственных сточных вод от различных примесей и загрязнений используют механические методы очистки, например процеживание: сточные воды процеживают через решетки и сита с целью извлечения из них крупных примесей для предотвращения засорения труб и каналов. Решетки устанавливают на пути движения жидкости.

В качестве растворителя в работе использовался ацетон, утилизация которого проводилась путём сливания в специальную ёмкость для слива органических веществ, с дальнейшей передачей специализированным службам (занимающимся утилизацией химических отходов).

**8.3. Утилизация отходов**

При выполнении экспериментальных исследований возможно образование отходов на каждой стадии:

Приготовление резиновой смеси – получение брака посредством излишнего или неправильного добавления ингредиентов;

Вулканизация резиновых смесей – брак за счёт явления недовулканизации и перевулканизации смеси;

Вырубка образцов – получение нестандартных образцов (тупой нож), остатки листов резины, непригодных для вырезки образцов;

Физико-механические испытания - после однократного испытания образцы приходят в негодность и не возможно их дальнейшее испытание.

При выполнении работы брак был по минимуму, после испытаний образцы выбрасывались в мусорный контейнер бытовых отходов.

Способы утилизации отходов - для производства, налаженного в промышленных масштабах возможны следующие способы утилизации отходов: изготовление резиновой крошки, которую применяют при производстве резиновых ковриков, изготовление звукоизолирующей и виброгасящей плитки для трамвайных путей и железнодорожных переездов и т.п.

**8.4. Контроль состояния окружающей среды**

Для контроля состояния окружающей среды проводится мониторинг источников загрязнения, который включает в себя, присутствующий в данной работе, точечный стационарный источник загрязнения (вредные испарения использовавшегося растворителя). При организации систем мониторинга обычно исходят из установления приоритетов на основе имеющейся со­вокупности критериев. Для мониторинга загрязнений был рекомендован следующий перечень: 1) величина фактического или потенциально возможного влияния на здоровье и благополучие человека, на климат или экосистемы (сухопутные и водные); 2) склонность к деградации в окружающей природной среде и накоплению в организме человека и пищевых цепочках; 3) возможность химической трансформации в физических и биологических системах, в результате чего вторичные (дочер­ние) вещества могут оказаться более токсичными или вред­ными; 4) мобильность (подвижность); 5) фактические или возможные тренды (тенденции) кон­центраций в окружающей среде и в организме человека; 6) частота и/или величина воздействия; 7) возможность измерений на данном уровне в различных средах; 8) значение для оценки положения в окружающей природ­ной среде; 9) пригодность с точки зрения всеобщего распространения для равномерных измерений в глобальной и субрегиональной программах.

**8.5. Эколого-экономическая оценка**

В ходе данной работы загрязнение окружающей среды могло производиться при использовании сыпучих ингредиентов и паров ацетона. Поскольку трудно оценить влияние на окружающую среду проведения дипломной работы из-за малого количества используемых веществ, можно сказать, что ущерб, нанесенный окружающей среде незначительный.

Отсутствие на территории нашей страны климатических зон, пригодных для произрастания каучуконосных растений, делает наиболее перспективным поиск путей направленной модификации синтетических каучукоподобных полимеров с целью получения материала, способного заменить натуральный каучук (НК) по технически важным физико-химическим параметрам

НК обладает лучшими свойствами по сравнению с синтетическими аналогами, что связано с наличием в нём белковых включений. Поэтому, модификация СКИ белковыми фрагментами, представляется, одним из наиболее перспективных способов улучшения потребительских свойств СКИ. Модификация синтетического каучука должна обеспечивать улучшение свойств смесей и резин по целому ряду показателей: когезионных свойств смесей, упруго-гистерезисных, адгезионных и усталостных свойств резин.

Целью нашей исследовательской работы являлось изучение физико-механических свойств цис-1,4-полиизопрена, модифицированного биологически активными системами.

Проведенные исследования показали, что модифицированный синтетический цис-1,4-полиизопрен обладает лучшими вулканизационными характеристиками, относительно контрольного каучука, а именно сократилось время достижения оптимума вулканизации, увеличилась скорость вулканизации. Проведенный нами эксперимент не нанес значительного ущерба окружающей среде: не производились вредные выбросы в атмосферу. Исследовательская работа проводилась для улучшения физико-механических свойств и конкурентоспособности с НК.

Полученный материал найдет свое применение в изделиях, в которых необходим высокий модуль и малое время вулканизации.

В настоящее время способ утилизации, модифицированного СКИ-3 липидами и белками не изменился. Утилизация полученного материала является темой последующих работ.

**Заключение**

1. При проведении работы выбросы в атмосферу были сведены к минимуму и проводились все меры для уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу.
2. Для очистки сточных вод в лаборатории использовались все необходимые методы очистки.
3. В данной работе не предусмотрены способы утилизации отходов.
4. Для контроля состояния окружающей среды предусмотрен мониторинг источников загрязнения.
5. Проведенный эксперимент не нанес значительного ущерба окружающей среде и был разработан конкурентоспособный материал.

**9. Экономическая часть.**

**Введение**

В связи со все возрастающим применением в промышленности белков, ведутся интенсивные работы по модификации и изучению их свойств.

Модификация проводится с целью повышения эффективности путем добавления специальных добавок (модификаторов), способствующих лучшему взаимодействию их с каучуком, что ведет к улучшению свойств резин.

В данной работе стоит задача исследования влияния белкового комплекса липидов на структуру и свойства полиизопренового каучука. Таким образом, представляется перспективным использование комплекса на основе липидов с белками для улучшения прочностных и вулканизационных характеристик полиизопрена.

Экономическая часть состоит из трёх частей:

• Расчета затрат на проведение работ;

• Расчёт сетевого графика;

• Расчета экономической эффективности.

Таблица 9.1

Суммарные затраты на проведение исследования.

Затраты на электроэнергию

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование оборудования | Мощность, кВт | Кол-во часов | Расход, кВтч | Тариф, 1 кВтч | Сумма, руб. |
| Вальцы | 3,5 | 0,5 | 1,75 | 0,50 | 0,88 |
| Вулканизационный пресс | 7,8 | 0,5 | 3,90 | 0,50 | 1,95 |
| Сушильный шкаф | 1,3 | 30 | 4,00 | 0,50 | 27,00 |
| Разрывная машина | 0,52 | 12 | 6,24 | 0,50 | 3,12 |
| Аналитические весы | 0,5 | 24 | 12,00 | 0,50 | 6,00 |
| Инстрон 1122 | 3,7 | 20 | 74,00 | 0,50 | 37,00 |
| Ксерокс | 4,2 | 5 | 21,00 | 0,50 | 10,50 |
| итого |  |  |  |  | 86,45 |

Таблица 9.2

Затраты на воду для технологических целей.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование оборудования | Расход, м3/час | Кол-во часов | Кол-во воды | Тариф | Сумма, руб. |
| Вальцы | 0,83 | 0,5 | 0,415 | 7,07 | 2,93 |
| итого |  |  |  |  | 2,93 |

**Расчет амортизации приборов и оборудования.**

Формула расчета: p=∑ S\*N\*t/365\*10

Где S - стоимость единицы оборудования, руб.

N - норма амортизации оборудования, %

t - время использования, дни

Таблица 9.3

Отчисления на оборудование.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование оборудования | Стоимость, руб. | Срок, дни | Норма аморт., % | Сумма отчисл., руб. |
| Вальцы | 35261.5 | 0.02 | 10 | 0.19 |
| Вулкан. пресс | 75289.0 | 0.02 | 10 | 0.41 |
| Инстрон 1122 | 45325.1 | 0.83 | 10 | 10.31 |
| Ксерокс | 21280.0 | 0.21 | 10 | 1.22 |
| Итого |  |  |  | 12.13 |

Накладные расходы составляют 100% от заработной платы

Таблица 9.4

Расчет материальных и сырьевых затрат.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование ресурса | Единица измерения | Цена, руб. | Кол-во ресурса | Сумма затрат,руб. |
| СКИ-3 | кг | 15.00 | 0.100 | 1.50 |
| Стеариновая к-та | кг | 15.12 | 0.002 | 0.03 |
| Оксид цинка | кг | 7.00 | 0.005 | 0.04 |
| Сульфенамид Ц | кг | 54.00 | 0.001 | 0.05 |
| Сера | кг | 3.80 | 0.002 | 0.01 |
| Итого | - | - | - | 1.63 |
| Транспортно-заготовительные затраты | - | - | - | 0.21 |
| всего | - | - | - | 1.84 |

Транспортно-заготовительные расходы составляют 5-10% от стоимости материально-сырьевых затрат.

Таблица 9.5

Расчет сетевого графика табличным методом.

Параметры работ сетевого графика.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| События | Вид работ | Ожидаемая продол­жительность работ |
| 1-2 | Выдача задания на дипломную работу | 1 |
| 2-3 | Сбор литературы для теоритической части | 20 |
| 2-4 | Задание по экономической части | 1 |
| 2-5 | Задание по охране труда и экологии | 1 |
| 3-6 | Оформление теоретической части | 17 |
| 4-7 | Построение сетевого графика | 5 |
| 4-8 | Сбор литературы по эконом, части | 4 |
| 5-8 | Сбор литературы по охране труда | 10 |
| 5-10 | Оформление строительного раздела | 10 |
| 6-8 | Сбор литературы по экспериментальной части | 10 |
| 7-9 | Расчет экономической части | 5 |
| 8-9 | Оформление расчетной эконом, части | 2 |
| 8-10 | Оформление охраны труда | 2 |
| 8-11 | Выполнение экспериментальной части | 5 |
| 9-15 | Оформление эконом, части в диплом | 1 |
| 10-15 | Оформление охраны труда и экологии в диплом | 1 |
| 11-12 | Обработка экспериментальных данных | 7 |
| 12-13 | Оформление математической обработки | 4 |
| 13-14 | Обсуждение результатов | 5 |
| 14-15 | Оформление экспериментальной части | 15 |
| 15-18 | Подготовка к защите | 15 |
| 18-19 | Защита | 2 |

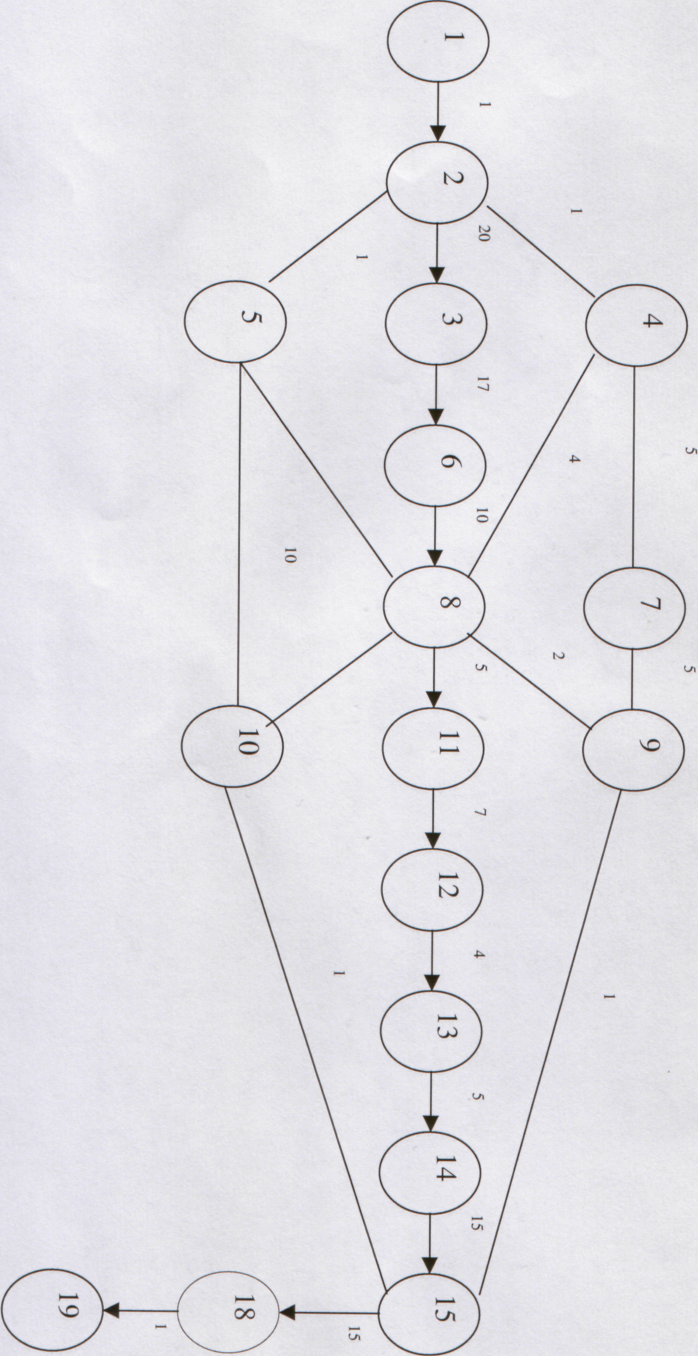


Таблица 9.6

Параметры сетевого графика.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Событие | Параметр сети | | | | | |
| 1-2 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 |
| 2-3 | 1 | 20 | 21 | 1 | 20 | 21 |
| 2-4 | 1 | 1 | 2 | 43 | 1 | 44 |
| 2-5 | 1 | 1 | 2 | 37 | 1 | 38 |
| 3-6 | 21 | 17 | 38 | 21 | 17 | 38 |
| 4-7 | 2 | 5 | 7 | 73 | 5 | 78 |
| 4-8 | 2 | 4 | 6 | 44 | 4 | 48 |
| 5-8 | 2 | 10 | 12 | 38 | 10 | 48 |
| 5-10 | 2 | 10 | 12 | 73 | 10 | 83 |
| 6-8 | 38 | 10 | 48 | 38 | 10 | 48 |
| 7-9 | 7 | 5 | 12 | 78 | 5 | 83 |
| 8-9 | 48 | 2 | 50 | 81 | 2 | 83 |
| 8-10 | 48 | 2 | 50 | 81 | 2 | 83 |
| 8-11 | 48 | 5 | 53 | 48 | 5 | 53 |
| 9-15 | 50 | 1 | 51 | 83 | 1 | 84 |
| 10-15 | 50 | 1 | 51 | 83 | 1 | 84 |
| 11-12 | 53 | 7 | 60 | 53 | 7 | 60 |
| 12-13 | 60 | 4 | 64 | 60 | 4 | 64 |
| 13-14 | 64 | 5 | 69 | 64 | 5 | 69 |
| 14-15 | 69 | 15 | 84 | 69 | 15 | 84 |
| 15-18 | 84 | 15 | 99 | 84 | 15 | 99 |
| 18-19 | 99 | 1 | 100 | 99 | 1 | 100 |

Транспортно-заготовительные расходы составляют 5-10% от стоимости материальных и сырьевых затрат.

Таблица 9.7

Расчет заработной платы и начисления на социальное страхование.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Специальность работников | Часовая ставка оклад, руб. | Отраб. время, час | Основная з/п, руб |
| Руководитель | 15,8 | 32 | 158.00 |
| Консультанты: |  |  |  |
| По экономике | 15,8 | 4 | 63.20 |
| По охр. Труда | 15,8 | 5 | 79.00 |
| Дополнительная з/п |  |  | 36.45 |
| Отчисления на соцстрах |  |  | 56.10 |
| Итого: |  |  | 392.75 |

Взносы на социальное стррахование определяются в размере установленном в процентах от общей суммы основной и дополнительной заработной платы. Для работников в химической промышленности составляет 14%.

Таблица 9.8

Суммарные затраты на выполнение работы.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование затрат | Сумма, руб. | Доля в общих  затратах, % |
| Затраты на сырье и | 86.45 | 9.89 |
| транспортно- |  |  |
| заготовительные расходы |  |  |
| Заработная плата с | 392.75 | 44.94 |
| отчислениями |  |  |
| Энергетические затраты | 82.42 | 9.43 |
| Амортизационные | 12.13 | 1.39 |
| отчисления |  |  |
| Накладные расходы | 300.2 | 34.35 |
| Итого: | 873.95 | 100 |

**Экономическая оценка результатов работы.**

Поскольку отсутствует необходимая информация по количественной оценке экономической эффективности результатов теоретической работы, поэтому производится качественная оценка научно-технической эффективности этих результатов. Она носит экспертно-вероятностный характер и производится посредством априорного ранжирования оценок экспертов. Для проведения экспертной оценки используются девять основных факторов, характеризующих научно-техническую и экономическую эффективность теоретических работ (табл. 9.9). Корректировочные коэффициенты характеризуют значимость рассматриваемых факторов с точки зрения комплексной оценки научно-технической и экономической эффективности работы (принимаются от 1,0-1,4).

Таблица 9.9

Экономическая оценка результатов работы.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование факторов | Условное обозначение | Знак включения в результирующий показатель | Корректировоч-ный коэффициент |
| Важность и актуальность темы исследования | Э1 | + | 1,4 |
| Значимость, комплексность, органи­зационный уровень работы | Э2 | + | 1,3 |
| Степень научной новизны работы | Э3 | + | 1,3 |
| Научно-техническая сложность ме­тода анализа и исследования, ис­пользуемых в работе | Э4 | + | 1,2 |
| Уровень технической оснащенности рабочего места | Э5 | - | 1,0 |
| Общая сметная стоимость проведения работы | Э6 | - | 1,0 |
| Продолжительность проведения рабо­ты | Э7 | - | 1,2 |
| Предполагаемый срок внедрения ре­зультатов работы в научно-произ­водственную практику | Э8 | - | 1,0 |
| Предполагаемая сфера внедрения результатов работы в научно-произ­водственную практику (научно-информативная ценность работы) | Э9 | + | 1,2 |

В таблице 9.10 представлена расшифровка факторов с соответст­вующими внутрифакторными рангами. Использование при проведении коллективной экспертной оценки "двойных рангов" (т.е. внутрифакторных и межфакторных), а также различных знаков влияния и сравнительно большого коли­чества основных факторов позволяет добиться большей степени вероятности достоверной оценки результирующей научно-технической и экономической эффективности работ.

Таблица 9.10

Оценка результирующей научно-технической и экономической эффективности работ.

|  |  |
| --- | --- |
| Факторы и их характеристики | Ранги  факторных  характеристик |
| Важность и актуальность темы исследования | 1 |
| Значимость, комплексность, органи­зационный уровень работы | 2 |
| Степень научной новизны работы | 3 |
| Научно-техническая сложность ме­тода анализа и исследования, ис­пользуемых в работе | 1 |
| Уровень технической оснащенности рабочего места | 2 |
| Общая сметная стоимость проведения работы | 1 |
| Продолжительность проведения рабо­ты | 1 |
| Предполагаемый срок внедрения ре­зультатов работы в научно-произ­водственную практику | 4 |
| Предполагаемая сфера внедрения результатов работы в научно-произ­водственную практику (научно-информативная ценность работы) | 1 |

Величина результирующей комплексной балльной оценки научно-технической и экономической эффективности теоретических работ (Эт) определяется по формуле

Эт=∑Ki\*Эi/n , (баллов) (9.1)

i=1

где Эi - дифференцированная оценка научно-технической и эконо­мической эффективности теоретической работы по характеризующему её i-му основному фактору (в баллах). Эi= 1-5; знаки влияния факторов на Эт: "+", "-";

Ki - корректировочный коэффициент эффективностиi-го фактора, учитывающий степень влияния этого фактора на результирующий показатель эффективности Эт; Ki = l,0 - 1,4;

n - число учитываемых основных i-хфакторов, характери­зующих рассматриваемую эффективность Эт\*n = 9.

Предложенный в данной дипломной работе метод модификации 1,4-цис-полиизопренового каучука (СКИ-3) и резиновых смесей на его основе липидами и белками является очень перспективным, и в этом направлении еще ведется науч­ная работа.

Эт = (1,4\*1+1,3\*2+1,3\*3+1,2\*1-1,0\*2-1,0\*1-1,2\*1-1,0\*4+1,2\*1)/9 = 0,23, что соответствует среднему уровню эффективности теоретической работы.

В настоящее время эталоном для каучуков общего назначения является натуральный каучук, который широко используется за рубежом. В нашей стране большое распространение получили синтетические каучуки, в част­ности СКИ-3. Однако СКИ-3 уступает НК по ря­ду важных свойств: когезионной прочности, сопротивлению раздиру и дру­гим. Поэтому актуальной проблемой является приближение свойств СКИ-3 к уровню свойств НК путем химической модификации.

Существенно поднять уровень свойств СКИ-3 можно путем введения в него не каучуковых компонентов НК или их синтетических аналогов как фи­зических добавок, также модификацией.

Приведенные ранее исследования по модификации СКИ-3 липидами и белками, как на стадии синтеза, так и в процессе переработки, показали перспективность данного процесса.

Целью нашего исследования, было изучение влияния липидов и белковых фрагментов на свойства СПИ и полученных эластомерных композиций на его основе.

Таким образом, проведенная экспериментальная работа показала, как благоприятно влияют введённые группы на комплекс свойств 1,4-цис-полиизопренового каучука.

Чтобы обосновать экономический эффект от введения липидного остатка биомассы проводим упрощённый расчёт без учёта затрат. При получении экспериментального материала помимо стандартных компонентов (см. табл. 8.4) вводился липидный остаток биомассы в количестве 0,005 м.ч.. Себестоимость 1 кг смеси без белковых включений составляет 14,82 рубля, а поскольку вводимая биомасса является отходами другого производства – то себестоимость 1 кг получаемого продукта снижается на 0,005% и составляет 14,81. В результате при увеличении эксплуатационных характеристик материала наблюдается небольшое снижение экономических затрат.

**10. Выводы**

1. Установлено, что введение липидного остатка биомассыRhodobacter capsulatus, соевого белка и соевой муки существенно повлияло на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3: уменьшился индукционный период вулканизации, также снизилось время достижения оптимума вулканизации по сравнению с не модифицированными смесями. Возросла скорость вулканизации у резиновых смесей, в которые был введен липидный остаток биомассы Rhodobacter capsulatus, тогда как в резиновых смесях с соевым белком и соевой мукой данный показатель увеличился при введении не более одной массовой части модификатора.

2. Показано, что введение липидного остатка биомассы Rhodobacter capsulatus не способствует увеличению когезионной прочности резиновых смесей на основе СКИ-3 до уровня НК, что может указывать на пластифциирующий эффект липидов. Резины на основе СКИ-3 обладают более высокой прочностью при содержании 0,075 мас. ч. липидного остатка в каучуке, по сравнению с немодифицированными резинами.

3. Установлено, что условное напряжение при 100%-ом удлинении резиновой смеси растет с увеличением содержания белка (до 10 мас. ч.) и соевой муки. Прочность смеси падает с увеличением содержания соевого белка и растет с увеличением содержания соевой муки (до 10 мас. ч.).

4. Показано, что введение соевого белка (до 10 мас. ч.) существенно увеличивает напряжение, в вулканизате превышая уровень резин на основе НК, при этом снижаются прочностные свойства.

5. Установлено, что введение соевой муки в количестве до 6 мас. ч. несколько улучшают механические свойства резин, не превышая при этом уровень свойств резин, содержащих соевый белок..

6. Рассмотрены пожароопасные и токсилогичесие свойства материалов, категории взрыво- и пожароопасности электроприборов и оборудования, микроклимат и освещенность рабочей зоны, где проводился эксперимент. Доказано, что помещение лаборатории относится к пожароопасным, категории А.

7. Проведен упрощенный экологический анализ. Показано, что проведенная экспериментальная рабата не нанесла значительного ущерба окружающей среде.

8. Проведенные исследования показали перспективность проведения модификации синтетического полиизопрена липидным остатком биомассыRhodobacter capsulatus, соевым белком и соевой мукой с целью получения каучука, резиновых смесей и вулканизатов на его основе с улучшенным комплексом свойств.

**11. Список литературы**

1. Возниковский А.П., Дмитриева И.П., Клюбин В.П. и др. //Международная конференция по каучуку и резине. М. 1994.   
   Т. 2. С. 499-506.
2. Таnaka, Y. //Inter. Rubber Conf. Cobe. 1995. P. 27-30.
3. Соmpoz-Lopez E., Palacios J. //J. of Polymers Sciens. 1976. V. 14.
4. Golub U.A., Fugua P.S., Bhacea N.S. //J. of the Amer.Chem. Soc. 1962. V. 84. N 24. P. 4981-4982.
5. Baba, T., Allen, C.M. //Archs Biochem. Biophys. 1980. N 200. P. 474.
6. Allen, C.M., Keenan, M.O., Sack, J. //Archs Biochem. Biophys. 1976. V. 61. N 175. P. 236.
7. Натуральный каучук. Пер. с англ. //Под ред. А. Робертса. М.: Мир, 1990. Т.1. С. 82.
8. В патенте США № 4638028.
9. Евдокимова О.А., Шестаков А.С., Моисеев В.В. Некоторые особенности биогенеза натурального каучука: Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1993. С. 18.
10. Gorton, A.D.T., Pendle, T.D. //International. Rubber Conference. Kuala Lumpur. 1985.
11. Ho, C.C., Subramanian, A., Wong, W.,M. //In Proc. Int. Rubber. Conf. Kuala Lumpur. 1975. V. 2. P. 441.
12. Cockbain, E.G. //Rubb. Age. 1948. N 62. P. 649.
13. Pendle T.D. //Recent advances In Latex technology. Seminar Rarers. Hartfort, U.K. 1993. P. 49-56.
14. Oqyra Kyozo // Kovyncu, Kubunshi, High Polim. 1983 V.32 N.12 P.835-857
15. Buofutur. 1987 N.55 P.74
16. Богачева Е.Н., Жуков Д.Н., Шишков А.В. и др // Биоорганич. хим. 1985 Т.11. N8.С.1130-1134
17. Исследование структуры и состава полимера, синтезированного биохимическим способом. Отчет НИИШП N 7-8-82. 1983.
18. Грегг. Е.С., Макей Дж.// Международный симпозиум по изопреновому каучуку М.1972
19. Burfield D., Chew L., Gan S. // J. Polimer. 1976 V.17. August. P.713-716
20. Shimomura Y., White J., Spruiell J. // Int. Appl. Pol. Sci. 1982 V.27 N.9 P.3553-3567
21. Масагутова Л.В., Полуэктова Л.Е., Сапронов В.А. и др // Препринты международной конференции по каучуку и резине М. 1984 А-59
22. Полуэктова Л.Е., Микуленко Н.А., Масагутова Л.В. // Всесоюзная научно-техническая конфиренция по полиизопрену М. 1987 С. 26
23. Лонина Н.И. Исследования модификации синтетического полиизопрена аминокислотами и их производными // Автореф. дисс. к. х. н. М. 1979
24. Масагутова Л.В., Полуэктова Л.Е. Исследования структуры, состава и свойств усовершенствованных каучуков, резин на их основе. Отчет НИИШП N 8-59-87 М. 1988 N госрег. 01860046620
25. Лыкин А.С., Масагутова Л.В., Полуэктова Л.Е. Оценка современного уровня качества синтетического полиизопрена и основные направления работ по его усовершенствованию. Отчет НИИШП N 7-145-85 М. 1985 N госрег. 01890069543
26. Кестнер А.И. // Успехи химии. 1974 Т. 43 N. 8 С. 1480-1508
27. Моисеев В.В., Попова О.К., Косовцев В.В. и др. Применение белков при получении эластомеров. Тем. обзор М. ЦНИИТЭнефтехим 1985
28. Полесская С.Ф., Конкон А.А. // Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1970 Т. 15 N 6 С. 711
29. Туторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. М. Химия 1993
30. Пат. 3313749 (США) 1967
31. Baker C. // NR Technical Bulletine 1974
32. Имнадзе Е.Г. Модификация водной дисперсии синтетического цис-1,4-полиизопрена серосодержащими аминокислотами Дисс. к. х. н. М. 1987
33. Пат. 57-10881 (Япония) 1982
34. Коршак В.В., Штильман М.И. Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений 1984
35. Потапов Е.Э. // Всесоюзная научно-техническая конфиренция по полиизопрену М. 1987 С. 24
36. Алексеенко В.В., Исмаилова Д.Ю., Алексеева В.В. и др. // Научно-техническая конфиренция “Биотехнологические и биотехнические процессы в мясной и молочной промышленности” М. 1987 С. 68
37. Пат. 1426985 (СССР) 1982
38. Агалакова Н.В., Хлебов Г.А., Филатова Л.И.// Научно-техническая конфиренция “Разработка и внедрение безотходных технологий, использование вторичных ресурсов - пути повышения эффективности производства” Киров. 1986 С. 13
39. Kramer R., Wuthrich C., Bollier C. // Biochem. Et. Biophys. Acta. 1978 V.32 N.507 N 3 P.381-394
40. Баранец И.В., Новикова Г.Е., Марей А.И. физические и механические свойства новых эластомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. С.25-30
41. Марей А.И., Новикова Г.Е., Петрова Г.П. и др. //Каучук и резина. 1974. № 2. С. 5-7
42. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. // «Химия»,1978, Москва, С. 528
43. Кейтс М. «Техника липидологии», издательство «Мир», Москва, 1975
44. Моисеев В.В. и др. Применение белков при получении эластомеров. Обзор. М., 1985
45. Cheritat R., Coutchouc 1959, v. 36, No. 9, f.382, p. 1191
46. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник т.1-2. - М.: Химия, 1990
47. Вредные вещества в промышленности. Под редакцией Н.В.Лазарева, И.Д.Гадискиной. Л.,Химия, 1977, т.3,608с.
48. Бобков А.С., Блинов А.А., Роздин И.А., Хабарова Е.И. Охрана труда и экологическая безопасность в химической промышленности. - М.: Химия, 1997.

49. Справочник по охране труда // под редакцией Вареник О.Н. // М. электронное изд., 2003