

В. М. Болотов, проф., д-р техн. наук;
М. В. Рубцов, асп.;
В. А. Седых, проф., канд. техн. наук;
Л. Н. Студеникина, доц., канд. техн. наук;
П. Н. Саввин, доц., канд. техн. наук;
Е. В. Комарова, доц., канд. техн. наук
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛАВОНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТОВ КАУЧУКОВ

В настоящее время в фармацевтической промышленности широко используются продукты растительного и животного происхождения в качестве ингредиентов различного назначения, в том числе биологически активные соединения, извлекаемые из природного сырья. Процесс старения полимеров является одним из важнейших факторов, определяющих эксплуатационные свойства и срок службы высокомолекулярных соединений [1].

В настоящее время полимеры широко используются не только во многих отраслях промышленности, но и в медицине в тех направлениях, где полимерные изделия имеют непосредственный контакт с организмом человека (урологические резинотехнические изделия, различные протезы и другая продукция).

Для защиты полимеров от старения обычно используют синтетические фенольные соединения, ароматические амины и некоторые другие вещества отдельно или в виде композиций различного состава. Необходимо отметить, что большинство используемых антиоксидантов являются вредными для человека веществами.

Нами проводятся исследования по возможности применения безвредных для организма человека природных фенольных соединений растительного сырья в качестве антиоксидантов полимерных материалов медицинского назначения.

В растительном мире широко распространены полифенолы в виде флавоноидов-флавонолов и антоцианов. В природе молекулы этих веществ состоят из двух фрагментов: гидрофобного полифенольного агликаона и гидрофильного углеводного радикала, связанного с агликоном гликозидной связью.

Высокие гидрофильные свойства природных флавоноидов не позволяют использовать эти соединения в качестве добавок к гидрофобным полимерным материалам для увеличения их антиоксидантной стабильности.

Анализ химического строения и расчет гидрофильно-гидрофобных свойств молекул гликозидированной структуры и агли-

кона по величине расчетного коэффициента межфазного распределения (ClogP) полифенолов различного строения в системе бутанол-вода показывает более высокие гидрофобные свойства флавоноид-агликонов по сравнению с природной гликозидированной структурой.

Например, кверцетин-3-глюкозид имеет ClogP = -1,36, агликон 1,50. Гидролиз гликозидной связи природных гидрофильных флавоноидов (ClogP < 0,5 и даже отрицательные значения) позволяет получать агликоны антоцианов и флавонолов в виде более гидрофобных соединений (ClogP > 1).

Разработанный способ получения гидрофобных флавоноидных антиоксидантов из растительного сырья предусматривает экстрагирование природных флавоноидов, концентрирование экстракта и проведение процесса гидролиза гликозидной связи флавоноидов нагреванием реакционной смеси в присутствии каталитического количества концентрированной ортофосфорной кислоты при нагревании (рисунок 1) [2].

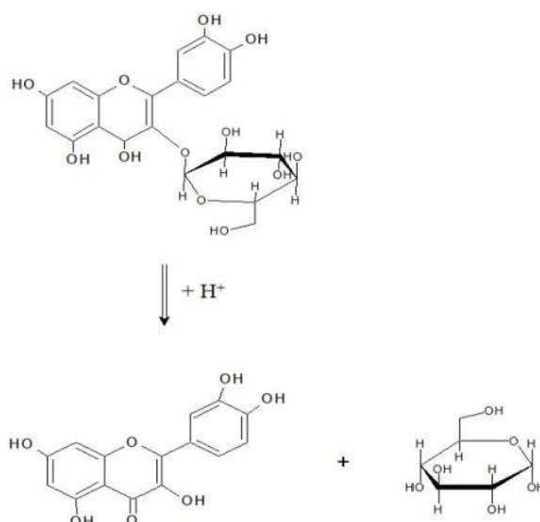


Рисунок 1 – Процесс гидролиза гликозидной связи флавоноидов

Флавоноид-агликоны представляют собой порошки от шоколадно-коричневого (для антоцианидинов) до темно-коричневого (для флавонолов) цвета, не растворимые в воде и хорошо растворяющиеся в низших спиртах и кетонах.

Исследования влияния модифицированных природных флавоноидов на процесс окислительного старения полимеров под действием температуры и УФ-облучения в присутствии кислорода воздуха изучали на примере бутадиен-нитрильного каучука.

Для улучшения гомогенизации и дальнейшей обработки перед смешением полимерной массы и сыпучих модифицированных гидрофобных флавоноидов оба компонента растворяли в метилэтилкетоне. Далее растворенный полимер разделили на три равные части, в две из

которых добавили раствор флавонолов и антоцианов соответственно. Растворы флавонолов и антоцианов готовили по вышеописанной методике. Полученные образцы полимеров с биологически активными соединениями и без них разлили в чашки Петри и оставили до полного испарения растворителя для получения пленки полимера. Полученные пленки разрезали на полосы шириной 10 мм для проведения дальнейших исследований.

Часть образцов из каждой серии принудительно состарили в термостате в присутствии кислорода воздуха при температуре 105°C в течение 46 ч., изогнув полосу в петлю, тем самым создав напряжение вместе изгиба для ускорения процесса старения. Другую часть образцов поместили под УФ-лампу марки RU919 (мод. UV-9W 365 нм) и в присутствии кислорода воздуха подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 56 ч.

Для оценки прочностных показателей из пленок вырезали лопатки и подвергали испытаниям на разрывной машине РМ-50 по ГОСТ 11262-2017. Численные значения показателей прочности и относительного удлинения при разрыве представлены в таблице.

Таблица – Значения прочности и относительного удлинения при растяжении образцов

Наименования образцов и условия окисления	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, (%)
Исходный каучук без обработки	0,43	788
Исходный каучук с термообработкой	0,38	842
Каучук с добавкой антоциан-агликона с термообработкой	0,44	852
Каучук с добавкой флавонол-агликона с термообработкой	0,51	849
Исходный каучук с воздействием УФ	0,50	809
Каучук с добавкой антоциан-агликона с воздействием УФ	0,49	693
Каучук с добавкой флавонол-агликона с воздействием УФ	0,54	1311

Проведенными исследованиями показано проявление антиоксидантных свойств флавоноидов в составе бутадиен-нитрильного каучука на процесс термоокисления и фотостарения полимера в присутствии кислорода воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко – М.: Наука, 1988. – 368 с.
2. Патент № 2733411 (РФ). Способ получения гидрофобных флавоноидных и антоциановых соединений из флавоноидсодержащего растительного сырья / В. М. Болотов, Е. В. Комарова, П. Н. Саввин // БИ 2020, № 28. – С. 6.