

УДК 665.37:678.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ФОСФОЛИПИДНОГО КОНЦЕНТРАТА –
МОДИФИКАТОРА ПОЛИИЗОПРЕНА**¹Цыганова М.Е., ¹Рахматуллина А.П., ¹Лиакумович А.Г., ²Потапов Е.Э., ³Степанова Г.С.¹Казанский государственный технологический университет, Казань, e-mail: tsiganovamarina@mail.ru;²Московский государственный технологический университет

тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова;

³ОАО «Казанский жировой комбинат»

Методами химического и физико-химического анализа (ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, жидкостная хроматография) исследован состав фосфолипидного концентрата, выделенного из растительных масел, данные которых позволили отнести его к фосфолипидам, содержащимся в натуральном каучуке. Установлено, что фосфолипидный концентрат содержит гидроксильные, аминные, карбонильные группы и двойные связи. В состав фосфолипидного концентрата входят, преимущественно, пальмитиновая, олеиновая и линолевая кислоты. Рассмотрены возможные структурные формулы фосфолипидов. Активность фосфолипидного концентрата в химическом взаимодействии была изучена на модельной реакции фосфолипида с высшим α -олефином – гексеном-1. Установлено, что фосфолипидный концентрат обладает амфифильными свойствами. Показано, что фосфолипидный концентрат повышает когезионную прочность резиновых смесей на основе СКИ-3 и его можно отнести к перспективным модификаторам растительного происхождения для синтетических каучуков.

Ключевые слова: фосфолипидный концентрат, модификатор, функциональные группы, синтетический и натуральный изопреновые каучуки

**RESEARCH OF STRUCTURE OF PHOSPHATIDE CONCENTRATE –
THE POLYISOPRENE MODIFIER**¹Tsyganova M.E., ¹Rakhmatullina A.P., ¹Liakumovich A.G., ²Potapov E.E., ³Stepanova G.S.¹Kazan State Technological University, Kazan, e-mail: tsiganovamarina@mail.ru;²The Moscow state technological university of thin chemical technologies of M.V. Lomonosova;³The Kazan fatty combine

Composition of the phosphatide concentrate, extracted from seed oils, data of which allowed to attribute him to the phosphotides contained in natural rubber was researched by methods of physical-chemical and chemical analyses (NMR, IR-spectroscopy, mass-spectrometry). It is set, that the phosphatide concentrate contains hydroxylic, amine, carbonyl groups and double bonds. The structure of phosphatide concentrate consists mainly palmitic, oleic and linoleic acids. The possible structural formulas of phospholipids was considered. phosphatide concentrate activity in the chemical interaction has been studied in a model reaction of a phospholipid with a higher α -olefin, hexene-1. It is established that the phospholipid concentrate has amphiphilic properties. It is shown that the phospholipid concentrate improves cohesive strength of rubber compounds based on SIR-3 and it can be considered as perspective modifiers of plant origin for synthetic rubbers.

Keywords: phosphatide concentrate, modifier, functional groups, synthetic and natural rubber

Проблеме получения синтетического аналога натурального каучука (НК) уделяется огромное внимание многих ученых. К настоящему времени установлено, что важно не только полное воспроизведение молекулярной структуры НК, но и моделирование входящих в его состав некаучуковых компонентов, в том числе химически связанных с макромолекулами полиизопрена [1]. По мере накопления экспериментальных данных по модификации синтетического изопренового каучука СКИ-3 фосфолипидным концентратом (ФЛК) [2] актуальным становится вопрос о составе модификатора.

ФЛК, полученный путем физической рафинации растительных масел (например, подсолнечного или рапсового), может содержать в своем составе фосфолипиды, имеющиеся в натуральном каучуке, которые и придают ему уникальные свойства.

Фосфолипиды, содержащиеся в своей структуре двойные связи, могут рассматриваться не только как связующие агенты

между молекулами каучука и белка [3], но и как перспективные модификаторы. На Казанском жировом комбинате, являющемся одним из крупнейших предприятий России, перерабатывается около 100 тыс. т растительных масел в год. И при содержании фосфолипидов в жирах около 1% образуется около 1 тыс. т в год фосфолипидного концентрата, которому необходимо найти квалифицированное применение.

Основной целью данной работы являлось исследование состава фосфолипидного концентрата и его способности к взаимодействию с непредельными соединениями.

Объектом для исследования являлся ФЛК, полученный из ОАО «Казанский жировой комбинат». Характеристика ФЛК представлена в табл. 1.

ИК-спектры снимали на Фурье спектрометре «Perkin-Elmer» 16 PC FT-IR и на ИК-спектрометре «Bruker – 400IK» с приставкой Нарушенного Полного Внутреннего Отражения с кристаллом ZnSe.

Состав фосфолипидного концентрата определяли на газовом хроматографе с масс-селективным детектором фирмы Agilent Technologies Inc. модель Agilent 7890A-5970C. Разделение смеси веществ проводили на неполярной колонке HP-5MS. Газ носитель – гелий. В качестве источника ионизации применялся электронный удар.

Кроме того, анализ состава ФЛК проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с диодно-матричным и времяпролетным детектором 6210.

Таблица 1
Физико-химические показатели фосфолипидного концентрата

Содержание компонента, %, мас.		Йодное число, г I ₂ /100г
влаги и летучие	масло	
0,8	39,2	67,2

ЯМР спектры регистрировались на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц. Все образцы растворяли в дейтерированном растворителе CDCl₃ с заданной массовой долей 15–20%. Для регистрации спектров использовали стандартные брукерские программы. Спектры регистрировали при температуре 300 К. Для ЯМР ¹H спектров в качестве относительного сигнала использовали сигнал остаточного CHCl₃ в CDCl₃ на 7,23 ppm, для ЯМР ¹³C использовали сигнал CDCl₃ на 77,00 ppm. Двойные связи в фосфолипидном концентрате и каучуке определяли по методу Гануса [4].

Ацетон – CH₃COCH₃; ГОСТ 2768–60. Прозрачная жидкость с резким запахом. T_{пл} = –95,35 °C, T_{кип} = 56,24 °C, смешивается с водой и органическими растворителями.

Толуол – C₆H₅CH₃; ГОСТ 5789–78. Прозрачная жидкость с резким запахом. T_{пл} = –95 °C, T_{кип} = 110 °C, растворимость в воде 0,014%, смешивается со спиртами, эфирами.

Гексен-1 – C₆H₁₂; ТУ 2411-059-05766801–96. Прозрачная бесцветная жидкость со специфическим, выраженным запахом. T_{пл} = –139,8 °C, T_{кип} = 63,5 °C, T_{всп} = –26,12 °C, d₄²⁰ = 0,67317, n_d²⁰ = 1,38788. Не растворяется в воде, спиртах, эфирах, смешивается с углеводородами.

Модельную реакцию на примере взаимодействия гексена-1 с фосфолипидным концентратом проводили в металлической ампуле при эквимолярном соотношении исходных компонентов, давлении 0,2 МПа и температуре T = 90 °C.

Химическую модификацию изопренового каучука СКИ-3 осуществляли в толуольном растворе при температуре 85–90 °C в течение 4,5–5,0 ч и варьировании фос-

фолипидного концентрата в интервале 3–5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Резиновые смеси готовили по рецептуре (мас. ч): изопреновый каучук СКИ-3 (50,0); дивинильный каучук СКД (30,0); бутадиен-α-метилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 (20,0); канифоль (1,0); углеводородные смолы (2,0); защитный воск (2,0); ди-афен ФП (1,0); ацетонанил (2,0); сера техническая (1,8); сульфенамид Ц (1,5); сантогард (0,2); оксид цинка (4,0); стеарин технический (2,0); технический углерод П234 (55,0).

Фосфолипидный концентрат – товарный продукт, содержащий различные фосфолипиды и триглицериды жирных кислот. В состав ФЛК входят: фосфолипиды, витамины А, Е, группы В, углеводы и минеральные вещества [4]. К фосфолипидам относятся лецитины и кефалины, фосфатидные кислоты, фосфосерины.

Методом ИК-спектроскопии исследован групповой состав ФЛК (табл. 2).

Для простоты обсуждения ИК-спектра ФЛК разделили его на несколько наиболее значимых областей частот: 3600–3000, 3000–2800, 1800–1700, 1700–1600, 1600–1500, 1500–1400, 1400–1000 см^{–1}, и область ниже 800 см^{–1}, в которых проявляются различные по форме и интенсивности колебания.

Очень широкая интенсивная полоса в области 3600–3000 см^{–1} обусловлена высокохарактеристическими по форме валентными колебаниями гидроксильных групп (ν(OH)). В частности, область частот 3600–3500 см^{–1} характеризуется интенсивными по форме колебаниями ν(OH), связанных внутримолекулярными водородными связями. А в области 3500–3300 см^{–1} лежат частоты колебаний ν(OH), включенных в межмолекулярные водородные связи. Для малоинтенсивных полос поглощения в диапазоне 3400–3200 см^{–1} характерны колебания ν(OH), связанных водородной связью OH...O = C. Кроме того, на ИК-спектре ФЛК проявляются и полосы в области 3630–3610 см^{–1}, соответствующие ν(OH), ответственные за колебания свободных гидроксильных групп. Образование водородных связей с участием гидроксильных групп способствует усилению интенсивностей валентных колебаний этих групп и поэтому колебания свободных групп OH малоинтенсивны.

Полосы выше 3000 см^{–1} (ν_{эксд} = 3009 см^{–1}) указывают на валентные колебания ν(CH) при ненасыщенной связи = CH–. Широкой полосе в области ~3000 см^{–1} соответствуют асимметричные колебания (ν_{ас}) (N⁺H₃) и симметричные колебания ν_с (N⁺H₃^{ас}), которые сильно перекрываются полосой колебаний ν(CH) группы CH₃.

Таблица 2

Частоты (см⁻¹) значимых полос поглощения групп ФЛК

Характеристическая группировка	Теоретическое волновое число ($\nu_{\text{теор.}}$) см ⁻¹ [5]	Экспериментальное волновое число ($\nu_{\text{эксп.}}$) см ⁻¹
$-(\text{CH}_2)_n-$ Маятниковая, характерна для $n > 4$, сильная	725–720	722
ν P – O (РООН) сильная	1240–1180	1180
ν C–O–C в сложноэфирной группе	1275–1040	1240 и 1090
Метильная группа CH_3	1380–1355	1379
$-\text{CH}_2-\text{N}^+$ $-\text{CH}_3-$ соединена с электроакцепторным N^+	1440–1400	1410
ν (CH) в $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$	1470 – 1400	1465
δ (N^+H) Аммонийные соединения (а также δ CH_3)	1600–1500	1530, 1550, 1570
ν (C = C) Двойная связь	1670–1600	1654
ν C = O Карбонильная группа	1700–1800	1711; 1744
$\nu_{\text{ас}}$ (CH) в $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$	3000–2800	2854 и 2925
ν (CH) C = C	3100–3000	3009
ν (OH) OH...O = C Широкая, малоинтенсивная	3400 –3200	3400–3200
N(OH) OH с межмолекулярными водородными связями	3500–3300	3300
N(OH) OH с внутримолекулярными водородными связями	3600–3500	3600–3500
N(OH) свободная OH	3640–3610	3630–3610

В области 3000–280 см⁻¹ лежат частоты средней интенсивности $\nu_{\text{ас}}$ (CH) метильной группы $-\text{CH}_3$ ($\nu_{\text{эксп.}} = 2854$ см⁻¹) и метиленовых групп $-\text{CH}_2$ ($\nu_{\text{эксп.}} = 2925$ см⁻¹).

В области 1800–1700 см⁻¹ лежат валентные колебания карбонильной группы ν (C = O) $\nu_{\text{эксп.}} = 1711$ и 1744 см⁻¹.

Область частот 1670–1600 см⁻¹ соответствует валентным ν (C = C) при $\nu_{\text{эксп.}} = 1654$ см⁻¹.

Области 1600–1500 см⁻¹ принадлежат слабоинтенсивные полосы деформационных колебаний δ (N^+H) аммонийных соединений при трех максимумах $\nu_{\text{эксп.}} 1530, 1550, 1570$ см⁻¹. В этой же области лежат колебания, обоснованные деформационными колебаниями δ (CH) метильной группы $-\text{CH}_3$.

Область 1470–1400 см⁻¹ характеризуется колебаниями ν (CH) метильной группы $-\text{CH}_3$ и метиленовых групп $-\text{CH}_2$ $\nu_{\text{эксп.}} = 1465$ см⁻¹. Полоса в области 1440–1400 см⁻¹, имеющая небольшую интенсивность при частоте 1410 см⁻¹, обусловлена валентными колебаниями ν ($-\text{CH}_2-\text{N}^+$). Сам по себе молекулярный фрагмент N^+ не имеет характеристических полос. Следующие за ним колебания ν (CH) метильной группы $-\text{CH}_3$ при максимуме $\nu_{\text{эксп.}} = 1379$ см⁻¹ имеют среднюю интенсивность.

На ИК-спектре анализируемого вещества в области 1250–1050 см⁻¹ имеются интенсивные полосы, в которых могут

быть как валентные колебания ν (C–O–C) сложноэфирной группы, так и сильные валентные колебания ν (P–O) группы РООН. Сложность интерпретации этой области ИК-спектра возникла из-за близости и наложения колебаний этих группировок. Исследование структуры ФЛК методом ЯМР анализа позволило установить наличие фосфора (относительная интенсивность пика изотопа ³¹P равна 0,58 ppm [6]) и наличие двойных связей с химическим сдвигом в диапазоне 4,75–5,75 ppm. Опираясь на полученные данные, установлено, что колебания при $\nu_{\text{эксп.}} = 1240$ и 1090 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям ν (C–O–C) сложноэфирной группы, а при максимуме $\nu_{\text{эксп.}} = 1180$ см⁻¹ – сильным валентным колебаниям ν (P–O) группы РООН.

Для области 725–720 см⁻¹ характерны маятниковые колебания структурного звена $-(\text{CH}_2)_n-$ при $n > 4$ $\nu_{\text{эксп.}} = 722$ см⁻¹.

Фосфолипиды различаются как составом жирных кислот, так и структурой характеристической группы. В фосфатидилхолине такой группой является остаток холина. В других фосфолипидах такой группой могут быть остаток этаноламина, серина и другие полярные молекулы.

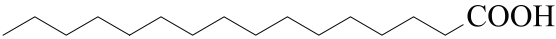
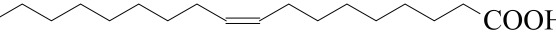
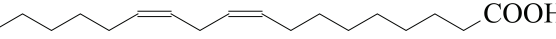
Исследуемый образец ФЛК можно отнести к моноаминофосфатидам (лецитин или кефалин) [4]. Моноаминофосфатиды

являются производными глицерина, предельных и непредельных жирных кислот, фосфорной кислоты и аминокислот холина или коллагена. У лецитинов, как и у прочих фосфатидов, имеется резко выраженная полярная часть молекулы, включающая остаток фосфорной кислоты и холина [4].

Для определения жирно-кислотного состава в молекуле фосфолипидов был проведен их гидролиз метанольным раствором гидроксида калия с последующим анализом образовавшихся продуктов методом масс-спектрометрии (рис. 1–3). Согласно полученным данным в состав ФЛК входят, преимущественно, следующие жирные кислоты (табл. 3):

Таблица 3

Названия и структурные формулы высших жирных кислот, входящих в состав фосфолипидного концентрата

Систематическое название	Тривиальное название	Структурная форма
Гексадекановая	Пальмитиновая	 COOH
<i>цис</i> -9-октадеценная	Олеиновая	 COOH
<i>цис</i> -9,12-октадекадиенная	Линолевая	 COOH

Кроме того, анализ показал наличие метиловых эфиров этих кислот, поскольку гидролиз проводился в присутствии метанола (см. рис. 1–3). Основной пик, который наблюдается в масс-спектрах пальмитиновой и

олеиновой кислот с прямой цепью возникает благодаря разрыву β -связи по отношению к карбонильной группе с миграцией γ -атома и образованием иона с m/e 74 по перегруппировке Мак-Лафферти (см. рис. 1–2) [7].

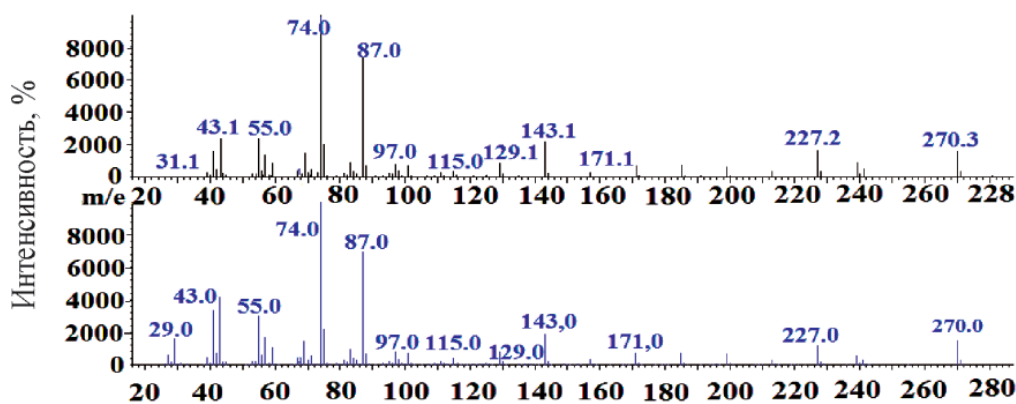


Рис. 1. Масс-спектры пальмитиновой кислоты и ее метилового эфира

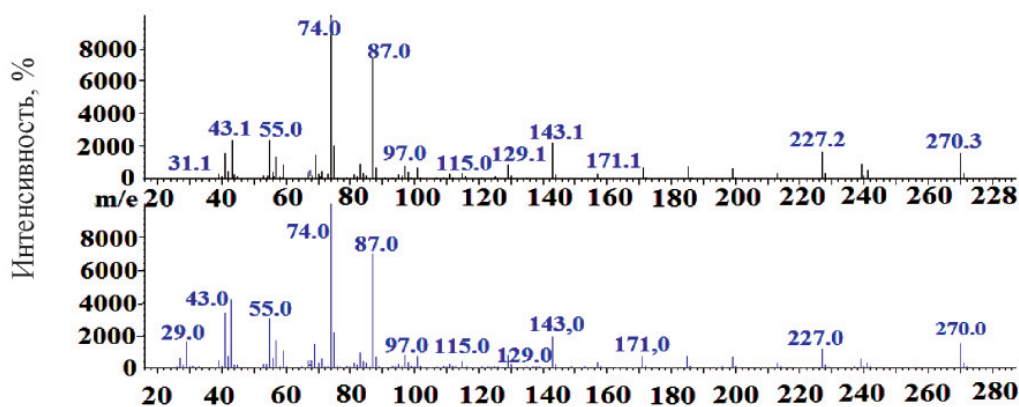


Рис. 2. Масс-спектры олеиновой кислоты и ее метилового эфира

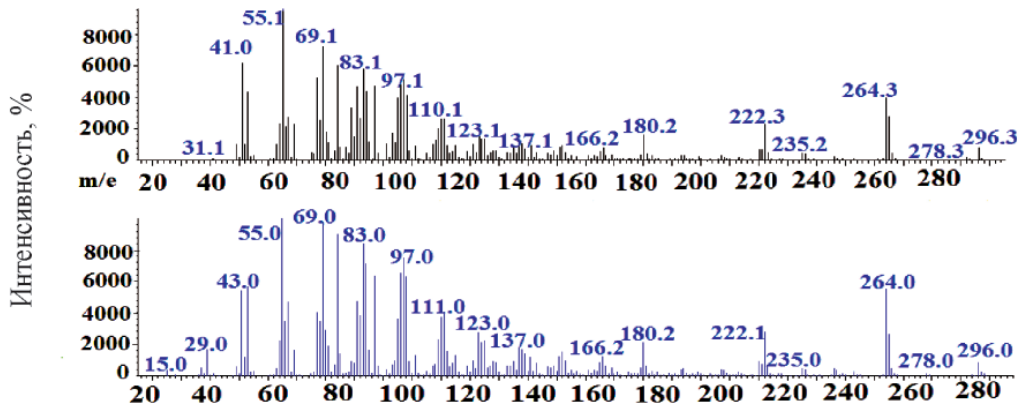
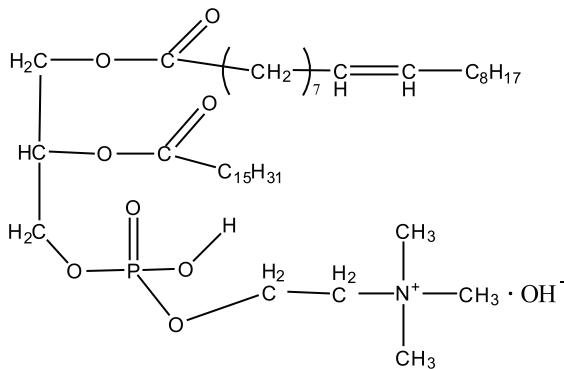


Рис. 3. Масс-спектры линолевой кислоты и ее метилового эфира

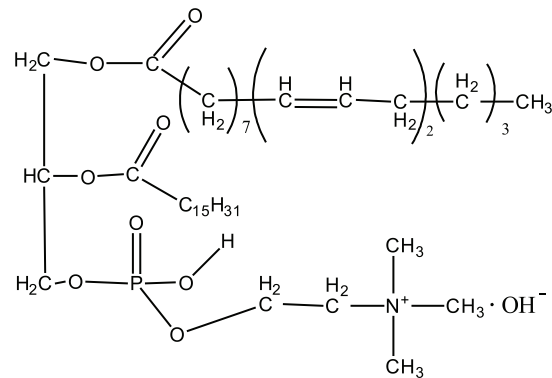
Рассмотрены возможные варианты нахождения данных кислот в молекуле фосфолипида (рис. 4–9) и рассчитаны молекулярные массы (М) полученных соединений. Следует отметить, что в процессе ионизации может произойти разрыв C–N связи, поскольку она характеризуется самой низкой энергией разрыва

связи: $E_{C-N} = 224,0$ кДж/моль. Энергии разрыва связей: $E_{C-C} = 263,0$ кДж/моль, $E_{C=O} = 730,0$ кДж/моль, $E_{C-O} = 314,0$ кДж/моль, $E_{C-H} = 358,4$ кДж/моль [8]. Основываясь на этих данных, были рассчитаны молекулярные массы образовавшихся молекулярных ионов (см. рис. 7–9) при проведении процесса ионизации.



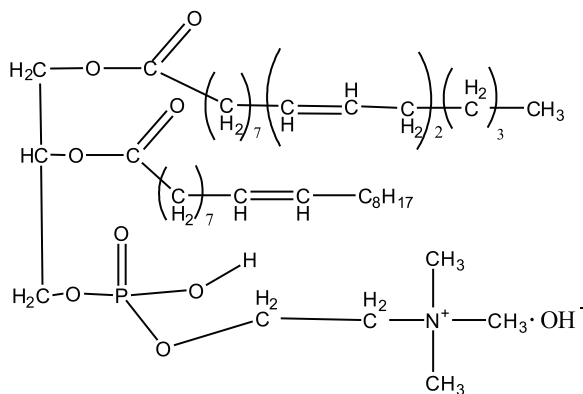
М = 777 г/моль

Рис. 4. Молекула моноаминофосфатида, содержащая жирно-кислотные остатки пальмитиновой и олеиновой кислот



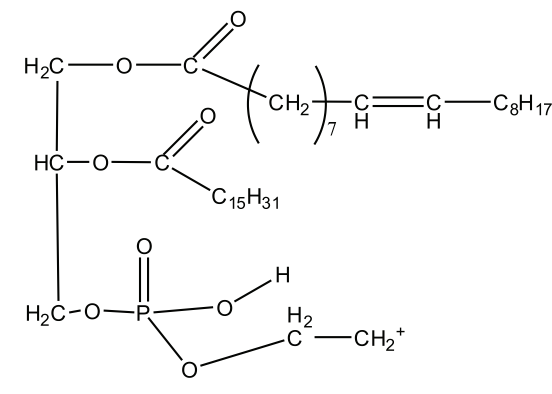
М = 775 г/моль

Рис. 5. Молекула моноаминофосфатида, содержащая жирно-кислотные остатки пальмитиновой и линолевой кислот



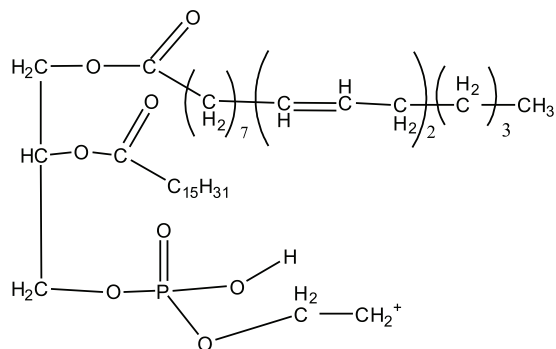
М = 801 г/моль

Рис. 6. Молекула моноаминофосфатида, содержащая жирно-кислотные остатки олеиновой и линолевой кислот



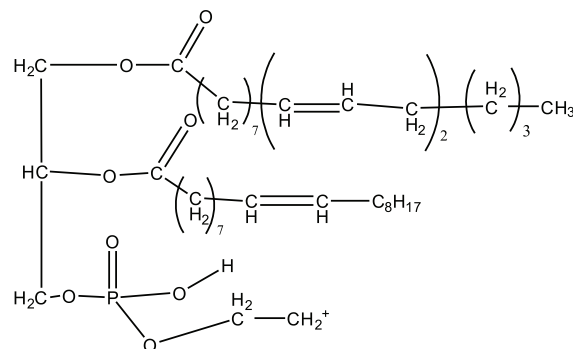
М = 701 г/моль

Рис. 7. Молекулярный ион моноаминофосфатида, содержащий жирно-кислотные остатки пальмитиновой и олеиновой кислот



$M = 699$ г/моль

Рис. 8. Молекулярный ион моноаминофосфатида, содержащий жирно-кислотные остатки пальмитиновой и линолевой кислот



$M = 725$ г/моль

Рис. 9. Молекулярный ион моноаминофосфатида, содержащий жирно-кислотные остатки олеиновой и линолевой кислот

Согласно результатам анализа методами жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии молекулярные массы молекулярных ионов равны: 685, 725, 737. Только для одного молекулярного иона с массой 725 полное совпадение значений экспериментальной и теоретически рассчитанной молекулярных масс. По остальным массам сложно подобрать формулы, поскольку нужны дополнительные исследования для выяснения процессов, происходящих в растворе и в источнике при ионизации. Таким образом, проведенные исследования показали, что моноаминофосфатида являются производными глицерина, высших жирных кислот, а также остатка фосфорной кислоты и аминокетогной холина или коламина.

Молекула фосфолипида включает в себе полярную и неполярную части, что способствует проявлению амфифильных свойств. Так, было установлено [9], что ФЛК, обладающий свойствами поверхностно-активных веществ, является важным ингредиентом резиновых смесей и способствует наилучшему диспергированию технического углерода в опытных композициях с его содержанием от 3 до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. СКИ-3, что удовлетворяет необходимым требованиям к качеству изготовления резиновых смесей.

Активность ФЛК в химическом взаимодействии была изучена на модельной реакции фосфолипида с высшим α -олефином – гексен-1, который с определенными допущениями моделирует структурное звено макромолекулярной цепи. Из представленной зависимости (рис. 10) видно, что в системе гексен-1:ФЛК происходит уменьшение йодного числа в системе, что свидетельствует о протекании химической реакции. Полимеризация гексена-1 в отсутствие

фосфолипида, но в аналогичных условиях не происходит.

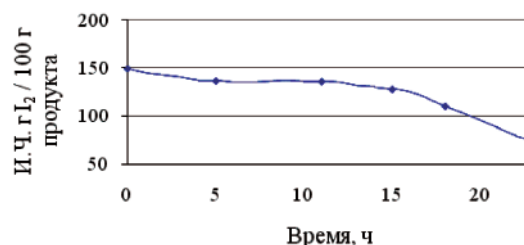


Рис. 10. Кинетическая кривая изменения йодного числа (И.Ч.) в системе гексен-1 : фосфолипид ($T = 90$ °C, $P = 0,2$ МПа)

Полученные результаты по исследованию ФЛК позволили объяснить эффективность его действия, как модификатора синтетического изопренового каучука СКИ-3 [2]. На основе модифицированных каучуков получены и испытаны резиновые смеси. Было установлено, что введение дополнительных функциональных групп в каучуковую матрицу приводит к увеличению когезионной прочности резиновых смесей (РС), что согласуется с литературными данными [10]. Когезионная прочность резиновых смесей на основе модифицированного каучука на 17% выше когезионной прочности РС на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3 и на 28% меньше когезионной прочности РС на основе НК. В зависимости от используемого каучука наблюдается увеличение когезионной прочности РС в ряду: СКИ-3 < СКИ-3 модифицированный < НК. Полученные данные согласуются с результатами работы по модификации СКИ-3 белково-липидными комплексами [10], в которой показано, что по показателям когезионной прочности РС приближаются к уровню соответствующих показателей резиновых смесей на основе НК.

Выводы

1. Установлено, что фосфолипидный концентрат, выделенный в результате физической рафинации растительных масел, содержит функциональные группы: аминные, карбонильные, гидроксильные. Показано, что фосфолипид, содержащийся в используемом фосфолипидном концентрате, является моноаминофосфатидом (лецитином или кефалином) – структурным аналогом некаучуковых компонентов натурального каучука, обеспечивающим уникальность его свойств.

2. Показано, что фосфолипидный концентрат повышает когезионную прочность резиновых смесей на основе СКИ-3 и его можно отнести к перспективным модификаторам растительного происхождения для синтетических каучуков.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., ГК № 14.740.11.0383.

Список литературы

1. Имнадзе Е.Г. Модификация СКИ-3 в водной дисперсии серосодержащими аминокислотами // Каучук и резина. – 1985. – №4. – С. 19–21.
2. Цыганова М.Е. Модифицированные фосфолипидами синтетические изопреновые каучуки для шинных резин // Каучук и резина-2010: тезисы докл. II Всерос. научно-техн. конф. (Москва, 19–22 апр. 2010.). – М., 2010. – С. 176–177.
3. Потапов Е.Э. Химическая модификация эластомеров как способ получения синтетического аналога НК // Каучук и резина. – 2004. – №1. – С. 48–57.

4. Зиновьев А.А. Химия жиров. – М.: Пищпромиздат, 1952. – 552 с.

5. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных. – М.: Мир, Бином, 2006. – 438 с.

6. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 542 с.

7. Преображенский Н.А., Евстигнеева Р.П. Химия биологически активных природных соединений (углевод-белковые комплексы, хромопротеиды, липиды, липопротеиды, обмен веществ). – М.: Химия, 1976. – 458 с.

8. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия: новый справочник химика и технолога: в 10т. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.

9. Диспергирование технического углерода в резиновых смесях под влиянием фосфолипидного концентрата / М.Е. Цыганова, А.П. Рахматуллина, А.Г. Лиакумович, Е.Э. Потапов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №4. – С. 105–109.

10. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности: информационно-аналитическая база данных. – Казань: Федер. агенство по образованию. Казан. гос. технол. ун-т, 2010. – 506 с.

Рецензенты:

Хозин В.Г., д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии строительных материалов и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета, г. Казань;

Захарова Л.Я., д.х.н., доцент, зав. лабораторией высокоорганизованных сред Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, г. Казань.

Работа поступила в редакцию 11.07.2011.