

УДК544.72

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-427-435

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПАВ**О.С. Кудряшова^{1,2}, А.М. Елохов^{1,3}**

¹Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

²Пермский институт Федеральной службы исполнения наказаний, Пермь, Россия

³Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье приведены результаты изучения физико-химических и функциональных свойств новых биоразлагаемых ПАВ, полученных из отходов процессов рафинирования подсолнечного масла и куриного пера с целью расширения области применения этих соединений. Показано, что ПАВ могут быть использованы в качестве компонентов моющих средств, включая гелеобразные композиции, а также пенообразователей с высокой стабильностью пены.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; функциональные свойства; биоразлагаемость

INVESTIGATION OF NEW BIODEGRADABLESURFACTANTS PROPERTIES**O.S. Kudryashova^{1,2}, A.M. Elokhov^{1,3}**

¹Institute of Natural Science, Perm State University, Perm, Russia

²Perm Penal Service Institute, Perm, Russia

³Perm State University, Perm, Russia

The article presents the results of studying the physicochemical and functional properties of new biodegradable surfactants obtained from the waste products of refining sunflower oil and chicken feather in order to expand the application field of these compounds. It has been shown that surfactants can be used as detergent components, including gel compositions, as well as foaming agents with high foam stability.

Keywords: surfactants; functional properties; biodegradability

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения. Типичные ПАВ – органические соединения дифильного строения, т.е. содержащие в молекуле атомные группы, сильно различающиеся по интенсивности взаимодействия с водой [1].

Среди главных потребителей ПАВ важная роль принадлежит горнодобывающей, перерабатывающей промышленности (при добыче нефти, флотационном обогащении и др.), металлургической промышленности и транспорту (смазки и смазочно-охлаждающие жидкости), текстильной промышленности (так называемые текстильные вспомогательные вещества), строительной индустрии (высокоэффективные добавки в цементных бетонах, асфальтобетоне), промышленности полимерных материалов и лакокрасочных покрытий (пластификаторы, активаторы наполнителей), а также пищевой, медицинской, парфюмерной промышленности, полиграфии, пожаротушении (получение устойчивых высокократных пен) и др. Одним из основных направлений остается использование ПАВ в синтетических моющих средствах, как бытовых, так и технических [2,3].

Основными характеристиками, определяющими масштабы производства тех или иных ПАВ, помимо их физико-химических свойств, являются их стоимость, наличие источников сырья и экологическая безвредность, характеризующая прежде всего биоразлагаемостью. Проблема синтеза хорошо биоразлагаемых ПАВ приобрела в настоящее время особенную актуальность. Это, в частности, связано с тем, что, концентрируясь в адсорбционных слоях на поверхности водоемов, ПАВ изменяют условия обитания различных организмов, например из-за изменения процессов кислородного обмена. Значительную экологическую опасность представляет образование устойчивой пены при адсорбции ПАВ на поверхности воды, в очистительных фильтрах и т.д (см. табл.1).

В настоящей работе исследованы физико-химические и функциональные свойства ПАВ, полученных из отходов процессов рафинирования подсолнечного масла и куриного пера с целью расширения области применения этих соединений.

Объекты и методы исследования

В работе использованы:

1. ПАВ-1– водный раствор белкового гидролизата.

Таблица 1

Показатели ПАВ-1 (ТУ 2481-003-35785061-03)

Наименование показателя	Показатель
Внешний вид	Жидкость коричневого цвета.
Наличие осадка, %, не более	2,0
Запах	Специфический
Кратность пены, не менее	6
Устойчивость пены, мин., не менее	50
Водородный показатель (рН) концентрата	7,5 – 8,0
Плотность при 20°С, г/см ³	1,10 – 1,20

Пеноконцентрат и его рабочий раствор не токсичен, не обладает кумулятивным действием. Безвреден. Взрыво- и пожаробезопасен. Санитарно-гигиенический сертификат № 59.55.03.000.П.002926.09.03 от 22.09.03.

Методика получения ПАВ-1 из кератин-содержащего сырья (куриных перьев)

300 г куриных перьев и 150 г гидроксида натрия в 1 л воды (15%-ный раствор) нагревают в открытой емкости в общей сложности 10–11 ч. Полное растворение пера наблюдается уже через 1,5 ч, после достижения температуры 80°C. Первые два часа происходит значительный выброс аммиака. Реакция среды сильнощелочная. После 7 ч нагревания полученное вещество оставляют на 12 ч (за это время гидролизат затвердевает до консистенции мыла). Далее добавляют 250 мл воды и продолжают нагревание. По истечении срока варки смесь охлаждают и нейтрализуют 500 мл разбавленной серной кислоты. Чтобы избежать осаждения, прибавляют 500 мл воды. В результате получается 1850 мл гидролизата с плотностью 1,1 – 1,2 г/см³.

2. **ПАВ-2** – натриевые соли сульфокислот; основная фракция C₁₇(олеиновая, ленолевая, линолиновая кислоты); кислотное число 170,5; влажность – 5%; температура застывания 19°C.

Методика сульфирования жирных кислот подсолнечного масла (ООО «Биохим», г.Ростов)

К 100 г образца масла приливают концентрированную серную кислоту при интенсивном перемешивании. После добавления кислоты реакционная смесь приобретает красно-коричневую окраску и самопроизвольно разогревается до 50–60°C. При перемешивании ире-

акционную смесь выдерживают 0,5 ч (температура за это время снижается до комнатной). Затем медленно добавляют при перемешивании 20%-ный водный раствор гидроксида натрия до слабощелочной реакции среды, в результате чего получается вязкая масса светло-желтого цвета, загустевающая при охлаждении. Ее сушат при температуре 110–120°C. В итоге получают порошок желтого цвета.

Методы исследования

Все физико-химические и функциональные свойства ПАВ определены при комнатной температуре 22±2°C.

1. Растворимость – изотермический метод сечений [4] и изотермическое титрование.
2. Поверхностное натяжение – сталагмометрический метод [5].
3. Плотность – пикнометрический метод (ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности).
4. Водородный показатель (рН) измерен с помощью иономера ЭВ-74.
5. Краевой угол смачивания – «метод пузырьков» [5].
6. Устойчивость пен определена по времени полного разрушения пены [5].

В цилиндр на 50 см³ с притертой пробкой наливают 10 см³ водного раствора ПАВ определенной концентрации. Цилиндр встряхивают 30 секунд, отмечают объем пены и включают секундомер. Фиксируют изменение объема пены во времени. Измерения прекращают после полного разрушения всей образовавшейся пены. Повторным встряхиванием снова получают пену и измерения повторяют.

7. Коррозионная активность – метод погружения по ГОСТ 9.908-85: Металлы и сплавы. Ме-

тоды определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.

Пластины из стали марки 20 размером 45×45×0,5 мм зачищают наждачной бумагой, обезжиривают ацетоном, взвешивают на аналитических весах с точностью ±0,0002 г. Опыт проводят в стеклянном стакане объемом 100 мл. Пластины укрепляют в стеклянных держателях, наливают исследуемые растворы, чтобы образцы были полностью погружены в жидкость, и оставляют на три месяца. По окончании опыта образцы извлекают из растворов, измеряют линейкой размеры рабочей поверхности, удаляют продукты коррозии, промывают дистиллированной водой, тщательно просушивают фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах.

8. Моющая способность –весовой метод [6].

Использованы пластинки из стали марки 20; размером 45×45×0,5 мм. Объем моющего раствора 40 мл; время промывания –3 мин. Перемешивание раствора с погруженными в него пластинками осуществлялось на встряхивателе ТФ-Ш (ЧССР). Загрязнители – машинное масло И-30А, эмульсия укринола, смазка ЦИАТИМ –221. Пластинки взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0,0002 г.

На предварительно взвешенные пластинки наносят по капле загрязнителя, размазывают кисточкой по кругу и дают высохнуть. Через сутки пластинки снова взвешивают и погружают в баночки с моющим раствором. После перемешивания раствора в течение 3 мин, пластинки достают и ставят на ребро, чтобы стекли остатки моющего раствора. Высушенную пластинку взвешивают на следующий день.

Моющую способность рассчитывают по формуле

$$MC = \frac{P_2 - P_3}{P_2 - P_1} \cdot 100 \%,$$

где P_1 – масса чистой пластины, г; P_2 – масса пластины с загрязнителем, г; P_3 – масса пластины после промывки, г.

Результаты и их обсуждение

Изучена растворимость ПАВ в воде, этаноле, изопропанол, циклогексанол, скипидаре, диметилформамиде, диметилсульфоксиде. Установлено, что ПАВ-1 неограниченно растворим в воде и образует расслаивающиеся системы с органическими растворителями. При введении воды в гетерогенные смеси ПАВ-1 с изопропиловым спиртом происходит их гомогенизация. Данные по растворимости компонентов в расслаивающейся системе ПАВ-1 – изопропанол – вода представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав насыщенных растворов в системе ПАВ-1 – изопропанол – вода (мас.%)

ПАВ	Изопропанол	Вода
6,5	54,8	38,8
12,8	51,0	36,3
26,8	40,0	33,2
34,2	34,1	31,7
45,4	30,2	24,4
67,7	23,1	9,3

Образование гомогенных смесей ПАВ-1 с органическими растворителями в присутствии воды может быть использовано при разработке жидких очищающих водно-органических композиций.

Растворимость ПАВ-2 в воде составляет 5 мас.%. Растворы с большей концентрацией после нагревания образуют стабильные гели, которые могут быть использованы при разработке популярных в настоящее время гелеобразных очищающих средств. Отметим, что в органических растворителях ПАВ-2 практически не растворим.

Исследованы физико-химические свойства ПАВ: плотность, показатель преломления и рН

водных растворов различных концентраций (табл. 3).

Таблица 3

Физико-химические свойства ПАВ

Свойство	ПАВ-1				ПАВ-2 (1%-ный раствор)		
	Плотность, г/см ³	1,13951				1,00298	
Показатель преломления	1,3809				1,3348		
рН водных растворов	Концентрация ПАВ, мас.%						
	10,0	20,0	50,0	100,0	1,0	2,0	5,0
	8,45	8,45	8,46	8,56	8,64	8,86	8,95

Для определения возможности использования соединений в качестве ПАВ, необходимо установить величину поверхностного натяжения их водных растворов, а также изучить изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации на границе раздела водный раствор ПАВ – воздух.

На рис. 1 приведены изотермы поверхностного натяжения, имеющие характерный для мицеллообразующих ПАВ вид. Начальный прямолинейный участок изотермы соответствует понижению поверхностного натяжения в результате адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз. Затем следует криволинейный участок изотермы, отвечающий концентрациям ПАВ, когда значительная часть поверхности воды уже занята молекулами ПАВ,

что снижает дальнейшую его адсорбцию на границе раздела. Высоким концентрациям ПАВ на изотерме отвечает почти горизонтальный участок, показывающий, что поверхностное натяжение мало зависит от концентрации. При этих условиях на поверхности жидкости образуется сплошной мономолекулярный слой ПАВ и дальнейшая адсорбция уже невозможна.

Точка перехода к горизонтальному участку изотермы соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Значения ККМ для ПАВ-1 – 12 мас.%, ПАВ-2 – 0,2 мас.%. Из представленных данных следует, что исследованные соединения относятся к сильным ПАВ.

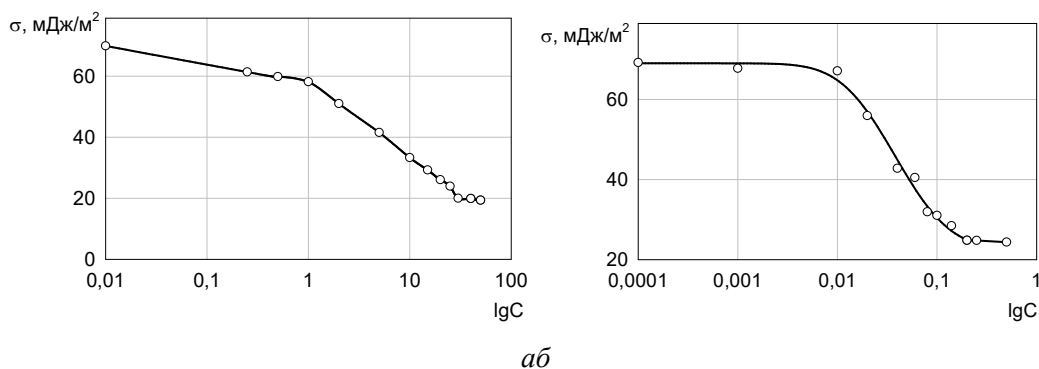


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (а – ПАВ-1, б – ПАВ-2)

Для характеристики смачивающей способности ПАВ измерены краевые углы смачива-

ния твердой поверхности растворами ПАВ. На рис. 2 представлена зависимость краевого угла

смачивания стеклянной поверхности от концентрации растворов ПАВ. Уменьшение поверхностного натяжения воды при адсорбции ПАВ в соответствии с уравнением Юнга приводит к росту величины $\cos\theta$ (уменьшению ве-

личины θ), т.е. улучшению смачивания гидрофильной поверхности стекла. По виду полученных кривых можно сделать вывод, что данные ПАВ представляют собой умеренно действующие смачиватели.

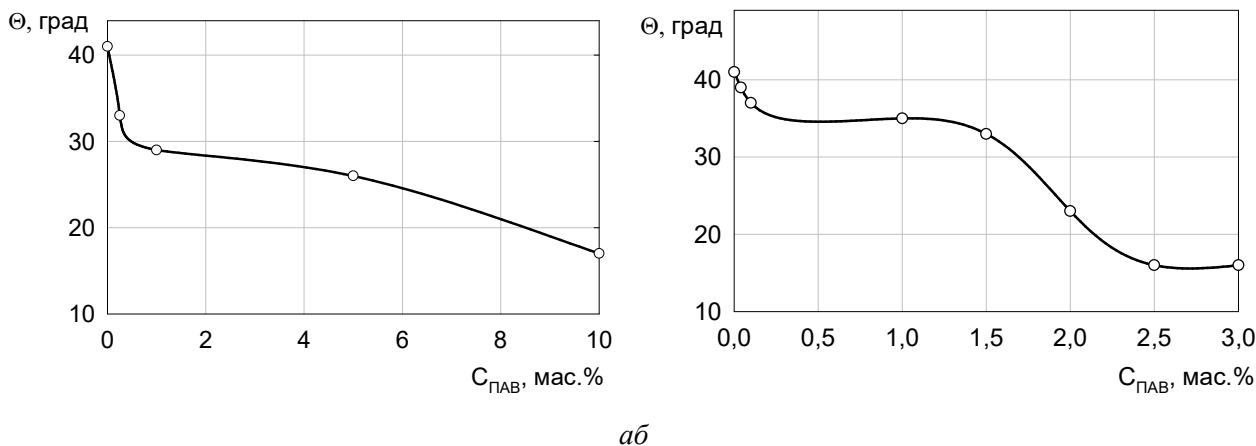


Рис. 2. Зависимость величины краевого угла смачивания от концентрации ПАВ (а – ПАВ-1, б – ПАВ-2)

Для определения пенообразующей способности получены и исследованы пены из растворов ПАВ различной концентрации. Установлено, что устойчивость пены зависит от поверхностной активности пенообразователя, его концентрации и имеет большое практическое значение. Причем в одних случаях бывает необходимо длительное существование пены, в других, наоборот, требуется ее быстрое разрушение.

За характеристику устойчивости пены принято время, в течение которого образовавшаяся пена полностью разрушится. Пену получали методом встряхивания. Экспериментальные данные представлены в виде графиков зависимости изменения объема пены от времени (рис. 3); максимального объема образовавшейся пены и ее устойчивости от концентрации ПАВ-1 (рис. 4). Из представленных данных следует, что оба ПАВ дают устойчивые в течение длительного времени пены. 1 и 2 мас.% раство-

ры ПАВ-2 сохраняют остаточные количества пены даже на следующие сутки с начала эксперимента. В исходном растворе ПАВ-1 и его разбавленных растворах пена сохраняется в течение одного часа и более.

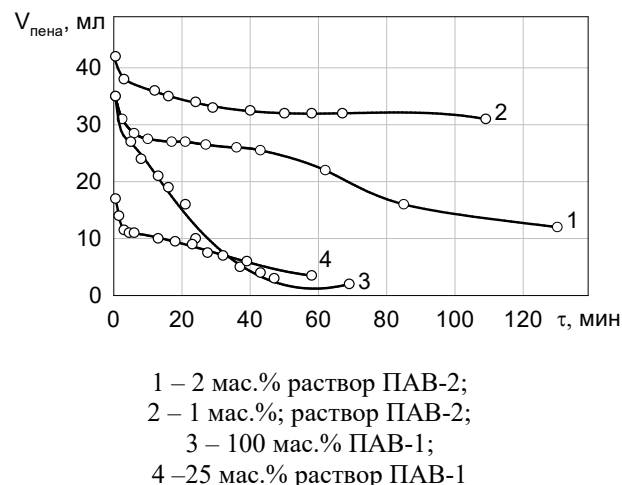


Рис. 3. Изменение объема пены со временем

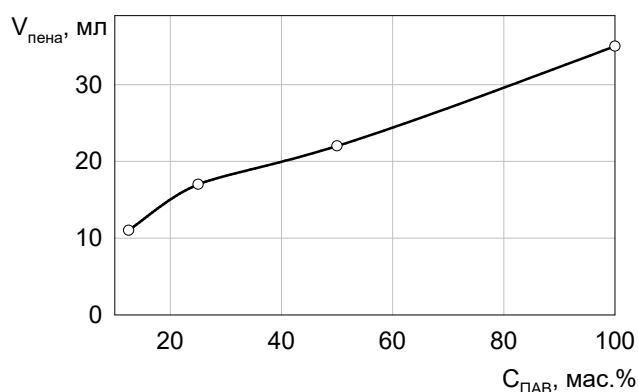


Рис. 4. Зависимость максимального объема образовавшейся пены от концентрации ПАВ-1

Определена моющая способность водных растворов ПАВ различной концентрации в отношении рядатехнических загрязнителей. Результаты представлены в табл. 4. ПАВ-1 обладает более высокой моющей способностью, и она мало зависит от концентрации раствора.

Таблица 4

Моющая способность ПАВ (%)

Загрязнитель	C _{ПАВ-1} , мас.%	МС	C _{ПАВ-2} , мас.%	МС	
				без промывки водой	после промывки водой
Эмульсия укринола	10,0	65,86	0,1	18,08	23,62
	20,0	77,59	0,5	39,56	45,01
	50,0	75,17	1,0	42,41	57,32
	-	-	1,5	32,76	41,88
	-	-	2,0	38,51	46,06
	-	-	3,0	6,88	20,13
Машинное масло И-30А	10,0	72,33	0,5	17,05	57,86
	20,0	69,75	1,0	6,80	33,61
	50,0	73,69	1,5	3,04	35,78
	-	-	2,0	-	48,29
ЦИАТИМ-221	10,0	1,3	-	-	-
	20,0	0,34	-	-	-
	50,0	0,55	-	-	-

Ввиду высокой вязкости растворы ПАВ-2 плохо удаляются с пластинок, поэтому пластинки после основной очистки дополнительно промывали в дистиллированной воде, что позволило повысить моющую способность (табл. 4).

Исследована коррозионная активность растворов ПАВ различных концентраций в отно-

шении стали 20. Эксперимент показал, что оба ПАВ являются коррозионно-активными веществами. В растворах ПАВ-1 поверхность пластинок становится матовой, а в растворах ПАВ-2 на поверхности пластинок появляются пятна (табл.5).

Таблица 5

Скорость коррозии стали 20 в растворах ПАВ, г/(м²·ч)

C _{ПАВ} , мас.%				
ПАВ-1		ПАВ-2		
100,0	50,0	1,0	2,0	5,0
0,00262	0,00208	0,00041	0,00016	0,00012

Выводы

Установлено, что исследованные ПАВ являются мицеллообразующими и относятся к классу сильных анионоактивных ПАВ, снижающих поверхностное натяжение воды более чем в 3 раза. Экологическая безопасность ПАВ обусловлена использованным для их получения сырьем.

ПАВ-1 хорошо растворим в воде, а с органическими растворителями образует расслаивающиеся смеси. Это свойство может сыграть положительную роль при использовании ПАВ в качестве одного из компонентов моющих средств (создание водно-органических композиций, утилизация отработанных моющих растворов). Способность ПАВ-2 к образованию стабильных гелей может быть использована при разработке популярных в настоящее время гелеобразных моющих средств.

Исследованные ПАВ могут быть использованы в качестве компонентов технических моющих средств. ПАВ-1 обладает лучшей моющей способностью в отношении технических загрязнений (машинное масло, консервационная смазка). Однако оба ПАВ являются коррозионно-активными веществами. Следовательно, при использовании этих соединений на металлических поверхностях необходимо предусмотреть введение в моющие средства ингибиторов коррозии.

Способность ПАВ образовывать стабильные пены используется при получении пенобетонов. Это свойство ПАВ может отрицательно сказаться при их использовании в моющих средствах, предназначенных для механизированной очистки. В этом случае необходимо предусмотреть введение пеногасителей.

Библиографический список

1. *Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П., и др.* Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник. Л.: Химия, 1984. 392 с.
2. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988. 200 с.
3. Поверхностно-активные вещества и композиции. Под ред. Плетнева М.Ю. М.: Фирма Кламель, 2002. 768с.
4. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 240 с.
5. *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.
6. *Спринг С.* Очистка поверхности металлов. М.: Мир, 1966. 349 с.

References

1. Abramzon, A.A., Bobrova, L.E., Zaichenko, L.P. and Izmailova, V.N. (1984), *Poverkhnostnyye yavleniya i poverkhnostno-aktivnyye veshchestva. Spravochnik*. [Surface phenomena and surfactants. Handbook]. Khimiya, Leningrad, Russia.
2. Abramzon, A.A., Zaichenko, L.P. and Fayngold, S.I. (1988), *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva. Sintez, analiz, svoystva, primeneniye* [Surfactants. Synthesis, analysis, properties, application]. Khimiya, Leningrad, Russia.
3. Pletnev, M.Yu. (ed.) (2003) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva I kompozitsii* [Surfac-

- tants and compositions], Firm Clavel, Moscow, Russia
4. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. (1969), *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem.* [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multicomponent systems], Saratov University, Saratov, Russia.
5. Ayvazov, B.V. (1973) *Praktikum po khimii poverkhnostnykh yavleniy i adsorbtsii* [Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption], Vysshaya shkola, Moscow, Russia.
6. Spring C. (1966) *Ochistka poverkhnosti metallov* [Metal surface cleaning], Mir, Moscow, Russia.

Об авторах

Кудряшова Ольга Станиславовна, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории гетерогенных равновесий, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета 614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4. oskudr@psu.ru

Елохов Александр Михайлович, кандидат химических наук, старший преподаватель, кафедра неорганической химии, химической технологии и техно-сферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15 elhalex@yandex.ru

About the authors

Kudryashova Olga Stanislavovna, Doctor of Chemistry, Professor, Chief Research, Research Laboratory of Heterogeneous Equilibria, Natural Science Institute of Perm State University 4, Genkelst., Perm, Russia, 614990, oskudr@psu.ru

Elokhov Aleksandr Mikhailovich, Candidate of Chemistry, senior lecturer, Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety, Perm State University 15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990, elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования

Кудряшова О.С., Елохов А.М. Исследование свойств новых биоразлагаемых ПАВ // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 4. С. 427–435. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-427-435.

Kudriashova O.S., Elokhov A.M. Issledovanie svoistv novykh biorazlagaemykh PAV [Investigation of New Biodegradable Surfactants Properties] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 4. P. 427–435 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2018-4-427-435.