

Оспанова Ж.Б.,
Мусабеков К.Б.,
Айдарова С.Б.

**Поверхностное натяжение и
устойчивость пен, полученных
на основе кератинового
гидролизата**

Полученные в процессе щелочного гидролиза белковые гидролизаты состоят из остатков аминокислот, которые являются природными высокомолекулярными поверхностно-активными веществами и могут быть использованы в качестве эффективных стабилизаторов пен. В работе изучены динамические особенности поверхностного натяжения и устойчивость пен, полученных на основе водных растворов кератинового гидролизата, в интервале концентраций 1-10%. Рассчитано время релаксации адсорбционных слоев – кератинового гидролизата, которое составило 10-12 мин. Установлены параметры адсорбции на границе раздела жидкость – газ. Показано, что наибольшее значение поверхностной активности, максимум пенообразования и устойчивости пены, полученной из растворов кератинового гидролизата, соответствуют нейтральной области pH, близкой к изоэлектрическому состоянию белка. Повышение устойчивости пены при $pH \sim 7$ связано с конформационными изменениями макромолекул белка на межфазной границе жидкость – газ, образованием частиц коллоидных размеров, закупоривающих каналы Плато-Гиббса и препятствующих истечению междупеночной жидкости.

Ключевые слова: поверхностное натяжение; кератин; шерсть; гидролиз; пена; пенообразователь; устойчивость.

¹Ospanova Zh.B.,
¹Musabekov K.B.,
²Aidarova S.B.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
²K.I.Satpaev Kazakh National
Technical University,
Almaty, Kazakhstan

**Surface tension and stability
of foams based of keratin
hydrolyzate**

The protein obtained in the alkali hydrolysis consist of amino acid residues that are natural macromolecular surfactants and they can be used as effective foam stabilizers. The features of dynamic surface tension and stability of foams on based of aqueous solutions of keratin hydrolyzate in a concentration range of 1-10% were studied. The relaxation time – of the adsorption layers of keratin hydrolyzate is equaled to 10-12 min. The parameters of adsorption at the liquid – gas interface were defined. The maximum surface activity, foaming and foam stability corresponds to a neutral pH close to isoelectric state of the protein. Increase the foam stability at $pH \sim 7$ proceeds due to the conformational changes of macromolecules of the protein at the interface liquid – gas, forming particles of colloidal size, clogging channels Plateau-Gibbs and preventing expiration of the liquid film between.

Key words: surface tension; keratin; wool; hydrolysis; foam; foaming agent; stability.

¹Оспанова Ж.Б.,
¹Мұсабеков Қ.Б.,
²Айдарова С.Б.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы қ., Қазақстан
²Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ
Ұлттық техникалық университеті,
Алматы қ., Қазақстан

**Беттік керілу және кератин
гидролизаттың негізінде
алынған көбіктердің
тұрақтылығы**

Сілтілік гидролиз барысында алынған ақуызды гидролизаттар амин қышқылдардың қалдықтарынан құралады. Олар табиғи жоғары-молекулалық қосылыстарға жатады және тиімді көбіктүзгіштер ретінде қолданысқа ие болады. Жұмыста динамикалық беттік керілудің ерекшеліктері және концентрациясы 1-10% ара қашығында кератин гидролизаттың сулы ерітінділері негізінде алынған көбіктердің тұрақтылығы зерттелді. Кератин гидролизаттың адсорбциялық қабатының релаксациясының уақыты – 10-12 мин. тең екендігі анықталды. Сұйықтық – газ шекарасында адсорбцияның параметрлері дәлелденді. Беттік активтілігінің, көбік түзілудің және көбік тұрақтылығының максимумы ақуыздың изоэлектрлік күйге жақын pH – тің бейтарап орталарына сәйкес келеді. $pH \sim 7$ болғанда көбік тұрақтылығының өсуі сұйықтық – газ фазааралық шекарада ақуыздың макромолекуласының конформация өзгерістерімен, Плато-Гиббс каналдарын бітейтін және қабықшалар арасындағы сұйықтықтың ағуына кедергі жасайтын коллоидтық өлшемді бөлшектердің түзілуімен байланысты.

Түйін сөздер: беттік керілу; кератин; жүн; гидролиз; көбік; көбіктүзгіш; тұрақтылық.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.18+532.64+546.12

<http://dx.doi.org/10.15328/cb579>

^{1*}Оспанова Ж.Б., ¹Мусабеков К.Б., ²Айдарова С.Б.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева,
г. Алматы, Казахстан

*E-mail: Zhanar.Ospanova@kaznu.kz

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КЕРАТИНОВОГО ГИДРОЛИЗАТА

Введение

В последние десятилетия большое количество разработок ученых стран СНГ и за рубежом связано с получением продуктов животного происхождения из ранее не использовавшегося сырья: кровь сельскохозяйственных животных и птицы, соединительная ткань, перопуховое сырьё, отходы выделки кожи, рыба чешуя, шерсть, шкуры, волосы, щетина, рога и копыта [1, 2]. Составляющей частью этого сырья являются кератины – структурные фибриллярные белки соединительной и покровной ткани [3]. При повышенной температуре и наличии химических реагентов – кислот, щелочей, ферментов кератины гидролизуются, с образованием аминокислот и их смесей [4]. Смеси аминокислот и белков, состоящих из аминокислотных остатков – гидролизаты, являются природными поверхностно-активными веществами. Они могут быть использованы в качестве эффективных пенообразователей, необходимых для производства пенобетона и пожаротушения.

В работах [5,6] нами была показана возможность получения технического пенообразователя на основе кератинсодержащего сырья (овечьей шерсти) методом щелочного гидролиза.

Как известно [7], пенообразующая способность растворов и устойчивость пен зависят, прежде всего, от поверхностной активности компонентов, входящих в состав раствора. Косвенным подтверждением поверхностной активности компонента является понижение поверхностного натяжения на межфазной границе.

В этой связи целью настоящей работы явилось исследование пенообразующей способности, динамических особенностей поверхностного натяжения, и адсорбции водных растворов кератинового гидролизата на границе раздела вода-воздух.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовали кератиновый гидролизат, полученный по методу, описанному в работе [5], и нейтрализованный до $\text{pH} \approx 7$.

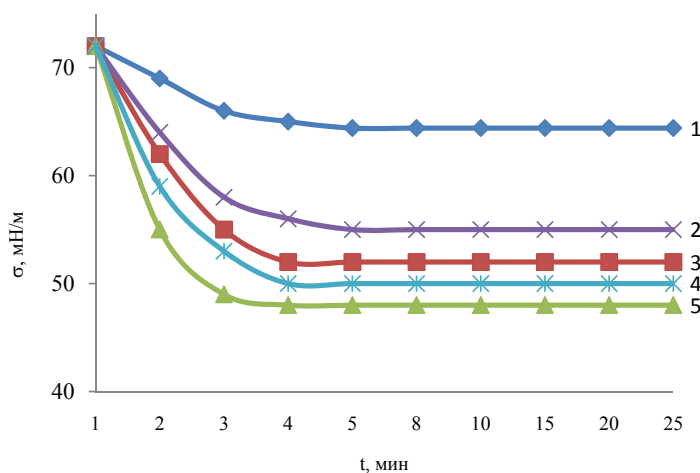
Поверхностное натяжение (σ , $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$) водных растворов кератинового гидролизата измеряли методом погруженной пластинки Вильгельми с использованием платиновой пластинки [8]. Все опыты проводили при комнатной температуре.

Пену генерировали барботированием воздуха через раствор пенообразователя. В мерный цилиндр объемом 600 мл помещали 10-12 мл раствора пенообразователя и через капилляр с пористым фильтром (пористость 40-100 $\mu\text{м}$) с помощью микрокомпрессора продували около 1 мин, предварительно очищенный и увлажненный воздух. Скорость потока воздуха контролировали реометром и поддерживали на уровне 250 мл/мин. Объем, и время разрушения пены определяли как среднее из трех измерений, расходящихся не более чем на 15 %. Опыты проводились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Основным фактором в стабилизации пен является термодинамический фактор устойчивости, который определяется величиной удельной поверхностной энергии (поверхностным натяжением). Изучение кинетики снижения поверхностного натяжения представляет интерес в связи с тем, что пена является метастабильной системой, и ее параметры постепенно изменяются во времени. Изучение динамических особенностей поверхностного натяжения позволяет получить информацию о процессе адсорбции, а также служит косвенным методом изучения структуры адсорбционных слоев.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые снижения поверхностного натяжения в интервале концентраций 1-10%. Обнаружено, что все изученные растворы пенообразователей способны снижать поверхностное натяжение. Наблюдается быстрое достижение равновесного поверхностного натяжения около 3-5 мин., что является одним из требований хороших пенообразователей.



2,5% (1); 3% (2); 5% (3); 7,5% (4); 10% (5) $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 7,17$

Рисунок 1 – Кинетика понижения поверхностного натяжения водных растворов кератинового гидролизата

Формирование адсорбционных слоев полимеров описывается экспоненциальным уравнением Ребиндера-Жигача $\sigma = \sigma_{\infty} + (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) e^{-k\tau}$, которое использовалось А.А. Трапезниковым [9] для определения времени релаксации адсорбционных слоев полимеров:

$$\lg(\sigma - \sigma_{\infty}) = \lg(\sigma_0 - \sigma_{\infty}) - \tau/2,3\nu, \quad (1)$$

где σ_{τ} – поверхностное натяжение в момент времени τ , мН/м ; σ_0 – поверхностное натяжение в момент времени $\tau=0$, мН/м ; σ_{∞} – равновесное поверхностное натяжение, мН/м ; ν – время релаксации адсорбционных слоев.

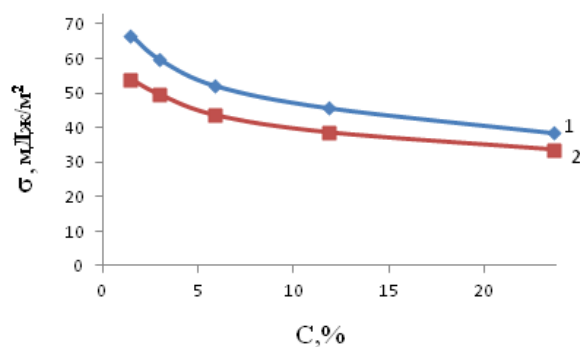
Из зависимости $\lg(\sigma_{\tau} - \sigma_{\infty}) - f(\tau)$ было рассчитано время релаксации адсорбционных слоев в кератинового гидролизата, которое составило 10-12 мин.

На основании равновесных значений поверхностного натяжения построены изотермы σ водных растворов кератинового гидролизата при щелочном рН непосредственно после синтеза и при нейтральном рН после нейтрализации. Для белков и их гидролизатов изотермы поверхностного натяжения мало изучены. Имеющиеся данные относятся в основном к наиболее доступным белкам [7].

Известно, что дифильные молекулы в растворах концентрируются на границе раздела фаз, снижая тем самым избыток свободной энергии межфазной границы. Этот самопроизвольно протекающий процесс адсорбции продолжается до насыщения границы раздела фаз адсорбируемыми поверхностно-активными молекулами. Избыточное количество молекул в случае мицеллообразующих ПАВ после насыщения адсорбционного слоя объединяются в агрегаты, мицеллы различного строения.

Из рисунка 2 видно, что кератиновый гидролизат обладает большей поверхностной активностью при нейтральном рН, что показывают рассчитанные по уравнению Ребиндера $G = (-d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0}$ значения поверхностной активности $-G_{\text{pH}=13,15} = -3$ мН г/м мл, $G_{\text{pH}=7,17} = -17$ мН г/м мл.

Появление излома на изотермах поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ указывает на возможный процесс мицеллообразования. По изотермам поверхностного натяжения установлено значение критической концентрации мицеллообразования, равное при рН 7,17 – 2,5%, при рН 13,35 – 5% и достижение равновесного поверхностного



1 – рН=13,15; 2 – рН=7,17

Рисунок 2 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов кератинового гидролизата

натяжения до 40 мН/м (при рН=7,17) и 45 мН/м (при рН=13,15).

Для интерпретации явлений адсорбции на границе раствор-газ важно установить связь между избытком адсорбированного вещества в поверхностном слое Γ , концентраций ПАВ и поверхностным натяжением σ . Эта взаимосвязь выражается известным уравнением адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (2)$$

Согласно классическим методам обработки результатов адсорбции, графическим методом из зависимости $C/\Gamma = f(C)$ были рассчитаны значения предельной адсорбции Γ_{max} , значение K – константы адсорбции кератинового гидролизата при рН 7,17 (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры адсорбции на границе раздела жидкость – газ при рН=7,17

Система	$C/\Gamma = C/\Gamma_m + 1/(K \times \Gamma_m)$	K	$1/\Gamma_m, \text{ м}^2/\text{ моль}$	$\Gamma_m, \text{ моль}/\text{ м}^2$
Кератиновый гидролизат	$y = 5 \times 10^6 x - 6 \times 10^6$	0,83	5×10^6	$0,2 \times 10^{-6}$

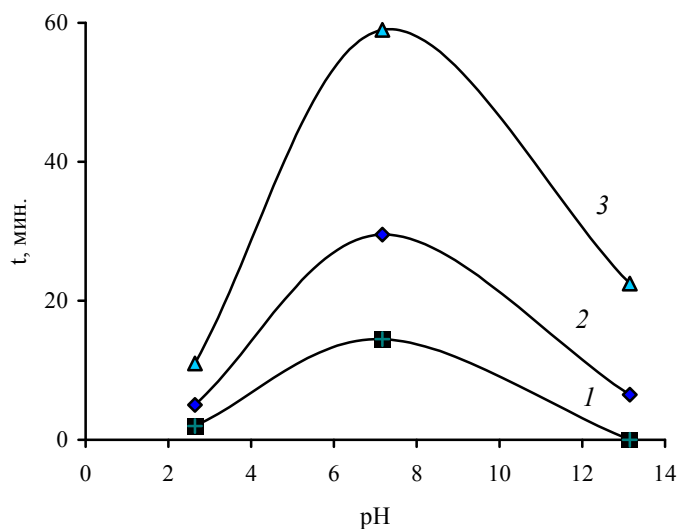
В стабилизации пены из белковых растворов определенную роль играет рН среды. Максимальная и минимальная пенообразующая способность зависят от рН. Изменением значения рН можно влиять на интенсивность пенообразования белкового раствора. Объем и стабильность пены достигают максимального значения в области рН, соответствующей изоэлектрическому состоянию для данного белка. В этом состоянии образуются наиболее устой-

чивые пленки, адсорбционные слои которых обнаруживают реологические характеристики твердообразных систем. В изоэлектрической точке число взаимодействующих ионизированных основных и кислотных групп одинаково и суммарный заряд полиионов равен нулю. Как известно, изоэлектрическая точка гидролизованного кератина находится в диапазоне от 4,9 до 6,1 [10]. Результаты изучения поверхностного натяжения показали, что кератиновый гидролизат

проявляет большую поверхностную активность в нейтральной области рН, близкой к изоэлектрическому состоянию.

Влияние рН на устойчивость пены представлено на рис. 3. Из рис. видно, что пены, полученные из водных растворов кератинового гидролизата, наиболее устойчивы в нейтральной среде, в области близкой к изоэлектрическому состоянию. Одной из причин повышения устойчивости пены является то, что в этом состоянии гибкие макромолекулы белка свертываются

в клубок, образуя частицы коллоидных размеров. Это облегчает адсорбцию молекул на межфазной границе, понижению поверхностного натяжения, способствует образованию прочного адсорбционного слоя на межфазной границе раствор-воздух. Кроме того частицы коллоидных размеров при образовании пены закупоривают каналы Плато-Гиббса, препятствуя истечению междупленочной жидкости, что также является одной из причин повышения устойчивости пены.



Концентрация растворов: 1 – 6%, 2 – 12%, 3 – 24%

Рисунок 3 – Зависимость устойчивости пены от рН

Заключение

1 Изучены динамические особенности поверхностного натяжения водных растворов гидролизата кератина шерсти на границе раздела жидкость – газ. Время релаксации адсорбционных слоев ν кератинового гидролизата, найденное из зависимости $\lg(\sigma_{\tau} - \sigma_{\infty}) - f(\tau)$ составило 10-12 мин.

2 Рассчитаны значения констант адсорбции. Установлено, что при нейтральном рН кератиновый гидролизат проявляет большую поверхностную активность в нейтральной области рН, близкой к изоэлектрическому состоянию белка.

3 Изучены пенообразующая способность и устойчивость пен, полученных на основе водных растворов кератинового гидролизата, в интервале концентраций 1-10%. Наибольшая устойчивость пены проявляется в области нейтрального рН, что соответствует наиболее высокому значению поверхностной активности растворов кератинового гидролизата. Это связано с конформационными изменениями макромолекул белка на межфазной границе жидкость – газ, образованием частиц коллоидных размеров, закупоривающих каналы Плато-Гиббса и препятствующих истечению междупленочной жидкости.

Список литературы

- 1 Предварительный патент РК 9111. МПК6С04В38/10. Пенообразователь для производства пенобетонов / Шинтемиров К.С. и др.; опубл. 15.04.2002, Бюл. №4. – С.4.
- 2 Предварительный патент РК 5921. МПК6 С04В38/10. Кератиновый пенообразователь для производства пенобетонов / Шинтемиров К.С.; опубл. 15.06.2000, Бюл. №6. – С.4.
- 3 Cardamone M., Nuñez A., Garcia R.A., and Aldema-Ramos M. Characterizing wool keratin // *Research Letters in Materials Science*. – 2009. – Vol.2009. – P.1-5.
- 4 Антипова Л.В., Шамханов Ч.Ю., Осминин О.С Совершенствование технологии производства керо-пептида из перопухового сырья // *Мясная индустрия*. – 2004. – №3. – С.44-47.
- 5 Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Токтарбай Ж., Исахов М., Кобланова О.Н. Получение новых пенообразователей на основе кератина шерсти // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. – 2012. – №3(67). – С.206-209.
- 6 Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б., Абеу Н. Выбор температуры для проведения реакции щелочного гидролиза кератина шерсти // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2014. – №6. – С.12-15.
- 7 Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
- 8 Rame E. The Interpretation of dynamic contact angles measured by the wilhelmy plate method // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – Vol.185. – P.245-251.
- 9 Трапезников А.А., Винс В.Г., Широкова Г.Ю. Кинетика снижения поверхностного натяжения в растворах белков // *Коллоидный журнал*. – 1981. – Т.41, №2. – С.323-329.
- 10 Katoh K., Tanabe T., Yamauchi K. Novel approach to fabricate keratin sponge scaffolds with controlled pore size and porosity // *Biomaterials*. – 2004. – Vol.25, No.18. – P.4255-4262.

References

- 1 Shintemirov KS et al. (2002) Foam former for production of foam concretes [Penoobrazovatel dlyaproduktvapenobet-
onov]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan No. 9111. МПКbC04B38/10 [Predvaritelnyi patent Respubliki Kazakhstan
Nomer 9111. МПК6С04В38/10]. (In Russian)
- 2 Shintemirov KS (2000) Keratin foam former for production of foam concretes [Keratinovyi penoobrazovatel dlyaprodukt-
vapenobetonov]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan No.5921. МПКbC04B38/10 [Predvaritelnyi patent Respub-
liki Kazakhstan Nomer 5921. МПК6 С04В38/10]. (In Russian)
- 3 Cardamone M, Nuñez A, Garcia RA, Aldema-Ramos M (2009) *Research Letters in Materials Science* 2009:1-5. [http://
dx.doi.org/10.1155/2009/147175](http://dx.doi.org/10.1155/2009/147175)
- 4 Antipova LV, Shamkhanov ChU, Osminin OS (2004) *Meat Industry [Myasnaya Industria]* 3:44-47. (In Russian)
- 5 Ospanova ZhB, Musabekov KB, Tokhtarbai Zh, Isakhov M, Koblanova ON (2012) *Chemical Bulletin of Kazakh National
University* 3:206-209. (In Russian). http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2012_3206-209
- 6 Musabekov KB, Ospanova ZhB, Abeu N (2014) *All materials. Encyclopedic Handbook [Vse materialy. Enzyklopedicheskiy
spravochnyk]* 6:12-15. (In Russian)
- 7 Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B (2002) *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley &
Sons, Chichester, UK. ISBN 0-471-49883-1
- 7 Rame E (1997) *J. Colloid and Interface Sci* 1:245-251. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1996.4589>
- 8 Trapeznikov AA, Vins VG, Shirokova GYu (1981) *Colloid J+* 2:323-329.
- 9 Katoh K, Tanabe T, Yamauchi K (2004) *Biomaterials* 25:4255-4262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.021>