

УДК 622.7

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНОГО ЖИРОВОГО СЫРЬЯ

Меркулов В.В., Акмалова И.М., Алмазов А.И., Ситдикова Е.В., Гавва Н.Ф.

НАО «Карагандинский Индустриальный университет», Темиртау, e-mail: ilyanaaa2000@gmail.com

В последние годы наблюдается повышенный интерес к получению и исследованию поверхностно-активных веществ, синтезированных на основе натурального сырья. Такие поверхностно-активные вещества интересны тем, что они, как правило, биоразлагаемы. Их синтезируют из натурального сырья: кукурузного, кокосового, пальмового и других масел. В качестве альтернативы растительному сырью в данной научной работе было предложено сырье животного происхождения. В ходе исследования была обнаружена возможность амидирования высших карбоновых кислот, входящих в состав животного жира. Продуктами амидирования высших кислот являются амиды, которые относятся к хорошо известному классу катионных бактерицидов с широким спектром антимикробной активности. Они используются в качестве основных компонентов поверхностно-активных веществ, средств личной гигиены, косметики, антисептиков и дезинфицирующих средств, а также находят широкое применение как флотореагенты для обогащения медьсодержащей, цинк-содержащей, полиметаллической и свинецсодержащей руды. Производство ПАВ с использованием жирового сырья не всегда обеспечивает получение менее токсичных и менее экологически вредных ПАВ, чем нефтехимические производства. Однако с учетом круговорота углекислого газа химическое производство, основанное на возобновляемом сырье, всегда более предпочтительно. В Республике Казахстан имеется проблема с утилизацией жировых отходов мясоперерабатывающих предприятий, и результаты данного исследования могут послужить решением этой проблемы. Ведь именно жировые отходы (внутренний животный жир) являются исходным сырьем для получения перспективного в использовании продукта – ПАВ. Актуальность исследования заключается в том, что в постпандемический период ощущается большая потребность в бактерицидных средствах, которыми и являются синтезированные ПАВ, также данные вещества могут использоваться как флотореагенты. Синтез осуществляли путем взаимодействия диэтанолamina с карбоновой кислотой при температуре 150°C, в качестве катализатора использовался едкий калий.

Ключевые слова: этаноламиды, катионные поверхностно-активные вещества, бактерициды, флотореагенты, высшие жирные карбоновые кислоты, диэтанолaмин, едкий калий

METHOD OF OBTAINING SURFACTANTS BASED ON VARIOUS FATTY RAW MATERIALS

Merkulov V.V., Akmalova I.M., Almazov A.I., Sitdikova E.V., Gavva N.F.

Karaganda Industrial University, Temirtau, e-mail: ilyanaaa2000@gmail.com

In recent years, there has been an increased interest in obtaining and researching surfactants synthesized on the basis of natural raw materials. Such surfactants are interesting because they are, as a rule, biodegradable. They are synthesized from natural raw materials: corn, coconut, palm and other oils. As an alternative to replacing vegetable raw materials in this scientific work, it was proposed to use raw materials of animal origin. During the investigation, the possibility of amidation of higher carboxylic acids, which are part of animal fat, was discovered. The products of amidation of higher acids are amides, which belong to a well-known class of cationic bactericides with a wide spectrum of antimicrobial activity. They are used as the main components of surfactants, personal hygiene products, cosmetics, antiseptics and disinfectants, and are also widely used as flotation reagents for the enrichment of copper-containing, zinc-containing, polymetallic and lead-containing ores. The production of surfactants using fatty raw materials does not always ensure the production of less toxic and less environmentally harmful surfactants than petrochemical production. However, taking into account the carbon dioxide cycle, chemical production based on renewable raw materials is always more preferable. In the Republic of Kazakhstan there is a problem with fat waste from meat processing enterprises, that is, the results of this study can serve as a solution to this problem. After all, it is fat waste (internal animal fat) that is the raw material for obtaining a promising product in use – surfactants. The relevance of the study lies in the fact that in the post-pandemic period there is a great need for bactericidal agents, which are synthesized surfactants, and also that these substances can be used as flotation reagents. The synthesis was carried out by reacting diethanolamine with carboxylic acid at a temperature of 150°C, caustic potassium was used as a catalyst.

Keywords: ethanolamides, cationic surfactants, bactericides, flotation reagents, higher fatty carboxylic acids, diethanolamine, caustic potassium

На сегодняшний день синтез катионных поверхностно-активных веществ представляет интерес для многих исследователей во всем мире. Этанолamиды жирных карбоновых кислот являются катионными поверхностно-активными веществами, которые сочетают в себе дезинфицирующие, смачивающие, пенообразующие, антикоррозионные и гидрофобизирующие свойства. Хотя другие типы поверх-

но-активных веществ, такие как анионные, неионные и амфотерные поверхностно-активные вещества, обладают некоторой антимикробной активностью в зависимости от конкретного биоцида, катионные поверхностно-активные вещества обладают наибольшей антимикробной активностью. В отличие от более распространенных дезинфицирующих средств (хлор, фенол, гипохлорит натрия), они обладают такими же

полезными свойствами, как хорошая растворимость в воде, отсутствие неприятного и едкого запаха, способность проявлять свои бактерицидные свойства даже в больших разбавлениях, при этом они безвредны для человеческого организма.

Целью данного исследования является синтез катионных поверхностно-активных веществ на основе различного жирового сырья (животного жира), обладающих бактерицидными, пенообразующими и флотационными свойствами.

Поверхностно-активные вещества – одни из наиболее типичных химических продуктов, которые потребляются в больших количествах каждый день во всем мире. Слово ПАВ происходит от сокращения терминов «поверхностно-активное вещество» и охватывает группу молекул, которые способны изменять межфазные свойства жидкостей (водных или неводных), в которых они присутствуют.

Особые свойства этих молекул заключаются в их амфифильном характере, который связан с тем, что каждая молекула поверхностно-активного вещества имеет как гидрофильную часть, так и гидрофобную (или липофильную) часть. В результате они концентрируются на границах раздела несмешивающихся фаз, уменьшая межфазное натяжение [1].

В зависимости от природы гидрофильного фрагмента, обеспечивающего сродство молекулы к воде, основные ПАВ можно разделить на анионные, катионные, амфотерные и неионогенные классы. Гидрофобной частью молекулы в большинстве случаев является углеводородная цепь, однако в некоторых поверхностно-активных веществах эта гидрофобная часть может быть неуглеводородной цепью (в таких как полидиметилсилоксан или перфторуглерод).

Одним из наиболее перспективных классов поверхностно-активных веществ являются катионные ПАВ, к которым относятся и ряд синтезированных этаноламидов жирных кислот.

Катионные ПАВ характеризуются очень высокой субстантивностью на различных подложках, особенно на отрицательно заряженных, и последующими модификациями поверхности. Поэтому они широко используются в качестве кондиционирующих

агентов при уходе за тканями и средствах по уходу за волосами [2].

Некоторые катионные соединения, такие как хлорид додецилдиметилбензиламмония или хлорид цетилтриметиламмония, также используются в качестве бактерицидных агентов (бактерицидов и фунгицидов). Этаноламиды высших карбоновых кислот как поверхностно-активные вещества совмещают в себе такие свойства, как бактерицидная способность, пенообразующая способность. Они являются эмульгаторами и стабилизаторами эмульсий, находят широкое применение как флотореагенты в обогащении ископаемого сырья. Этаноламиды представляют собой жидкие вязкие вещества маслянисто-коричневого цвета, имеют приятный запах, а также обладают умеренно широким спектром антимикробной активности, остаточным бактериостатическим действием на обработанные поверхности, не вызывают коррозию и эффективны в широком диапазоне pH [3].

За счет своих химических и физико-химических свойств эти вещества находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Но больший интерес эти вещества вызывают благодаря своим бактерицидным свойствам.

В условиях сохранения рисков распространения коронавирусной инфекции потребность в синтезе этих соединений, обладающих бактерицидными свойствами, особенно велика, поскольку эти вещества могут стать ключевым ингредиентом многих чистящих и дезинфицирующих средств, включая жидкости для мытья посуды, мыло для рук, освежители воздуха и дезинфицирующие спреи, используемые в медицинских учреждениях, больницах, школах, офисах и домах.

Материалы и методы исследования

Для синтеза новых соединений в качестве сырья использовали животный жир – свиной, куриный и гусиный. Входящие в состав жира высшие карбоновые кислоты вступают в реакцию с диэтаноломином. В качестве катализатора использовался едкий калий [4].

Процесс химического взаимодействия между амином и карбоновой кислотой отражен на рисунке 1.



Рис. 1. Взаимодействие этаноламина с карбоновой кислотой

Таблица 1

Количественный состав карбоновых кислот в жире

Кислоты, входящие в состав жира, их количественное содержание в жире, %	Сырье		
	Свиной жир	Гусиный жир	Куриный жир
Стеариновая	17,9	15	10
Пальмитиновая	30,4	31,2	28,6
Миристиновая	1,1	3	2,1
Олеиновая	41,2	30	39,8
Линолевая	5,7	19,3	18
Арахидиновая	2	-	1
Прочие кислоты	1,7	1,5	0,5



Рис. 2. Синтез амидов на различном животном сырье

За гидрофильную часть будущих ПАВ отвечали амины. Качественный и количественный состав карбоновых кислот в жире отображен в таблице 1.

В химический стакан загрузили 100 г (0,06 моль) сырья животного происхождения и 36 мл (0,18 моль) диэтаноламина и нагрели до 100°C, добавили катализатор – 0,2 г КОН. Реакционную смесь медленно нагрели до 150°C и выдержали при этой температуре в течение 3 часов.

По истечении 1 часа в химическом стакане начинают происходить изменения, а именно наблюдается, как в разделе границы двух

фаз происходит диффузия, то есть химическое взаимодействие между амином и кислотой. Через 2 часа реакционная смесь становится гомогенной, и ПАВ приобретает ярко-выраженную желто-коричневую окраску.

Синтез на основе животных жиров представлен на рисунке 2.

По окончании синтеза ПАВ были проведены исследования физико-химических показателей образцов: определены их пенообразующая способность, водородный показатель, цвет и консистенция. Физико-химические показатели полученных ПАВ жирных кислот животного жира представлены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические показатели ПАВ

Наименование показателей	ПАВ		
	Свиной жир	Куриный жир	Гусиный жир
Внешний вид и консистенция	Маслянистые вязкие жидкости		
Цвет	Светло-желтый	Коричневый	Светло-коричневый

Таблица 3

Результаты определения показателей ПАВ

ПАВ	pH	Пенообразующая способность	Устойчивость
ПАВ на свином жиру	8	25	Устойчиво
ПАВ на курином жиру	7	20	Устойчиво
ПАВ на гусином жиру	8	20	Устойчиво

Также было проведено определение бактерицидных свойств синтезированных ПАВ. Предварительно в термостате при 37°C в течение 48 часов выращивали плесень (рис. 4).

Главным показателем действия поверхностно-активных веществ является их пенообразующая способность. Пенообразующая способность – это объем пены, образующийся при определенных условиях (температуре, концентрации ПАВ, способе пенообразования) из определенного объема раствора.

Пенообразующую способность ПАВ определяли согласно ГОСТ 22567.1-77, измеряя высоту столба пены, полученной встряхиванием нескольких капель исследуемого ПАВ и некоторого объема дистиллированной воды в мерном цилиндре (рис. 3).

Количественной мерой такого свойства может служить объем получаемой пены. Образование устойчивой пены свидетельствует о хорошем качестве ПАВ, поэтому данное свойство проверяется и в условиях производственного синтеза данных соединений.

Исследуемый образец 1 – диэтаноламид жирных кислот свиного жира, пенообразующая способность – 25 мм.

Исследуемый образец 2 – диэтаноламид жирных кислот куриного жира, пенообразующая способность – 20 мм.

Исследуемый образец 3 – диэтаноламид жирных кислот гусиного жира, пенообразующая способность – 20 мм.

Также было осуществлено определение значения водородного показателя. Результаты проведенных определений приведены в таблице 3.



Рис. 3. Исследование пенообразующей способности ПАВ



Рис. 4. Определение бактерицидной способности ПАВ



Рис. 5. Контрольная проба плесени



Рис. 6. Образцы плесени после обработки бактерицидами

Затем брали стерильные чашки Петри, наливали 10 мл рабочего дезинфицирующего раствора 1%-ного и добавляли при помощи стерильного пинцета плесень, оставляли образцы на 24 часа. На следующий день образцы плесени без бактерицида и образец плесени с бактерицидом изучали на микроскопе (рис. 5, 6).

Заключение

В ходе проведения синтеза были получены этаноламиды жирных кислот, о чем свидетельствовали изменения в химическом стакане, а именно: по истечении 1 часа две фазы начинают смешиваться, в результате чего происходит реакция, и реакционная смесь становится однородной; наблюдается внешнее изменение цвета реагентов в стакане.

Установлено, что на основе животного сырья, содержащего в своем составе жирные кислоты, можно получать продукты амидирования этих кислот, то есть растительное сырье возможно заменить животным. Результаты этого исследования могут способствовать решению проблемы утилизации жировых отходов мясоперерабатывающих предприятий [5].

Полученные результаты по основным показателям качества соответствуют требованиям технических условий различных производителей, что свидетельствует о хорошем качестве получаемой продукции, также из 3 исследованных образцов диэтаноламид жирных кислот подсолнечного масла обладает лучшей пенообразующей способностью. Также все поверхностно-активные вещества проявили свойство подавлять биоценоз грибковых и плесневых бактерий.

Список литературы

1. Лиманов М.О. Иванов С.Б., Крученков Т.Б. Синтез и бактерицидная активность катионных поверхностно-активных веществ, содержащих асимметричный атом азота // Химико-фармакологический журнал. 1984. № 6. С. 703–706.
2. Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. 2013. № 2. С. 39–41.
3. Wang X., Han Z., Chen Y., Jin Q. Scalable synthesis of oleoyl ethanolamide by chemical amidation in a mixed solvent. Journal of the American Oil Chemists Society. 2016. V. 93. P. 125–131.
4. Акмалова И.М., Меркулов В.В., Алмазов А.И., Ситдикова Е.В. Исследование свойств нового моющего средства на основе катионных поверхностно-активных соединений: Материалы XI Международной научно-практической конференции «Наука и образование в современном мире: Вызовы XXI века» (г. Астана, 25 октября, 2022 г.) Астана: Изд-во ОЮЛ в форме ассоциации «Общенациональное движение “Бобек”», 2022. С. 25–30.
5. Наша газета // Костанайский региональный портал. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ng.kz/modules/news/article.php?storyid=45257> (дата обращения: 20.11.2022).