

Қазақстан Республикасы  
Ішкі істер министрлігі  
Төтенше жағдайлар  
комитеті

«Өрт қауіпсіздігі және  
азаматтық қорғаныс ғылыми-  
зерттеу институты»  
акционерлік қоғамы

Қ.И. Сәтбаев атындағы  
Қазақ ұлттық техникалық  
зерттеу университеті

Министерство внутренних дел  
Республики Казахстан  
Комитет по чрезвычайным  
ситуациям

АО «Научно-  
исследовательский институт  
пожарной безопасности и  
гражданской обороны»

Казахский национальный  
технический университет  
имени К.И.Сатпаева



**ҒЫЛЫМИ-ПРАКТИКАЛЫҚ КОНФЕРЕНЦИЯ  
МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ЖИНАҒЫ**  
*«Қазақстан Республикасындағы азаматтық қорғаныс:  
жай-күйі, проблемалары, болашағы»*  
*Құтқарушылар күнінің 20 жылдығына арналған*  
*(2015 жылғы 6 қараша)*

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ  
МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ**  
*«Гражданская защита в Республике Казахстан:  
состояние, проблемы, перспективы»*  
*Посвященная 20-летию Дня спасателя*  
*(6 ноября 2015 года)*

*Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б.,*

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби*

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ КЕРАТИНА ШЕРСТИ**

Одним из важнейших прикладных направлений современной коллоидной химии является получение и применение пен в пожаротушении. Лесные, нефтяные, бытовые пожары наносят колоссальный вред экономике страны. Пенообразователи, необходимые для эффективного тушения пожаров, закупаются, в основном, за рубежом, и на это тратятся немалые валютные средства. Несмотря на высокую потребность в пенообразователях в республике Казахстан до сих пор не налажено их производство.

В этой связи возникает необходимость разработки новых высокоэффективных, экономичных и экологичных пенообразователей на основе доступного отечественного органического сырья. Полученные пенообразователи могут быть использованы специализированными группами (МЧС, пожарная служба).

В настоящее время разработаны технологии получения пенообразователей на основе кератинового сырья - отходов мясной промышленности (рогов, копыт, окислившейся крови, куриных перьев, рыбьей чешуи) методом щелочного гидролиза. Производство кератиновых пенообразователей налажено в России, на Украине, в Италии, Германии. Полученные пенообразователи находят свое применение, в основном, для изготовления строительных материалов. Применение в пожаротушении ограничивается неустойчивостью таких пенообразователей к длительному хранению.

Вместе с тем шерсть также является источником кератиновых белков. Хотя по содержанию кератина шерсть уступает рогам и копытам (7-22%), однако, она является возобновляемым и доступным сырьем. На юге Казахстана скапливаются огромные количества бросовой шерсти. Только шерсть тонкорунных мериносов идет на производство изделий из шерсти, а основная масса остается переработанной. Поэтому создание технологий переработки шерсти является актуальной. В этой связи нами была поставлена задача разработать технологию создания белковых (кератиновых) пенообразователей на основе шерсти.

### **Результаты и их обсуждение**

Шерсть на 90% состоит из кератина фибриллярной структуры [1, 2], который имеет  $\alpha$ -спиральную форму (тройная сплетенная спираль). В ее состав входят от 20 до 23 аминокислот. Основная аминокислота цистин, пептидные остатки ее содержат дисульфидные связи, которые сшивают удаленные друг от друга остатки одной и той же цепи или различные полипептидные цепи.

Эти сшивки придают кератинсодержащему белку нерастворимость в воде [1, 2]. В зависимости от назначения конечного продукта предложено значительное многообразие способов деструкции кератинового сырья, которые позволяют перевести кератин в растворимую форму.

Одним из широко используемых способов деструкции кератина является гидролиз в присутствии денатурирующих агентов – кислот, щелочей, а также солей, которые при растворении в воде гидролизуются с образованием щелочей.

Пенообразователи, полученные в результате гидролиза кератинового сырья, являются природными ПАВ, а их растворы лиофильными коллоидами. На межфазных границах они способны образовать тонкие слои и пленки, формирующиеся в результате поверхностных явлений (монослои, адсорбционные слои, несимметричные, смачивающиеся пленки и симметричные, двухсторонние тонкие пленки) [3]. Такие пенообразователи находят широкое применение в пожаротушении и строительстве для производства пенобетона.

Цель данной работы состояла в определении оптимальной температуры реакции гидролиза кератинсодержащего сырья (овечьей шерсти), обеспечивающей получение качественного пенообразователя в зависимости от условий их получения.

Нами был предложен способ получения белкового пенообразователя, включающим щелочной гидролиз белоксодержащих материалов до pH 11-13 при повышенной температуре, нейтрализацию, стабилизацию, но в отличие от известных ранее способов в качестве белоксодержащего материала использовали овечью шерсть.

Растворимость кератина в щелочи зависит от концентрации исходных веществ, длительности обработки, температуры.

Для установления влияния температуры на процесс гидролиза исследования проводили при температуре 353, 403, 433К при неизменных других параметрах. По окончании каждой реакции из нейтрализованных образцов гидролизата получали пену и исследовали её устойчивость. Результаты исследований влияния температуры на качество пенообразователя представлены на рисунке 1.

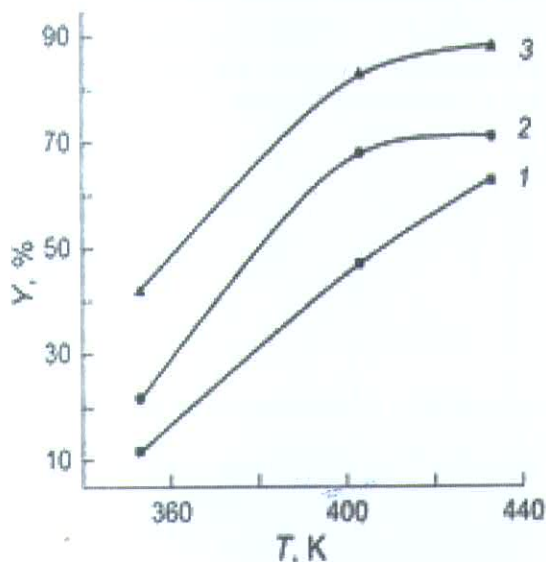


Рисунок 1 – Зависимость выхода продуктов реакции гидролиза от температуры при концентрации NaOH в исходной смеси: 1 - 1%; 2 - 3%; 3 - 5%

Как видно из этих данных увеличение концентрации щелочи приводит к уменьшению непрореагировавшей шерсти (остатка) и более полному выходу гидролизата  $\approx 88\%$ , увеличение температуры свыше 403К не приводит к существенному улучшению качества пенообразователя, ведет к дополнительному перерасходу электроэнергии, поэтому повышение температуры свыше 403К является нецелесообразным, т.к. при этой температуре происходит почти полное растворение сырья и достигается требуемое качество гидролизата. При более

низкой температуре в смеси много непрореагировавших остатков, а проведение гидролиза при более высокой температуре ведет к дополнительному расходу энергии и на качество полученного продукта существенного влияния не оказывает.

Установлено оптимальное время гидролиза - 5-6 часов. При сокращении времени проведения гидролиза в продукте присутствуют остатки нерастворившейся шерсти, что указывает на то, что продолжительность гидролиза была недостаточной и реакция прошла не до конца. При увеличении времени гидролиза полученный продукт становится вязким и в нем появляются сгустки, что является нежелательным.

Проведение гидролиза до pH ниже 11 не позволяет провести реакцию до конца, а повышение pH свыше 13 ведет к нецелесообразному перерасходу щелочи. Нейтрализация до значения pH=8,5-9 раствором серной кислоты дает необходимую кратность пены, а стабилизация до значений pH 6-6,5 дает необходимую устойчивость пены. Кроме того использование растворов с нейтральным pH позволяет получить экологически безопасный пенообразователь и возможность его хранения в любой таре.

Для определения структуры и строения кератиновых гидролизатов были исследованы ИК-спектры образцов гидролизатов, синтезированных при температуре 353, 403, 433К. Для образца, полученного при температуре 353 К (рис. 2) колебания при  $3355\text{см}^{-1}$  соответствуют наличию  $\text{NH}_2$  групп,  $2920\text{см}^{-1}$  – связям  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $1580\text{см}^{-1}$  и  $865\text{см}^{-1}$  –  $\text{NH}$  групп,  $1453\text{см}^{-1}$  и  $1404\text{см}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  и  $1630\text{см}^{-1}$  – наличию связи  $\text{C}=\text{O}$ .

В образцах, полученных при температуре 403 (рис. 3) и 433 К (рис. 4) ИК-спектры практически идентичны: колебания  $3367\text{-}3371\text{см}^{-1}$  – свидетельствуют о наличии  $-\text{NH}_2$  групп,  $2963\text{см}^{-1}$  относится к связям  $-\text{CH}$ , а  $1573\text{см}^{-1}$  –  $\text{NH}$  группам. Результаты ИК - спектроскопического исследования свидетельствует о наличии в образце аминокислот с пептидной связью.

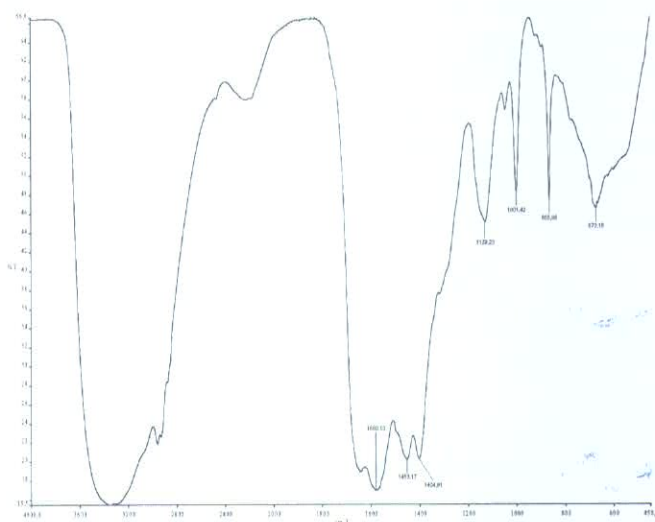


Рисунок 2 - ИК-спектр кератинового гидролизата, синтезированного при 353 К

Р  
кото  
пол  
пра  
опт  
обес  
спе  
пен  
про  
стру  
укл  
пен

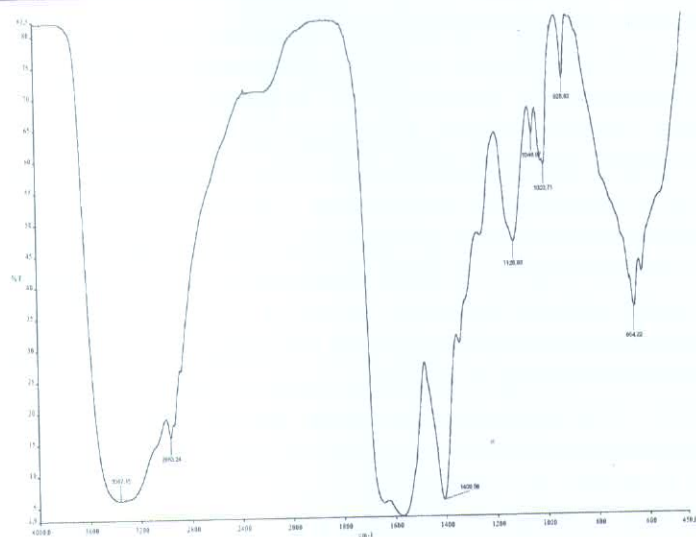


Рисунок 3 - ИК-спектр кератинового гидролизата, синтезированного при 403 К

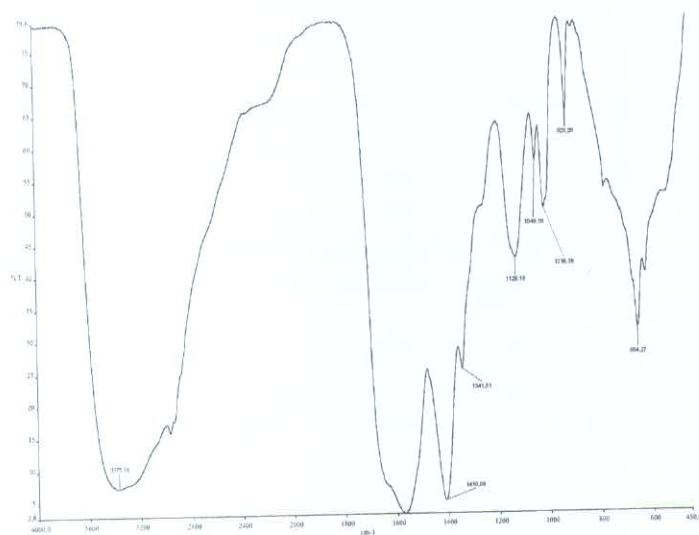


Рисунок 4 - ИК-спектр кератинового гидролизата, синтезированного при 433 К

Полосы поглощения в области ниже  $1400 \text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями, в которых принимает участие весь полипептидный скелет молекулы. Отсутствие полос поглощения в области  $1685 \text{ см}^{-1}$ ,  $1629 \text{ см}^{-1}$  указывает на то, что в белке практически нет  $\beta$ -конфигурации с антипараллельной укладкой цепей [4].

Таким образом, в результате проведенных исследований была установлена оптимальная температура реакции -  $403 \text{ К}$  гидролиза кератинсодержащего сырья, обеспечивающего получение качественного пенообразователя. Проведенные ИК-спектроскопические исследования показали идентичность образцов кератиновых пенообразователей, полученных при  $403 \text{ К}$  и  $433 \text{ К}$ . Это исключает необходимость проведения гидролиза при более высоких температурах. Предполагаемая структура образцов соответствует содержанию в них  $\alpha$ -спиральной конфигурации укладки цепей и наличию в образцах аминокислот с пептидной связью.

Эти исследования позволили предложить способ получения белкового пенообразователя гидролизом шерсти [5].

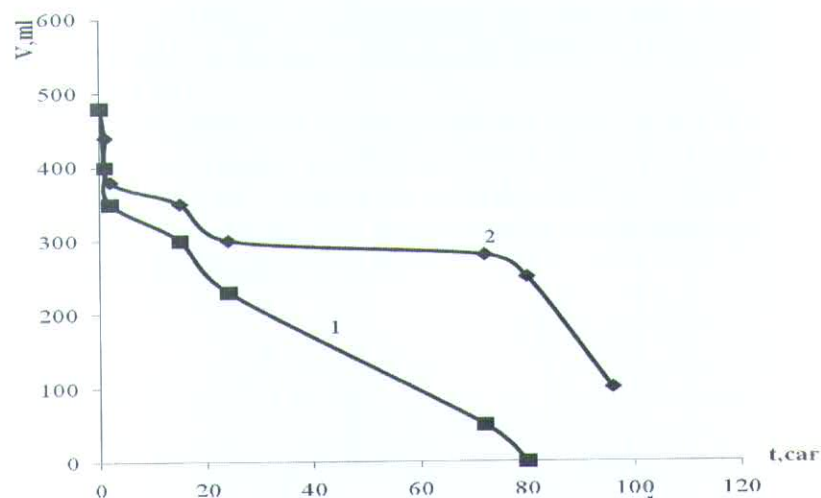
Способ осуществляют следующим образом.

Кератинсодержащее сырье – предварительно очищенную от мусора и примесей овечью шерсть разваривают в водном растворе едкого натра при температуре 120-130°C в течение 5-6 часов (кератинсодержащее сырье не измельчения, в процессе гидролиза наблюдается гомогенизация раствора уже за 2 часа). После окончания гидролиза раствор охлаждают до комнатной температуры. Полученный гидролизат нейтрализуют технической серной кислотой до pH 8,5-9 и стабилизируют железом закисным сернокислым ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 23-25% и в таком виде используют.

Для определения пенообразующей способности и устойчивости пен раствор пенообразователя пропускают воздух в течение 1 минуты и фиксируют объем полученной пены через определенные промежутки времени.

Предложенный способ обеспечивает получение белкового пенообразователя, позволяющего получать устойчивые и высокократные пены, пригодные по своим свойствам для производства пенобетонов и для пожаротушения.

Данные по исследованию устойчивости пены, полученной из кератинсодержащего пенообразователя, стабилизированного сульфатом железа представлены на рисунке 5.



1- КПО с добавлением 25%  $\text{FeSO}_4$ ; 2- КПО с добавлением 23%  $\text{FeSO}_4$

Рисунок 5 - Влияние  $\text{FeSO}_4$  на устойчивость пен, полученных из кератинсодержащих гидролизатов, синтезированных при 433 К (5% NaOH)

Установлено, что наиболее эффективным оказалось добавление двухвалентного сульфата железа  $\text{FeSO}_4$  в пенообразующий состав от 5 до 25%. Дальнейшее повышение содержания соли свыше 25% в растворе приводит к высаливанию поверхностно-активного компонента в осадок, что снижает концентрацию в системе, вызывает уменьшение пенообразования и устойчивость пен.

Таким образом, был предложен способ синтеза новых пенообразователей на основе широко доступного отечественного сырья – кератина шерсти. Установлено, что пенообразование водных растворов кератиновых пенообразователей за

соотношения кератинового сырья, щелочи, температуры и времени проведения процесса. Установлены оптимальные параметры гидролиза кератинсодержащего сырья (шерсти), обеспечивающего получение качественного продукта: продолжительность процесса – 5 часов, концентрация раствора реагента NaOH – 5%, температура реакции – 403 - 433 К. Состав и строение гидролизатов кератина шерсти, синтезированных при 353, 403, 433 К исследованы с помощью метода ИК-спектроскопии. Предполагаемая структура соответствует содержанию в образцах  $\alpha$ -спиральной конфигурации укладки цепей и наличию в образцах аминокислот с пептидной связью. Применение в качестве добавки в пенообразующий раствор сульфата железа (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) приводит к повышению стабильности пен, что, по-видимому, связано с ростом роли электростатического и структурно-механического фактора устойчивости. Синтезированные в работе пенообразователи могут быть рекомендованы для широкого применения в пожаротушении и для производства пенобетонов.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cardamone M., Nuñez A., Garcia R.A., and Aldema-Ramos M. Characterizing Wool Keratin // Research Letters in Materials Science. – 2009. - Article ID 147175. - 5 p.
2. Либерман С.Г. Производство сухих животных кормов и технических жиров. – М.: Пищевая промышленность, 1976. - 216с.
3. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах – М.: Химия, 1982. – 155 с.
4. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие.- СПб.:СПбГЛТА, 2007.- 54 с.
5. Закл. о выдаче инновационного патента на изобретение №2013/1232.1 от 18.09.2013 Способ получения белкового пенообразователя для пенобетона / Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б., Айдарова С.Б., Токтарбай Ж., Эбеу Н., Мусабеков Н.К.