

Выбор температуры для проведения реакции щелочного гидролиза кератина шерсти

К. Б. Мусабеков, д-р хим. наук, Ж. Б. Оспанова, канд. хим. наук, Н. Абеу

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

E-mail: zhanospan@mail.ru

Методом щелочного гидролиза был получен пенообразователь на основе кератинсодержащего сырья (овечьей шерсти). Установлена оптимальная температура реакции — 403 К. Проведенные ИК-спектроскопические исследования продуктов реакции гидролиза показали аналогичность образцов кератиновых пенообразователей, полученных при 403—433 К. Предполагаемая структура образцов соответствует содержанию в них α -спиральной конфигурации укладки цепей и наличию в образцах аминокислот с пептидной связью.

Ключевые слова: кератин, шерсть, температура, пенообразователь, гидролиз, пена.

Известно, что волокна шерсти можно превратить в растворимый белок, используя денатурирующие агенты — кислоты, щелочи и др. [1]. По сравнению с кислотным гидролизом кератинов предпочтение обычно отдают щелочному гидролизу. Это объясняется тем, что при кислотном гидролизе требуется изготовление реакторов из устойчивых к кислотам материалов, что ведет к удлинению цепи технологического процесса и росту себестоимости продукта. Полученные в процессе гидролиза белковые гидролизаты состоят из остатков аминокислот, которые являются высокомолекулярными поверхностно-активными веществами и могут быть использованы в качестве эффективных стабилизаторов пен.

Другими словами, эффективным способом 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 керати-

нового сырья, являются природными ПАВ, а их растворы — лиофильными коллоидами. На межфазных границах они способны образовывать тонкие пленки, формирующиеся в результате поверхностных явлений (монослои, адсорбционные слои, несимметричные, смачивающиеся пленки и симметричные, двухсторонние тонкие пленки) [2]. Такие пенообразователи, в частности, находят широкое применение в пожаротушении и строительстве для производства пенобетона [3].

На юге Казахстана скапливаются огромные количества бросовой грубой шерсти овец. Только шерсть тонкорунных мериносов идет на производство текстильных изделий, а основная масса грубой шерсти, не находя применения, уничтожается. Поэтому создание технологий переработки грубой шерсти является актуальной задачей.

Шерсть на 90% состоит из кератина фибриллярной структуры [4], который имеет α -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, 4]. В зависимости от назначения конечного продукта известны различные способы деструкции кератинового сырья, которые позволяют перевести кератин в растворимую форму.

Цель данной работы состояла в определении оптимальных условий реакции гидролиза кератинсодержащего сырья (овечьей шерсти), обеспечивающих получение пенообразователя для производства пенобетона.

Для установления влияния температуры на процесс гидролиза в гидротермальные бомбы из нержавеющей стали объемом 200 мл загружали 20 г шерсти, наливали 150 мл раствора NaOH различной концентрации, бомбы герметически закрывали, затем реакционную массу нагревали до необходимой температуры. В таком режиме процесс гидролиза проводили в течение определенного времени. Затем гидротермальные бомбы охлаждали, фильтровали и нейтрализовали раствором серной кислоты при помешивании до значения pH 7–8.

Пену генерировали пропусканием воздуха через раствор полученного пенообразователя в течение 1 мин. Устойчивость пены определяли по времени разрушения пенного столба. Для определения состава и строения продуктов реакции гидролиза предварительно высушенные образцы кератиновых гидролизатов были исследованы на ИК-спектрометре Фурье Spectrum-65 в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Растворимость кератина в щелочи зависит от различных параметров: концентрации исходных веществ, длительности обработки, температуры. Для установления влияния температуры на процесс гидролиза исследования проводили при температуре 353, 403, 433 К при неизменных других параметрах. По окончании каждой реакции из нейтрализованных образцов гидролизата полу-

чали пену и исследовали ее устойчивость. Результаты исследований влияния температуры на качество пенообразователя представлены на рис. 1.

Во всех случаях повышение температуры реакции приводит к повышению выхода продуктов реакции гидролиза, что связано с ускорением скорости реакции до некоторого предела. Выбор оптимальной для проведения данной реакции температуры определяется не только ее влиянием на стабильность кератина, но и действием на состояние реакционной среды, содержащей пену, от которой существенным образом зависят как кинетические параметры системы, так и выход продуктов реакции. Увеличение концентрации NaOH от 1 до 5% приводит к уменьшению непрореагировавшей шерсти (остатка) и более полному выходу гидролизата ($Y_{\max} = 88\%$), увеличение температуры свыше 403 К не приводит к существенному улучшению качества пенообразователя.

Данные по исследованию влияния pH на пенообразующую способность и устойчивость пены представлены на рис. 2 и 3. Белки обычно являются более сильными кислотами, чем основаниями, их изоэлектрическая

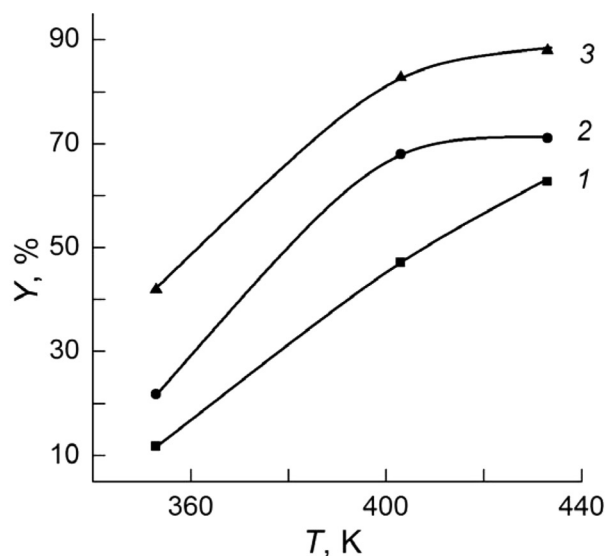


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов реакции гидролиза от температуры при концентрации NaOH в исходной смеси, %:

1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; pH 7–8

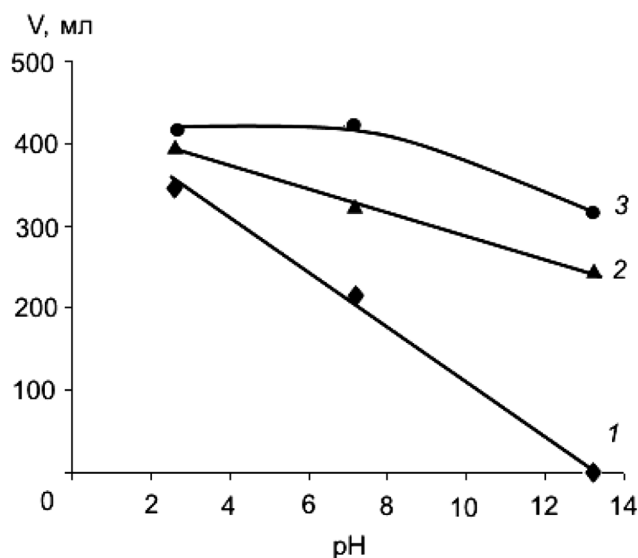


Рис. 2. Зависимость пенообразующей способности кератинового гидролизата от pH. Концентрация растворов, %: 1 — 6; 2 — 12; 3 — 24

точка соответствует pH ниже 7. Как видно из представленных данных, максимум пенообразующей способности кератинового гидролизата смещен в кислотную область. В изоэлектрической точке число взаимодействующих ионизированных основных и кислотных групп одинаково. В этом состоянии суммарный заряд полиионов равен нулю. Гибкие макромолекулы белка свертываются в клубок, и раствор обладает максимальной мутностью и минимальной вязкостью.

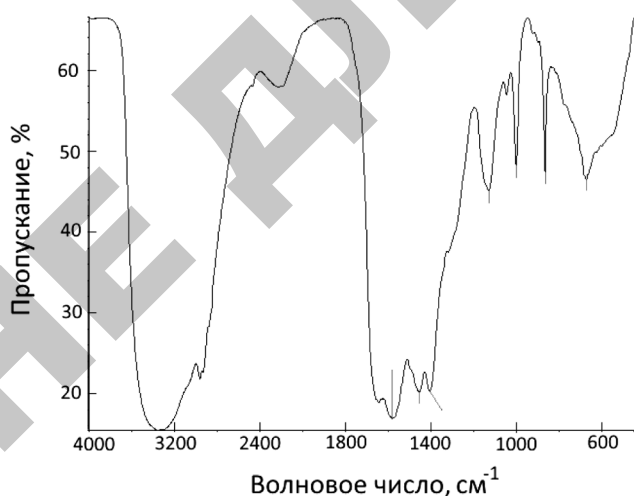


Рис. 4. ИК-спектр кератинового гидролизата, синтезированного при 353 К

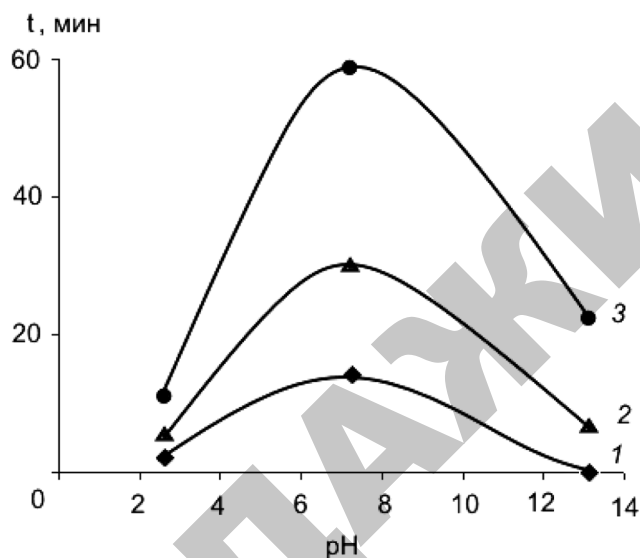


Рис. 3. Зависимость устойчивости пены от pH. Концентрация растворов, %: 1 — 6; 2 — 12; 3 — 24

Пены более устойчивы в нейтральной среде (рис. 3). Частицы коллоидных размеров при вспенивании закупоривают каналы Плато—Гиббса, что и является одной из причин повышения устойчивости пены.

На форму макромолекул белка влияет не только изменение pH среды, но и введение в раствор индифферентного электролита. При добавлении электролитов происходит сдвиг изоэлектрической точки, одновременно с этим смещается и максимум пенообразования. Добиться увеличения устойчивости пены можно, например, с помощью добавления различных стабилизаторов — солей переходных металлов — железа, меди, цинка.

Для определения строения кератиновых гидролизатов были исследованы ИК-спектры образцов гидролизатов, синтезированных при температуре 353, 403, 433 К. Для образца, полученного при температуре 353 К (рис. 4), колебания при 1580 и 865 см⁻¹ соответствуют наличию —NH-групп, 1453 и 1404 см⁻¹ — группам —CH₂.

В образцах, полученных при температуре 403 (рис. 5) и 433 К (рис. 6), ИК-спектры аналогичны: колебания 3367—3371 см⁻¹, что свидетельствует о наличии —NH₂-групп; колебания 2963 см⁻¹ относятся к связям —CH.

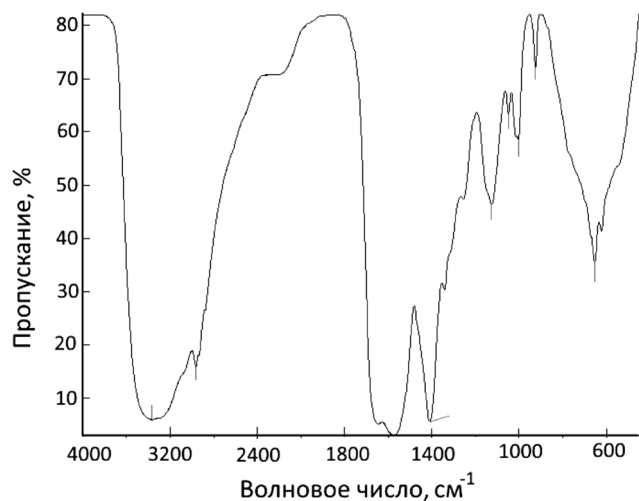


Рис. 5. ИК-спектр кератинового гидролизата, синтезированного при 403 К

Пептидная группа CONH дает полосы поглощения в области $3600\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра, характеризующие связи —OH , —NH , —CH , C=O .

ИК-спектры кератиновых гидролизатов показали наличие амидных и дисульфидных групп. Область амидных групп соответствует амиду III (1435 см^{-1}); область сульфоксидных групп — *цис*-S-сульфонатам, *цис*-S-S-O₃ (1012 см^{-1}); цистеиновая кислота — *цис*-SO₃H (1045 см^{-1}), цистеин-S-моноксид *цис*-SO-S-*цис* (1080 см^{-1}), цистеин-S-моноксид, *цис*-SO₂-S-*цис* (1137 см^{-1}).

Полосы поглощения в области $2960\text{—}2930\text{ см}^{-1}$ — симметричные и асимметричные валентные колебания CH₃—(CH)-групп. Полосы поглощения при $1450\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ отнесены к асимметричным деформационным колебаниям CH₃-групп. Полосы поглощения в области ниже 1400 см^{-1} , как полагают, связаны с колебаниями, в которых принимает участие весь полипептидный скелет молекулы. Отсутствие полос поглощения в области $1685, 1629\text{ см}^{-1}$ указывает на то, что в белке практически нет β-конфигурации с антипараллельной укладкой цепей [5].

Таким образом, в результате проведенных исследований была установлена оптимальная температура реакции — 403 К — ги-

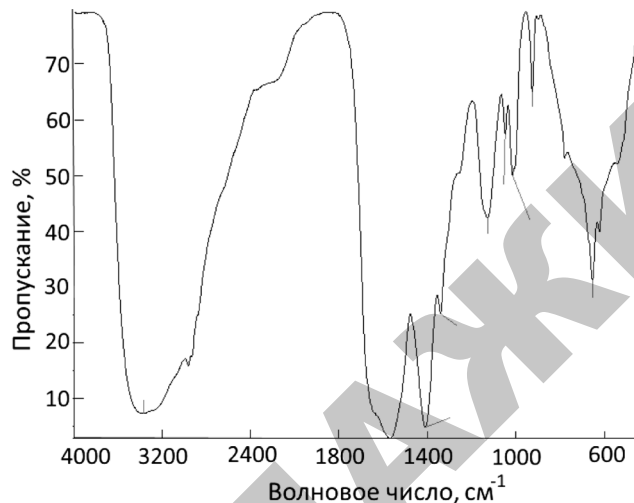


Рис. 6. ИК-спектр кератинового гидролизата, синтезированного при 433 К

дролiza кератинсодержащего сырья, необходимая для получения пенообразователя. Проведенные ИК-спектроскопические исследования показали аналогичность образцов кератиновых пенообразователей, полученных при 403 и 433 К. Предполагаемая структура образцов соответствует содержанию в них α-спиральной конфигурации укладки цепей и наличию в образцах аминокислот с пептидной связью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарцева Л.А., Васильев В.В. Химическая технология текстильных материалов: текст лекций. Рязань, филиал ИГТА: ИГТА, 2004. 124 с.
2. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 528 с.
3. Нурдаулетов А. Технология и свойства монолитного теплоизоляционного пенобетона. Автореф. на соиск. уч. ст канд. техн. наук: 05.23.05. Алматы, 2010. 21 с.
4. Cardamone M., Nunez A., Garcia R.A. and Aldemara-Ramos M. Characterizing Wool Keratin // Research Letters in Materials Science. 2009. Article ID 147175. 5 p.
5. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.