

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
ИЗДАНИЕ ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

Том 55
Вып. 9

Иваново 2012

- Usanova O.A., Bushuev M.V., Nevsky A.V., Sharnin V.A. // Vestnik MGTU. 2009. V. 4. N 3. P. 113 – 117 (in Russian).
14. Осадчий Ю.П., Федосов С.В., Невский А.В., Блишчев В.Н., Усанова О.А. // Экология и промышленность России. 2009. № 6. С. 44 – 45;
- Osadchiy Yu.P., Fedosof S.V., Nevsky A.V., Blinichev V.N., Usanova O.A. // Ecologiya i promishlennost Rossii. 2009. N 6. P. 44 – 45 (in Russian).

15. Бушуев М.В., Кашина О.В., Невский А.В., Шарнин В.А. // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 69 – 76;
- Bushuev M.V., Kashina O.V., Nevsky A.V., Sharnin V.A. // Sovremennye naukoymkie tekhnologii. 2005. N 3. P. 69 – 76 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

УДК 675.043.42

Г.Г. Лутфулина*, И.Ш. Абдуллин*, В.В. Зобов*****, Б.Р. Вагапов*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЮЩЕГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

(*Казанский национальный исследовательский технологический университет),

**Казанский (Приволжский) федеральный университет).

***Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН)
e-mail: gulnaz777@bk.ru, abdullin_i@kstu.ru, zobov@iopc.ru, boulat88@gmail.com

Исследованы физико-химические и коллоидно-химические свойства разработанного моющего препарата «Карделин УН», определена токсичность. Показано, что благодаря совместному действию ПАВ различной природы достигаются высокое смачивание обрабатываемой поверхности, эмульгирование жирных веществ, моющая способность по отношению к загрязнениям и природному жиру.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, свойства, токсичность, мицеллообразование, пенообразование

ВВЕДЕНИЕ

Для поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяющихся в меховой промышленности, определяющими факторами являются не только поверхностно-активные свойства веществ, но и простота их синтеза и удешевление, за счет подбора менее дорогостоящего сырья [1,2]. Ассортимент производимых ПАВ для меховой индустрии возрастает, при этом актуальной проблемой является их изучение и разработка мероприятий, предусматривающих предотвращение неблагоприятного воздействия на организм человека и окружающую среду [3].

Все больше исследователи обращают внимание на изучение возможности и закономерностей использования в жидкостных процессах производства меха наноконпозиций на основе ПАВ. Благодаря малым размерам, они образуют устойчивые микроэмульсии с природным жиром, удаляемым в подготовительных процессах, что положительно отражается на качестве готового полуфабриката.

Цель данной работы – изучение свойств моющего препарата для обработки меха «Карделин УН». Разработанный препарат для отмоки, мойки, обезжиривания меховой овчины представляет собой смесь доступных отечественных анионоактивных (аПАВ) в количестве 25-27%, неионогенных (нПАВ) – 5-7% и катионных ПАВ (кПАВ) – 2% с добавлением растворителя – 1% и воды. По сравнению с наиболее часто применяемыми аПАВ, данный препарат имеет следующие преимущества: устойчивость к жесткой воде, хорошую растворимость, проявление моющей способности в нейтральной и слабокислой среде. При использовании «Карделин УН» степень обводнения кожной ткани мехового сырья в конце отмоки достигает 70%, содержание несвязанных жировых веществ в волосяном покрове после обезжиривания – менее 2%, что соответствует требованиям действующих стандартов [4-6]. Наличие кПАВ в препарате способствует возникновению синергетического эффекта, благодаря которому получают многофункциональные продукты [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы следующие свойства водных растворов «Карделин УН»: смачивающая, пенообразующая, эмульгирующая и моющая способности, рассчитан гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), определена токсичность (LD_{50}) и измерены размеры частиц мицелл ПАВ.

Скорость обводнения пушно-мехового сырья во многом определяется значением поверхностного натяжения (σ) водных растворов ПАВ. С этой целью измеряли σ растворов «Карделин УН» при температурах 25°C и 20°C с погрешностью $\pm 1\%$ (рис. 1). Именно при данном диапазоне температур проводится процесс отмоки мехового сырья.

Известно, что значение краевого угла, образуемого водой или раствором ПАВ на поверхности различных тел в атмосфере воздуха, различается. Чтобы нагляднее представить влияние «Карделин УН» на коллаген, стеклянную подложку заменили белковой (желатиновой). Измерение краевого угла смачивания (θ) растворами «Карделин УН» показало, что в течение 5 минут значение θ для концентрации 5 г/дм³, уменьшается от 31° до 28°, для концентрации 1 г/дм³ угол θ уменьшается от 33° до 26°. Замена гидрофильной поверхности (желатина) на гидрофобную (парафин) незначительно отразилась на смачивающей способности ПАВ.

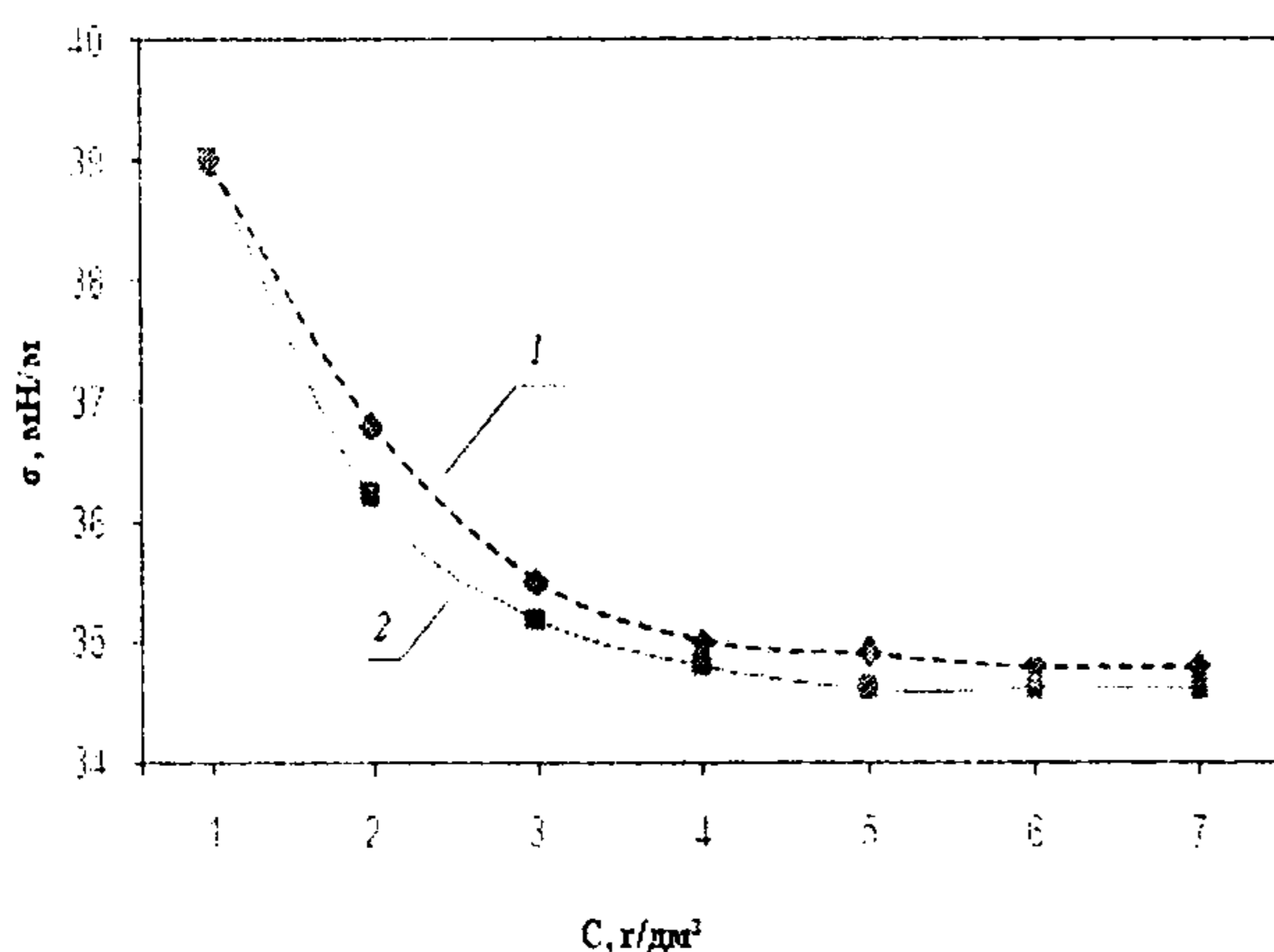


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора «Карделин УН». 1 – раствор «Карделин УН» при температуре 25°C, 2 – раствор «Карделин УН» при температуре 20°C

Fig. 1. Dependence of surface tension on solution concentration of «Kardelin UN». 1 – «Kardelin UN» solution at 25°C, 2 – «Kardelin UN» solution at 20°C

В работе определялись кратность пены, ее стабильность и органолептическая оценка дисперсности пены, образуемой водным раствором «Карделин УН». Опыты по оценке пенообразующей способности проводились при температуре 20-22°C, pH 7-8. Полученные данные по опреде-

лению объема пены и ее кратности показали прямую зависимость от концентрации пенообразователя. Стабильность полученных пен изменяется аналогично их кратности.

Кроме поверхностной активности, другой важной количественной характеристикой коллоидных ПАВ является ГЛБ, который для препарата «Карделин УН» равен 13,164, что подтверждает его принадлежность к моющим ПАВ.

Испытания разработанного моющего препарата на острую (неспецифическую) токсичность, раздражающее и кожно-резорбтивное действие проводили в условиях лаборатории химико-биологических исследований ИОФХ им. А.Е. Лазузова КазНЦ РАН.

Острую токсичность соединений при внутривенном (LD_{50} ; в/в), пероральном (LD_{50} ; per os) введениях определяли на нелинейных белых мышах обоего пола массой 19 ± 2 г. Для установления среднесмертельной дозы LD_{50} каждое соединение вводили 4 группам мышей (по 10 мышей на каждую дозу; $n=40$); время наблюдения – 72 часа. Обработку результатов исследования проводили методом вариационной статистики в статистической среде «R». На рисунке 2 показана кривая, выражающая зависимость процентного выражения гибели мышей от концентрации видимого препарата (кривая «эффект-доза»).

Острая токсичность препарата «Карделин УН» (LD_{50}) составила $2917.4380 (2557.1712 \div 3389.6712)$ мг/кг.

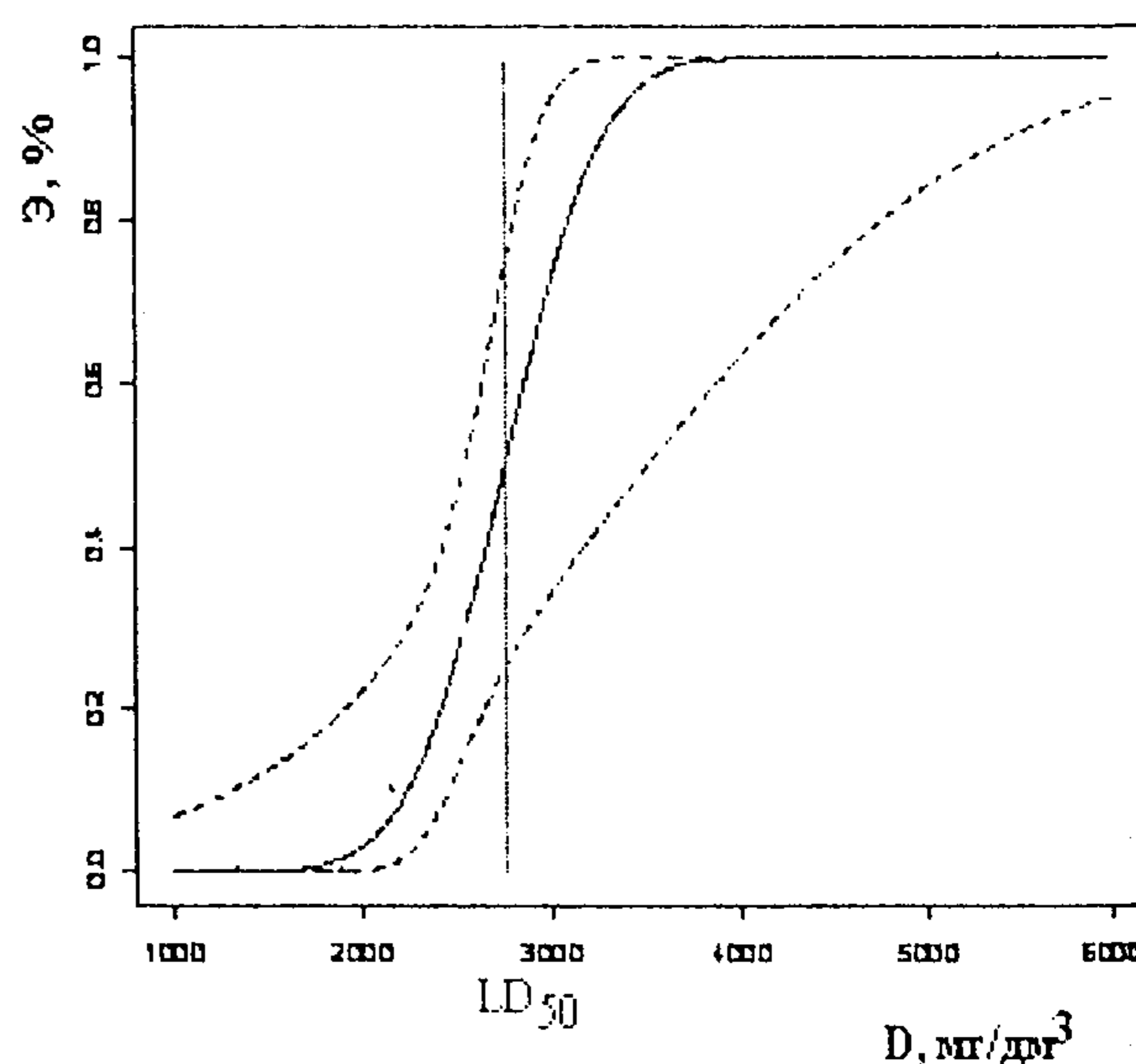


Рис. 2. Определение LD_{50} препарата «Карделин УН»
Fig. 2. LD determination for the «Kardelin UN»

При определении раздражающего эффекта на слизистую оболочку глаз в конъюнктивальном мешок левого глаза кролика (6 особей порода

«советская пинцилла») вносились мазки соединений без их растворения в воде (гель). Наблюдение за состоянием слизистой оболочки и прозрачностью роговицы проводили в течение 1 недели [7,8]. Выявлено, что при однократной аппликации на конъюнктиву глаза кролика наблюдается кратковременная болевая реакция, умеренное раздражающее действие, не вызывающее видимых органических изменений тканей – таких как некроз и помутнение роговицы. Нормализация состояния конъюнктивы – в пределах 7 дней после аппликации.

Далее определяли кожно-раздражающий и кожно-резорбтивный эффект на 6 мышцах обоего пола. Соединения без растворения в воде (гель) наносили на кожу; время экспозиции (и фиксации мышцей) составляло 4 часа. Реакцию кожи регистрировали через 1 и 18 часов. Наблюдение вели в течение 7 дней [7,8]. В период наблюдения (в течение 7 дней) за кожными эффектами препарата «Карделин УН» отмечена слабая, быстро проходящая эритема. Других функциональных и морфологических нарушений кожи (отеков, трещин, изъязвлений, изменения местной температуры), а также кожно-резорбтивных (системных) эффектов не отмечено.

Результаты экспериментов по определению острой токсичности, раздражающего и кожно-резорбтивного действия разработанного препарата показали, что уровень острой токсичности на мышцах в условиях перорального введения (per os) соответствует категориям «умеренно опасных веществ» (III класс опасности по [9]) и «практически нетоксичных» (по категориям экологической токсичности по [7]). По уровню раздражающего (ирритантного) эффекта на слизистую оболочку глаз кролика и кожу мышцей «Карделин УН» относится к III категории токсичности по [7,8].

Определение гидродинамических радиусов агрегатов выполнено методом динамического рассеяния света при помощи фотометра рассеянного лазерного света «Photocor Complex» лазером He-Ne ($\lambda=650$ нм). Образцы термостатировали в измерительной ячейке в течение 20 минут при температуре 20 °С. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли под углом 90° с помощью 288 канального коррелятора «Photocor-FC». Математическую обработку проводили методом регуляризации, применяя программу DynaLS. Точность метода составляет ≈ 3 нм. Результаты определения гидродинамического радиуса представлены на рис. 3, 4. До достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) значения размеров частиц находились в диапазоне 104,2-105,2 нм, после

ККМ радиусы агрегатов увеличились до 124,0-125,0 нм.

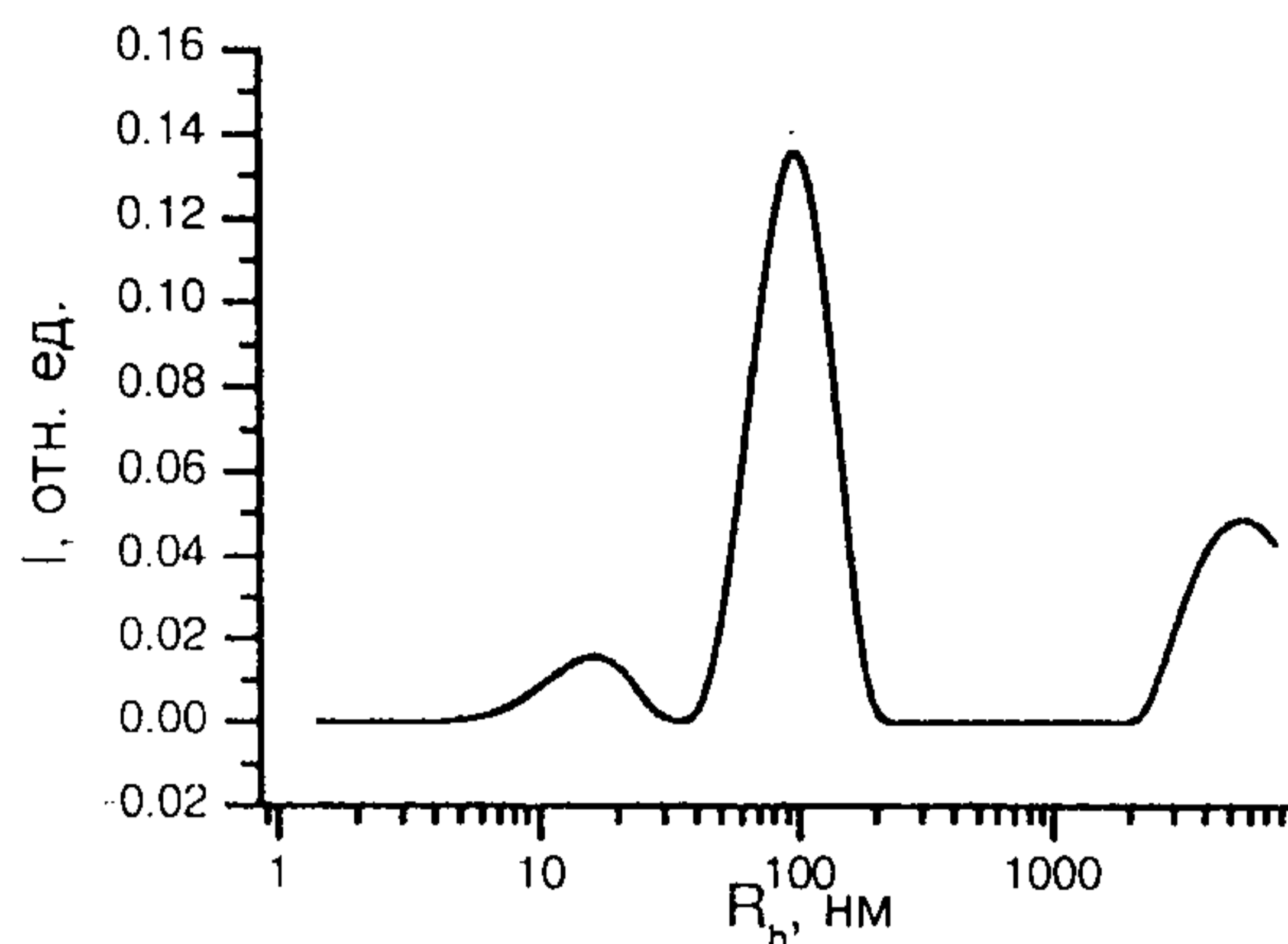


Рис. 3. Зависимость интенсивности от гидродинамического радиуса при концентрации «Карделин УН» ниже ККМ
Fig. 3. Intensity dependence on hydrodynamic radius at «Kardelin UN» concentration lower than critical concentration of micelle formation

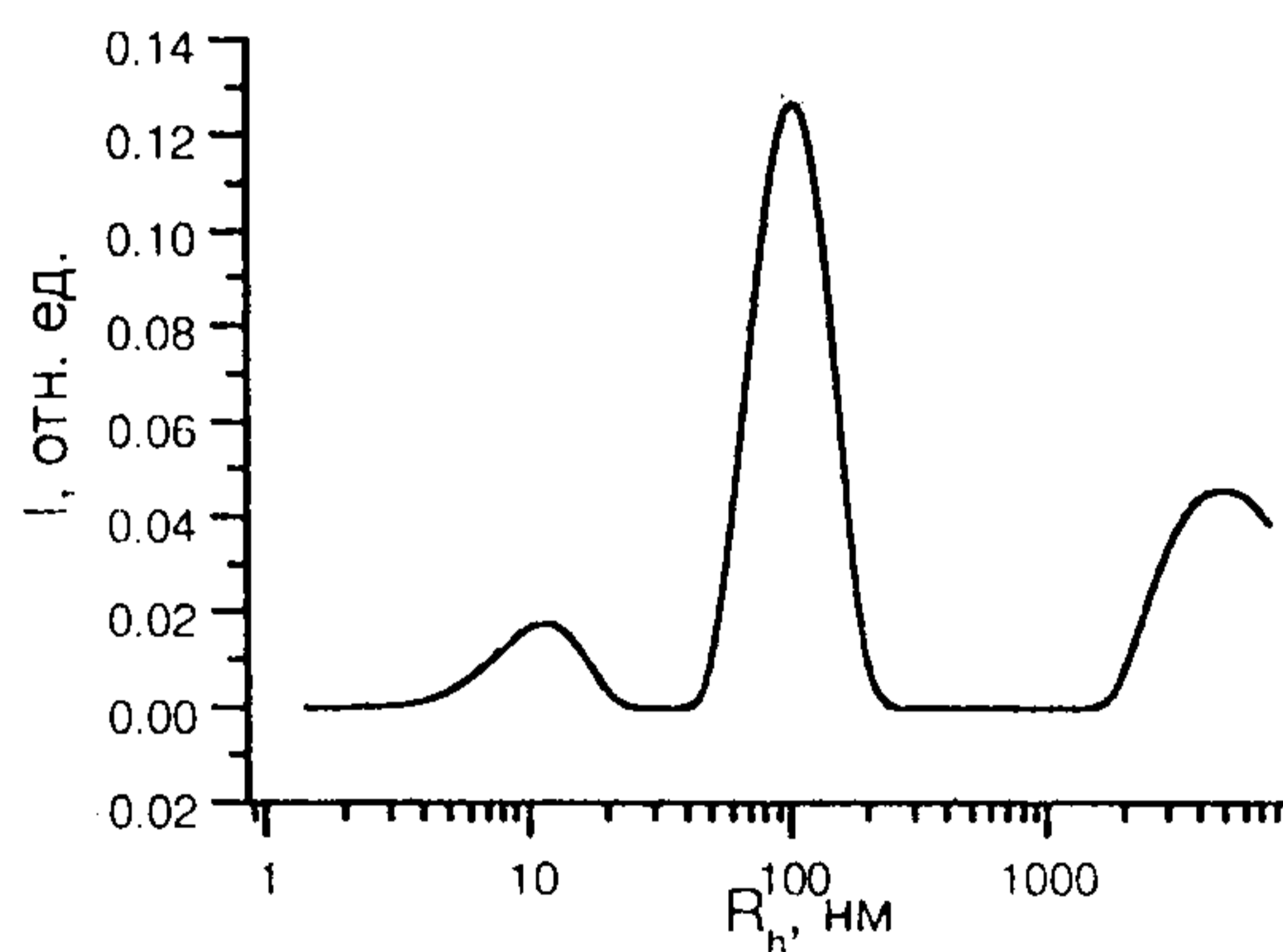


Рис. 4. Зависимость интенсивности от гидродинамического радиуса при концентрации «Карделин УН» выше ККМ
Fig. 4. Intensity dependence on hydrodynamic radius at «Kardelin UN» concentration higher than critical concentration of micelle formation

Известно, что σ растворов ПАВ резко уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ, а затем остается постоянным. На кривых, представленных на рис. 1, видны точки излома, которые составляют ККМ «Карделин УН» при определенной температуре. Выше ККМ в растворах самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрорегетогенную систему (золь). Значение ККМ соответствует истинной растворимости «Карделин УН». Точка перехода от криволинейного к прямолинейному наклонному участку на изотермах соответствует концентрации ПАВ, при которой достигается предельная адсорбция ($C_m=2,7$ г/дм³). Выше C_m ПАВ проявляют свои эмульгирующие и пенообразующие свойства. Повышение температуры с 20°С до 25°С незначительно сказывается на показателе ККМ. Полученные значения согласуются с утверждением о влиянии

температуры на ККМ ионогенных ПАВ в сторону увеличения.

При использовании на стадии отмоки мехового сырья только аПАВ не достигается требуемая степень смачивания. Является целесообразным добавление в растворы дополнительно нПАВ. Дозировка синтезированного кПАВ лишь способствует повышению степени смачивания и адсорбции.

Результаты экспериментов по измерению размеров частиц разработанного препарата показали, что при концентрациях ниже ККМ средние размеры частиц находятся в диапазоне 104,2 – 105,2 нм. Высокая монодисперсность частиц доказывает технологичность получения ПАВ. Согласно классификации по фракционному составу частиц дисперсной фазы в зависимости от однородности размеров дисперсных частиц, «Карделин УН» относится к монодисперсным системам с частицами одинаковых размеров. Согласно классификации по размеру частиц дисперсной фазы в зависимости от среднего размера дисперсных частиц, полученный препарат относится к группе высокодисперсных систем с $d = 10$ нм-1 мк [10]. Выше ККМ размеры частиц мицелл ПАВ достигают значений 124,0-125,0 нм. Полученные данные позволяют предположить, что разработанный препарат «Карделин УН» занимает промежуточное положение между нано- и микрочастицами.

ВЫВОДЫ

1. Результаты исследования разработанного моющего препарата «Карделин УН» подтвердили наличие у него поверхностно-активных свойств: смачивающих, моющих, эмульгирующих, пенообразующих.

2. Обнаружено, что уровень острой токсичности «Карделин УН» соответствует категориям «умеренно опасных веществ» (III класс опасности) и «практически нетоксичных» (по категориям экологической токсичности); а по уровню раздражающего (ирритантного) эффекта – к III категории токсичности.

3. Экспериментально установлено, что разработанный препарат занимает промежуточное положение между нано- и микрочастицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горячев С.И., Григорьев Б.С. Химические материалы в технологии обработки мехового сырья. М.: Меха Мира. 1999. 106 с.;
Goryachev S.N., Grigoriev B.S. Chemical Materials in Technology of Fur Raw Materials Processing. M.: Mekha Mira. 1999. 106 p. (in Russian).
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия. 2004. 240 с.;
Lange K.R. Surface-Active Agents: Synthesis, Characteristics, Analysis and Usage. SPb: Professiya. 2000. 240 p. (in Russian).
3. Воронин А.В., Пурьгин П.П., Шаталаев И.Ф., Шаталаев Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 18-21;
Voronin A.V., Purygin P.P., Shatalaev I.F., Shatalaev N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 18-21 (in Russian).
4. Лутфуллина Г.Г. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 11. С. 573-575;
Lutfullina G.G. // Vestnik Kazan. Technol. Un-ta. 2010. N 11. P. 573-575 (in Russian).
5. Лутфуллина Г.Г., Ахвердиев Р.Ф., Абдуллин И.Ш., Хайдарова Л.М. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2011. №1. С. 30-32;
Lutfullina G.G., Akhverdiev R.F., Abdullin I.Sh., Khaidarova L.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Legkoiy Prom-sty. 2011. N 1. P. 30-32 (in Russian).
6. Лутфуллина Г.Г., Хайдарова Л.М., Островская А.В., Абдуллин И.Ш. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. №1. С. 268-272;
Lutfullina G.G., Khidarova L.M., Ostrovskaya A.V., Abdullin I.Sh. // Vestnik Kazan. Technol. Un-ta. 2010. N 1. P. 268-272 (in Russian).
7. Brooks H.L. // In: Pesticide Background Statements. V. 4. Insecticides. Forest Service, U.S. Department of Agriculture. Agriculture Handbook. N. 685. 1989.
8. Заугольников С.Д., Кочанов М.М., Лойт А.О., Ставчанский И.И. Экспрессные методы определения токсичности и опасности химических веществ. М.: Медицина. 1978. 184 с.;
Zaugolnikov S.D., Kochanov M.M., Loiyt A.O., Stavchanskiy I.I. Toxicity and Danger of Chemical Substances: Express Methods of Determination. M.: Meditsyna. 1978. 184 p. (in Russian).
9. Измеров Н.Ф., Санотский И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном введении. М.: Медицина. 1977. 240 с.;
Izmerov N.F., Sanotskiy I.V., Sidorov K.K. Parameters of Toxicometry for Industrial Poisons at Single Introduction. M.: Meditsyna. 1977. 240 p. (in Russian).
10. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Академия. 2009. 240 с.;
Summ B.D. The Bases of Colloidal Chemistry. M.: Akademiya. 2009. 240 p. (in Russian).

Кафедра плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов