

<https://doi.org/10.3176/oil.1998.1.04>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ В МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ БАКТЕРИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ

THE USE OF SHALE OIL DERIVED ALKYLRESORCINOLS IN BACTERICIDAL DETERGENT COMPOSITIONS

Л. С. ГРИГОРЬЕВА
Л. В. КЕКИШЕВА

L. GRIGORYEVA
L. KEKISHEVA

Институт сланцев
Ярвекюла тее, 12, Кохтла-Ярве
EE2020 Эстония

Oil Shale Research Institute
12 Järvekäla St., Kohtla-Järve
EE2020 Estonia

The composition of fractions of shale oil water-soluble phenols boiling in the range of 295-340 °C has been studied. It has been shown that 5-alkylresorcinols with 2 to 8 carbon atoms in the side chain boil in the range of 315-340 °C. The bactericidal properties of the latter in detergent compositions have also been investigated. The minimum required bactericidal concentrations of 5-alkylresorcinols in detergent compositions have been determined.

Разработка моющих средств с бактерицидным эффектом — одно из важнейших направлений развития промышленности товаров бытовой химии. В настоящее время в качестве бактерицидных добавок используются в основном хлорсодержащие органические и неорганические соединения: хлорамин, гипохлорит натрия, *пара*-хлор-*мета*-крезол, *орто*-бензил-*пара*-хлорфенол, натрий-N-хлор-*пара*-толуолсульфонамид, натрий хлоризоцианурат, а также катионные поверхностно-активные вещества, пероксидные соединения и экстракты некоторых растений. Все они дорогостоящи, в большинстве своем нестойки во времени и при перепадах температур, отдельные из них обладают избирательным действием по отношению к различным микроорганизмам или эффективны только в больших концентрациях. Поэтому поиск бактерицидов универсального действия, которые достаточно хорошо растворимы и стойки в водных системах, а также совместимы с поверхностно-активными веществами,

ингибиторами и другими добавками моющих композиций является актуальной задачей.

В настоящей работе изучены бактерицидные характеристики сланцевых алкилрезорцинов, вводимых в состав моющей композиции. Разработана рецептура моющей композиции, ориентированная на производимые в Эстонии сырьевые компоненты: вторичные натрий-алкилсульфаты, карбамид, этиловый спирт, бензоат натрия. Наряду с требованиями к моющей способности композиции, основное внимание уделялось требованиям к ее антикоррозионным свойствам, а также к бактерицидной активности широкого спектра, охватывающей как грам-положительные, так и грам-отрицательные бактерии и грибки.

Известно [1, 2], что некоторые индивидуальные производные резорцина, например, гексилрезорцин, а также концентраты алкилрезорцинов, выделенные из дизельной фракции сланцевой смолы, обладают бактерицидным и фунгицидным действием. Исследования, проведенные в Институте биохимии им. А. Н. Баха (г. Москва, Россия), показали, что активность воздействия сланцевых алкилрезорцинов на тестируемые культуры (грам-положительные, грам-отрицательные и некоторые патогенные микроскопические грибки) возрастает с увеличением длины алкильного радикала этих соединений. В упомянутом институте были изучены образцы суммарных водорастворимых фенолов, их дистиллятные фракции, кристаллические концентраты 5-метил-, 5-этил- и 2,5-диметилрезорцинов, а также алкилрезорцины, выделенные из фракций сланцевой смолы. Установлено [3, 4], что полученные из фракции 250–360 °С сланцевой генераторной смолы длинноцепные алкилрезорцины (ДЦАР) содержат в алкильном радикале в основном от 2 до 9 атомов углерода. Институтом сланцев разработана технология их выделения, однако промышленного выпуска ДЦАР до сих пор нет.

Поэтому представляло интерес более детально изучить фракции водорастворимых фенолов, выпускаемых АО «Кивитер». В промышленных фракциях водорастворимых фенолов алкилрезорцины распределены следующим образом: 2,5-диметилрезорцин сконцентрирован во фракции 270–280 °С, 5-метилрезорцин – во фракции 280–295 °С. Фракция с пределами кипения 295–340 °С используется в производстве эпоксидных смол. Присутствующие в ней ДЦАР препятствуют, ввиду стерического фактора, образованию диглицидиловых олигомеров, ухудшая тем самым свойства эпоксидной смолы и композиций на ее основе. Поэтому выделение тяжелой части водорастворимых фенолов, выкипающих в пределах 315–340 °С, целесообразно как с точки зрения улучшения качества эпоксидных смол, так и для более квалифицированного использования высококипящей части фракции.

Опыты по выделению высококипящих алкилрезорцинов из фракции 295–340 °С водорастворимых фенолов проводили в лабораторных и промышленных условиях. Ректификации подвергались суммарные сланцевые фенолы следующего состава, мас. %:

Одноатомные	31,6
Резорцин	1,3
2-Метилрезорцин	2,0
5-Метилрезорцин	26,6
2,5-Диметилрезорцин	9,3
5-Этилрезорцин	8,8
4,5-Диметилрезорцин	8,9
Неидентифицированные соединения	11,5

Образцы ДЦАР, выделенные из фракции 295–340 °С в лабораторных условиях при различных условиях ректификации, были исследованы методом газо-жидкостной хроматографии в виде триметилсилиловых эфиров. Их состав приведен в табл. 1.

**Таблица 1. Состав лабораторных образцов фракций водорастворимых алкилрезорцинов с пределами выкипания 315–340 °С, мас.%.
Table 1. Composition of Laboratory Samples of Water-Soluble Alkylresorcinols Boiling in the Range of 315–340 °C, mass%**

Table 1. Composition of Laboratory Samples of Water-Soluble Alkylresorcinols Boiling in the Range of 315–340 °C, mass%

Образец	Содержание 5-алкилрезорцинов с числом С-атомов в алкильном радикале						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
1	4,2	7,8	5,4	8,1	6,9	2,0	1,6
2	1,0	2,3	4,6	11,2	12,2	1,8	0,4
3	1,1	9,1	8,7	7,3	4,8	3,5	0,8
4	3,1	3,3	2,4	5,8	6,0	7,7	1,3

Состав проб дистиллята (отбирались ежечасно), полученных на промышленной колонне, приведен в табл. 2. Из нее следует, что по мере отбора дистиллята уменьшается содержание 5-метилрезорцина и возрастает доля 5-алкилрезорцинов с алкильным радикалом С6–С8. Эта часть дистиллята, представляющая интерес для изучения в качестве бактерицидной добавки, составляет 10–15 % от фракции 295–340 °С.

Разработку рецептуры начинали с оптимизации ее состава по моющей способности методом планирования эксперимента с последующим уточнением ее ингибирующих характеристик. В качестве моющей основы средства были опробованы анионные поверхно-

стно-активные вещества (алкилбензолсульфонаты, вторичные натрий алкилсульфаты), неионогенные (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов, моноалкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля), в качестве синергиста моющего действия и одновременно ингибирующей коррозию добавки был использован бензоат натрия или продукт «Силобен», представляющий собой 30–33 %-ный раствор бензоата натрия, в качестве гидротропа – карбамид или этиловый спирт. Моющую способность рецептур определяли на универсальном загрязнении как для свежеприготовленных составов, так и после их выдержки в термощкафу при температуре 40 °С в течение 10 сут.

Таблица 2. Состав проб дистиллята, полученных из фракции 295–340 °С на промышленной установке, мас. %

Table 2. Composition of Distilled Alkylresorcinol Samples Produced by Commercial-Scale Vacuum Rectification from Fraction 295–340 °C of Shale Oil Derived Water-Soluble Phenols, mass%

Проба	Содержание 5-алкилрезорцинов с числом С-атомов в алкильном радикале							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
1	5,3	19,8	16,7	13,6	2,2	–	–	–
2	4,6	15,1	12,8	14,0	5,4	–	–	–
3	3,2	10,4	9,3	13,9	8,1	–	–	–
4	2,9	8,1	7,7	13,7	9,8	1,7	–	–
5	3,2	6,4	5,8	9,6	9,1	6,1	–	–
6	2,0	3,1	3,1	7,0	9,0	14,0	0,3	–
7	1,7	2,2	2,3	3,2	4,6	25,6	17,3	2,6

После выявления оптимального состава рецептуры ее корректировали по бактерицидной активности, вводя от 0,1 до 5,0 % мас. ДЦАР. Антимикробные свойства моющих композиций изучали совместно с Институтом биохимии им. А. Н. Баха для широкого спектра бактерий и грибов.

Тест-культуры, выращенные на мясо-пептонном бульоне, инкубировали в присутствии различных концентраций ДЦАР, которые растворяли в моющем средстве при комнатной температуре, в течение 1 ч. Культуры высевали на жидкую и твердую питательную среды (мясо-пептонный бульон и мясо-пептонный агар) с последующей инкубацией при 37 °С. Рост культур (на жидкой питательной среде) и численность колоний (на твердой питательной среде) определяли через 48 ч. В качестве контроля служили культуры без добавления композиции.

Установлено, что широким спектром бактерицидного действия обладает моющая композиция, которая содержит не менее 5 мас.% ДЦАР. При содержании от 0,1 до 1,0 мас.% ДЦАР, активность проявляется только по отношению к грам-положительным бактериям. Применительно к оптимизированной рецептуре с содержанием ДЦАР 5 мас.% были определены минимальные бактерицидные концентрации (МБЦК) ДЦАР в водных растворах моющего средства (табл. 3). Установлено, что разработанное нами моющее средство обладает бактерицидным действием при использовании его в концентрации 10–20 г на 1 литр воды.

Моющее средство разработанной рецептуры представляет собой жидкость темно-коричневого цвета с водородным показателем 8,0, слабым запахом алкилрезорцинов или применяемой отдушки. Она стабильна при хранении (более 2 лет) по моющей, ингибирующей и бактерицидной характеристикам. Изучены ее токсикологические свойства. Установлено, что моющая композиция относится к 4-му классу опасности – веществам малоопасным и не обладает сенсibiliзирующим действием.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность использования алкилрезорцинов, выделенных из водорастворимых фенолов, в моющих составах как бытового, так и специального назначения.

Таблица 3. Минимальные бактерицидные концентрации (МБЦК) сланцевых алкилрезорцинов в моющем растворе, мкг/мл

Table 3. Minimum Required Biocidal Concentrations of Shale Oil Derived Alkylresorcinols in Detergent Solutions, µg/ml

Тест-культура	МБЦК
Грам-положительные бактерии:	
<i>Staphylococcus aureus</i>	5
<i>Micrococcus lysodeicticus</i>	5
<i>Bacillus anthracoides</i>	10
<i>Bacillus subtilis</i>	10
Грам-отрицательные бактерии:	
<i>Escherichia coli</i>	250
<i>Pseudomonas aerogenosa</i>	500
<i>Klebsiella species</i>	250
<i>Salmonella typhi murium</i>	250
Грибки:	
<i>Candida albicans</i>	500
<i>Aspergillus niger</i>	750

Благодарность

Авторы выражают благодарность за участие в исследованиях сотрудникам Института биохимии им. А. Н. Баха (г. Москва) доктору биологических наук А. С. Капрельянцу и кандидату биологических наук Г. К. Джемухадзе.

THE USE OF SHALE OIL DERIVED ALKYLRESORCINOLS IN BACTERICIDAL DETERGENT COMPOSITIONS

L. GRIGORYEVA L. KEKISHEVA

Summary

In the present study results are given of research on the bactericidal properties of shale oil derived alkylresorcinols used in detergent compositions.

It is known that the bactericidal effect of resorcinol derivatives grows with the increase of the alkyl radical length. Alkylresorcinol concentrates with 2 to 9 carbon atoms in the alkyl radical can be extracted from the diesel fraction of the shale oil. However, methods of their commercial-scale extraction are used so far. Therefore, the alkylresorcinol fraction 295-340 °C produced from phenols separated from shale oil by water extraction was used by the authors as initial material in the present study.

By laboratory and commercial-scale distillation experiments it was shown that alkylresorcinols with 2 to 8 carbon atoms in the alkyl radical essentially boil in the range of 315-340 °C with a yield of 10-15% of the initial fraction. The latter product was tested in this study as the bactericidal component of detergent compositions. The bactericidal effect of the compositions was studied on strains of gram-positive and gram-negative bacteria, as well as on fungi by the A. N. Bach Institute of Biochemistry (Moscow).

The minimum required bactericidal alkylresorcinol concentrations of the detergent solution were determined for different strains of microorganisms. For gram-positive bacteria the minimum required alkylresorcinol concentration is as low as 5-10 µg/ml, for gram-negative bacteria and fungi 250-500 µg/ml and 500-700 µg/ml respectively.

The developed bactericidal detergent composition formulas characterized by a high washing power and low corrosivity include secondary sodium alkyl sulfates, urea, sodium benzoate, glycerine and alkylresorcinols. The compositions are also characterized by low human toxicity and by the absence of sensitizing effect. They also possess a high storage stability. The results of the study show the possibility of using alkylresorcinols distilled from shale oil water soluble phenols as active ingredients to produce detergent compositions for household and special uses.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 136504 СССР, МКИ С10М, 05/12 С10М, 05/08 С10М, 05/14. Способ защиты смазок для оптикомеханических приборов от биологических обрастаний / Митюшева Н. М., Латынина А. Н., Разумовская З. Г., Сергеева Л. В., Родионова М. С.
2. Кикерпиль Э. О бактерицидных свойствах сланцевых фенолов // Тр. ТПИ. — Таллинн, 1957. № 85.

3. Лилле Ю. Э., Биттер Л. А., Кундель Х. А. и др. О составе сланцевых двухатомных фенолов, кипящих выше 300 °С // Тр. НИИсланцев. 1969. Вып. 18. С. 101–112.
4. Вийрес А. Х., Клесмент Н. Р. Результаты опытов выделения алкилрезорцинов с длинной боковой цепью // Горючие сланцы/ЭстНИИИНТИ. 1976. № 5. С. 13–17.

Presented by V. Yefimov

Received March 14, 1997