

Казеин как поверхностно-активное вещество для ремонтно-реставрационных составов

Д.К.-С. Батаев, Р.С. Джамбулатов, П.Д. Батаева, А.Д. Батаев, Х.М. Батаева

Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Грозный

Аннотация: В статье рассмотрены поверхностно-активные свойства казеина и его потенциал применения в качестве биоорганической добавки в ремонтно-реставрационных составах (РРС). Проведён анализ литературных источников, подтверждающих амфифильную природу казеина, его способность стабилизировать межфазные системы и формировать устойчивые мицеллы. Представлены результаты экспериментального исследования зависимости поверхностного натяжения водных растворов казеина от его концентрации, выполненного методом висящей капли на тензиометре DSA-100. Показано, что казеин эффективно снижает поверхностное натяжение водного раствора, особенно при концентрациях до 4–5%, что подтверждает его активную адсорбцию на границе раздела фаз. По полученной изотерме поверхностного натяжения рассмотрена прогнозируемая смачиваемость на основе уравнения Юнга. Полученные данные подчеркивают перспективность использования казеина в качестве природного ПАВ для создания экологически безопасных и аутентичных реставрационных материалов, соответствующих требованиям строительства и реставрации.

Ключевые слова: казеин, поверхностно-активные вещества, ремонтно-реставрационные составы, поверхностное натяжение, смачиваемость.

Казеин, как биоорганическая добавка, обладает выраженными поверхностно-активными свойствами, что обуславливает его способность стабилизировать межфазные системы и формировать устойчивые мицеллы. Эти характеристики делают его перспективным функциональным компонентом в различных отраслях, включая строительную и реставрационную сферы. Благодаря способности к адсорбции на границе фаз, казеин успешно применяется как эмульгатор, стабилизатор, а также как пенообразователь [1].

В связи с утвержденной правительственной стратегии развития Северо-Кавказского федерального округа (СКФО) – до 2030 года, по сохранению объектов культурного наследия региона, особую значимость приобретают воссоздание, ремонт и реставрация объектов культурного значения. Кроме того, использование природного, экологически безопасного сырья, такого как

казеин, соответствует современным трендам в области устойчивого строительства и реставрации. Это особенно актуально при работе с памятниками архитектуры, где необходимо минимальное вмешательство и максимальное соответствие оригинальным материалам.

Существуют научные публикации, описывающие использование казеина в роли поверхностно-активного вещества (ПАВ) и/или связующего компонента в составе строительных и грунтовых вяжущих материалов. В этих исследованиях казеин рассматривается как экологически чистый и биоразлагаемый компонент с выраженными амфифильными и структурообразующими свойствами, способствующими формированию стабильных матриц.

Например, в работе Дикинсона Э. сравниваются свойства адсорбированных пленок α_{s1} -, β - и κ -казеина и казеината натрия на границе масло-вода, на поверхности капле эмульсии и на поверхности частиц полистирольного латекса. Основное внимание уделяется пониманию взаимосвязи между молекулярными характеристиками казеинов, их поверхностной активностью и поверхностной вязкостью на границе раздела масло-вода, природы конкурентной адсорбции между казеинами (в частности, α_{s1} - и β -). Описано влияние ионов натрия и кальция на электрофоретическую подвижность и поведение при флокуляции [2].

В авторов Куртодон Ж.-Л., Жирарде Ж.-М., Кампань С. и др. представлены исследования для более глубокого понимания адсорбции казеинов на границе раздела масло-вода с учетом их ультраструктурного состояния и того, находятся ли они в форме мицелл или казеината натрия. Поверхностно-активные свойства обоих белковых субстратов изучались путем измерения поверхностного натяжения, характеристики эмульсий масло-вода и десорбции белка с границы раздела масло-вода путем добавления Tween 20 [3].

Исследование Уилсона М., Малвихилла Д.М., Доннеллиа У.Дж. и др. посвящено изучению поверхностных свойств β -казеина и его фрагментов на воздух-вода границе, с анализом молекулярных механизмов, ответственных за ПАВ-активность [4].

В Кренца А., Гарсиа-Кано И., Хименес-Флореса Р. показано, что казеиновые мицеллы имеют амфифильную природу и быстро реорганизуются на границе раздела фаз, формируя вязкоэластичную плёнку, стабилизируя эмульсии и пены [5].

В Корнелли В. Дер В., Гарри Г., Дрис Б. А. и др. представлены результаты сравнительного анализа эмульгирующих способностей казеиновых гидролизатов и целых казеинов, изучение факторов, влияющих на стабилизацию эмульсий [6].

В Цин Т.Л., Лай Ч.Ч., Пин М.Ц. и др. подробно рассматриваются механизмы взаимодействия казеина с анионными и катионными синтетическими и природными ПАВ, включая влияние на структуру и поверхностные свойства [7].

В работе Чакраборти А., Басак С. изучено влияния анионных и катионных поверхностно-активных веществ на структуру казеинов методом флуоресцентной и круговой дихроизмы: показана способность казеина образовывать более упорядоченные конформации под действием ПАВ [8].

В исследовании Шеиной С.Г., Батаева Д.К-С., Даукаева А.А., Батаевой П.Д., Батаева А.Д. показано, что казеин в качестве активной добавки усиливает адгезию материала, а также используется и как вяжущее, и как замедлитель схватывания композита. Его способность регулировать процесс кристаллизации вяжущего вещества и формировать прочные связи между компонентами материала [9].

По данным Батаева Д.К-С., Шеиной С.Г., Батаевой П.Д., Батаевой Я.Д. казеиновый компонент ввиду поверхностной активности и способности

регулировать процесс кристаллизации вяжущего применим для воссоздания ремонтно-реставрационных составов (РРС) в соответствии с исторически сложившейся рецептурой [10].

Из анализа литературы можно сделать следующие выводы:

- казеин обладает выраженными ПАВ-свойствами благодаря амфифильной структуре;

- используется для создания стабильных эмульсий в пищевых и фармацевтических продуктах и способен предотвращать коалесценцию и обеспечивать долгосрочную стабильность;

- фрагменты и гидролизаты казеина также сохраняют значительную поверхностную активность;

- при взаимодействии казеина с ионами или другими ПАВ происходит определенная модификация адсорбционных свойств растворов из них.

Как видно из анализа литературы, несмотря на научный и практический интерес к природоподобным технологиям в строительстве и реставрации памятников культуры, информация о поверхностных свойствах казеина в качестве ПАВ для подобных объектов крайне ограничена и часто противоречива. Поэтому, дальнейшие исследования, направленные на изучение механизма действия казеина в составе РРС, а также разработки новых рецептур с его использованием, представляют собой важную научно-техническую задачу. Они позволят не только углубить понимание свойств на границе казеин-твердая фаза в реставрационных составах, но и оптимизировать технологии получения РРС, обеспечив надёжность, устойчивость и аутентичность материалов для реставрации.

Для решения указанных задач необходимы надежные данные по поверхностным свойствам казеина на основе прецизионных методов тензиометрии. Поэтому в работе представлены результаты исследований

концентрационной зависимости поверхностного натяжения системы вода-казеин, измеренные методом висящей капли на тензиометре DSA-100 [11].

Методика эксперимента

Поскольку раствор казеина при длительном хранении нестабилен (в процессе кисломолочного брожения), лучше его готовить непосредственно перед использованием, при более длительном хранении – в холодильнике (2–4 °C).

Для исследований использовались: порошок казеина (альбумин молочный); вода дистиллированная; раствор гидроксида натрия.

Способ приготовления раствора:

Поскольку казеин плохо растворяется при pH ниже 6.5 – в кислой среде он выпадает в осадок, растворение осуществляется в водной щелочной среде. Для этого вначале готовится раствор гидроксида натрия (NaOH) концентрацией около 0.1–1%. Затем происходит растворение казеина путем добавления порошка казеина в слабощелочной раствор.

Перемешивание осуществляется в герметичном сосуде с помощью магнитной мешалки в течении 2–25 минут при нагреве до 40–50 °C, что позволяет ускорить растворение казеина в растворе.

Поскольку казеин, используемый исторически в качестве ПАВ в вяжущих составах входит в состав животного молока, в его состав входят нескольких белков, с различными молекулярными массами (α_1 -казеин, α_2 -казеин, β -казеин и κ -казеин), поэтому приготовление растворов на основе молярных концентраций не представлялось возможным: были приготовлены растворы в диапазоне от 1 до 5 % масс. Выбранный диапазон концентраций обусловлен тем, что использование казеина в качестве ПАВ в вяжущих составах находится в указанных соотношениях по отношению к воде.

Измерения осуществлялись на тензиометре DSA-100 методом висящей капли – оптический метод анализа.

Метод висящей – один из ключевых методов, реализуемых на тензиметре DSA-100 (Drop Shape Analyzer) для измерения поверхностного и межфазного натяжения жидкостей. Этот метод основан на анализе формы капли под действием гравитации. Капля жидкости формируется на конце дозирующей иглы, и её форма стабилизируется под действием сил гравитации, стремящейся вытянуть каплю вниз и сил поверхностного натяжения, стремящейся придать сферическую форму: баланс этих сил формирует каплю определённой геометрии [12].

Основными преимуществами метода является:

- не требует контакта капли с твёрдой поверхностью.
- подходит для широкого диапазона поверхностных/межфазных натяжений (от ~ 0.01 до 2000 mN/m).
- высокая точность ($\sim 0.1\text{--}0.3 \text{ mN/m}$).
- автоматизация процесса (создание, фиксация, анализ капли).

Контроль температуры осуществляется в стандартной термокамере DSA-100 с погрешность не более 0.1°C .

Для корректного определения величины поверхностного натяжения необходимы данные по концентрационной зависимости плотности раствора. Кроме того, значения плотности представляет отдельный интерес, поскольку эта величина важна для понимания таких как процессов, как стабилизация мицелл ПАВ, коагуляция и различных технологических операций. Поэтому на установке ВИП-2МР (вибрационный метод) нами была измерена плотность исследованных образцов (рис. 1).

Метод вибрационного измерения плотности – один из современных и высокоточных способов определения плотности жидкостей. Когда измерительная ячейка (часто в форме U-образной кварцевой или металлической трубки) приводится в колебательное движение, её резонансная частота изменяется в зависимости от массы содержимого.

Поскольку объём ячейки постоянен, изменение частоты прямо связано с изменением плотности жидкости. Относительная погрешность измерения на этом приборе не превышает 00.1%.

Экспериментальная часть

Погрешность измерения по данным производителя на этом приборе не превышает 0.001 г/см³. Полученные результаты на рис. 1.

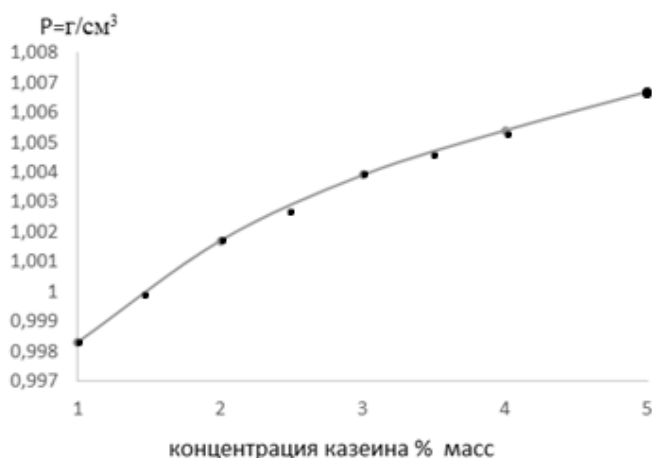


Рис. 1. – Зависимость плотности от концентрации казеина при 298,15 К

На рис. 1 представлена зависимость плотности раствора от концентрации казеина при постоянной температуре (298 К). График имеет линейный характер, что указывает на прямую корреляцию между концентрацией казеина и плотностью раствора.

Анализ показывает, что с увеличением концентрации казеина плотность раствора линейно возрастает. При низкой концентрации (около 1% масс) плотность близка к 1000 кг/м³ (что соответствует воде), с ростом концентрации до 5 плотность достигает значения около 1007 кг/м³. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии каких-либо структур в растворе (образованных, например, за счет гидрофобных контактов, водородных связей и т.д.).

По полученным данным были проведены экспериментальные измерения поверхностного натяжения (рис. 2).

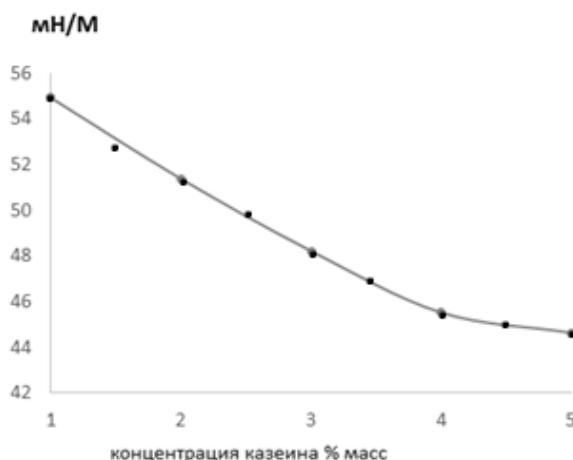


Рис. 2. – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации казеина при 298,15 К

Как видно из графика, по мере увеличения концентрации наблюдается снижение поверхностного натяжения, что свидетельствует о выраженной поверхностно-активной способности казеина.

Поскольку казеин в контексте настоящей работы рассматривается в качестве ПАВ для создания ремонтно-реставрационных композиций, представляет интерес интерпретация полученных данных с точки зрения смачиваемости раствором используемых порошков.

Ключ к пониманию смачиваемости лежит в уравнении Юнга, которое описывает равновесие сил на границе трех фаз: твердой (порошок), жидкой (раствор казеина) и газообразной (воздух) [11].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (1)$$

где:

γ_{SG} – поверхностное натяжение на границе твёрдое тело-газ;

γ_{SL} – поверхностное натяжение на границе твёрдое тело-жидкость;

γ_{LG} – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ;

θ – краевой угол смачивания на границе твёрдое тело-жидкость.

Результаты эксперимента показывает, что казеин как амфифильная макромолекула адсорбируется на границе раздела фаз, снижая общую энергию системы. Молекулы казеина также будут адсорбироваться на поверхности частиц порошка, находящихся в растворе.

Представляет интерес, как экспериментальные данные согласуются теоретической моделью.

Как видно из рис. 3, в области начальной концентрации (1-4% масс казеина) происходит интенсивное снижение γ_{LG} , что согласно (1), приводит к росту $\cos\theta$, что в диапазоне от 0° до 90° означает уменьшение угла θ . В тоже время молекулы казеина начинают активно адсорбироваться на поверхности частиц, снижая межфазную энергию γ_{SL} , т.е. адсорбция казеина на поверхности частиц дополнительно усиливает эффект смачивания. Следовательно, в диапазоне концентраций 1-4% происходит синергетический эффект: снижение обоих параметров – γ_{LG} и γ_{SL} вызывает улучшение смачиваемости порошков раствором казеина.

В области близкой к насыщению (при 4-5% масс казеина) наблюдается замедление снижения γ_{LG} . Дальнейшее добавление казеина лишь незначительно меняет γ_{LG} , связанное с тем, что на поверхности частиц порошка формируется адсорбционный слой казеина. Межфазное натяжение (γ_{SL}) близко к достижению своего минимального значения и дальше почти не меняется, т.е. система близится к состоянию равновесия. Смачиваемость достигла своего максимального (или близкого к нему) значения для данной системы и дальнейшее увеличение концентрации казеина уже не приводит к ее существенному увеличению.

Полученные данные лишь косвенно позволяют судить о влиянии растворов казеина на смачиваемость порошков, и его величина будет зависеть и от природы поверхности твердой фазы. Для гидрофобных материалов (некоторые известняки, карбонатные породы, особенно с

примесями органики), плохо смачивающихся водой, казеин может влиять за счет того, что гидрофобные участки молекулы казеина могут «прилипнуть» к гидрофобной поверхности порошка, а гидрофильная часть ориентироваться наружу – процесс известен как гидрофилизация поверхности. В результате γ_{SL} снижается, что приводит к повышению смачиваемости.

Для гидрофильных порошков (большинство глин, кварц и т.д.) казеин может повысить смачиваемость за счет снижения γ_{LG} . Кроме того, влияние окажет и эффект обусловленный стабилизацией суспензии: адсорбируясь на частицах, молекулы казеина создают вокруг них стерический (пространственный) барьер, который мешает частицам слипаться (агломерировать) и оседать.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают значительную поверхностную активность казеина в воде и, как следствие, позволяют прогнозировать повышение смачиваемости и адгезии за счёт увеличения межфазного взаимодействия в дисперсной системе, что свидетельствует о потенциале применения казеина в качестве природного модификатора для РРС.

Выводы

Исследование подтвердило поверхностную активность казеина в водных растворах, обусловленное его амфифильной природой и способностью адсорбироваться на границе раздела фаз. Установлено, что увеличение концентрации казеина приводит к значительному снижению поверхностного натяжения, что напрямую влияет на улучшение смачиваемости твердых компонентов раствора. Это особенно важно в контексте создания ремонтно-реставрационных составов, где требуются надёжные и экологически безопасные решения, обеспечивающие прочность и аутентичность восстанавливаемых объектов.

Экспериментально показано, что в диапазоне концентраций 1–4% происходит наибольшее снижение поверхностного натяжения, что обусловлено активной адсорбцией молекул казеина. В этом интервале наблюдается синергетический эффект между снижением поверхностного натяжения на границе жидкость-газ и жидкость-твёрдое тело, что обеспечивает максимальную эффективность смачивания и стабилизации частиц в дисперсной системе.

Однако полученные данные требуют дальнейших экспериментальных исследований и анализа, в частности:

- непосредственное измерение угла смачивания порошков раствором казеина (метод лежащей капли – тензиометр DSA-100);
- измерения смачиваемости порошков – метод Вашбума (тензиометр К-100)
- оценка адгезионных и реологических свойств ремонтно-реставрационных составов с казеином при различных концентрациях и условиях;
- анализ влияния казеина на микроструктуру затвердевших систем, для обоснования механизма набора прочности и адгезии.

Таким образом, казеин демонстрирует значительный потенциал в качестве природного поверхностно-активного компонента для создания реставрационных композиций. Его применение соответствует принципам создания традиционных, аутентичных смесей и составов для ремонта и восстановления памятников культуры Юга России и дальнейшие исследования могут расширить области его практического применения.

Литература

1. Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Шумейко В. Н., Корогодская А.Н., Рыщенко И.М. Модифицирующие добавки для композиционных вяжущих материалов: монография. Харьков: НТУ «ХПИ», 2020. 198 с.

2. Dickinson E. Surface and emulsifying properties of caseins. *Journal of Dairy Research*. 1989. 56(3). 471-477. doi: 10.1017/S0022029900028958
 3. Courthaudon J-L., Girardet J-M., Campagne S., Rouhier L-M., Campagna S., Linden G., Lorient D. Surface active and emulsifying properties of casein micelles compared to those of sodium caseinate. *International Dairy Journal*. 1999. V. 9, I. 3–6. pp. 411-412. URL: doi.org/10.1016/S0958-6946(99)00111-9.
 4. Wilson M, Mulvihill DM, Donnelly WJ, Gill BP. Surface active properties at the air–water interface of β -casein and its fragments derived by plasmin proteolysis. *Journal of Dairy Research*. 1989. 56(3). pp. 487-494. doi: 10.1017/S0022029900028971
 5. Krentz A, García-Cano I, Jiménez-Flores R. Functional, textural, and rheological properties of mixed casein micelle and pea protein isolate co-dispersions. *JDS Commun*. 2022. Feb 10. 3(2). pp. 85-90. doi: 10.3168/jdsc.2021-0157.
 6. Cornelly van der Ven. Harry GruppenDries B. A. de BontAlphons G. J. Voragen. Emulsion Properties of Casein and Whey Protein Hydrolysates and the Relation with Other Hydrolysate Characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2001. V. 49. I. 10.
 7. Qing TianLu Lai Zhiqiang ZhouPing MeiQingye LuYanqun WangDong XiangYi Liu. Interaction Mechanism of Different Surfactants with Casein: A Perspective on Bulk and Interfacial Phase Behavior. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009. Vol 67. Issue 22.
 8. Chakraborty A, Basak S. Effect of surfactants on casein structure: a spectroscopic study // *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2008. May 1. 63(1). P. 83-90. doi: 10.1016/j.colsurfb. 2007.11.005
 9. Батаева П. Д. Теория, технологии и организационные основы ремонта, реставрации и реконструкции объектов культурного наследия.
-

диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. 2025. 456 с.

10. Батаев Д.К.-С., Шеина С.Г., Батаева П.Д., Батаева Я.Д. Технологии и материалы для повышения устойчивости жизненного цикла памятников истории и культуры. Научная монография. Грозный, Махачкала: АЛЕФ. 2025. 182 с.

11. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматиздат, 2008. 278 с.

12. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100. Сборник Тр. КНИИ РАН. Грозный. 2012. № 5. С. 3–7.

References

1. Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Shumeyko V. N., Korogodskaya A.N., Ryshchenko I.M. Modifitsiruyushchiye dobavki dlya kompozitsionnykh vyazhushchikh materialov: monografiya. [Modifying additives for composite binders]. Kharkov: NTU "KhPI", 2020. 198 p.

2. Dickinson E. Journal of Dairy Research. 1989. 56(3). 471-477. doi: 10.1017/S0022029900028958

3. Courthaudon J-L., Girardet J-M., Campagne S., Rouhier L-M., Campagna S., Linden G., Lorient D. International Dairy Journal. 1999. V. 9, I. 3–6. pp. 411-412. URL: doi.org/10.1016/S0958-6946(99)00111-9.

4. Wilson M, Mulvihill DM, Donnelly WJ, Gill BP. Journal of Dairy Research. 1989. 56(3). pp. 487-494. doi: 10.1017/S0022029900028971

5. Krentz A, García-Cano I, Jiménez-Flores R. JDS Commun. 2022. Feb 10. 3(2). P. 85-90. doi: 10.3168/jdsc.2021-0157.

6. Cornelly van der Ven. Harry GruppenDries B. A. de BontAlphons G. J. Voragen. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2001. V. 49. I. 10.

7. Qing TianLu Lai Zhiqiang ZhouPing MeiQingye LuYanqun WangDong XiangYi Liu. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2009. Vol 67. Issue 22.
8. Chakraborty A, Basak S. Colloids Surf B Biointerfaces. 2008. May 1. 63(1). P. 83-90. doi: 10.1016/j.colsurfb.2007.11.005
9. Bataeva P. D. Teoriya, tekhnologii i organizatsionnyye osnovy remonta, restavratsii i rekonstruktsii ob"yektov kul'turnogo naslediya [Theory, technologies and organizational foundations of repair, restoration and reconstruction of cultural heritage sites]. dissertatsiya na soiskaniye uchonoy stepeni doktora tekhnicheskikh nauk. 2025. 456 p.
10. Bataev D.K-S., Sheina S.G., Bataeva P.D., Bataeva Ya.D. Tekhnologii i materialy dlya povysheniya ustoychivosti zhiznennogo tsikla pamyatnikov istorii i kul'tury [Technologies and materials for improving the life cycle sustainability of historical and cultural monuments]. Nauchnaya monografiya. Grozny, Makhachkala: ALEF. 2025. 182 p.
11. Dadashev R.Kh. Termodinamika poverkhnostnykh yavleniy [Thermodynamics of surface phenomena]. M.: Fizmatizdat, 2008. 278 p.
12. Dadashev R.Kh., Dzhambulatov R.S., Elimkhanov D.Z. Sbornik Tr. KNII RAN. Grozny. 2012. No. 5. pp. 3–7.

Дата поступления: 15.09.2025

Дата публикации: 25.10.2025