

## ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛАТЕКСОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ МЫЛ СОАПСТОКА, ОЧИЩЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Т. Н. Пояркова<sup>1</sup>, А. С. Шестаков<sup>1</sup>, Ю. И. Прокофьев<sup>2</sup>, Г. В. Шаталов<sup>1</sup>, В. Ф. Селеменев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина»

Поступила в редакцию 29.07.2016 г.

**Аннотация.** С помощью щелочного гидролиза синтезированы эмульгаторы на основе отхода производства подсолнечного масла - соапстока, очищенного действием разных органических растворителей. Оценена скорость полимеризации стирола в присутствии этих ПАВ. Для трех синтезированных полистирольных латексов определены коллоидно-химические характеристики (сухой остаток, поверхностное натяжение, электрокинетический потенциал, порог быстрой коагуляции и размеры латексных глобул). Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о преимуществе при синтезе латексов эмульгатора ОСОАП-2, полученного в результате очистки соапстока сивушным маслом,

**Ключевые слова.** Соапсток, изопропиловый спирт, сивушное масло, бензин «Галоша», полистирольные латексы, коллоидно-химические характеристики латексов

**Abstract.** Emulsifiers on the basis of waste production of sunflower oil - soapstock purged by the action of different organic solvents, has been synthesized using alkaline hydrolysis. The rate of polymerization of styrene in the presence of these surfactants has been evaluated. Colloidal-chemical characteristics (dry residue, surface tension, electrokinetic potential, rapid coagulation threshold, latex globule size) are defined for the three synthesized polystyrene latexes. The results of the experiment allow us to conclude about the advantage in the synthesis of latexes emulsifier, which was obtained as a result of cleaning of soapstock by fusel oil.

**Keywords:** soapstock, isopropyl alcohol, fusel oil, gasoline "Galosha", polystyrene latexes, colloidal-chemical characteristics of the latex

В России ежегодно возрастает количество производимого растительного масла, поэтому эффективная переработка его отходов является актуальной задачей. Для удаления из масла свободных жирных кислот, которые отрицательно сказываются на его качестве, применяют способ их нейтрализации различными щелочными реагентами (гидроксидами калия, натрия, кальция, карбонатом, силикатом натрия и др.). При этом в качестве отхода образуется соапсток, представляющий собой эмульсию, содержащую жиры, соли жирных кислот (мыла), фосфолипиды, красящие вещества и другие органические и неорганические соединения (табл. 1) [1].

Таблица 1

*Качественные и количественные показатели растворенных и диспергированных веществ соапстоков*

Наименование показателя	Содержание компонента, %
Мыла	12.07
Триглицериды	38.45
Диглицериды	9.14
Моноглицериды	5.86
Жирные кислоты	25.86
Воскоподобные вещества	5.17
Фосфолипиды	3.45
Сумма	100

Соапстоки, образующиеся после щелочной рафинации подсолнечного масла (до 150 тыс. тонн в год), обычно имеют невысокую концентрацию растворенных и диспергированных веществ

© Пояркова Т. Н., Шестаков А. С., Прокофьев Ю. И., Шаталов Г. В., Селеменев В. Ф., 2016

(порядка 8 - 15%). Однако потребители, приобретающие мыло для изготовления мыла и для других целей, предъявляют требования к концентрации мыла, которая должна составлять не менее 30%. Эти запросы заставляют производителей «уплотнять» мыло с отделением части водной фазы. Мыло, как правило, до сих пор не находят полноценного применения, хотя в их состав входят соединения, представляющие собой ценные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и сырье для их получения. Как известно, при создании полимерных композиций ПАВ играют существенную роль, т.к. с их помощью достигается эффективное эмульгирование, диспергирование, стабилизация, структурирование и регулирование реологических свойств полимерных систем. Насыщенные и ненасыщенные высшие карбоновые кислоты и их соли относятся к самым распространенным представителям ионогенных ПАВ. Они содержатся в рецептуре синтеза латексов при эмульсионной полимеризации непредельных мономеров. Исследования показали [2], что синтезированный эмульгатор – калиевые соли жирных кислот мыла проявляют ярко выраженные поверхностно-активные свойства, высокую солюбилизующую способность и могут быть опробованы при синтезе латексов. Одной из важнейших задач в промышленности СК при синтезе латексов является поиск эффективных эмульгаторов, обеспечивающих высокую конверсию мономера; значительную агрегативную устойчивость латексов при их получении и отгонке остаточного мономера, транспортировке и хранении; стабильные технологические свойства каучуков, выделенных из латексов. Кроме того, ПАВ используются в промышленности синтетического каучука в качестве активаторов вулканизации резиновых смесей, технологически активных добавок в резины, промоторов адгезии резино-металлокордных систем, антиадгезивов для маточных резиновых смесей и др. [3].

Целью данной работы являлось изучение возможности использования эмульгаторов, полученных омылением мыла, для синтеза латексов. Мыло предварительно проходило очистку доступными и недорогими органическими растворителями: изопропиловым спиртом, сивушным маслом и бензином «Галоша»,

В промышленности известно несколько способов разделения мыла – это разложение его концентрированной серной кислотой и хлоридом натрия, концентрирование упариванием и цен-

трифугированием, имеющие ряд недостатков, основным из которых можно считать невысокий выход жировых компонентов. Ранее нами был предложен способ, связанный с использованием добавок неионогенного ПАВ (НПАВ) в присутствии электролита NaCl при нагревании для разрушения эмульсий мыла [4]. Однако использование достаточно дорогостоящего препарата – НПАВ является фактором, ограничивающим применение данного метода.

Альтернативной может служить методика, описанная в патенте США [5], основанная на обработке мыла изопропиловым спиртом.

Для получения необходимых данных были изучены коллоидно-химические свойства модельных полистирольных латексов, синтезированных методом эмульсионной полимеризации на основе мыла очищенного мыла.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлся мыло, образующийся в маслоэкстракционном цехе при переработке подсолнечного масла (группа компаний «ЭФКО»), который характеризовался показателями, приведенными в табл. 1. Исходный заводской мыло (СОАП), образовавшийся в результате щелочной рафинации подсолнечного масла, имел сухой остаток 8 % и не был подвергнут на предприятии концентрированию. В работе было проведено экстрагирование из мыла жировой составляющей с применением нескольких экстрагентов: изопропилового спирта (СОАП-1), сивушного масла (СОАП-2) и бензина «Галоша» (СОАП-3) по методике, описанной в американском патенте применительно к изопропиловому спирту [5]. Для этого 75 мл мыла заливали 100 мл. экстрагента, добавляли 5 мл концентрированной серной кислоты и грели на водяной бане в течение 2 часов. Далее раствор переносился в делительную воронку, интенсивно перемешивался и выдерживался 18 часов. Происходило разделение системы на 2 слоя: нижний – мутная водная смесь с электролитами и другими нерастворимыми в растворителе загрязнениями, верхний – раствор жировой составляющей мыла в кислой форме в экстрагенте, из которого отгоняли остатки растворителя и воды. Для этого кипятили раствор в колбе снабженной ловушкой Дина – Старка и обратным холодильником [6] или с помощью вакуумной перегонки (при давлении 12 мм ртутного столба) удалялся растворитель из мыла. Полученные мыла имели высокие сухие остатки (табл.2).

Таблица 2

Значения сухих остатков очищенных соапстоков

Соапсток	Сухой остаток, %
СОАП - 1	96.6
СОАП - 2	98.7
СОАП - 3	88.7

Прежде всего, для синтеза трех модельных полистирольных латексов были получены эмульгаторы методом щелочного гидролиза очищенных соапстоков (ОСОАП). Полученные продукты омыления соапстока (ОСОАП-1, 2, 3) являются смесью ПАВ различной природы. Конечные продукты омыления имели консистенцию пасты коричневого цвета, практически полностью растворимой в воде, со специфическим запахом хозяйственного мыла.

Режим синтеза полистирольного латекса (ПСЛ), описанный в [7], являлся традиционным и соблюдался постоянным для всех 3-х образцов. В работе был использован перекристаллизованный персульфат калия в качестве инициатора с добавкой 0,90 г. на 100 м.ч. стирола, т.е. с 2-х кратным избытком. Эти условия были отработаны ранее и обоснованы в статье [8]. В процессе синтеза всех ПСЛ снималась кинетика полимеризации. Для этого каждые 15 минут, отбиралась проба латекса объемом 1 мл, которая высушивалась до постоянного веса, после чего оценивалась степень конверсии (превращения) стирола по сухому остатку латекса.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных строились кинетические кривые (рис.1).

Все кинетические зависимости описываются кривыми второго порядка. Вид кривых на рис. 1 свидетельствует о том, что на первых 30 минутах синтеза скорость полимеризации растет практически линейно, через 120 минут конверсия достигает до 84,0 % в случае ОСОАП-1, полученного на соапстоке, выделенным изопропиловым спиртом. Следует отметить, что синтез полистирольного латекса ПСЛ - 1 сопровождался образованием

небольшого количества коагулюма. Что касается синтезов ПСЛ -2 (66,2%) и ПСЛ-3 (63,3%) - в обоих случаях получение латекса не завершалось 100% конверсией и в реакторе образовывалось значительное количество коагулюма, о чем свидетельствуют меньшие, чем в случае ПСЛ-1, значения сухих остатков этих латексов.

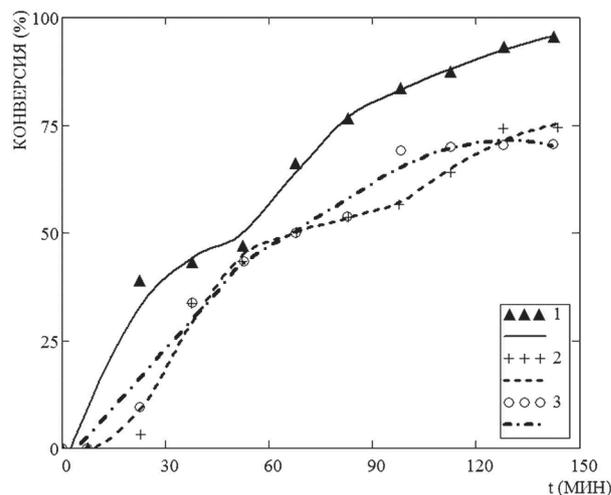


Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола в присутствии ОСОАП. Обозначения: 1 – ОСОАП-1; 2 - ОСОАП-2; ОСОАП -3

Синтезированные полистирольные латексы выдерживали до охлаждения, отфильтровывали, измеряли их объём. С целью оценки возможности использования ОСОАП-1, ОСОАП-2 и ОСОАП-3 при синтезе латексов были сняты коллоидно-химические характеристики ПСЛ, такие как сухой остаток, поверхностное натяжение,  $\zeta$  - потенциал, порог быстрой коагуляции для электролита-коагулянта NaCl, размер частиц, (табл.3).

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) латексов определяли на приборе Дю-Нуи методом отрыва кольца [7]. Определение электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) проводили на приборе Чайковского методом макроэлектрофореза. Устойчивость латексов к коагулирующему действию электролитов (на примере поваренной соли) оценивали по величине порога быстрой коагуляции (ПБК), определяемую методом «минутной мутности», при котором за меру начальной скорости коагуляции

Таблица 3.

Коллоидно-химические характеристики латексов

Образец	Сухой ост., %	$\sigma$ , мН	$\zeta$ , мВ	ПБК, ммоль/л	$r_{cp}$ , нм
ПСЛ -1(и)	28.0	58.0	201	1000	200
ПСЛ-2 (с)	22.04	61.0	126	880	39
ПСЛ-3(б)	21.09	54.6	58	1280	38

принимают величину мутности латекса, которая достигается за 1 минуту после начала коагуляции (от момента введения электролита-коагулянта). Измерения проводили на нефелометре НФМ [7]. Средний размер частиц латекса ( $r_{cp}$ ) определяли с использованием метода динамического светорассеяния на приборе Photocor Complex [7] (метод фотонной корреляционной спектроскопии) (табл. 3).

Согласно данным табл. 3, самым адсорбционнонасыщенным (с низким значением поверхностного натяжения) латексом является ПСЛ-3, что соответствует его наибольшей устойчивости к коагулирующему действию электролита NaCl (самое большое значение ПБК). Кроме того, анализ данных таблицы 3 говорит о том, что самый большой выход полимера наблюдается в результате синтеза латекса ПСЛ-1, однако, размер его латексных глобул значительно превышает рэлеевский, что может свидетельствовать об агломерации латексных частиц, что отрицательно сказывается на качестве продукта. Радиус таковых в случае ПСЛ-2 и ПСЛ-3 укладывается в рэлеевские размеры. Агломерация латексных глобул ПСЛ-1 может приводить к пониженному значению его поверхностного натяжения, большому значению электрокинетического потенциала и ПБК по сравнению с ПСЛ-2.

Применение образцов ОСОАП-1, 2, 3 при синтезе латексов возможно в том случае, если этот процесс не сопровождается образованием обильной пены, которая мешает осуществлению техно-

логического процесса. Поэтому было проведено изучение пенообразующей способности всех трех ОСОАП по методике, описанной в [9], для обоснования возможности их использования при синтезе латексов. В качестве меры стабильности пены использовали время существования определенного объема пены (в минутах) [9]. Устойчивость пены имеет кинетический характер, и ход ее изменения во времени приведен на рис.2.

Вид кривых рис. 2 свидетельствует о том, что самое слабое пенообразование наблюдается для ОСОАП-2 (очистка сивушным маслом), а наиболее высокое пенообразование и стабильность пены для ОСОАП-3, следовательно по этому параметру бензин «Галоша» не подходит для очистки соапстока, а сивушное масло сообщает ПАВ малую пеннотворность, что может позволить применить ОСОАП-2 в качестве стабилизатора латекса, учитывая также данные таблицы 2.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено выделение жировой составляющей соапстока с помощью органических растворителей: изопропилового спирта, сивушного масла и бензина «Галоша». На основе очищенных соапстоков методом щелочного гидролиза синтезировано три эмульгатора. Определены показатели стабильности их пены, свидетельствующие в пользу ОСОАП-2. Синтезированы модельные полистирольные латексы на основе ОСОАП - 1, 2, 3. Сняты кинетические кривые полимеризации стирола, судя по которым можно сделать вывод о преимуществе по выходу полимера ОСОАП-1. Оценены коллоидно-химические характеристики синтезированных латексов ПСЛ-1,2,3 (сухой остаток, поверхностное натяжение,  $\zeta$ - потенциал, порог быстрой коагуляции, размер частиц), которые по основным параметрам свидетельствуют о преимуществе ОСОАП -2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнян Н.С. Лабораторный практикум по химии жиров / С.Н. Арутюнян. — С.-Пб. : ГИОРД, 2004. — 264 с.
2. Влияние температуры, pH и времени щелочного гидролиза на изменение жирнокислотного состава соапстока / Т.Н. Пояркова [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2012. — Т. 85, № 9. — С. 1487-1492 .
3. Рахматуллина А.П. Композиции на основе олеохимических поверхностно-активных веществ в технологии синтеза и переработки карбоцепных

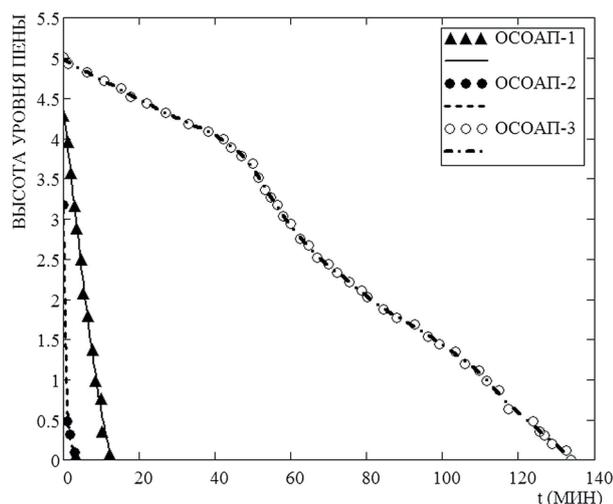


Рис. 2. Зависимость стабильности пены растворов ПАВ от времени ее хранения. Обозначения: 1-ОСОАП-1 (изопропиловый спирт); 2- ОСОАП-2 (сивушное масло); 3- ОСОАП-3 (бензин «Галоша»)

эластомеров. Автореферат диссертации. Казань. — 2009. — 36 с.

4. Зависимость устойчивости эмульсии соапстока от комплексного действия добавок хлорида натрия и неионогенного поверхностно-активного вещества / Т.Н. Пояркова [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2013. — Т. 86, № 2. — С. 217-222.

5. Patent US 6 399 802 B2, Jun. 4, 2002. Method for soapstok acidulation / Martin J.T. Reaney, West Des Moines. IA (US)

6. Титце Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. — М. : Мир, 1999. — 704 с.

7. Практикум по коллоидной химии латексов. Учеб. пособие. / Т.Н. Пояркова [и др.]. — М. : Изд. Дом «Академия Естествознания», 2011. — 124 с.

8. Влияние условий получения соапстока и добавок инициатора на коллоидно-химические свойства полистирольного латекса / Т.Н. Пояркова [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2012. — Т.85, № 8 — С. 1324–1329.

9. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. — М. : Химия, 1983. — 232 с.

*Воронежский государственный университет*  
Пояркова Т. Н., к.х.н., доц. кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов  
E-mail: tpyoar@yandex.ru

*Шестаков А. С., д.х.н., заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов*  
E-mail: schas@vmail.ru

*Шаталов Г. В., д.х.н., проф. кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов*  
E-mail: vms159@mail.ru

*Селеменев В. Ф., -д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии*  
E-mail: common@anchem.vsu.ru

*Елецкий государственный университет*  
Прокофьев Ю. И. – к.ф.-м.н, ст.н.с. лаборатории нанотехнологий

*Voronezh State University*  
Poyarkova T. N., PhD, associate professor of chair of High Molecular Compounds and Colloids  
E-mail: tpyoar@yandex.ru

*Shestakov A. S., Dr. Sci. Chem., head of chair of High Molecular Compounds and Colloids*  
E-mail: schas@vmail.ru

*Shatalov G. V., Dr. Sci. Chem., professor of chair of High Molecular Compounds and Colloids*  
E-mail: vms159@mail.ru

*Selemenev V. F., Dr. Sci. Chem , head of chair analytical chemistry,*  
e-mail: common@anchem.vsu.ru

*Yelets State University*  
Prokof'ev Y. I., PhD, major lecturer of Faculty of Physics and Mathematics of Bunin; e-mail: proyura@mail.ru