

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ

А.В. Протопопов, А.Н. Шлеина, Ю.Е. Курис, С.А. Бобровская,
Е.Ю. Шумилова

В работе представлено исследование термической модификации растительных масел в присутствии серы. Рассматриваемый метод химической модификации растительных масел применен впервые и в ранее опубликованной литературе по проблемам химической переработки растительных масел не встречается. В ходе проведенных экспериментов были получены продукты химической модификации растительных масел (подсолнечного и рапсового) в присутствии серы, представляющие собой твердые вещества с эластичными свойствами. Показано изменение степени взаимодействия жирных кислот растительных масел в зависимости от температуры обработки на основании изменения йодного числа, взаимодействующего с серой растительного масла. Методом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре ИКС-40 было установлено, что взаимодействие жирных кислот растительных масел протекает по метиленовым группам, вступающим в реакцию с серой при термической обработке. Проведено исследование полученных образцов модифицированных масел на растворимость показало, что полученные образцы модифицированного подсолнечного и рапсового масел проявляют хорошую устойчивость к большинству наиболее распространенных в промышленности растворителей, как с полярной природой строения, так и с неполярной природой.

Ключевые слова: растительные масла, полимеризация растительных масел, отходы маслоэкстракционного производства, переработка отходов растительных масел, окисление растительных масел, ИК-спектры растительных масел, искусственные смолы, переработка растительных масел.

ВВЕДЕНИЕ

Растительные масла представляют собой возобновляемый ресурс, который может использоваться в качестве надежного исходного материала для получения новых продуктов с широким спектром структурных и функциональных вариаций. Широкая доступность и относительно низкая стоимость делает растительные масла привлекательным сырьем для пластмассовой промышленности. Уже в течение длительного времени растительные масла и их производные использовались химиками из-за их новизны, доступности по всему миру по относительно низкой цене и их широкое распространение. В последнее время, в качестве альтернативного ресурса для производства для различных продуктов, таких как полимеры, лакокрасочные покрытия, адгезивы и композитные материалы. Необходимость освобождения нефтяной полимерной промышленности от ее зависимости от истощающих ресурсов представляет собой серьезную проблему, и поэтому актуален поиск промышленно применимых возобновляемых альтернатив. В этом случае растительные масла обладают многими преимуществами в связи с их возоб-

новляемостью. Их широкая доступность и относительно низкие цены делают их промышленно привлекательными, как это ежедневно демонстрирует промышленная химия. Крупнейшие источники растительных масел являются многие сельскохозяйственные культуры, такие как соя, кукуруза, льняное семя, хлопковое семя или арахис. Растительные масла и жирные кислоты, полученные главным образом из маслянистых культур, считаются наиболее важными в химической промышленности и в процессе подготовки биодобавок для функциональных полимеров и полимерных материалов [1-10].

Адсорбционная рафинация (отбелка) является важнейшей стадией очистки растительных масел от пигментов, а также остаточного количества фосфолипидов, солей жирных кислот, остающихся в маслах после предшествующих стадий рафинации, и ионов металлов. Эффективность адсорбционной рафинации зависит от химического состава и строения адсорбента. В качестве адсорбента используют специальные активированные отбельные земли, обладающие селективностью по отношению к сопутствующим веществам растительных масел.

Количество отработанного адсорбента

на крупном маслоперерабатывающем предприятии может достигать десятка тонн в сутки. В зависимости от аппаратного оформления процесса очистки и качества исходного адсорбента отработанный материал содержит до 40% рафинированного жира, и относится к IV классу опасности. Поэтому обезвреживание и утилизация маслосодержащих отходов, получаемых в процессе очистки растительных масел и гидрированных жиров, является весьма актуальной задачей для предприятий масложировой отрасли пищевой промышленности.

Нами проведено исследование отработанных бентонитовых адсорбентов после маслоочистки подсолнечного и рапсового масел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследования нами было использовано подсолнечное и рапсовое масло, полученное экстракцией в аппарате Сокслетта хлороформом с отбелных земель маслоэкстракционного производства с ООО «Юг Сибири».

Полимеризация масла

Масло подвергали термической обработке в течение 0,5 – 5 часов, в диапазоне температур 120 °С – 160 °С в присутствии серы.

Определение йодного числа

В коническую колбу вместимостью 250 мл с притертой колбой помещают навеску масла, взятую с точностью до 0,0002 г, добавляют 25 мл спиртового раствора йода, плотно закрывают колбу пробкой и осторожно встряхивают. Прибавляют 150 мл дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и встряхивают в течение 5 минут, затем оставляют в темноте на 5 минут. После этого добавляют 25 мл йодистого калия и титруют раствором тиосульфата натрия. Когда жидкость в колбе примет светло-желтый цвет, прибавляют от 1 до 2 мл крахмала и продолжают титровать до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

Для вычисления йодного числа проводят контрольный опыт, но без масла.

Обработка результатов

Йодное число (X) испытуемого масла, г йода на 100 г масла, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,01269}{m} \cdot 100$$

где V – объем раствора тиосульфата натрия 0,1 н, израсходованный на титрование

в контрольном опыте, мл;

V_1 – объем раствора тиосульфата натрия 0,1 н, израсходованный на титрование испытуемого масла, мл;

F – фактор раствора тиосульфата натрия, 10;

0,01269 – количество йода, эквивалентное 1 мл раствора тиосульфата натрия точно 0,1 н;

m – масса испытуемого масла, г.

Растворимость полученных продуктов термической обработки растительных масел изучали при комнатной температуре.

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре ИКС-40 методом раздавленной капли, для исходных масел, и методом суспензирования в бромиде калия, для модифицированных масел.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами проведено исследование отработанных бентонитовых адсорбентов после маслоочистки подсолнечного и рапсового масел. На первом этапе работы была проведена экстракция диэтиловым эфиром адсорбированного на бентоните масла. При этом было установлено, что содержание масла на бентонитовых адсорбентах составляет до 25 %.

Полученный после экстракции отбелных земель масложир подвергали предварительной обработке в присутствии щелочи. В модифицированное масло вносили серу и проводили полимеризацию в течение 0,5 - 5 часов, при температурах 120 °С, 140 °С, 160 °С. Полученные продукты исследовали на йодное число, для определения прореагировавших непредельных связей. Результаты приведены в таблице 1.

Приведенные данные показывают, что при 120 °С реакция окисления масла преобладает над реакцией полимеризации. Полученные продукты отличаются желеобразной консистенцией с вкраплениями серы. Данное обстоятельство показывает недостаточность таких температур для начала прохождения реакции полимеризации.

При 140 °С после двух часов синтеза начинает наблюдаться значительное повышение вязкости, продукт становится смолообразным и имеет темно-коричневый цвета. При 160 °С синтез удалось провести только в течение часа, так как продукт стал «битумнообразным».

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ

Таблица 1 – Значение йодного числа при полимеризации масла

Время синтеза, ч	Подсолнечное масло			Рапсовое масло		
	Температура, °C			Температура, °C		
	120	140	160	120	140	160
0,5	63	233	121	13	127	70
1	114	111	44	76	97	0
2	190	6	0	114	0	-
3	228	0	-	114	-	-
4	241	-	-	32	-	-

Данный факт свидетельствует о достаточно полном протекании полимеризации при данных условиях.

Образцы продуктов химической модификации растительного масла представлены на

рисунке 1.

Полученные продукты анализировали методом ИК-спектроскопии и сравнивали с исходным маслом (рисунок 2).

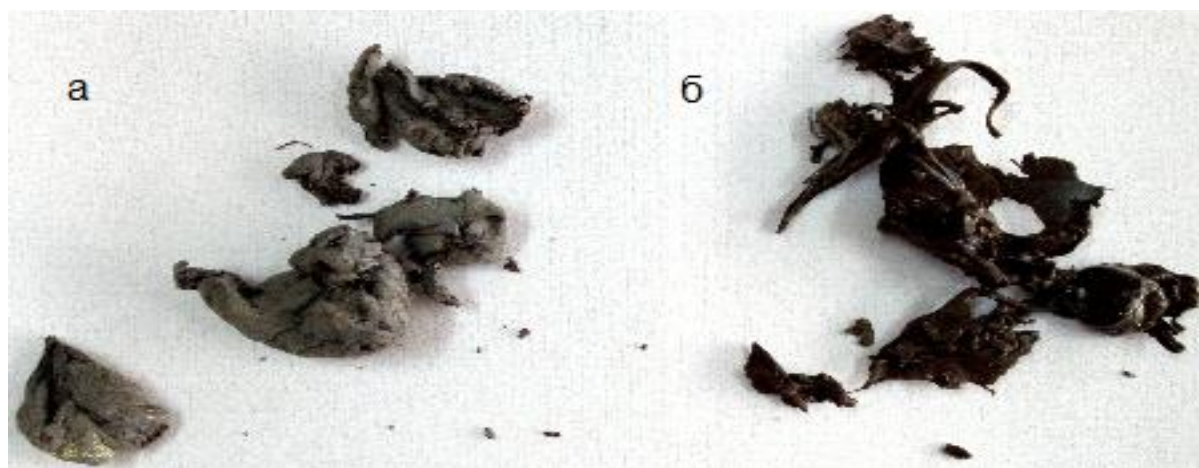


Рисунок 1 – Продукты химической модификации подсолнечного (а) и рапсового масла (б)

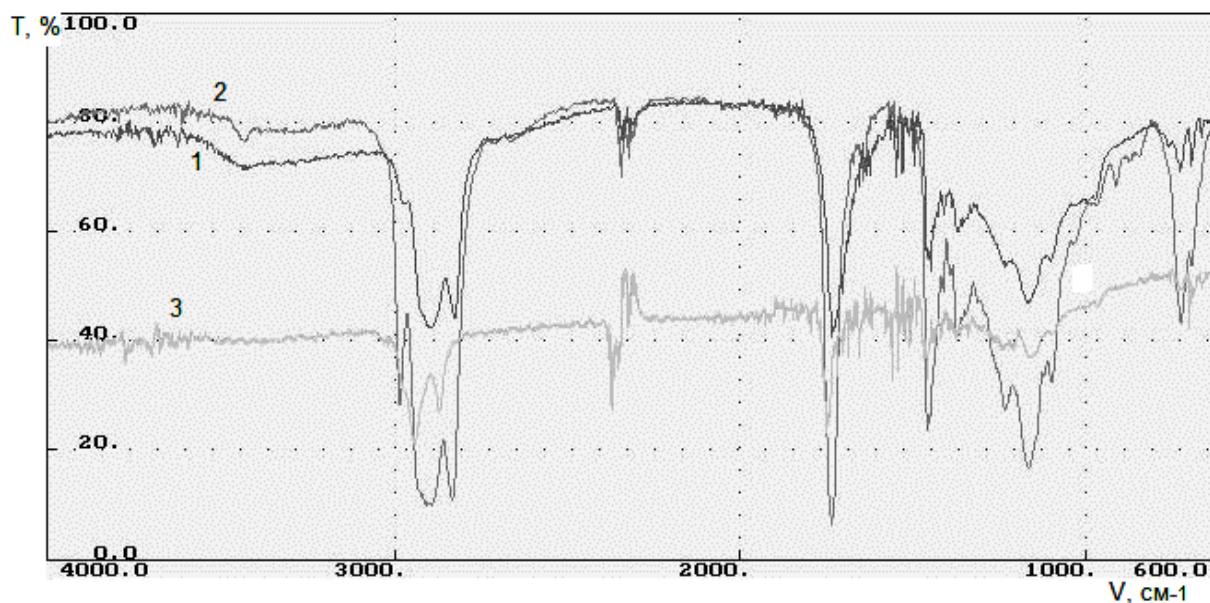


Рисунок 2 – ИК-спектры подсолнечного масла (1) и модифицированного масла при 120°C (2) и при 160°C (3)

Анализ полученных продуктов методом ИК-спектроскопии показал исчезновение полосы поглощения в области 3600 см^{-1} для продукта, полученного при температуре обработки 160°C и ее сужение при температуре 120°C и появление полосы поглощения в области 1560 см^{-1} , отсутствующей в исходном масле, полоса поглощения в области 3100 см^{-1} , характерная для колебаний метиленовых групп, в модифицированном масле исчезает. Таким образом, в ходе модификации растительного масла с применением

серы наблюдается взаимодействие по метиленовым группам, а также, в процессе взаимодействия наблюдается уменьшение водородного взаимодействия гидроксильных групп и, в дальнейшем, их взаимодействие в процессе реакции.

Полученные в процессе полимеризации смолы изучали на растворимость в основных органических растворителях. Данные по растворимости приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Растворимость модифицированных масел

Растворитель	Подсолнечное масло	Рапсовое масло
1. Хлороформ	Частично растворим	Окрашивание растворителя
2. Тoluол	нерастворим	Окрашивание растворителя
3. Этанол	нерастворим	нерастворим
4. Изопропиловый спирт	нерастворим	нерастворим
5. Хлористый бензил	Частично растворим	Окрашивание растворителя
6. Хлористый пропилен	Окрашивание растворителя	Окрашивание растворителя
7. Четыреххлористый углерод	нерастворим	Окрашивание растворителя
8. Ацетилацетон	Частично растворился с большой степенью набухания	Растворился
9. Ацетон	нерастворим	
10. Диоксан	Окрашивание растворителя	нерастворим
11. Этилацетат	Окрашивание растворителя	Окрашивание растворителя

Полученные данные показывают отсутствие межмолекулярных взаимодействий с полярными растворителями. Окрашивание растворителя может происходить в результате перехода низкомолекулярных фракций в раствор, что никак не связано с растворимостью самого полученного полимера. Аналогичное поведение наблюдается и в неполярных растворителях.

Растворимость полученных смол в ацетил ацетоне может быть связана с сильными взаимодействиями водородных связей, образующимися между кетогруппами. В результате происходит взаимодействие с структурой модифицированного масла с разрушением межмолекулярной сетки и образовании молекулярного комплекса с ацетилацетоном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы проведена термическая модификация растительных масел с применением серы. Полученные продукты обладают эластичными свойствами. Как показали данные ИК-спектроскопии, взаимодействие при модификации растительного масла в присутствии серы протекает

по метиленовым группам жирных кислот, при этом, также, происходит взаимодействие гидроксильных групп.

Исследование на растворимость показало инертность полученных продуктов модификации масла к большинству стандартных растворителей.

Проведенные исследования доказывают возможность использования серосодержащих реагентов для полимеризации растительных масел, и, в частности, для переработки отработанных отбелочных земель маслосеменов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sonntag N. O. V. Structure and composition of fats and oils / N. O. V. Sonntag // Bailey's Industrial oil and Fat Products, New York: Wiley-Interscience. – 1979. – Vol. 1. – 4th ed. – P. 292-317.
2. White P. J. Flavor quality of fats and oils / P. J. White, R. D. O'Brien, W. A. Farr and other // Introduction to Fats and Oils Technology. Champaign, IL: AOCS Press. - 2000. – P. 354-357.
3. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение // Р. О'Брайен; пер.

с англ. 2-го изд. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Магды – СПб. Профессия, 2007. – 752 с.

4. Акаева Т.К. Химия и технология пленкообразующих веществ: Лабораторный практикум / Акаева Т.К., Козлов В.А. - ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново. - 2008. – 100 с.

5. Милославский А.Г. Эпоксидирование растительных масел пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей: дис. канд. тех. наук: 05.17.04: защищена 17.12.2008: утв. 22.05.2009 / Милославский Алексей Геннадьевич. – Казань, 2008. – 139 с.

6. Сердюк А. А. Эпоксидирование подсолнечного масла в системах на основе пероксида водорода и органических кислот / А. А. Сердюк, М. Г. Касянчук, И. А. Опейда и др. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2014. - №1. – С.205-210.

7. Korus R.A. Polymerization of Safflower and Rapeseed Oils / R.A. Korus, T.L. Mousetis // JAOCS, University of Idaho. - 1984.- vol. 61. - № 3. - P. 303-308.

8. Erhan S.Z Polymerization of Vegetable Oils and Their Uses in Printing Inks / S.Z. Erhan, M.O. Bagby // JAOCS, Peoria, - 1994. -Vol. 71. - №11. - P. 506-512.

9. Rhoades W.F. Heat Polymerization of Safflower Oil / W.F. Rhoades, A.J. Da Valle // The

journal of the american oil chemists' society, Pacific Paint and Varnish Co., Berkeley, California. - 1951. - № 11. - P. 185-196

10. Gamage P.K. Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid – optimized to industrial scale / P.K. Gamage, M. O'Brien, L. Karunanayake // J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka. - 2009. -Vol. 37. - № 4. - P. 229–240.

Протопопов Андрей Валентинович
к.х.н., доцент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова»,
тел.: 89609468486,
e-mail: a_protopopov@mail.ru

Шлеина Анастасия Николаевна студент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова»,

Бобровская Светлана Александровна студент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова»

Курис Юлия Евгеньевна студент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова»

Шумилова Елена Юрьевна студент кафедры Химическая технология ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова»