

Разработка способа исследования и развитие научных представлений о кристаллической и жидкой фазах промышленно выпускаемых твердых мыл

Почерников В.И. soap555@rambler.ru

Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт жиров

Приведены результаты экспериментальных исследований кристаллической и жидкой фаз промышленных образцов твердых мыл. Установлено, что кристаллическую решетку образуют, приблизительно: 95% стеарата натрия от содержания в мыле, 85% пальмитата натрия, 85% миристиата натрия, 70% лаурилата натрия и 30% олеата натрия.

Ключевые слова: мыло, структура, кристаллическая фаза, жидкая фаза.

Теоретические представления о структуре твердого мыла основаны на результатах исследования свойств *индивидуальных* натриевых солей насыщенных жирных кислот: лауриновой (C_{12}^0), миристиновой (C_{14}^0), пальмитиновой (C_{16}^0), стеариновой (C_{18}^0) при их фазовых переходах в интервале температур от 0 до 300°C и концентрациях от 0 до 100%. Исследования рецептурной смеси указанных солей в научной и патентной литературе не выявлены, что связано сложностью научных подходов к методическим вопросам экспериментальных исследований и трудностью компьютерного моделирования высококонцентрированных многокомпонентных мыловаренных систем [1–5].

Незавершенный характер исследований взаимного влияния индивидуальных солей на свойства *образованных из них систем* существенно затрудняет прогнозирование и достижение современного уровня качественных показателей готовой продукции.

Для решения промышленно-практических задач, актуальной является разработка новых теоретических представлений, основанных на реальных свойствах конечных продуктов — кусковых товарных мыл.

Известно, что в промышленно применяемых технологиях *ламеллярная* структура мыльной основы необратимо разрушается на стадии вакуумной сушки [6]. Следует допустить, что твердое товарное мыло состоит из закристаллизовавшихся, не упорядочено соединенных фрагментов структуры, представляющих собой бислойные пластины молекул мыла (твердая фаза) и воды или растворов мыла (жидкая фаза), находящихся между пластинами (рис. 1).

Научный и практический интерес представляло изучить состав жидкой фазы и жирнокислотный состав кристаллической части (твердая фаза) промышленных образцов твердого мыла.

При планировании эксперимента, для выделения жидкой фазы в самостоятельный объект исследования, было использовано явление *синерезиса* — сжатие коллоидной структуры мыла при сохранении её первоначальной формы [7, 8].

Разработанная и примененная методика исследования заключается в транспортировании жидкой фазы на поверхность куска, с последующей её дегидратацией и изучении образующегося остатка. Поставленная задача была решена путем размещения в структуре мыла локальных центров, состоящих из бинарных систем, включающих твердые несжимаемые частицы, окруженные гидратной или масляной оболочкой, вокруг которых, при *синерезисе*, образуется область повышенного давления, создающая движущую силу для перемещения жидкой фазы мыла к поверхности и на поверхность куска.

С целью возможного последующего промышленного применения, для лабораторных исследований были использованы силикат натрия $(\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_n$ (по ГОСТ 50418-92) с содержанием влаги равным 10,9–11,8% и отработанная отбельная глина с масличностью 18–38%, получаемая при рафинации пищевых жиров и масел (по СП АОЗТ «Нижегородский масложиркомбинат»).

Жировые рецептуры образцов твердых туалетных и хозяйственных мыл, используемые в лабораторных исследованиях приведены в табл. 1.

Опытные образцы мыла получены в лабораторных условиях по технологической инструкции ВНИИЖ.

Было установлено, что выделение жидкой фазы из кусков и образование из неё агрегированных кристаллов нитеобразной формы (АКНФ) белого цвета на торцевых и боковых поверхностях исследуемых кусков происходит в течение 2–5 суток при приблизительно равном содержании бинарных добавок, составляющем 0,2–0,5% масс.

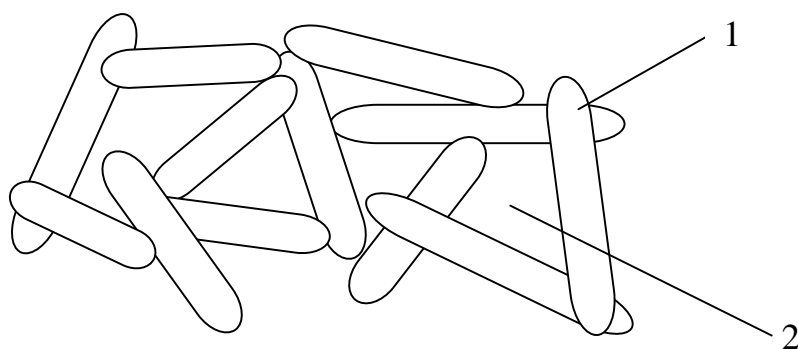


Рис. 1. Вероятная структура твердого мыла, полученного по технологии с применением вакуумной сушки: 1 — твердая фаза — бислойные пластины молекул мыла, 2 — жидкая фаза.

Важно отметить, что во всех наблюдаемых случаях, жировой состав исследуемых образцов не оказывает существенного влияния на скорость и интенсивность образования АКНФ.

Таблица 1. Жировые рецептуры лабораторных образцов туалетных и хозяйственных мыл.

| Наименование жирового сырья | Туалетные мыла Вариант 1 | Туалетные мыла Вариант 2 | Хозяйственные мыла |
|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Пальмовый стеарин | 31,5–18,9 | | 34,7–40,3 |
| Пальмовое масло | 42,3–33,2 | | |
| Саломас, жирные кислоты | | 52,6–65,9 | |
| Животный жир, жирные кислоты, дистиллированные | 9,8–36,3 | 31,5–21,9 | 31,1–36,3 |
| Кокосовое или пальмоядровое масло | 16,4–11,6 | 15,9–12,2 | 4,4–8,2 |
| Соапсток, ядро, жирные кислоты | | | 29,8–15,2 |

На рисунках 2, 3 приведены фотографии образцов мыла, позволяющие визуально оценить типичные формы и структуру АКНФ.



Рис. 2. Фотография лабораторных кусков мыла, содержащих силикат натрия.

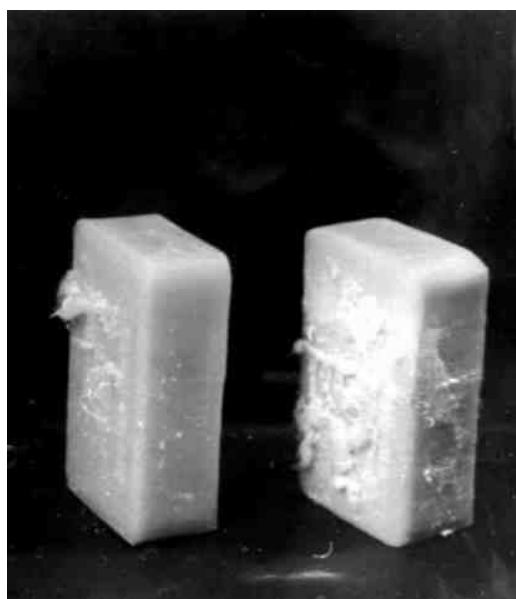


Рис. 3. Фотография лабораторных кусков мыла, содержащих отработанную отбельную глину.

На рисунке 4 представлена фотография, иллюстрирующая отсутствие АКНФ на поверхности образца мыла (используемого в качестве контрольного) при вводе в его структуру моно системы — бентонита, являющегося исходной составной частью отработанной отбельной глины (ОСТ 113-12-86-82. «Асканит — бентонит активированный. Технические условия»).



Рис. 4. Фотография контрольного лабораторного образца мыла, иллюстрирующая отсутствие АКНФ на его поверхности, при вводе в его структуру моно системы — бентонита.

На поверхности каждого образца мыла, содержащего бинарную добавку, количество выделившегося АКНФ составило менее 10^{-6} кг, что оказалось абсолютно недостаточным для проведения аналитических исследований. Эксперименты были продолжены в производственных условиях Московского мыловаренного завода, на котором была выработана партия мыла с использованием силиката натрия, и АОЗТ «Нижегородский масложиркомбинат» на котором при выработке опытной партии была использована отработанная отбельная глина собственного смежного производства.

Опытные партии мыла были произведены по действующим технологическим регламентам и рабочим рецептурам каждого предприятия.

Как и ожидалось, мониторинг в течение 2–7 суток выявил на поверхности производственных кусков образование АКНФ, по структуре и органолептическим показателям идентичным лабораторным образцам. Представительные образцы АКНФ были собраны колонковой кисточкой с наружной поверхности *каждого* куска мыла опытной партии равной 20 тонн.

Результаты аналитического исследования состава АКНФ, полученных в промышленных экспериментах на Московском мыловаренном заводе (в дальнейшем — ПЭ-1) и АОЗТ «Нижегородский масложиркомбинат» (в дальнейшем — ПЭ-2) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав АКНФ исследуемых образцов мыла.

| Наименование компонента | ПЭ-1 | ПЭ-2 |
|--------------------------------|------|------|
| Натровые соли жирных кислот, % | 94,7 | 95,6 |
| Влага, % | 2,1 | 1,9 |
| Механические примеси, % | 3,2 | 2,5 |

Как следует из данных таблицы, АКНФ представляют собой кристаллы практически безводных натриевых солей жирных кислот, выделившихся из раствора, достигшего поверхности куска.

Результаты исследования жирнокислотного состава АКНФ и образцов мыла представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты исследования жирнокислотных составов мыла и АКНФ.

| Индекс кислот | ПЭ-1 | | ПЭ-2 | |
|------------------------|------|------|------|------|
| | Мыло | АКНФ | Мыло | АКНФ |
| C_{10}^0 | 1,0 | 1,6 | 1,3 | 4,3 |
| C_{11}^0 | 0,7 | 1,1 | 1,4 | 3,5 |
| C_{12}^0 | 4,4 | 2,6 | 2,2 | 4,0 |
| C_{13}^0 | 0,5 | 0,3 | 1,4 | 1,9 |
| C_{14}^0 | 1,9 | 0,5 | 1,9 | 1,9 |
| C_{16}^0 | 9,8 | 2,6 | 9,7 | 3,0 |
| $C_{16}^{1=}$ | 1,6 | 1,3 | 1,2 | 1,0 |
| C_{18}^0 | 12,5 | 1,1 | 16,7 | 1,9 |
| $C_{18}^{1=}$ | 59,4 | 75,6 | 52,3 | 68,3 |
| $C_{18}^{2=}$ | 6,6 | 12,0 | 4,2 | 8,4 |
| $C_{18}^{2=}$ сопр. | — | 1,3 | 1,9 | 1,3 |
| Σ ненасыщенных | 66,8 | 90 | 59,2 | 79,0 |

Как видно из представленных данных, в условиях эксперимента, жирнокислотный состав жидкой и кристаллической фаз существенно различаются. Жидкая фаза содержит не только растворимые соли каприновой C_{10}^0 , капроновой C_{11}^0 , лауриновой C_{12}^0 , олеиновой $C_{18}^{1=}$, линоленовой $C_{18}^{2=}$ кислот, но также и нерастворимые в нормальных условиях соли миристиновой C_{14}^0 , пальмитиновой C_{16}^0 и стеариновой кислот C_{18}^0 .

Расчетные величины количественных изменений содержания солей индивидуальных жирных кислот в растворе по отношению к содержанию их в мыле, представлены в табл. 4.

Из представленных данных видно, что уровень содержания кокосового масла в исходном жировом сырье может оказывать существенное влияние на степень распределения солей индивидуальных кислот между жидкой и кристаллической фазами мыла.

В частности, при содержании кокосового масла в рецептуре мыла более 2% (ПЭ-1) *количественно* проявляется характерная тенденция последовательного уменьшения растворимости солей при уменьшении степени ненасыщенности их углеводородной части и при увеличении длины их углеводородного радикала (рис. 5, кривая 1).

Таблица 4. Изменение содержания солей индивидуальных кислот, содержащихся в жидкой фазе по отношению к общему содержанию их в мыле (%).

| Индекс кислот % | $\Sigma_{\text{раст}}$ | $C_{18}^{2=}$ | $C_{18}^{1=}$ | C_{12}^0 | C_{14}^0 | C_{16}^0 | C_{18}^0 |
|-----------------|------------------------|---------------|---------------|------------|------------|------------|------------|
| ПЭ-1 | 270. | 180 | 127 | 60 | 26 | 26 | 9 |
| ПЭ-2 | 330 | 200 | 130 | 184 | 100 | 30 | 11 |

Во втором случае (ПЭ-2) повышенное растворение лауриново-миристинового комплекса может быть интерпретировано существованием **пороговой** величины, зависящей от массовой доли кокосового масла в мыле, ниже которой (в данном случае менее 2%) его участие в кристаллической структуре мыла ограничено (рис 5, кривая 2). Если допустить, что при отсутствии избытка влаги в кристаллической структуре, содержание суммы растворенных солей в водной фазе лимитируется не более чем 100%-ным растворением соли ($C_{18}^{2=}$), то приближенное содержание остальных солей может быть определено расчетным путем с помощью удельных коэффициентов, равных 1,8 для ПЭ-1 и 2,0 для ПЭ-2 (табл. 5).

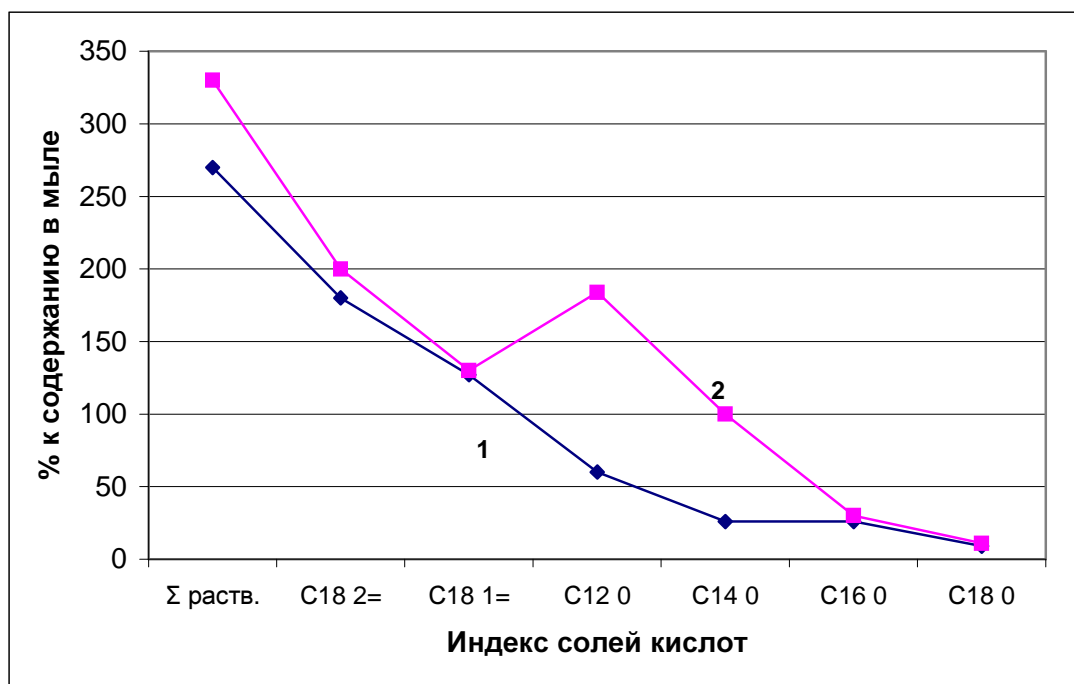


Рис. 5. Тенденция изменения растворимости солей жирных кислот в жидкой фазе мыла; где кривая 1 — ПЭ-1, кривая 2 — ПЭ-2.

Таблица 5. Расчетный состав водной фазы по отношению к составу мыла в процентах.

| Индекс кислот % | $\Sigma_{\text{раст}}$ | $C_{18}^{2=}$ | $C_{18}^{1=}$ | C_{12}^0 | C_{14}^0 | C_{16}^0 | C_{18}^0 |
|-----------------|------------------------|---------------|---------------|------------|------------|------------|------------|
| ПЭ-1 | 150 | 100 | 70 | 33 | 14 | 14 | 5 |
| ПЭ-2 | 165 | 100 | 65 | 92 | 50 | 15 | 5,5 |

Примечание. Сумма водорастворимых веществ составляет менее 3% от общего содержания солей в мыле и их влиянием можно пренебречь.

Тогда, в пересчете на 100%-ное содержание, в результате взаимного влияния, в водную фазу мыла переходят около 5% соли (C_{18}^0) и около 15% соли (C_{16}^0). При содержании кокосового масла ниже пороговой величины, соль (C_{12}^0) растворяется практически полностью, а соль (C_{14}^0) — на 50%. В случае содержания в мыле кокосового масла более 2%, содержание соли (C_{12}^0) в водной фазе может составить 33% от его содержания в мыле, содержание соли (C_{14}^0) — около 14%, При этом в растворимость соли ($C_{18}^{1=}$) составляет около 70%.

Выведенная закономерность позволяет количественно оценить степень распределения солей жирных кислот между фазами твердого мыла, в частности, «эталонного» (классического) мыла, обладающего наиболее высокими потребительскими свойствами (табл. 6). Из приведенных данных видно, что степень участия солей в формировании кристаллической решетки мыла уменьшается с увеличением их индивидуальной растворимости.

Таблица 6. Жирнокислотный состав «эталонного» мыла, его водной и кристаллической фаз.

| Индекс кислот | $C_{18}^{2=}$ | $C_{18}^{1=}$ | C_{12}^0 | C_{14}^0 | C_{16}^0 | C_{18}^0 |
|--------------------------------------|---------------|---------------|------------|------------|------------|------------|
| Содержание в мыле, % | 2,85 | 37,5 | 7,2 | 4,1 | 24,7 | 21,1 |
| Состав жидкой фазы, % | 2,85 | 26,3 | 2,4 | 0,57 | 3,7 | 1 |
| Состав кристаллической фазы, % | 0 | 11,2 | 4,8 | 3,5 | 21 | 20 |
| Состав жидкой фазы, от 100% | 100 | 70 | 30 | 15 | 15 | 5 |
| Состав кристаллической фазы, от 100% | 0 | 30 | 70 | 85 | 85 | 95 |

Как видно, кристаллическую фазу мыла образуют соли, около: 95% — (C_{18}^0), 85% — (C_{16}^0), 85% — (C_{14}^0), 70% — (C_{12}^0), 30% — ($C_{18}^{1=}$) от содержания их в мыле. Жидкую фазу образует твердый раствор (в виде кристаллогидратов) состоящий из солей, приблизительно: 5% — (C_{18}^0), 15% — (C_{16}^0), 15% — (C_{14}^0), 30% — (C_{12}^0), 70% — ($C_{18}^{1=}$).

Приведенные результаты позволяют:

- впервые количественно оценить степень распределения натриевых солей между кристаллической и жидкой фазами исследованных образцов твердых мыл;
- развить теоретические представления о строении твердых мыл, выпускаемых в промышленных масштабах;
- с учетом выявленных свойств стеарата натрия, использовать различные виды жирового сырья (включая нетрадиционные), содержащие стеариновую кислоту и её производные, в качестве регулятора физико-механических характеристик и потребительских свойств промышленных твердых мыл;
- получить новые научные и практические данные о физико-химических, органолептических показателях и потребительских свойствах производственных образцов твердых мыл, содержащих отработанные отбельные глины и силикат натрия.

Выявленные закономерности были использованы при разработке новых рецептур и промышленных технологий кускового и гранулированного хозяйственного мыла. Новизна технических решений защищена тремя авторскими свидетельствами СССР и пятью патентами РФ.

Промышленная апробация новых мыл осуществлена по разработанным, согласованным и утвержденным в установленном порядке техническим описаниям (ТО) к действующему ГОСТ 30266-95 «Мыло хозяйственное твердое. Общие технические условия».

Список литературы

1. Плесовских, В.А. Физико-химия и технология производства мыла. / В.А. Плесовских, О.А. Дубовик, А.А. Безденежных. — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. — 334 с.
2. Luzzati V., Mustacchi H., Skoulios A. E., Husson F. La Structure des Colloides d'Association. I. Les Phases Liquide Cristallines des Systemes Amphiphile Eau//Acta Cryst. — 1960. V. 13. — P. 660–667.
3. Vincent J. M., Skoulios A. E. Gel et Coagel. I. Identification. Localization dans un Diagramme de Phases et Determination de la Structure du Gel dans le Cas du stearate de Potassium//Acta Cryst. 1966. V. 20. P. 432–440.
4. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ/ А.И. Русанов — СПб: Химия, 1992. — 279 с.
5. Товбин, И.М. Справочник по мыловаренному производству./И.М. Товбин — М. Пищевая промышленность, 1974. — 193 с.
6. Почерников, В.И. Научные рекомендации по составлению рациональных рецептур твердого туалетного мыла в производственных условиях Зарегистрировано на правах рукописи в РАО № 6376./ В.И Почерников, С.В Почерников. — СПб. ВНИИЖ, 2003. — 37 с.
7. Зимон, А.Д. Коллоидная химия. / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. — М.: ВЛАДМО, 1999. — 317 с.
8. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсионные системы. / Ю.Г. Фролов — М.: ХИМИЯ, 1989 — 462 с.

Development of a method to research and evolvement of scientific conception on crystalline and liquid phases of industrially manufactured hard soaps

Potchernikov V.I.

Saint-Petersburg State University of Refrigeration
and Food Engineering

The results of experimental investigation of crystalline and liquid phases of industrially manufactured hard soaps. It was stated that the crystalline lattice is formed approximately by: 95% of sodium stearate in the soap content, 85% of sodium palmitate, 85% of sodium myristate, 70% of sodium laurate and 30% of sodium oleate.

Keywords: soap, structure, crystalline phase, liquid phase.