

Химия

УДК 661.185+541.182

Т. А. КОСТАНИЯ, Р. С. АРУТЮНЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН,
А. А. АВЕТИСЯН, Н. М. БЕЯЛЕРЯН

**ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНОГЛИЦЕРИДОВ
СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА
УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИИ ВОДА/ТОЛУОЛ**

Определен гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) модифицированных моноглицеридов стеариновой кислоты (ММГС) и изучено их влияние на устойчивость эмульсии вода/толуол. Показано, что большей стабилизирующей способностью обладают ММГС, содержащие полярный заместитель. Добавки алкилсульфоната натрия (Е-30) значительно увеличивают устойчивость эмульсии. Для изученных систем ММГС являются пеногасителями.

Практическое применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в народном хозяйстве в основном обусловлено их физико-химическими свойствами. В [1] нами были рассмотрены поверхностные свойства и закономерности ассоциации некоторых модифицированных моноглицеридов стеариновой кислоты в органических средах. В данной работе определены значения ГЛБ этих моноглицеридов и их влияние на устойчивость эмульсии типа В/М.

1. Гидрофильно-липофильный баланс ММГС. При подборе ПАВ для применения их в той или иной области можно ориентироваться на значения ГЛБ [2]. ГЛБ определялся расчетным способом по Девису (по групповым числам) и по водному титрованию. Оба метода подробно описаны в [2, 3]. Полученные значения ГЛБ приведены в табл. 1, откуда видно, что они находятся в хорошем соответствии. ГЛБ ПАВ можно определить также исходя из коллоидно-мицеллярных свойств ПАВ [3]. Однако они являются чисто эмпирическими, и в зависимости от природы ПАВ могут получаться различные функции. Мы попытались получить функцию между ГЛБ и ККМ или ГЛБ и поверхностной активностью. Эти зависимости описываются следующими соотношениями:

$$\lg \text{ГЛБ} = A + B \lg \text{ККМ}_2, \quad (1)$$

$$\lg \text{ГЛБ} = C + D G_{\text{ККМ}_2}. \quad (2)$$

Значения ККМ_2 и $S_{\text{ККМ}_2}$ приведены в [1]. По известным данным ГЛБ (определенным по групповым числам) был получен график зависимости $\lg \text{ГЛБ} = f(\lg \text{ККМ}_2 \text{ или } S_{\text{ККМ}_2})$, и по этому графику определялся ГЛБ, не рассчитанный по групповым числам. Как свидетельствуют

Значения ГЛБ некоторых модифицированных моноглицеридов
стеариновой кислоты

№№ п/п	ММГС	По групповым числам	По титро- ванию	ГЛБ= f(K _{OH})	ГЛБ= f(Ω _{кисл})
1	RCHOH—CH ₂ OH	3,7	3,7	—	—
2	RCHOH—CH ₂ OCOCH—CH ₂ OCOCH ₃	5,2	5,0	5,2	5,1
3	RCHOH—CH ₂ OCOCH—CH ₂ Cl	—	4,8	3,2	4,5
4	RCHOH—CH ₂ OC OCH—CH ₂ COOH HN—CHO	—	4,8	4,3	4,8
5	RCHOH—CH ₂ OCOCH ₂ C—CH ₂ —COOH HCOO COOH	—	6,2	6,0	6,0
6	RCH—CH ₂ OC OCH ₃ OCOCH ₃	3,8	4,0	3,8	4,0
7	RCHOH—CH ₂ OCOCHCH ₂ COOH OC OCH ₃	7,3	7,6	7,3	7,5
8	RCHOH—CH ₂ OC OCH—CH ₃ HN—COCH ₃	—	4,8	4,4	4,6
9	RCHOH—CH ₂ OCOCH ₂ CHCOOH HN—COCH ₃	—	6,8	5,3	5,3
10	RCHOH—CH ₂ OCOCH—CHCOOH CH ₃ OCO OCOCH ₃	9,2	8,8	9,0	9,1
11	RCHOH—CH ₂ OCOCH ₂ —CH ₂ COOH	5,4	5,3	5,3	5,4
12	RCHOH—CH ₂ OCOCH=CHCOOH	5,4	5,2	5,0	5,0
R = CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOCH ₂ —					

данные табл. 1, в некоторых случаях величины ГЛБ, определенные по водному титрованию и по зависимостям (1) и (2), расходятся. В остальных случаях эти отклонения невелики (во всяком случае, между значениями ГЛБ, определенными различными способами, имеются более существенные расхождения [2, 3]), что позволяет рекомендовать их для определения области применения изученных ММГС.

Исходя из величин ГЛБ, определенных по водному титрованию, можно рассчитать групповые числа некоторых групп, значения кото-

рых отсутствуют в литературе [2, 3]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2
Значения групповых чисел

Группа	Групповое число
-Cl	1,5
$\text{H}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$	-2,1
-NH-	1,5
$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$	0,5

2. Влияние ММГС на стабильность эмульсии. Одним из важных свойств эмульсии является стабильность. Для стабилизации эмульсии применяются ПАВ. В зависимости от ГЛБ ПАВ могут стабилизировать эмульсии либо типа М/В, либо—В/М. Из данных табл. 1 следует, что изученные нами моноглицериды могут стабилизировать в основном эмульсии В/М [2, 3]. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что эти вещества растворяются только в органической фазе. Определение устойчивости эмульсии вода/толуол в зависимости от природы модифицированного фрагмента ММГС и соотношения фаз проводилось двумя способами: измерением времени жизни капель воды на поверхности раздела фаз вода/толуол [4] и продвижением границы раздела двух фаз [5]. В последнем случае эмульсия готовилась встряхиванием (1 мин.) фаз в мерном цилиндре. Измерения проводились при температуре 25°C.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 3. Сопоставление этих данных показывает, что ММГС, содержащие полярный заместитель, в большей степени стабилизируют эмульсию. ММГС №№ 1, 2, 3, 6, не содержащие полярные заместители, практически не стабилизируют образовавшуюся эмульсию. Стабильность эмульсии зависит также и от межфазного натяжения (σ) и свойств адсорбционных слоев на капельках эмульсии [2], причем чем меньше σ , тем стабильнее (при данных условиях) эмульсия. Об этом говорят и данные, приведенные в [1] и в табл. 3.

В эмульсиях вода/толуол образуются капельки воды, распределенные в толуоле. Молекулы ММГС адсорбируются на поверхности капелек и естественно, что полярные группы взаимодействуют с водой, а углеводородные цепочки—с толуолом. Чем сильнее взаимодействие между молекулами воды и ММГС, тем стабильнее будет эмульсия. Отсюда следует, что эмульсия вода/толуол должна быть стабильнее в присутствии ММГС, содержащих полярные заместители (табл. 1). С ростом концентрации ММГС увеличивается время жизни капель (табл. 3) и, следовательно, стабильность эмульсии.

Стабильность эмульсии зависит и от соотношения фаз [2]. Наши исследования показали, что более стабильна эмульсия при соотношении фаз 1:1. С увеличением количества воды образуется эмульсия типа толуол/вода, которая не стабилизируется изученными нами ММГС. Исключение составляют ММГС №№ 7 и 10, которые в равной мере стабилизируют оба типа эмульсии.

Зависимость времени жизни капель (t) и периода полураспада эмульсии ($\tau_{1/2}$; концентрация ММГС=0,5%) от природы и концентрации ММГС. Соотношение фаз вода/толуол = 1 : 2

№№ п/п ММГС (см. табл. 1)	$\tau_{1/2}$, мин	t , мин.		
		0,01 %	0,1 %	0,5 %
1	0,20	0,00	0,00	0,03
2	0,08	0,00	0,00	0,06
3	0,20	0,00	0,00	0,00
4	25,0	0,60	90,00	720,00
5	14,0	1,50	1440,00	1800,00
6	0,08	0,00	0,00	0,00
7	8,00	0,08	3,00	7200,00
8	1,00	0,02	0,08	0,20
9	2,50	0,00	7,00	14400,00
10	0,70	0,02	7,00	7200,00
11	1,50	0,03	—	15000,00
12	0,30	0,05	—	60,90

Присутствие второго ПАВ влияет на стабильность эмульсии [2]. Нами было изучено влияние алкилсульфоната натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30) на устойчивость эмульсии вода/толуол, стабилизированной ММГС. Е-30 хорошо растворяется в воде, поэтому его вводили в водную фазу (соотношение фаз вода/толуол = 1:1). Выяснилось, что в этих системах стабильность эмульсии увеличивается примерно в два раза. По-видимому, на капельках воды образуется смешанный адсорбционный слой из молекул ММГС и Е-30. В этом случае увеличивается взаимодействие водной фазы с адсорбционным слоем, что приводит к увеличению стабильности эмульсии. Только в присутствии Е-30 в системе вода--толуол образуется пена, которая гасится в присутствии ММГС. Следовательно, изученные ММГС имеют пеногасительное свойство.

Кафедра физической и коллоидной химии ЕГУ,
Ереванский завод химических реактивов,
Арм. филиал ВНИИ ИРЕА

Поступила 19.09.1986

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Р. С., Минасян С. Г., Костанян Т. А., Габриелян С. М., Бейлерян Н. М., Аветисян А. А. Коллоидно-химические свойства некоторых производных моноглицерида стеариновой кислоты.—Арм. хим. жур., 1986, т. 39, № 2, с. 82—88.
2. Эмульсии (Под ред. Ф. Шермана). Л.: Химия, 1972, с. 132.
3. Башура Г. С., Ляпунов Н. А., Дильбарханов Р. Д., Кабачный Г. И., Сало Д. П. Гидрофильно-липофильный баланс. Алма-Ата: 1977.
4. Айвазов В. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973, с. 86.
5. Маркина З. Н., Цикурина И. Н., Задымова Н. М., Боякун С. П., Роскете Э., Макаров К. Н., Гервиц Л. Л. Эмульгирование перфторорганических жидкостей в водных растворах поверхностно-активных веществ.—Коллоидн. жур., 1985, т. 47, № 1, с. 63.

Ա մ փ ո փ ու մ

Որոշված է ստեարինաթթվի մոդիֆիկացված մոնոգլիցերիդների (ՄՄՄ) հիդրոֆիլ-լիպոֆիլ բալանսը և ուսումնասիրված է ՄՄՄ-երի ազդեցությունը ջուր/տուլուոլ էմուլսիայի կայունության վրա: Ցույց է տված, որ մեծ կայունացնող ունակությամբ օժտված են բևեռային տեղակալիչ պարունակող ՄՄՄ-երը: Նատրիումի ալկիլսուլֆոնատը (E—30) էականորեն մեծացնում է էմուլսիայի կայունությունը: Ուսումնասիրված համակարգերի համար ՄՄՄ-երը ունեն փրփրամարող հատկություն:

Summary

The hydrophilic-lipophilic balance of some modified monoglycerides of stearic acid (MMSA) has been determined and their influence on the stability of water-toluene emulsions has been studied. It has been shown that MMSA with polar substituents are excellent detergents. Little amounts of sodium alkylsulphonate significantly increase the stability of emulsions. For the investigated systems the MMSA are foam-fighters.