

Д.В. НЕВМИВАКА, асп., НТУ «ХПИ»;

И.Н. ДЕМИДОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ МОНОАЦИЛГЛИЦЕРОЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ МАСЛО – ВОДА

Исследовано межфазное натяжение для растворов различных концентраций поверхностно-активного вещества, синтезированного двухстадийным алкоголизом. А также расчетным путем определены характеристики его поверхностного слоя.

Ключевые слова: моноацилглицеролы, алкоголиз, межфазное натяжение, адсорбция.

Введение. Широкое использование поверхностно-активных веществ в различных отраслях народного хозяйства побуждает исследователей и специалистов промышленности к разработке новых, менее затратных технологий их получения. В пищевой промышленности одной из сфер применения поверхностно-активных веществ, является их использование в качестве эмульгаторов. Пищевые эмульсии должны быть стойкие в течение длительного времени, при этом эмульгаторы, которые используются, должны обеспечивать системе необходимые свойства, а количество эмульгатора, необходимое для получения качественной эмульсии, должно быть минимальным.

Лабораторией ПАВ Московского филиала ВНИИЖ вместе с отраслевыми предприятиями разработаны такие пищевые поверхностно-активные вещества: моноацилглицеролы разных марок, производные моноацилглицеролов с лимонной, молочной, янтарной, уксусной кислотами и фосфолипидами, эфиры полиглицерола, композиционные поверхностно-активные вещества [1].

Нами в ходе двухстадийного алкоголиза (без использования молекулярной дистилляции) было получено поверхностно-активное вещество с содержанием моноацилглицеролов более 90 %, остальное – ди- и триа-цилглицеролы [2].

© Д.В. Невмивака, И.Н. Демидов. 2014

Поверхностно-активные вещества на основе моноацилглицеролов находят широкое применение в различных областях пищевой промышленности так, например, производство маргаринов разной жирности и функционального назначения; молочная промышленность, производство мороженого; производство кондитерских изделий; производство сахара; косметическое производство и т.д.

Постановка проблемы. В связи с быстро возрастающим применением поверхностно-активных веществ, все более важной становится задача исследования физико-химических свойств этих веществ, полученных по новым технологиям. Это позволяет судить о способности поверхностно-активного вещества давать качественные эмульсии.

Анализ последних исследований. Эффективность диспергирования в процессе образования эмульсии характеризуют данные межфазного натяжения [3]. Существуют различные методы определения межфазного натяжения, среди них: метод отрыва кольца, пластинка Вильгельми, высота поднятия в капилляре, висячая капля, лежачая капля [4]. Один из наиболее широко используемых методов заключается в определении веса или объема капли, которая медленно отрывается от кончика вертикально расположенного капилляра (сталагмометрический метод) [5].

Цель исследований. Чтобы оценить физико-химические свойства полученного продукта, нами была поставлена цель определить для него межфазное натяжение сталагмометрическим методом, а также рассчитать характеристики поверхностного слоя. Эти показатели необходимы для определения поверхностной-активности синтезированного продукта.

Материалы исследований. Суть сталагмометрического метода заключается в измерении объема капли жидкости, которая отрывается от конца капилляра. Образование капли протекает в жидкой фазе, по отношению к которой определяют межфазное натяжение.

При этом молекулы поверхностно-активного вещества самопроизвольно накапливаются на границе раздела фаз, что приводит к снижению межфазного натяжения. Изменение межфазного натяжения достигается за счет того, что на границе раздела фаз молекулы поверхностно-активного вещества, имеющие дифильное строение, всегда ориентируются так, чтобы их взаимодействие с двумя средами привело к макси-

мальному выделению энергии – полярные группы остаются в полярной жидкости, а неполярный радикал обращается в неполярную фазу.

Сталагмометрическая установка, на которой были выполнены измерения, схематически изображена на рис. 1

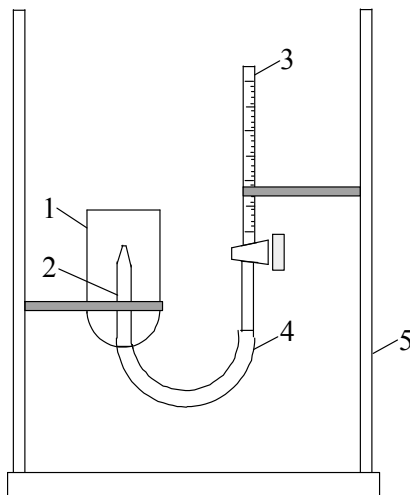


Рис. 1. Сталагмометрическая установка: 1 – стакан с водой; 2 – капилляр; 3 – микробюретка; 4 – соединительный шланг; 5 – штатив

Сталагмометр состоит из стакана с впаянным капилляром, соединенного резиновым шлангом с микробюреткой. Срез капилляра должен быть строго горизонтальным и тщательно отшлифованным. Внутренний диаметр капилляра равен 1,5 – 2,0 мм. Диаметр микробюретки 5 мм.

Перед проведением измерений проводят калибровку прибора, которая включает в себя определение константы прибора по системе с известным межфазным натяжением.

Для проведения опыта готовят серию растворов различной концентрации исследуемого поверхностно-активного вещества в подсолнечном масле. Дальнейшие измерения производят следующим образом. Микробюретку, соединительный шланг и капилляр заполняют исследуемым веществом. Стакан заполняют водой на 3/4 объема, следя за тем, чтобы вода не попала в капилляр. Открывают кран микробюретки и прокапывают 10 капель исследуемого вещества, объем которых определяют по показаниям микробюретки.

Обработка результатов исследования. Межфазное натяжение на границе двух жидкостей определяется по формуле:

$$\sigma = K \cdot v \cdot (d_1 - d_2),$$

где σ – межфазное натяжение, мН/м;

K – постоянная прибора, $(\text{кмоль}/\text{м}^3)^{-1}$;

v – объем капли как среднее значение из 10 определений, мл;

d_1, d_2 – плотность соответственно дистиллированной воды и исследуемого вещества при 20 °С.

Константа прибора рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{\sigma_{\text{ц/в}}}{v \times (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{ц}})},$$

где $\sigma_{\text{ц/в}}$ – межфазное натяжение циклогексан – вода, 50,9 мН/м;

v – объем выдавливаемой капли, мл;

$\rho_{\text{в}}, \rho_{\text{ц}}$ – плотность воды и циклогексана соответственно.

Измерили объем 10 капель $v_{10} = 0,6$ мл, тогда объем одной капли $v = 0,6/10 = 0,06$ мл. На основании полученных данных можем рассчитать константу прибора по циклогексану:

$$K = 50,9 / (0,06 \times (1 - 0,779)) = 3829 \text{ (кмоль}/\text{м}^3)^{-1}.$$

Далее проводим измерения для растворов полученного поверхностно-активного вещества различных концентраций и рассчитываем для них значения межфазного натяжения. На основании полученных данных и расчетов строим изотерму межфазного натяжения (рис. 2).

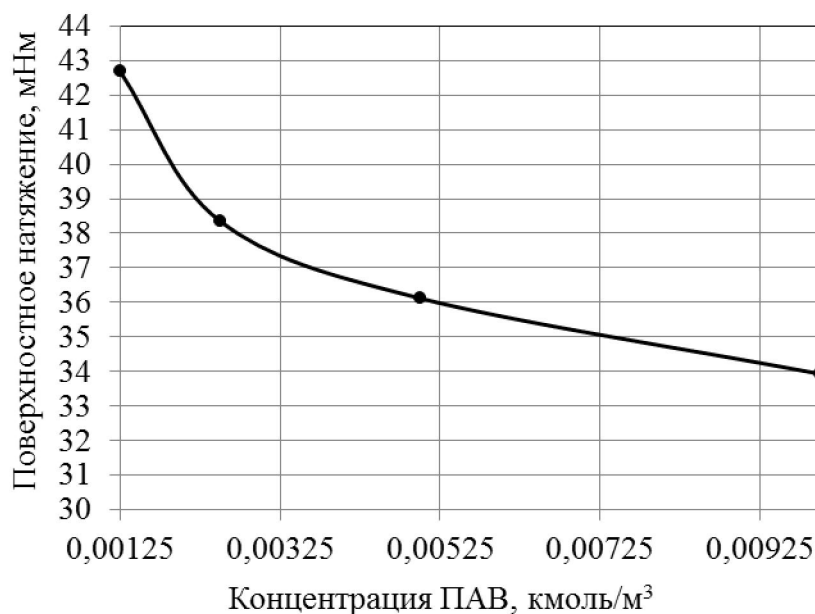


Рис. 2. Изотерма межфазного натяжения полученного поверхностно-активного вещества

Изотерма межфазного натяжения необходима для определения значений адсорбции Γ . Связь между величиной адсорбции Γ , кмоль/м², поверхностным натяжением σ , Н/м, и концентрацией растворенного адсорбирующегося вещества C , кмоль/м³ выражается уравнением изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \times T} \times \frac{d\sigma}{dC}.$$

Для этого берут на изотерме межфазного натяжения ряд небольших участков и вычисляют для них значения $d\sigma/dC$. Подставляя полученные значения в уравнение Гиббса, вычисляют значения адсорбции. Определив Γ для нескольких произвольно выбранных точек, строят изотерму адсорбции (рис. 3).

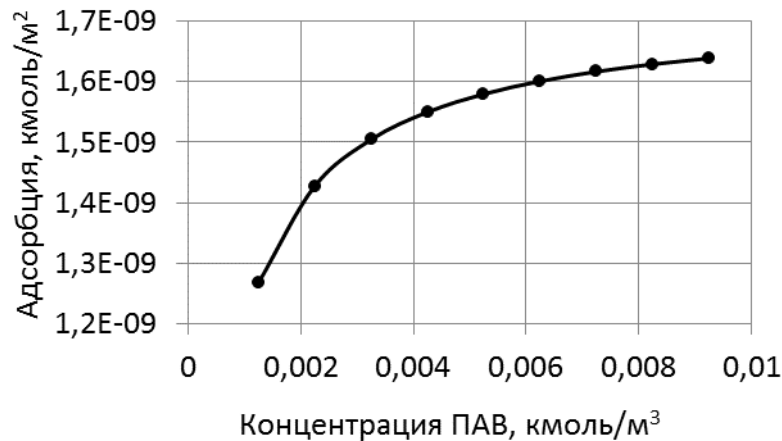


Рис. 3. Изотерма адсорбции полученного поверхностно-активного вещества

С ростом концентрации C число молекул в поверхностном слое увеличивается. В насыщенном адсорбционном слое поверхность оказывается сплошь покрыта углеводородными цепями; величина σ при этом уменьшается. При этом существует предельная величина адсорбции Γ_{∞} , которую рассчитываем на основании уравнения Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C \times K}{1 + C \times K},$$

где K – константа, характеризующая сродство адсорбируемого вещества к поверхности адсорбента, константа равновесия адсорбционного процесса, выраженная через отношение скоростей адсорбции и десорбции, (кмоль/м³)⁻¹. Величины Γ_{∞} и K определяются графическим методом, после преобразования уравнения Ленгмюра к виду:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \times K} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}.$$

В выражении $B = 1/(\Gamma_{\infty} \times K)$ и $D = \text{tg}\beta = 1/\Gamma_{\infty} = a/b$ – постоянные величины, следовательно, выражение представляет собой уравнение прямой линии (рис. 4): C – концентрация ПАВ, Γ – адсорбция, кмоль/м².

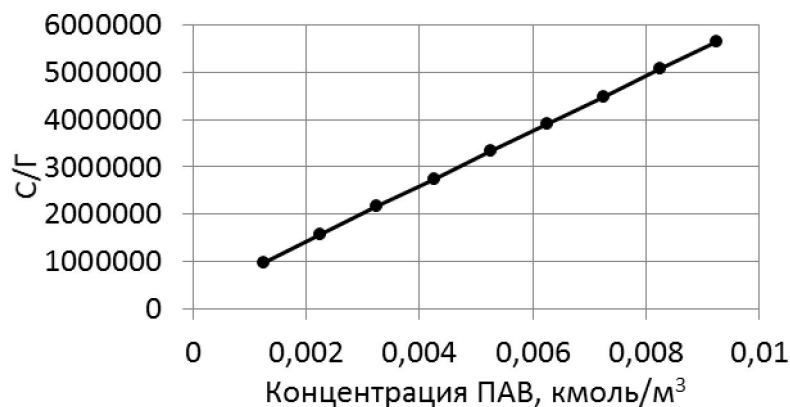


Рис. 4. Определение параметров уравнения Ленгмюра

Из графика $\Gamma_{\infty} = \text{ctg } \beta$. Котангенс угла находят на графике как отношение прилежащего катета к противолежащему катету в прямоугольном треугольнике. Необходимо при этом брать величины катетов в масштабах соответствующих осей, тогда $\Gamma_{\infty} = 1,7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

Так как в предельном насыщенном адсорбционном слое на 1 м² поверхности адсорбируется $\Gamma_{\infty} \times N$ молекул, где $N = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹ – число Авогадро, то площадь, приходящаяся на одну молекулу S_0 , м²:

$$S_0 = 1/(\Gamma_{\infty} \times N).$$

Тогда площадь, занимаемая одной молекулой поверхностно-активного вещества, в плотно сжатом адсорбционном слое равна:

$$S_0 = 97 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 [6].$$

Полученное нами значение хорошо согласуется с данными по площади, занимаемой одной молекулой поверхностно-активного вещества в плотно сжатом адсорбционном слое, приведенными в [7]. Так, например, для молекулы *n*-трет-октилфенилового эфира гексадекаэтиленгликоля, сопоставимой с молекулой моноацилглицерола по размеру эта величина составляет $80 \cdot 10^{-20}$ м². Такое совпадение определенной нами величины площади, занимаемой одной молекулой синтезированного нами поверхностно-активного вещества в плотно сжатом адсорбционном слое со

справочными данными свидетельствует о надёжности наших исследований.

Выводы. Таким образом, на основании экспериментальных данных и расчетов были построены изотермы поверхностного натяжения и адсорбции. Анализируя которые, можно сделать вывод, что полученный продукт обладает хорошими поверхностно-активными свойствами и способен эффективно снижать межфазное натяжение на границе раздела фаз вода–масло. Это свойство позволяет использовать синтезированное поверхностно-активное вещество для получения тонкодисперсных стойких эмульсий.

Список литературы: 1. Сайт Московского филиала ВНИИЖ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.vnizh.ru/pav/index.htm> 2. Невмивака Д.В. Одержання моноацилгліцеролів гліцеролізом етилових ефірів жирних кислот / Д.В. Невмивака, І.М. Демидов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2013. – № 10. – С. 87–92. 3. Хайдаров Г.Г. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров, А.Ч. Машек // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 (Физика, химия). – СПб. : СПб ун-т, 2011. – Выпуск 1. – С. 3–8. 4. Ranny M. Определение свойств детергентов и эмульгаторов. Prum. Potravin., 1969. – №9. – 271 с. 5. ГОСТ Р 50097-92 Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли – Введ. 01.07.1993. 6. Некрасов А.П. Лабораторный практикум по коллоидной химии: Учебное пособие для студентов химических специальностей / А.П. Некрасов, Б.А. Веретенченко. – Х. : НТУ «ХПИ», 2004. – С. 31–39. 7. Фролова Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М. : Химия. 1986, 216 с.

Поступила в редколлегию 11.03.14

УДК 664.3

Определение адсорбции моноацилглицеролов на границе раздела фаз масло – вода / Д.В. Невмивака, И.Н. Демидов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ». 2014. – № 16 (1059). – С. 127 – 133. – Библиогр.: 7 назв.

Досліджено міжфазний натяг для розчинів різних концентрацій поверхнево-активної речовини, яку було синтезовано двостадійним алкоголізом. А також розрахунковим шляхом визначено характеристики його поверхневого слою.

Ключові слова: моноацилглицероли, алкоголіз, міжфазний натяг, адсорбція.

Investigated the interfacial tension for solutions of various concentrations of the surfactant, the two-step alcoholysis synthesized. And also by calculation defined characteristics of its surface layer.

Keywords: monoglyceride, alcoholysis, interfacial tension, adsorption.