

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНОГЛИЦЕРИДА СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. АРУТЮНЯН, С. Г. МИНАСЯН, Т. А. КОСТАНИЯ, С. М. ГАБРИЕЛЯН,
А. А. АВЕТИСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский завод химических реактивов

Поступило 19 VII 1985

Изучены коллоидно-химические свойства (поверхностная активность, адсорбция, мицеллообразование) некоторых производных моноглицерида стеариновой кислоты в системах вода/толуол и вода/бензол при 25°. Показано, что изученные моноглицериды являются поверхностно-активными и мицеллообразующими ПАВ. Коллоидно-химические свойства в основном зависят от числа и природы полярных групп в заместителе моноглицерида, а также от природы органической фазы. Некоторые моноглицериды можно использовать в качестве эмульгаторов и гомогенизаторов.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Моноглицериды карбоновых кислот применяются в различных областях народного хозяйства и, в частности, в медицине и пищевой промышленности [1]. Это обусловлено их безвредностью и коллоидными свойствами. Для целенаправленного подхода к применению моноглицеридов и их производных необходимо всестороннее изучение их коллоидно-химических свойств.

В настоящей работе изучено влияние некоторых нами синтезированных производных моноглицерида стеариновой кислоты (ПМГС) на межфазное натяжение, поверхностную активность и величину адсорбции на границе раздела фаз вода/толуол и вода/бензол. Определены также критические концентрации мицеллообразования (ККМ) ПМГС в этих системах.

Межфазное натяжение измерялось методом максимального давления в пузырьках на приборе Ребиндера [2] при $25 \pm 0,1^\circ$. Использовались толуол и бензол марки «ч. д. а». Чистота синтезированных ПМГС определялась хроматографически.

Полученные зависимости межфазного натяжения (σ) от концентрации моноглицеридов приведены на рис. 1—3. Как следует из этих данных, изученные ПМГС значительно уменьшают σ , причем это уменьшение зависит от природы заместителя. Следует отметить, что они практически не влияют на σ раздела фаз воздух/толуол. По изотермам межфазного натяжения была определена поверхностная активность (G) моноглицеридов, представляющая собой максимальное значение производной σ по концентрации [3].

$$G = -(d\sigma/dC)_{C=0} \quad (1)$$

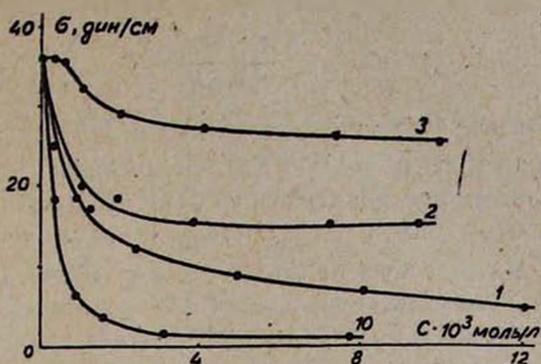


Рис. 1.

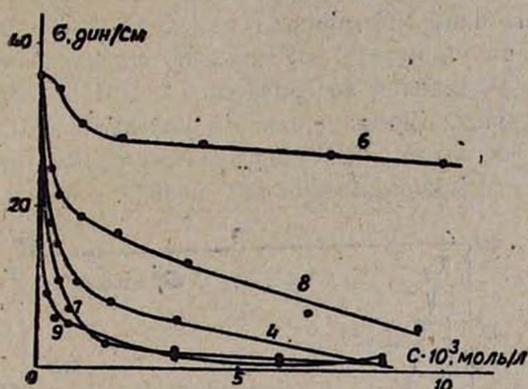


Рис. 2.

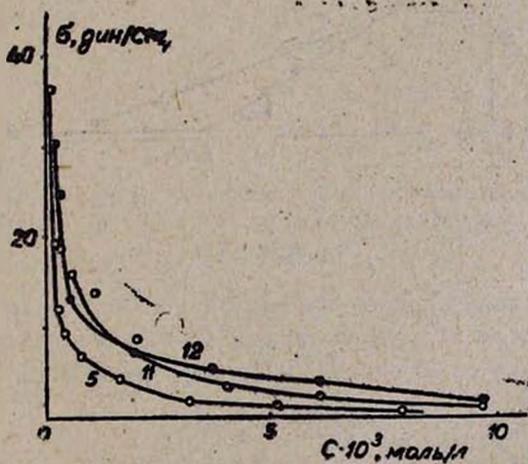


Рис. 3.

Рис. 1—3. Изотермы межфазного натяжения производных моноглицерида стеариновой кислоты. Номера кривых на рисунках соответствуют номерам моноглицеридов в таблице.

Для мицеллообразующих ПАВ при ККМ G определяется также по формуле

$$G_{\text{ККМ}} = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (2)$$

где σ_0 — межфазное натяжение в отсутствие ПАВ, $\sigma_{\text{ККМ}}$ — межфазное натяжение в присутствии ПАВ. ККМ определялись из графика зависимости σ от логарифма концентрации ПАВ [4] (рис. 4). Полученные значения G и $G_{\text{ККМ}}$, ККМ и $\sigma_{\text{ККМ}}$ приведены в таблице. Сопоставление данных, приведенных на рис. 1—3 и в таблице, показывает, что σ уменьшается в большей степени, если молекула содержит карбоксильные группы. Если же в молекуле моноглицерида заместитель содержит только ацетатные группы, то его влияние на σ меньше, и в целом молекула менее поверхностно-активна, чем моноглицерид стеариновой кислоты. Аналогичная картина имеет место и в случае хлорсодержащих ПМГС. Присутствием NH группы в молекуле моноглицерида N-ацетил-DL- α -аланина, по-видимому, обусловлена большая поверхностная активность этого соединения по сравнению с ПМГС, содержащими только ацетатные группы. Двойная связь в молекуле ПМГС (№ 12) значительно влияет на коллоидные свойства при сравнении с моноглицеридом (№ 11), не содержащим двойной связи.

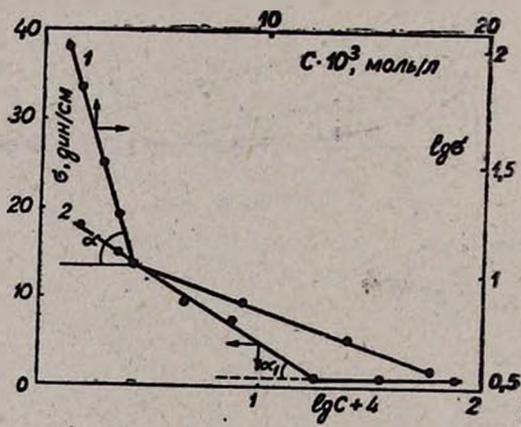


Рис. 4. Зависимость межфазного натяжения от логарифма концентрации (2) и зависимость логарифма межфазного натяжения от концентрации моноглицерида (1).

В качестве характерного параметра коллоидных свойств моноглицеридов часто используется молярный коэффициент межфазного натяжения (S) [1], который определяется по зависимости

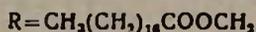
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-SC) \quad (3)$$

где C — концентрация моноглицерида (моль/л), σ — межфазное натяжение при данной концентрации (C) ПМГС. S — определялся из графика зависимости $\lg \sigma - f(C)$ как тангенс угла α (рис. 4). Полученные значения S приведены в табл., из которой видно, что они находятся в хорошей корреляции со значениями σ или G .

Коллоидно-химические характеристики некоторых производных моноглицерида стеариновой кислоты

№	ПМГС	$\sigma \cdot 10^{-6}$ дин.см./моль	$G_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-6}$ дин.см./моль	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^{10}$ моль/см ²	$S_{\text{мин}} \cdot 10^{10}$ см	вода/толуол			
						$S \cdot 10^{-3}$ л/моль	$-\Delta C$ кДж/моль	$\text{ККМ} \cdot 10^3$ моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$ дин/см
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OH} \end{array}$	45	—	4,8	3,5	0,13	—	—	4,7
2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2 \\ \\ \text{OCOSCH}_2 \end{array}$	36	4,6	2,9	6,3	0,13	19,0	4,37	15,5
3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{SCH}_2 \\ \\ \text{OCOSCH}_2 \end{array}$	7	0,6	2,5	6,6	0,03	15,3	19,5	24,5
4	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{COOH} \\ \quad \text{NHC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \end{array}$	88	4,0	4,4	3,7	0,27	17,3	8,71	0,4
5	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	116	9,8	3,3	5,1	0,28	19,5	3,63	1,0
6	$\begin{array}{c} \text{OCOSCH}_2 \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2 \\ \quad \text{CH}_2\text{OSO} \\ \text{OH} \end{array}$	12	1,0	1,4	11,9	0,07	17	9,9	26,0
7	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{HOOC} \end{array}$	60	17,7	6,4	2,6	1,0	21,1	1,91	0,4
8	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OSNH} \end{array}$	50	3,61	5,1	3,3	0,1	17,3	8,51	4,5
9	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CHSOOH} \\ \quad \text{CH}_2\text{OSNH} \end{array}$	140	6,3	2,5	6,5	0,3	18,1	5,6	0,3
10	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CHSOOH} \\ \quad \text{OCOSCH}_2 \end{array}$	87	20,0	9,5	1,7	0,73	21,4	1,62	1,5
11	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \text{OCOSCH}_2 \end{array}$	85	6,7	5,2	3,2	0,27	18,7	4,9	2,0
12	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \text{OCOSCH}_2 \end{array}$	10	3,6	4,2	3,9	0,28	17,1	9,59	1,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
вода/бензол									
7	$\begin{array}{c} \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CHCOOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{OSO} \end{array}$	90	19,6	4,1	3,1	9,57	22,1	1,5	6,0



Изучаемые ПМГС практически не растворяются в воде при температуре экспериментов. Однако при адсорбции на границе раздела фаз вода/толуол происходит гидратация полярных групп молекул ПМГС и, следовательно, увеличивается взаимодействие молекул ПМГС с водой. Вследствие этого на границе раздела фаз увеличивается количество молекул ПМГС, т. е. происходит положительная адсорбция. Величина адсорбции будет зависеть от числа и природы полярных групп, что подтверждается экспериментально (таб.). Величина адсорбции определялась из выражения

$$\Gamma_{\max} = \text{tg } \alpha_1 / RT, \quad (4)$$

где $\text{tg } \alpha_1$ определяется из графика зависимости $\sigma = f(\lg C)$ рис. 4. По значениям Γ_{\max} определялась площадь ($S_{\text{мап}}$), приходящаяся на одну молекулу ПМГС в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз:

$$S_{\text{мап}} = 1/\Gamma_{\max} \cdot N, \quad (5)$$

где N — число Авогадро. Из данных таблицы видно, что адсорбция больше, а площадь, занимаемая одной молекулой ПМГС в насыщенном адсорбционном слое, меньше для тех ПМГС, молекулы которых содержат полярные группы.

Коллоидно-химические свойства во многом зависят от природы фаз. С изменением природы органической фазы изменяется ее взаимодействие как с молекулами ПМГС, так и с водной фазой. Естественно, что это должно влиять на адсорбцию вещества на границе раздела фаз. В качестве органической фазы был взят и бензол, который менее полярен, чем толуол (дипольные моменты соответственно равны 0 и 0,35 [5]). В системе вода—бензол σ уменьшается, но не достигает того значения, которое имелось для системы вода—толуол. Влияние природы органической фазы на коллоидно-химические характеристики системы приведено в таблице.

В неполярных растворителях ассоциация молекул ПМГС происходит за счет взаимодействия полярных групп [6]. Между этими группами возникают водородные, ионодипольные и другие связи. Следовательно, ККМ молекул ПМГС, содержащих полярные группы, должна быть меньше, чем ККМ молекул ПМГС, не содержащих полярные группы. Полученные экспериментальные данные подтверждают это предположение (таб.). Ввиду того, что полярные группы находятся в заместителях, возникновение связей между ними и, следовательно, ККМ зависят от

положения, числа и природы полярных групп в заместителях и наличия двойной связи (табл.). На эти взаимодействия влияет и природа органической фазы: в системе вода—бензол ККМ меньше, чем в системе вода—толуол (табл.).

Рассчитаны изменения свободной энергии мицеллообразования по формуле

$$\Delta G = RT \ln N_{\text{ККМ}}, \quad (6)$$

где $N_{\text{ККМ}}$ — ККМ, выраженная в мольных долях. Из данных таблицы следует, что для всех изученных нами ПМГС [мицеллообразование является самопроизвольным ($\Delta G < 0$), т. е. термодинамически разрешенным процессом.

Из полученных данных можно заключить, что изученные ПМГС являются поверхностно-активными и мицеллообразующими ПАВ, а некоторые из них (№ 4, 5, 7, 9, 12) можно использовать в качестве эмульгаторов и гомогенизаторов.

ՍՏԵԱՐԻՆԱԲԹՎԻ ՄՈՆՈԳԼԻՑԵՐԻԴԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՆՍԱՑՅԱԼՆԵՐԻ ԿՈԼՈԻԴԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ, Ս. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Թ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԻԵԼԻԱՆ,
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ստեարինաթթվի մոնոգլիցերիդի մի քանի ածանցյալների կոլոիդաքիմիական հատկությունները (մակերևութային ակտիվություն, միցելագոյացում) ջուր/տոլուոլ և ջուր/բենզոլ համակարգերում 25°-ում: Տույց է տրված, որ ուսումնասիրված մոնոգլիցերիդները մակերևութային ակտիվ և միցելագոյացնող նյութեր են: Կոլոիդաքիմիական հատկությունները հիմնականում կախված են մոնոգլիցերիդի տեղակալիչում պոլյար խմբերի բնույթից և քանակից, ինչպես նաև օրգանական ֆազի բնույթից: Մոնոգլիցերիդներից մի քանիսը կարելի է օգտագործել որպես էմուլգատորներ և հոմոգենացող նյութեր:

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SOME DERIVATIVES OF GLYCERYL MONOSTEARATE

R. S. HAROUTYOUNIAN, S. G. MINASSIAN, T. A. KOSTANIAN,
S. M. GABRIELIAN, A. A. AVETISSIAN and N. M. BEYLERIAN

Colloid-chemical properties of some derivatives of glyceryl monostearate, such as surface activity, adsorption, micelle formation, in water-toluene and water-benzene systems have been studied at 25°C. The monoglycerides investigated have been shown to be surfactants and micelle-forming substances. Colloid-chemical properties depend mainly upon the number and nature of polar groups in the monoglyceride substituents, as well as upon the nature of the organic phase. Some monoglycerides may be used as emulsifiers and homogenizers.

1. Горяев М. И.—Синтез и применение моноглицеридов. Алма-Ата, Наука, 1975.
2. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973.
3. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ/Под ред. Р. Э. Неймана — М., Высшая школа, 1972, с. 102.
4. Маркина Э. Н., Цикурина Н. Н., Задымова Н. М., Бовкун О. П., Роскете Э., Макаров К. Н., Гервиц Л. Л. — Колл. ж., 1985, т. 47, № 1, с. 63—69.
5. Справочник химика — М.-Л., ГосНТИздхимлит, 1963, т. 1, с. 966.
6. Абрамович С. Ш., Мингазова Р. А., Пряхича М. С., Тихонов В. Т., Фукс Г. И. — В сб.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент, ФАН, 1977, с. 201.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 88—93 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193.423

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА В ЩЕЛОЧНОМ И СИЛИКАТНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

В. Н. ОВЧИЯН, Л. М. АВАНЕСОВА, С. М. СЕДРАКЯН,
Л. С. ДАНИЕЛЬЯНЦ и А. В. ЗАХАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 I 1985

Определены зависимости скорость коррозии—потенциал для Fe, Cr, Ni и Mo в щелочном и силикатно-щелочном растворах. Установлено, что полученные кривые характеризуются областями активного растворения, пассивности и перепассивации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 21.

Хром, никель и молибден являются наиболее распространенными легирующими элементами в металлургии качественных сталей, определяющими все расширяющиеся масштабы применения этих сталей в агрессивных щелочных средах [1—3].

В настоящей работе предпринято коррозионно-электрохимическое изучение индивидуальных характеристик чистых железа, хрома, никеля и молибдена. Основным методом исследования являлось получение зависимостей скорости коррозии от потенциала, позволяющих надежно определить условия минимальной коррозии и выбрать метод защиты [4].

Скорость коррозии определялась гравиметрически по результатам выдержки образцов металлов в чисто щелочном растворе с концентрацией 300 г/л NaOH, а также в таком же растворе, содержащем 15 г/л SiO₂, при заданном потенциале в течение 5—6 ч и температуре 80°. Значения потенциалов в тексте и на рисунках даны по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения.