

А.П. МЕЛЬНИК, д-р. техн. наук, проф. НТУ «ХП»;
С.Г. МАЛІК, асп., НТУ «ХП»

ЕМУЛЬГУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ МОНО- ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ І АЗОТОПОХІДНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ

Досліджено емульгуючі властивості продуктів амідування лляної олії діетилентриаміном. Визначено стабільність емульсій, отриманих при додаванні різних концентрацій алкіламідазолінів і їх солей, та концентрату моно-, діацилгліцеринів. Розраховано гідрофільно-ліпофільний баланс для використаних емульгаторів та визначено типи утворених емульсій. Концентрат моно-, діацилгліцеринів використано при виготовленні за відомою рецептурою косметичного крему для рук.

Ключові слова: емульгуючі властивості, концентрат моно-, діацилгліцеринів, стійкість емульсії, гідрофільно-ліпофільний баланс, тип емульсії

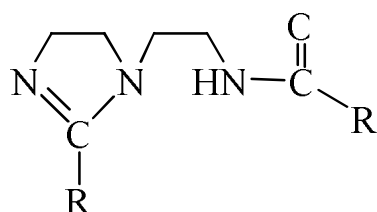
Вступ. Алкілімідазоліни добре відомі як катіоноактивні поверхнево-активні речовини (КПАР). Вперше їх почали використовувати ще в 30-х роках минулого століття в текстильній промисловості для забезпечення рівномірності нанесення барвників, і помітили, що після цього тканини стають більш м'якими. В побуті такі КПАР частіше всього входять до складу засобів для пом'якшення одягу, кондиціонерів та інших засобів по догляду за волоссям, а також дезінфікуючих засобів [1]. Отримання похідних алкілімідазолінів при взаємодії лляної олії з діетилентриаміном нами доведено в [2]. Існує суттєва різниця в поверхнево-активних властивостях не нейтралізованих алкілімідазолінів та їх солей. Не нейтралізовані алкілімідазоліни, як ліпофільні речовини, розчиняються в неполярних розчинниках та нафтопродуктах, а в водних системах лише диспергуються. В той же час деякі імідазолінові солі мають розчиняються у воді, а здатність утворювати катіони дозволяє їм адсорбуватися на негативно зарядженій поверхні металів, пластику, склі, волокнах, перетворюючи гідрофільні поверхні в гідрофобні. Солі алкілімідазолінів є більш гідрофільними, ніж самі алкілімідазоліни і використовуються в миючих засобах [3].

© А.П. Мельник, С.Г. Малік. 2013

Також встановлено, що в результаті амідуювання лляної олії діетилентриаміном паралельно з азотопхідними жирних кислот утворюються моно- (МАГ) та діацилгліцерини (ДАГ) [2], які відносяться до неіоногенних ПАР. Використовують МАГ та ДАГ в харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловостях, як в суміші, так і у вигляді індивідуальних речовин [4, 5].

Постановка задачі. Існує багато даних про властивості не нейтралізованих алкілімідазолінів, в той час як дані про поверхневу активність імідазолінових солей майже відсутні. В зв'язку з цим метою дослідження було визначення емульгуючої здатності різних солей алкіламідоетилімідазолінів і концентрату моно-, діацилгліцеринів та можливості їх використання в приготуванні косметичного крему для рук.

Основна частина. В дослідженні використано алкіламідоетилімідазоліни загальної формули:

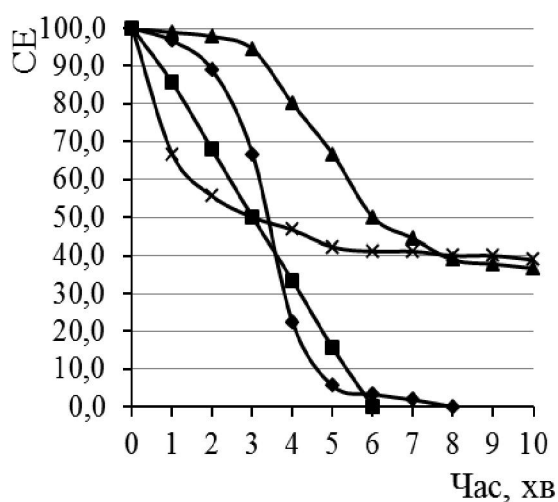


та концентрат моно-, діацилгліцеринів, які отримано амідуюванням лляної олії діетилентриаміном.

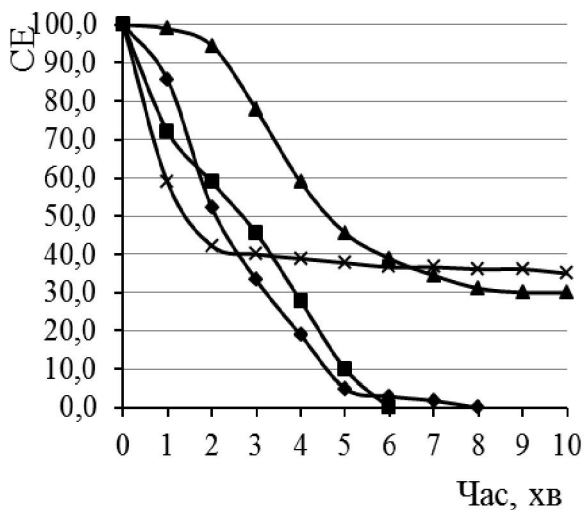
Концентрат алкілімідазолінів одержано при температурі 180 °С та мольному відношенні реагентів 1:2, вміст основної речовини становить 67 % [2]. Концентрат моно-, діацилгліцеринів отримано при мольному відношенні триацилгліцерини лляної олії:діетилентриамін 1:0,66 та температурі 140 °С з наступним виділенням моно-, діацилгліцеринів з використанням розчинників. Вміст МАГ в концентраті становить ~ 61 %, ДАГ ~ 34 %, ТАГ ~ 4 %, і близько 1 % - азотопхідні жирних кислот.

Для дослідження емульгуючих властивостей концентрат алкілімідазолінів було переведено в форму солі шляхом нейтралізації оцтовою та алкілсульфатною кислотами. Визначення емульгуючої дії за стабільністю утворених емульсій проведено згідно [6].

На рис. 1 та 2 відображено стабільність емульсій (СЕ), які отримано при додаванні різних концентрацій алкіламідоетилімідазолінів (АІ) та їх солей в порівнянні з олеатом натрію.

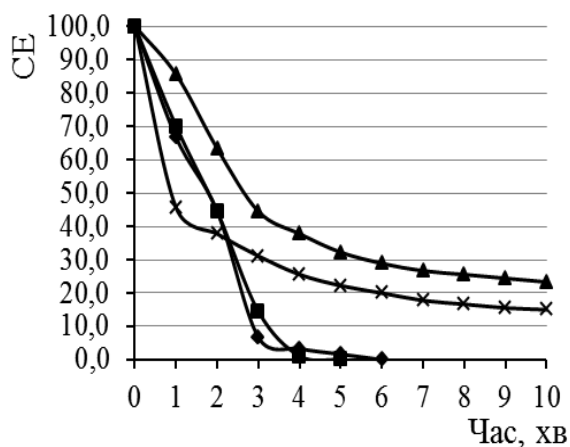


а

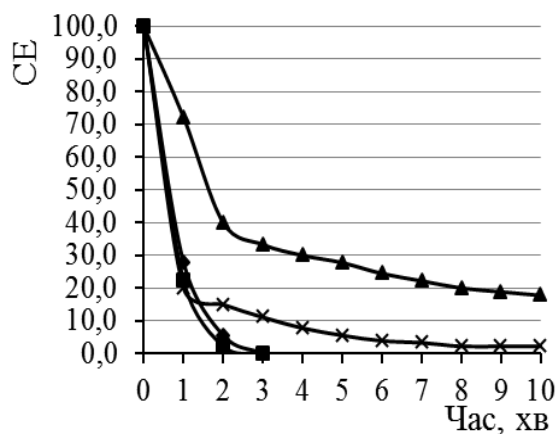


б

Рис. 1. Стабільність емульсій (CE) в залежності від часу при концентрації емульгатору: а – 1 % та б – 0,5; -◆- не нейтралізований АІ; -■- АІ, нейтралізований алкілсульфатними кислотами; -▲- АІ, нейтралізований оцтовою кислотою; -×- олеат натрію



а



б

Рис. 2. Стабільність емульсій (CE) в залежності від часу при концентрації емульгатору: а – 0,25 % та б – 0,125 %; -◆- не нейтралізований АІ; -■- АІ, нейтралізований алкілсульфатними кислотами; -▲- АІ, нейтралізований оцтовою кислотою; -×- олеат натрію

З рис. 1, 2 видно, що найбільш стабільні емульсії утворюються при використанні оцтової солі АІ. При концентрації даного емульгатору 1 % та 0,5 % (рис. 1) через 10 хвилин залишається не менше 30 % незруйнованої емульсії, в той же час емульсія, що утворена з використанням АІ, нейтралізованого алкілсульфатними кислотами вже повністю руйнується через 6 хвилин спостережень, а при використанні

не нейтралізованого АІ – через 8 хвилин. При зменшенні концентрацій емульгаторів (рис. 2) стабільність емульсії значно погіршується і складає через 10 хвилин вже менше 20 % для оцтової солі, а емульсії нейтралізованого алкілсульфатними кислотами АІ та не нейтралізованого повністю розпадаються за 3 хвилини.

Також оцтова сіль АІ більш ефективна за емульгуючою здатністю в порівнянні з олеатом натрію, а АІ, нейтралізований алкілсульфатними кислотами та не нейтралізованого проявляють меншу емульгуючу здатність.

Разом з тим необхідно підкреслити те, що стабільність емульсії з використанням оцтової солі алкіламідомідазоліну за ефективністю вдвічі менша, ніж стабільність емульсій, утворених з використанням гідроксietилімідазолінових солей [7], що може бути використано в технологічних процесах, в яких утворення емульсій є негативним явищем.

В дослідженні також визначено тип кожної з утворених емульсій. Слід відмітити те, що оцтова сіль АІ та олеат натрію утворюють емульсії прямого типу (олія у воді), а не нейтралізований АІ та АІ, нейтралізований алкілсульфатними кислотами – емульсію зворотного типу (вода в олії). Це пояснюється різницею в гідрофільно-ліпофільному балансі (ГЛБ) досліджуваних сполук. Розрахункове значення ГЛБ для оцтової солі АІ становить 8,2, для не нейтралізованого АІ – 6,8, а для АІ, нейтралізованого алкілсульфатними кислотами – 4,1. Отримані значення збігаються з літературними даними по ГЛБ для різних галузей використання ПАВ, а саме діапазон ГЛБ 1 – 8 характерний для емульгаторів «вода в олії», а діапазон 8 – 18 для емульгаторів «олія у воді» [8].

На рис. 3, 4 відображено стабільність емульсій (СЕ), які отримано при додаванні концентрату моно-, діацилгліцеринів в порівнянні з олеатом натрію. З рис. 3, 4 видно, що емульгуюча здатність концентрату моно-, діацилгліцеринів в перші 3 хвилини набагато вища, ніж при використанні олеату натрію, і при концентрації 1 % залишається вищою 94 %. Стабільність емульсії концентрату залишається вищою до 7 хвилини досліджень, а надалі зрівнюється, і на 10-й хвилині стає дещо меншою. При цьому необхідно також відмітити те, що емульгуюча

здатність отриманого з лляної олії концентрату моно-, діацилгліцеринів дещо менша, ніж емульгуюча здатність моно- діацилгліцеринів, отриманих з соняшникової олії [9].

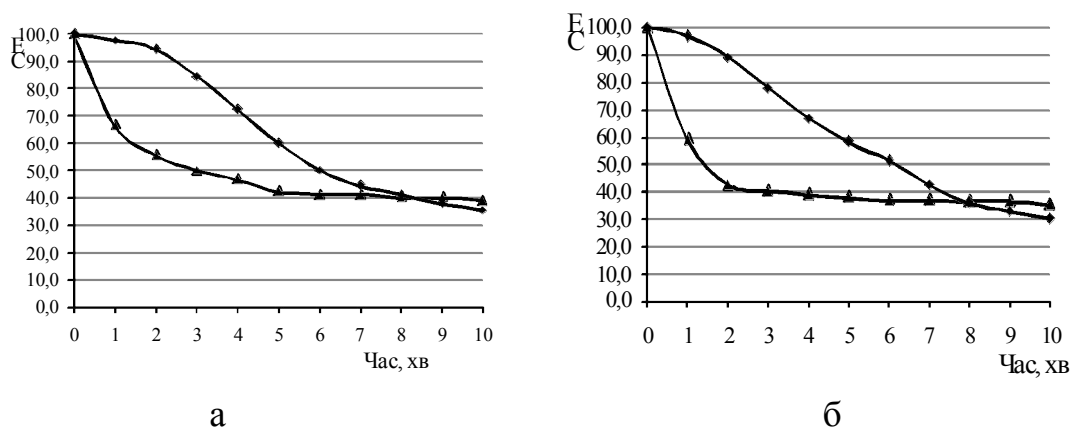


Рис. 3. Стабільність емульсій (СЕ) в залежності від часу при концентрації емульгатору: а – 1 % та б – 0,5; -◆- концентрат моно-, діацилгліцеринів; -▲-олеат натрію

Відомо, що моноацилгліцерини входять до складу косметичних засобів [10], а тому перевірено можливість їх використання у складі косметичного крему. Було виготовлено за обраною рецептурою [10] косметичний крем для рук наступного складу: моноацилгліцерини – 3,5 % мас.; стеарин – 2 %; вазелінове масло – 8 %; ізопропілпальмітат – 12 %; триетаноламін – 0,5 %; вода – 74 %. Одержаний крем було досліджено на стійкість емульсії згідно [11] і встановлено те, що вона досягає 96 %. Очевидно, що після додаткового очищення від азотопохідних сполук одержані моно-, діацилгліцерини можуть бути використані в технології майонезу та маргарину.

Висновки.

1. Доведено, що емульгуюча здатність та тип утвореної емульсії залежить не тільки від структури алкілімідазоліну, а і від використаної для нейтралізації кислоти.

2. Встановлено, що серед досліджуваних солей АІ найбільш стабільну емульсію утворює оцтова сіль алкіламідоімідазоліну.

3. Тип утворених емульсій та розраховані значення ГЛБ для досліджуваних сполук збігаються з літературними даними щодо характерної для емульгаторів різних типів величини ГЛБ.

4. Показано, що одержаний концентрат моно-, діацилгліцеринів проявляє емульгуючі властивості та може бути використаний для приготування косметичного крему для рук чи майонезу і маргарину, а похідні алкілімідазолінів можуть бути використані для одержання не стабільних емульсій.

Список літератури: 1. *U.S. Pat.*, № 5013846. Process for preparing substituted imidazoline fabric conditioning compounds / Darlene R. Walley. 1991. 2. *Мельник, А.П.* Дослідження одержання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням лляної олії. / А.П. Мельник С.Г. Малік. – Вісник НТУ «ХП». 2013 – № 38. 3. *Divya Bajpai.* Fatty imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and Their industrial applications / Bajpai Divya, V.K. Tyagi – Journal of oleo science. 2008. – №. 7. 4. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / О'Брайен Р. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с. 5. *Sonntag N.O.V.* Glycerolysis of fats and methyl esters – status, reviews / N.O.V. Sonntag. - J Am Oil Chem Soc. 59. 1982. – 795–802. 6. *Мельник А.П., Чумак О.П., Березка Т.О.* Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини: навч. посібник [для студ. вищ. навч. закл.] – Х.: Курсор, 2004. – 277 с. 7. *Крамарев С. О.* Технологія одержання поверхнево-активних діацилгліцеринів та алкілімідазолінів амідуванням ріпакової олії. дис. канд. техн. наук: спец. 05.18.06 Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів / С.О. Крамарев. – Х., 2013. – 188 с. 8. *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р.Ланге; под науч. ред. Л.П.Зайченко. – СПб.:Профессия.2004. –240 с. 9. *Папченко В.Ю.* Технологія моно-, діацилгліцеринів та діетаноламідів жирних кислот амідуванням соняшникової олії. дис. канд. техн. наук: спец. 05.18.06 Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів / В. Ю. Папченко. – Х., 2011. – 204 с. 10. *Фридман Р. А.* Технологія косметики. 2-е издание. / Р.А. Фридман. – М.: Пищ. пром. 1984. – 488 с. 11. *Чумак О.П.* Лабораторний практикум з дисципліни Основи хімії і технології видобування та переробки жирів / Чумак О.П. – Х.: НТУ «ХП», 2006. – 64 с.

Надійшла до редколегії 07.10.13

УДК 664.3:547

Емульгуючі властивості моно- діацилгліцеринів і азотопохідних жирних кислот лляної олії / А.П. Мельник, С.Г. Малік // Вісник НТУ «ХП». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХП», 2013 – № 55 (1028). – С. 119–124. – Бібліогр.: 11 назв.

Исследовано емульгирующие свойства продуктов амидирования льняного масла диэтилентриамином. Определена стойкость эмульсии полученных путем добавления различных концентраций алкиламидоимидазолинов и их солей, и концентрата моно-, диацилглицеринов. Рассчитан гидрофильно-липофильный баланс использованных емульгаторов и определен тип полученных эмульсий. Концентрат моно-, диацилглицеринов использован при приготовлении косметического крема для рук за известной рецептурой.

Ключевые слова: емульгирующие свойства, концентрат моно-, диацилглицеринов, стойкость эмульсии, гидрофильно-липофильный баланс, тип эмульсии.

Emulsifying properties of the products of amidation of linseed oil with diethylenetriamine have been investigated. Emulsion stability of amidoimidazolines and its salts and mono-, diacylglycerols concentrate has been determined. HLB of emulsifiers have been calculated. The type of defined emulsions has been determined. Mono-, diacylglycerols concentrate used in the preparation of a cosmetic cream for the hands according to known formulation.

Keywords: emulsifying properties, mono-, diacylglycerols concentrate, emulsion stability, the hydrophilic-lipophilic balance, the type of emulsion.