

Методичні вказівки з організації самостійної роботи з дисципліни «Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості»

У підготовці бакалаврів за спеціальністю “Хімічна технологія та інженерія” дисципліна «Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості» є важливим світоглядним курсом, мета якого полягає в наданні теоретичних і практичних знань про властивості розчинів колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) і мікрогетерогенних дисперсних систем та про зв'язок властивостей ПАР із задачами їх використання в харчовій і косметичній промисловості.

Для досягнення поставленої мети студенту необхідно ознайомитись з основними типами харчових і косметичних ПАР, з їх колоїдно-хімічними властивостями в розчинах і на міжфазній межі дисперсних систем; опанувати технологічні функції ПАР в харчових системах і косметичних засобах; навчитись застосовувати методи досліджень фізичних і хімічних властивостей розчинів ПАР і дисперсних систем, що утворені за їх участю, а саме: суспензій, пін і емульсій.

ПЛАНУВАННЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

8. Самостійна робота

№ з/п	Назва теми та види самостійної роботи студента	Кількість годин
1	Підготовка до аудиторних занять: – проробка лекційного матеріалу; – підготовка до лабораторних робіт.	24 (0,5 год. на 1 год. ауд. занять)
2	Проробка розділів програми, які не викладаються на лекціях: 1. Використання ПАР в якості харчових добавок. Емульгатори, стабілізатори і піноутворювачі. Технологічні функції емульгаторів в харчових системах. Основні групи харчових ПАР: моно- і діглицериди жирних кислот, фосфоліпиди, ефіри сахарози, поліглицерина, сорбітана, поліоксіетилен-сорбітана і молочної кислоти. Їх хімічна структура і властивості. – 4 год. 2. Використання ПАР в косметичних засобах. Сучасні тенденції розробки косметичних поверхнево-активних речовин. Нові ПАР з	24 (3 год. на 1 год. лекції, яка передбачається)

	<i>дімерною структурою, з руйнівальними зв'язками, із здатністю до полімеризації, полімерного характеру тощо. – 4 год.</i>	
3	Підготовка та складання підсумкового контролю знань: – <i>Контрольні роботи</i> – <i>Залік</i>	24

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ: ВИЗНАЧЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Поверхнево-активні речовини (ПАР, сурфактанти, детергенти) – хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідини, полегшуючи її розтікання, у тому числі знижуючи поверхневий натяг на межі двох рідин. Механізм такої дії полягає в тому, що молекули або іони ПАР концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) на поверхні розділу фаз, чим знижують поверхневу енергію.

Зазвичай молекули ПАР мають дифільну будову, тобто містять гідрофільні і гідрофобні групи. Гідрофільні забезпечують розчинність у воді, а гідрофобні в неполярних розчинниках. Основні фізико-хімічні властивості ПАР, а звідси і їх технологічні властивості, залежать від хімічної будови і співвідношення молекулярних мас гідрофільних і гідрофобних груп. За типом гідрофільних груп розрізняють іоногенні та неіоногенні поверхнево-активні речовини. У залежності від знаку заряду поверхнево-активного іону їх ділять на аніонні, катіонні, амфотерні та цвітеріонні:

- **аніонні ПАР** дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону. До аніонних ПАР відносяться карбонові кислоти і солі синтетичних жирних кислот (стеарат натрію, олеат натрію), алкілсульфати, алкіларілсульфонати, лауретсульфат, сульфосукцинат і інші типи поверхнево-активних аніонів (фосфати, тіосульфати). Алкілсульфати і алкіларілсульфонати є сильними кислотами і можуть бути використані в кислих і сольових розчинах (на відміну від солей жирних кислот мають низьку ефективність в кислих середовищах);
- **катіонні ПАР** дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіона. За допомогою катіонних ПАР стабілізують дисперсні системи з отриманням позитивно заряджених частинок. Катіонні ПАР використовуються в якості бактерицидних і дезінфікуючих речовин, інгібіторів корозії;

- **амфотерні ПАР** мають дві функціональні групи. Залежно від рН середовища володіють аніонактивними або катіонактивними властивостями. У лужному середовищі проявляють аніонактивні властивості, в кислому середовищі – катіонактивних. До амфотерних ПАР відносяться бетаїн, аміноксиди і такі ПАР як імідазоліни (кокоамфодіацетат натрію). Амфотерні ПАР надають на шкіру більш м'який вплив, ніж іонні ПАР. Але амфотерні ПАР погано піняться, а це викладає у споживачів відчуття, що продукція не якісна. Проте молекули амфотерних ПАР змінюють свій заряд відповідно до властивостей середовища, в якій вони перебувають, тому вони забезпечують максимальне очищення, не надаючи негативного впливу на захисний бар'єр шкіри. Ще один недолік амфотерних ПАР: їм дуже важко надати густу консистенцію. З цією метою виробникам мийних засобів доводиться додавати в них аніонні та неіонні ПАР. В результаті амфотерні ПАР стають густим і добре піняться;
- **цвітеріонні ПАР** містять у молекулах дві протилежно заряджені групи. Позитивний заряд майже завжди забезпечується амонієвою групою, а негативно заряджені групи можуть бути різні; найчастіше негативний заряд забезпечує карбоксилат-іон. Такі ПАР нерідко відносять до амфотерних, але ці терміни не ідентичні. Заряди амфотерного ПАР змінюються в залежності від рН, при цьому при переході від кислих до лужних рН змінюється тип ПАР від катіонного через цвітеріонне до аніонного. Ні кислотні, ні основні групи не несуть постійного заряду і цвітеріоном таке ПАР стає тільки в певному інтервалі рН. Цвіттер-іонні ПАР мають гарні дерматологічні властивості, не подразнюють очі, тому часто використовуються у складі косметичних засобів;
- **неіоногенні ПАР** не дисоціюють в розчинах на іони, є сумішшю гомологів з різною довжиною поліоксїетиленової ланцюга (етоксильовані жирні кислоти, амїди жирних кислот, оксїетильовані алкілспїрти). Хїмічні властивості неіоногенних ПАР легко регулювати, змінюючи довжину поліоксїетиленового ланцюга. Вони можуть використовуватися як в присутності розчинних солей, так і в кислому або лужному середовищах. Неіоногенні ПАР не дисоціюють у воді на іони. Їх розчинність обумовлена наявністю в молекулах гїдротїльних ефірних і гїдроксїльних груп, найчастїше поліетїленгїколевого ланцюга. Неіоногенні ПАР подїляють на групи, що розрїзняються будовою гїдрофобної частини молекули, в залежності від того, які речовини є

основою отримання полігліколевих ефірів. А саме: неоксиетельовані (спирти, ефіри, амідни, аміни) та оксиетельовані (спирти, жирні кислоти, алкілфеноли, алкіламіни, сульфамідни).

По розчинності ПАР поділяються на молекулярно (або істинно) розчинні та колоїдно (або міцелярно) розчинні.

Істинно розчинні поверхнево-активні речовини – це дифільні органічні сполуки з невеликим вуглецевим радикалом, наприклад нижчі спирти, феноли, кислоти та їх солі. Ці речовини знаходяться в водних розчинах в молекулярно-дисперсійному стані до концентрації, що відповідає їх насиченому розчину. При подальшому збільшенні концентрації система розділяється на дві окремі фази.

Колоїдні ПАР мають невелику розчинність у воді та здатні сильно зменшувати поверхневий натяг адсорбуючись на поверхні поділу фаз. При дуже малих концентраціях колоїдні ПАР утворюють істинні розчини. Але з підвищенням концентрації до, так званої, критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) ПАР починають утворювати агрегати молекул, які називають міцелями. Внаслідок цього загальна розчинність ПАР різко зростає, тоді як молекулярна розчинність залишається практично незмінною і дорівнює ККМ. Значення ККМ для більшості колоїдних ПАР знаходиться в межах 10^{-5} - 10^{-3} моль/л.

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – найважливіша характеристика розчинів ПАР. Вона залежить насамперед від будови вуглеводневого радикалу в молекулі ПАР і характеру полярної групи, наявності в розчині електролітів і неелектролітів, температури та інших факторів. Довжина вуглеводневого радикалу виявляє вирішальний вплив на процес міцелоутворення у водних середовищах: зниження енергії Гіббса системи в результаті міцелоутворення тим більше, чим довше вуглеводнева ланцюг. Введення неелектролітів (органічних розчинників) у водні розчини ПАР призводить до зміни ККМ. При наявності солюбілізації стійкість міцел підвищується, тобто зменшується ККМ. Навпаки, введення електролітів у водні розчини неіоногенних ПАР слабо впливає на ККМ і розмір міцели. Потре для іоногенних ПАР цей вплив істотний. Порівняння властивостей іоногенних і неіоногенних ПАР, що мають однакові вуглеводневі ланцюги, показує, що міцелярна маса іоногенних ПАР набагато менше, ніж для неіоногенних, причому з ростом концентрації електроліту міцелярна маса іоногенних ПАР зростає, а неіоногенних ПАР змінюється мало.

За допомогою **харчових ПАР** можна регулювати властивості гетерогенних харчових систем. Основні групи харчових ПАР: моно- і діглицериди жирних кислот, фосфоліпіди, ефіри сахарози, поліглицерина, сорбітана, поліоксіетиленсорбітана і молочної кислоти. Зазвичай ПАР, що застосовуються в харчовій промисловості, не є індивідуальними речовинами, це багатокомпонентні суміші. Назва препарату відповідає лише основному продукту. ПАР, як харчові добавки, знайшли застосування практично у всіх галузях харчової промисловості. Наприклад, фосфоліпіди застосовують у хлібопекарській і кондитерській галузях промисловості, моно- і діглицериди жирних кислот покращують якість хліба та уповільнює процес його черствіння, знижують клейкість макаронних виробів, підвищують пластичні властивості маргаринів. В наш час в багатьох країнах виробляють тисячі тонн харчових ПАР.

До основних функцій **косметичних ПАВ** відносять: миючу дію, емульгування, змочування та солюбілізацію. Змочування, солюбілізація, емульгування є стадіями миючої дії. Будь-який ПАР, в тій чи іншій мірі, одночасно є змочувачем, солюбілізатором, емульгатором та миючим розчином. Але при цьому, різні ПАР проявляють різну ефективність на різних стадіях миючої дії. З цієї причини вони можуть бути класифіковані як змочувачі, солюбілізатори, емульгатори та миючі засоби. Основне застосування ПАР в косметичних засобах полягає в їх використанні в якості активного компонента шампунів, де їх вміст може досягати десятків відсотків від загального обсягу. Також ПАР використовують в невеликих кількостях в зубній пасті, лосьйонах, тоніках та інших косметичних засобах. Висконаповнені (концентровані) косметичні композиції є ліофільними або ліофобними дисперсними системами, для яких характерна агрегація частинок з формуванням просторових структур. Тому взаємодія між частинками їх дисперсних фаз обумовлює такі важливі споживчі властивості косметичних засобів, як консистенція, стабільність при зберіганні тощо. Саме тому уявлення про агрегацію і структуроутворення в колоїдних системах є важливими при розробці нових видів косметичної продукції.

ПИТАННЯ ДО САМОСТІЙНОЇ ТА КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ

1. Косметичні і харчові поверхнево-активні речовини (ПАР). Сучасні тенденції ринку ПАР.
2. Поверхнева активність і інактивність. Визначення терміну ПАР.
3. Явище адсорбції як причини поверхневої активності речовини.

4. Кількісне вираження величин адсорбції, зв'язок ізотерми адсорбції Ленгмюра із законом діючих мас.
5. Термодинаміка адсорбції. Фундаментальне рівняння адсорбції Гібсу.
6. Загальна характеристика ПАР: основні типи функціональних груп, що обумовлюють дифільний характер молекул ПАР.
7. Хімічні класифікації ПАР: по іоногенності, по молярній масі і по розчинності.
8. Основні види ПАР: неіоногенні, аніоноактивні, катіоноактивні, амфотерні і цвітер-іонні. Їх загальна характеристика.
9. Концепція гідрофільно-ліпофільного балансу.
10. Числа ГЛБ по Гріфіну, групові числа ГЛБ по Девісу.
11. Фізико-хімічне обґрунтування чисел ГЛБ.
12. Фізико-хімічні властивості колоїдних ПАР.
13. Асоціація колоїдних ПАР в водних розчинах.
14. Поняття критичної концентрації міцелоформування.
15. Будова, розміри і форма міцел.
16. Моделі міцелоутворення: модель псевдофази, модель фазового переходу 2-го роду, модель квазіхімічної рівноваги, модель двумірно рідкої і одновимірно твердої міцели.
17. Термодинаміка міцелоутворення: визначення “рухомих сил” процесу агрегації молекул і іонів ПАР.
18. Роль структурних змін води у процесах міцелоутворення.
19. Поняття “гідрофобної гідратації”.
20. Вплив різноманітних факторів на критичну концентрацію міцелоформування: довжини вуглеводеневого радикалу, добавки електроліту і полярних органічних речовин, температури.
21. Структурно-фазові переходи в розчинах ПАР.
22. Мезофази ПАР.
23. Розчинність іонних ПАР.
24. Температура початку різкого підвищення розчинності іонних ПАР (точка і границя Крафта). Вплив різних факторів на точку Крафта.
25. Розчинність неіоногенних ПАР.
26. Температура помутніння розчинів НПАР.
27. Солюбілізаційні властивості агрегатів ПАР.
28. Особливості явища солюбілізації, її відмінність від гідротропії, кількісне вираження величин солюбілізації, механізм і термодинаміка явища.
29. Вплив різноманітних факторів на солюбілізаційні властивості ПАР.
30. Практичне значення солюбілізації в харчових та косметичних системах.
31. Використання ПАР для стабілізації емульсій.
32. Види емульсій, їх класифікації.

- 33.Емульсії типу “масло у воді” і “вода в маслі”, множинні емульсії, мікроемульсії.
- 34.Кількісні харктеристики емульсій.
- 35.Види стійкості емульсійних систем.
- 36.Закономірності кінетичної стійкості емульсій.
- 37.Стійкість емульсій до коалесценсії.
- 38.Заходи стабілізації емульсій.
- 39.Колоїдно-хімічні фактори, що визначають тип емульсії.
- 40.Правило Банкрофта.
- 41.Обернення фаз емульсій.
- 42.Зв’язок між будовою молекул ПАР і властивостями емульсій.
- 43.Підбір емульгаторів по їх ГЛБ.
- 44.Використання ПАР для отримання пін.
- 45.Кульові, поліедричні і “тверді” піни.
- 46.Пінні капіляри Плато.
- 47.Піноутворювачі першого і другого роду.
- 48.Методи оцінки піноутворювальної здатності ПАР.
- 49.Причини стійкості пінних систем: ефекти Гібсу, Марангоні, розклинюючого тиску.
- 50.Механізм стабілізуючої дії ПАР.
- 51.Споживча характеристика пін в косметичних засобах.
- 52.Використання ПАР у сумішах. Синергізм та антагонізм взаємного впливу компонентів системи.
- 53.Кількісна оцінка взаємодії ПАР в міцелярних розчинах.
- 54.Особливості взаємодії неіоногенних ПАР з аніонними ПАР.
- 55.Використання ПАР в якості харчових добавок.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна література:

1. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. М.; Химия, 1989. – 400 с.
3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.; Изд-во МГУ, 1982. – 348 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник для вузов. – 3-е изд. – СПб: Химия, 1995. – 400 с.

5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975 – 512 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. - М.: Химия, 1986. – 216 с.
7. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси и др. - М.: Мир. - 1966. - 320 с.
8. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. - Л.: Химия, 1981. – 304 с.
9. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. – М.: 2004. – 470 с.
10. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.; Химия, 1990. – 272 с.
11. Практикум по технологии косметических средств. Часть 1. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров. – Под редакцией В.Е. Кима и А.С. Гродского – М.: Топ-книга. 2002. – 143 с.
12. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – К.: Наукова думка, 1983. – 240 с.
13. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
14. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
15. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. - С.-Петербург: Химия. - 1992. – 280 с.

Додаткова література:

1. Русанов А.И. Физико-химия водных растворов ПАВ. // В сб.: Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия, 1991.- С.6-15.
2. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Митттела. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
3. Клименко Н.А. Роль ассоциативных взаимодействий в формировании различных структур адсорбционных слоев в системе водный раствор ПАВ - твердый сорбент // В сб.: Успехи коллоидной химии. - Л.: Химия, 1991. - С.156-171.
4. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. - М.: Химия, 1982. – 748 с.
5. Поверхностно-активные вещества. Справочник // Под ред. А.А. Абрамзона. - Л.: Химия, 1979. – 376 с.
6. SOFW Journal (журнал по косметике, бытовой химии и ингредиентам для производства, издается на трех языках и читается в 90 странах мира).