

УДК 541.8:541.135+532.614.2

## **НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ЛЕЦИТИН–ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ–ВОДА**

**Л.Р. Арутюнян<sup>1</sup>, Р.С. Арутюнян<sup>1</sup>, С.Д. Хижняк<sup>2</sup>, П.М. Пахомов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Армения

<sup>2</sup>Тверской государственный университет

Изучен ряд физико-химических и коллоидных свойств лецитина в водно-спиртовых растворах. Определены значения критической концентрации мицеллообразования лецитина в этиловом спирте и в водно-спиртовых растворах методами спектроскопии электронного поглощения и денситометрии. Изучено влияние поверхностно-активных веществ различной природы на свойства системы лецитин–этиловый спирт. Показано, что присутствие второго поверхностно-активного вещества в системе лецитин–этиловый спирт приводит к уменьшению значений критической концентрации мицеллообразования лецитина и к росту стабилизирующей способности лецитина обратных эмульсий.

**Ключевые слова:** *лецитин, критическая концентрация мицеллообразования, денситометрия, поверхностное натяжение, УФ-спектроскопия.*

Лецитин (Ле) является биологически активным водонерастворимым веществом [1] и, обладая эмульгирующим, стабилизирующим, фармацевтическим и другими свойствами, применяется в пищевой промышленности и в фармации [2]. Проявление этих свойств во многом зависит от природы среды, от присутствия других поверхностно-активных веществ (ПАВ) и добавок. Лецитин применяется в качестве стабилизатора обратных эмульсий при полимеризации акриловых и других водорастворимых мономеров [2–4]. В эмульсионном синтезе полимеров, которые стабилизированы ПАВ различной природы, в том числе и Ле, в качестве добавок часто применяется этиловый спирт (ЭС). Это позволяет регулировать кинетику процесса и получать полимер с заданными физико-механическими свойствами и молекулярными характеристиками [3; 5–8], которые определяют области его применения.

В данной работе изучены некоторые физико-химические и коллоидные свойства водно-спиртовых растворов Ле и влияние ПАВ различной природы на эти свойства (Ле в основном выпускается в виде спиртового раствора).

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Реактивы: Лецитин (Ле) марки «Лецитин стандарт» в спиртовом растворе применялся без дополнительной очистки, толуол марки «ХЧ»,

перед использованием подвергался перегонке, этиловый спирт (ЭС) марки «медицинский» обезвоженный, вода бидистиллированная, поверхностно-активные вещества (ПАВ) – анионный пентадецилсульфонат натрия ( $C_{15}H_{31}SO_3Na$  – ПДСН, VEB-LEUNA, >98%), неионный спирт гексадецил[полиоксиэтилена(25)] ( $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{25}H$  – ОС-25, Шебекино, Россия, >98%) и катионная четвертичная аммониевая соль химической формулы

$((Cl - C_6H_4 - OCH_2CH = CH - CH_2 - N(CH_3)_2 - CH_2COOC_9H_{17})Cl - CHAS, >98\%)$  применялись без дополнительной очистки.

Методы исследования: исследования проводились с помощью методов измерения поверхностного натяжения, УФ-спектроскопии и денситометрии. УФ-спектральные исследования проводились на приборе PGI UV-T60. Плотность растворов измеряли с использованием прибора DMA-4500 (Anton Paar, Austria), с точностью  $\pm(5 \cdot 10^{-5})$  г/см<sup>3</sup>. Растворы термостатировали с точностью  $\pm 0.01$  К. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) Ле в изученных системах определяли по изотермам поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) и на основе УФ-спектроскопических исследований [9]. Оптико-микроскопические исследования проводились с помощью поляризационного интерференционного микроскопа марки «Биолар». Стабильность эмульсии вода/толуол определяли, следя за перемещением границы раздела фаз [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ле практически не растворяется в воде (в воде только набухает) и в системе вода–толуол сорбируется на границе раздела фаз, ориентируясь полярной холиновой группой в сторону водной фазы. Вследствие этого становится возможным взаимодействие молекул воды и Ле. В молекуле Ле холиновая группа более чувствительна к различным воздействиям, что может привести к конформационным изменениям молекул Ле.

Свойства ПАВ-содержащих растворов во многом зависят от состояния ПАВ (домицеллярное или мицеллярное состояние). Поэтому в первую очередь были определены значения ККМ Ле в толуоле и ЭС. На рис. 1 приведены кривые зависимости оптической плотности систем Ле–спирт и Ле–толуол от концентрации Ле. На этих кривых наблюдаются точки излома, которые практически совпадают со значениями ККМ, полученными другими методами [11]. Причем некоторое отличие в значениях ККМ Ле в спирте (~2.0%) и в толуоле (~1.8%), по-видимому, является следствием разных полярностей этих растворителей. Дальнейшие исследования проводились при концентрации Ле ниже ККМ.

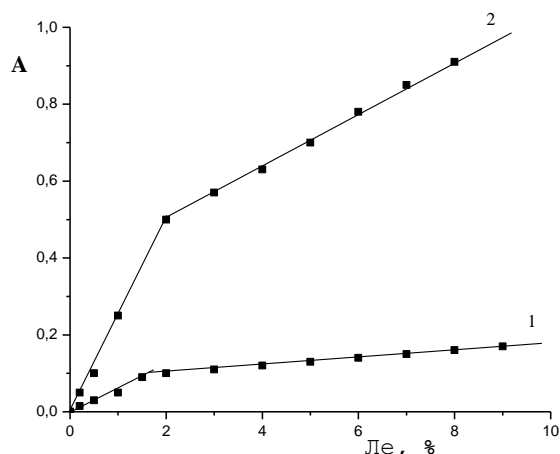


Рис. 1. Кривые зависимости оптической плотности систем Ле-толуол (1,  $\lambda=278$  нм) и Ле-ЭС (2,  $\lambda=283$  нм) от концентрации Ле,  $T=303.15$  К

На следующем этапе были изучены взаимодействия в водно-спиртовом растворе Ле методами спектроскопии электронного поглощения и денситометрии в домицеллярной области, так как при высоких концентрациях Ле происходит помутнение водно-спиртовых растворов Ле, что создает техническое препятствие для исследований.

Данные рис. 2 указывают на то, что при концентрациях Ле более 0.2% наблюдается увеличение интенсивности поглощения с ростом массовой доли воды. Увеличение массовой доли воды изменяет некоторые показатели среды (полярность, плотность, диэлектрическую проницаемость), вследствие чего увеличиваются ориентационные эффекты молекул Ле, приводящие к облегчению перехода электрона (это в основном относится к холиновой группе). Следствием этого является увеличение интенсивности электронного поглощения (рис. 2).

Изменение свойств системы Ле-ЭС-вода проявляется и на зависимости плотности изученной системы от концентрации Ле в отсутствие и в присутствии воды (рис. 3). Сравнивая кривые плотности для систем Ле-ЭС-вода и Ле-ЭС, приведенные на рис. 3, можно выявить, что, во-первых, в спиртовом растворе увеличение концентрации Ле приводит к монотонному росту плотности системы (рис. 3, кривая 1). Излом на кривой 1 (рис. 3) связан с образованием мицелл при концентрации Ле ~2%, что совпадает со значением ККМ, определенным методом УФ-спектроскопии (рис. 1). Во-вторых, присутствие воды в системе Ле-ЭС приводит к сложному ходу кривой зависимости  $\rho=f([Le])$  (рис. 3, кривая 2).

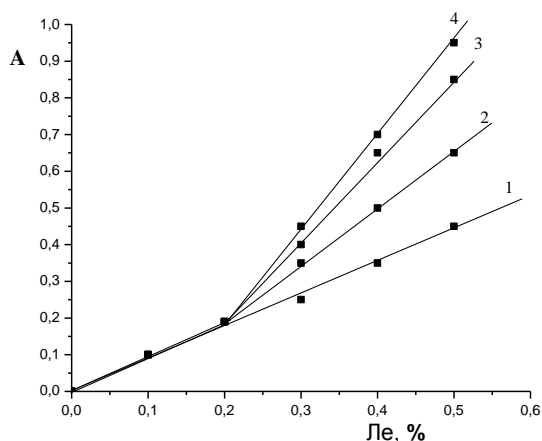


Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности системы Ле–ЭС–вода от концентрации Ле при разном содержании воды (мас.%): 1 – 0; 2 – 12; 3 – 24; 4 – 50;  $T=303.15$  К,  $\lambda=283$  нм

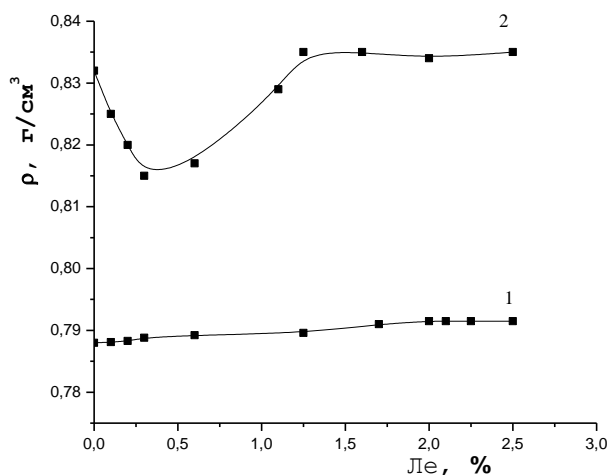


Рис. 3. Кривые зависимости плотности систем Ле–ЭС (1) и Ле–ЭС–вода (2, содержание воды 12 мас.%) от концентрации Ле,  $T=303.15$  К

При низких концентрациях Ле плотность системы в какой-то степени уменьшается, что является следствием изменения свойств среды. Эти изменения, по-видимому, приводят к формированию молекул Ле с вытянутой, линейной формой. Интересно отметить, что концентрация Ле, соответствующая минимуму плотности, примерно совпадает с концентрацией Ле, до которой присутствие воды практически не влияет на оптическую плотность водно-спиртовых растворов Ле (рис. 2). При дальнейшем увеличении концентрации Ле усиливаются гидрофобные

взаимодействия, приводящие к ассоциации молекул Ле, вследствие чего увеличивается плотность системы. Это приводит к мицеллообразованию, а так как присутствие воды усиливает гидрофобные взаимодействия, как следствие, то значение ККМ Ле в водно-спиртовых растворах ниже (оно равно  $\sim 1.5\%$ ), чем в растворе ЭС (рис. 3). И это естественно, потому что увеличение полярности среды вынуждает молекулы Ле к ассоциации.

На практике нередко Ле применяется в сочетании с другими ПАВ, в частности при стабилизации эмульсии. Ле имеет дифильное строение молекулы и, следовательно, должен проявлять поверхностную активность в спиртовом растворе. На рис. 4–6 приведены изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации Ле в присутствии ПАВ различной природы.

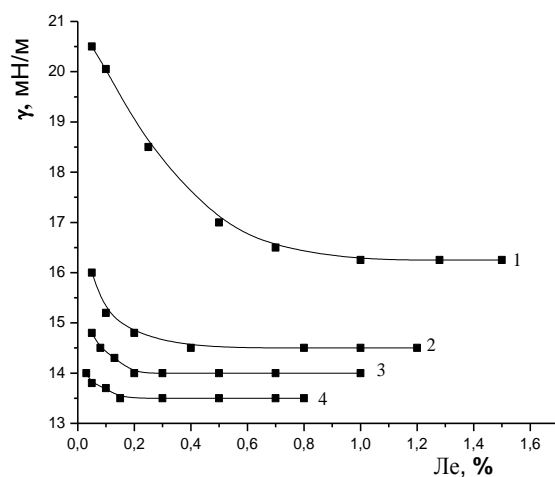


Рис. 4. Кривые зависимости поверхностного натяжения системы Ле–ОС-25–ЭС от концентрации Ле: 1 – [ОС-25]=0%; 2 – [ОС-25]=0.012%; 3 – [ОС-25]=0.02%; 4 – [ОС-25]=0.026%; T=303.15 К

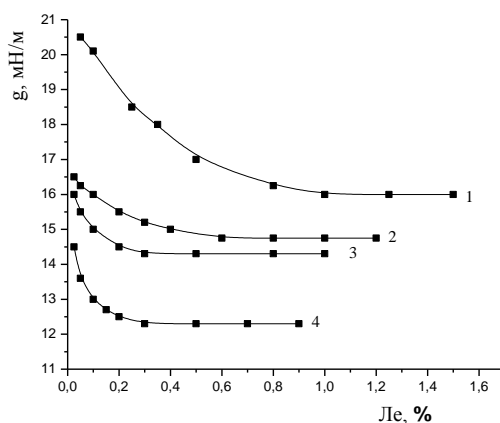


Рис. 5. Кривые зависимости поверхностного натяжения системы Ле–ПДСН–ЭС от концентрации Ле: 1 – [ПДСН]=0%; 2 – [ПДСН]=0.012%; 3 – [ПДСН]=0.02%; 4 – [ПДСН]=0.026%; T=303.15 К

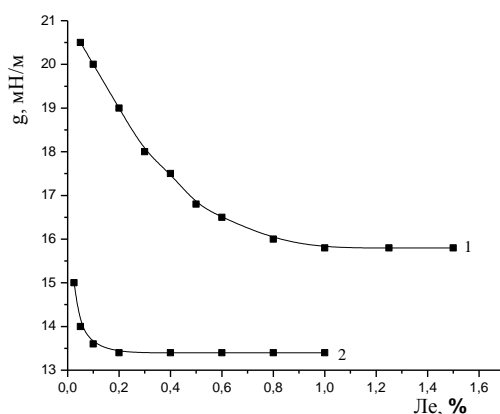


Рис. 6. Кривые зависимости поверхностного натяжения системы Ле–ЧАС–ЭС от концентрации Ле: 1 – [ЧАС]=0%; 2 – [ЧАС]=0.012%; T=303.15 К

Анализ полученных изотерм поверхностного натяжения показывает:

1. Добавление в систему Ле–ЭС второго ПАВ приводит к увеличению поверхностной активности системы.
2. С увеличением концентрации второго ПАВ поверхностное натяжение на границе воздух/спиртовый раствор уменьшается, что, по-видимому, связано с размещением молекул сравнительно низкомолекулярных ПДСН, ОС-25 и катионного ЧАС на границе раздела фаз. Вследствие этого ускоряется процесс перехода молекул из объема на поверхностный слой и обратно, что приводит к снижению поверхностного натяжения системы [12].

3. Присутствие в системе второго ПАВ способствует мицеллообразованию, и с ростом его концентрации ККМ Ле уменьшается (табл. 1).

Таблица 1  
Значения ККМ Ле в ЭС в присутствии ПАВ, T=303.15 К

[ПДСН]·10 <sup>3</sup> , моль/л	ККМ, %	[ОС-25]·10 <sup>4</sup> , моль/л	ККМ, %	ЧАС·10 <sup>3</sup> , моль/л	ККМ, %
0.00	1.84	0.00	1.84	0.00	1.84
0.38	0.42	0.90	0.45	0.27	0.07
0.64	0.07	1.51	0.06		
0.83	0.06	1.96	0.04		

С помощью оптико-микроскопических исследований был зафиксирован интересный факт. При низких концентрациях Ле и ПАВ система находится в гомогенном состоянии. Однако с увеличением концентрации ПАВ в системе образуются микрогетерогенные образования, т. е. молекулы Ле ассоциируются в мицеллы, что приводит к уменьшению ККМ Ле (табл. 1). Из этих данных можно заключить, что для практических целей совместное применение Ле и ПАВ уместнее при низких концентрациях Ле (ниже ККМ).

Таблица 2  
Значения времени полураспада (t) эмульсии вода/толуол. t<sub>1</sub>- при разных концентрациях Ле (в отсутствие ЭС) и t<sub>2</sub>-при разных концентрациях ЭС (концентрация Ле равна 1%). V<sub>вода</sub>:V<sub>толуол</sub>=1:2, T=303.15 К

[Ле], %	t <sub>1</sub> , мин	[ЭС], моль/л	t <sub>2</sub> , мин
0.00	1	0.0	30
0.25	7	1.1	35
0.50	20	2.2	40
1.00	30	4.4	48
3.00	60	6.6	54

Известно, что ЭС и Ле снижают межфазное натяжение на границе раздела фаз вода-толуол [3; 6–8; 13]. Обычно поверхностное натяжение ПАВ коррелируется с их стабилизирующей способностью [10; 12]. Следовательно, при применении спиртового раствора Ле можно ожидать высокую стабилизирующую способность. Для выявления этого факта изучалась стабильность эмульсии вода/толуол (объемное соотношение фаз V<sub>вода</sub>:V<sub>толуол</sub>=1:2). Данные табл. 2 показывают, что с ростом концентрации Ле время полураспада эмульсии вода/толуол увеличивается, что, в свою очередь, согласуется с литературными данными [14].

Однако стабилизирующая способность Ле увеличивается, если к раствору Ле-толуол добавить ЭС (табл. 2).

Стабильность эмульсии вода/толуол изучалась также при совместном применении Ле и анионного ПДСН. Установлено, что при совместном применении Ле и ПДСН стабильность эмульсии также увеличивается. Так, при концентрации ПДСН  $0.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л (ниже ККМ) и Ле – 0.3 % время полураспада эмульсии вода/толуол (соотношение фаз  $V_{\text{вода}}:V_{\text{толуол}}=1:2$ ) равно 40 мин. При отсутствии ПДСН время полураспада эмульсии вода/толуол в присутствии только Ле ( $[Le]=0.3\%$ ) равно 10 мин, а при  $[ПДСН]=0.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л (в отсутствие Ле) время полураспада эмульсии вода/толуол равно 15 мин. Важно отметить, что смесь ПДСН с Ле хорошо стабилизирует прямые эмульсии (соотношение фаз  $V_{\text{вода}}:V_{\text{толуол}}=2:1$ ). В отсутствие ПДСН время полураспада эмульсии толуол/вода в присутствии только Ле ( $[Le]=0.3\%$ ) равно 5 сек, при  $[ПДСН]=0.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л (в отсутствие Ле) время полураспада эмульсии вода/толуол равно 20 сек, а при их совместном применении (при тех же концентрациях) – 10 мин.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств водно-спиртовых растворов Ле указывает, что свойства среды сильно влияют на закономерности физико-химических параметров системы. С ростом массовой доли воды в изученной системе усиливаются гидрофобные взаимодействия, что непосредственно влияет на процесс мицеллообразования. На физико-химические и коллоидные свойства водно-спиртовых растворов Ле влияет также присутствие второго ПАВ. В частности, показано, что стабилизирующая способность Ле увеличивается в присутствии анионного ПДСН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проведения государственных работ в сфере научной деятельности (№ 4.1325.2014/К).

### Список литературы

1. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: Мир, 1985. С. 333.
2. Поверхностно-активные вещества: справочник. / под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.
3. Aroyan S.A., Harutyunyan R.S., Grigoryan I.D., Beyleryan N.M. // J. Balkan Tribological Association. 2008. V. 14, № 1. P. 59.
4. Schmidt J., Prignitz R., Peschka D., Münch A., Wagner B., Bansch E., Peukert W. // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 386. P. 240.
5. Сторож Г.Ф., Юрженко А.И. // Коллоидный журнал 1963. № 1. С. 77.
6. Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // Уч. зап. Ереванского ГУ. 1982. № 2. С. 79.



7. Арутюнян Р.С. Топохимические и кинетические особенности радикальных процессов полимеризации и окисления в водных эмульсиях: дисс... д-ра. хим. наук, Ереван, 1996.
8. Апоян С.А. Кинетические закономерности полимеризации акриловой кислоты в обратной эмульсии, стабилизированной лецитином: дисс... канд. хим. наук, Ереван, 2008.
9. Практикум по коллоидной химии. / под ред. П.Э. Неймана. М.: Высшая школа, 1972, 125 с.
10. Эмульсии. / под ред. Ф. Шермана. Л.: Химия. 1972.
11. Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Г., Г.С. Симонян, С.А. Акопян, В.В. Григорян, М.В. Григорян, Бейлерян Н.М. // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 5. С. 846.
12. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
13. Shinoda K., Araki M., Sadaghiani A., Khan A., Lindman B. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 989.
14. El-Shattory Y., El-Magoli Salwa B., Abu-Ria S.H., Megahed M.G. // Grasas y Aceites. 1999. V. 50. №. 4. P. 260.

## SOME PHYSICO-CHEMICAL AND COLLOIDAL PROPERTIES OF LECITHIN-ETHYL ALCOHOL-WATER SYSTEM

L.R. Harutyunyan<sup>1</sup>, R.S. Harutyunyan<sup>1</sup>, S.D. Khizhnyak<sup>2</sup>,  
P.M. Pakhomov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Yerevan State University, Armenia

<sup>2</sup>Tver State University

Some of the physico-chemical and colloid properties of lecithin in water-alcohol solutions have been studied. The values of critical micelle concentration of lecithin in ethyl alcohol and water-alcohol solutions were determined by UV-spectroscopy and densitometry. Effect of different type surfactants on the properties of lecithin-ethyl alcohol systems also was studied. It was shown that the presence of second surfactant in the lecithin-ethyl alcohol system decreasing the critical micelle concentration of lecithin and increasing the ability of lecithin to stabilize inverse emulsions.

**Keywords:** *lecithin, critical micelle concentration, densitometry, surface tension, UV-spectroscopy*

*Об авторах:*

АРУТЮНЯН Лусине Ромиковна – кандидат химических наук, доцент Ереванского государственного университета, e-mail: [lusinehar@ysu.am](mailto:lusinehar@ysu.am)

АРУТЮНЯН Ромик Суренович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедры неорганической и аналитической химии Ереванского государственного университета, e-mail: [romik@ysu.am](mailto:romik@ysu.am)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая ла-

*Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 2.*

бораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)