

- 2005. -285. -P. 59—65.
12. Heath J.R., Le Goues F.K. // Chem. Phys. Lett. -1993. -208. -P. 263—267.
  13. Greytak A.B., Lauhon L.J., Gudixsen M.S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2004. -84. -P. 4176—4182.
  14. Dailey J.W., Taraci J., Clement T. et al. // J. Appl. Phys. -2004. -96. -P. 7556—7563.
  15. Kamins T.I., Li X., Williams R.S. // Nano Lett. -2004. -4. -P. 503—507.
  16. Seifert G., Kuyler Th., Hajnal Z. et al. // Solid State Commun. -2001. -119. -P. 653—657.
  17. Frauenheim Th. // Nanotubes and nanowires. -SPIE Annual Meeting, 2003.
  18. Ziegler K.J., Harrington P.A., Ryan K.M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -2003. -15. -P. 8303—8309.
  19. Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B. et al. // Carbon. -1996. -34. -P. 1249—1253.
  20. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X. et al. // Science. -1996. -274. -P. 1701—1706.
  21. Hornyak G.L., Schneider J.J., Czap N. et al. // Abstr. 4th Int. Conf. on Nanostructure Materials NANO'98. -Stockholm, 1998. -P. 84
  22. Nielsch K., Castaco F. J., Matthias S. et al. // Adv. Engineer. Mater. -2005. -7. -P. 217—224.
  23. Fan S.S., Chapline M.G., Franklin N.R. et al. // Science. -1999. -283. -P. 512—517.
  24. Chhowalla R.M., Teo K.B.K., Ducati C. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -90. -P. 5308—5312.
  25. Bower C., Zhou O., Zhu W. et al. // Appl. Phys. Lett. -2000. -77. -P. 2767—2773.
  26. Sohn J.I., Lee S., Kim H. // Ibid. -2001. -78. -P. 901—907.
  27. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L. et al. // Ibid. -1993. -62. -P. 657—659.
  28. Sha J., Niu J., Ma X. et al. // Adv. Mater. -2002. -14. -P. 1219—1225.
  29. Wangner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. -1964. -4. -P. 89—95.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 25.01.2011

УДК 544.77.33; 544.778.3; 665.37

**В.І. Біленька, Г.С. Поп**

## **СТРУКТУРА ТА КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТИДОВМІСНИХ ОЛІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

Досліджено склад та колоїдно-хімічні властивості (поверхневий натяг, адсорбція, солюбілізація, реологія) фузу, гідрофузу та кофосу, які утворюються як побічні продукти у процесі очищення олій. Проаналізовано колоїдну структуру фосфоолієвмісних композицій у взаємозв'язку з особливостями їх поведінки у середовищах різної полярності. Розвинено уявлення про двошарову міцелярну структуру ПАР у розведених водних та вуглеводневих середовищах. Зважаючи на високу солюбілізаційну й адсорбційну здатність природних ПАР у складі олієвмісних продуктів на їх основі одержано низку зворотних емульсійних систем, які характеризуються, порівняно з очищеними фосфатидами, високою структурованістю та стійкістю у часі.

Останнім часом через пошук виробництва біодизелю (метилові чи етилові естери кислот олій) і зростання обсягів виробництва фосфатидів як побічних продуктів актуальним є їх використання для технічних потреб, зокрема, як екологічно безпечних реагентів комплексної дії для нафтогазовидобувної промисловості [1] — диспергаторів-стабілізаторів інвертних систем, інгібіторів корозії, адгезивів і гідрофобізаторів. Спроби безпосереднього використання амонійно-фосфатидних солей у вигляді прямих емульсій “олія у воді” (о/в) як технологічних систем для глушіння свердловин не дали бажаних результатів через за-

купорку порового простору водним фільтратом і набряканням нафтонасичених порід колектора [2]. З метою усунення цих недоліків у даній роботі акцент зроблено на створенні емульсійних систем зворотного типу. Доцільність застосування фосфатидів у цих композиціях беззаперечна як з міркувань кваліфікованого використання побічних продуктів очищення олій [3], так і з боку захисту навколишнього природного середовища, оскільки на стадії утилізації відпрацьованих систем на вуглеводневій основі рослинні фосфатиди, завдяки аутооксидатії і відщепленню жирних кислот, легко розщеплюються мікроорганізмами.

© В.І. Біленька, Г.С. Поп, 2011

Виходячи з викладеного, метою роботи є вивчення складу, структури і властивостей фосфатидовмісних олій з наступним розробленням на їх основі екологічно безпечних поверхнево-активних систем.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Основним джерелом фосфатидів були олії, а саме найбільш збагачені ними вторинні продукти, які утворюються у процесі очищення і рафінації олій — фуз, гідрофуз та кофос. У дослідженнях використано наведені нижче речовини.

Фуз — продукт самочинного осадження у відстійних баках, що являє собою інвертну дисперсію води (31 %) в олії (51 %), стабілізовану фосфатидами (18 %); густа коричнева маса із запахом олії з густиною  $998 \text{ кг/м}^3$  і температурою замерзання  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Гідрофуз — мастилоподібний продукт світло-коричневого кольору з густиною  $1100 \text{ кг/м}^3$  і температурою замерзання  $-(1-2) \text{ }^\circ\text{C}$ , що утворюється при обробленні олій водяною парою з температурою  $55-60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Він являє собою стійку емульсію олії (22 %) у воді (50 %), стабілізовану фосфатидами (28 %).

Кофос (концентрат фосфатидний) — коричнева маса із суміші фосфатидів (47 %) і олії (52.5 %) із залишковою вологістю 0.5 %. Його одержують шляхом висушування фосфатидної емульсії у вакуумі (266 кПа) при температурі  $70-90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Відповідно до ТУ 9146-203-00334534-97, кофос — текучий в'язкий продукт з густиною  $1087 \text{ кг/м}^3$  і температурою замерзання  $-6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Середня молекулярна маса кофосу соняшникової олії, розрахована на основі їх жирнокислотного складу (% мас.):  $C_{16:1}$  — 11.7 %;  $C_{18:0}$  — 4.9;  $C_{18:1}$  — 19.8;  $C_{18:2}$  — 54.3;  $C_{20:0}$  — 3.6;  $C_{20:1}$  — 5.4 %, складає 762.

У роботі використані також виділені з кофосу і очищені переосадженням ацетоном з 1 %-х розчинів у хлороформі лецитинова та кефалінова фракції [4].

Водні дисперсії для досліджень готували на бідистильованій воді, а вуглеводневі — на очищених неполярних розчинниках (гексан—гексадекан) з концентрацією ПАР  $7.3 \cdot 10^{-5}$ — $4.5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Інвертні емульсійні системи отримували наступним чином. У скляному стакані ємністю 150 см<sup>3</sup> диспергували розраховану кількість ПАР у відповідному органічному розчиннику (наприклад, гексадекані з  $T_{\text{кип}} = 270 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $\rho = 773 \text{ кг/м}^3$ ). В утворений вуглеводневий розчин при перемішуванні

зі швидкістю обертання 7000 об/хв невеликими порціями додавали водну фазу. Поступове введення води попереджає утворення множинної емульсії, забезпечує рівномірний розподіл дисперсної фази по об'єму і прискорює утворення стійких емульсій. Далі емульсію при сталому режимі перемішування витримували 10 хв для гомогенізації системи і досягнення нею сталих фізико-хімічних параметрів.

Вивчення поверхнево-активних властивостей фосфатидів на межі поділу фаз вода—повітря чи вуглеводень—повітря проводили методом Вільгельмі — зважуванням платинової пластинки при температурі  $30-60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Реологічні властивості водних і вуглеводневих дисперсій фосфатидів та їх емульсійних систем визначали на віскозиметрі Reotest-2 при градієнтах швидкості 1312 та  $145.8 \text{ с}^{-1}$ . Для врівноваження систем їх термостатували 15—20 хв у вимірних ємностях віскозиметра. Стійкість емульсій оцінювали візуально за розшаруванням систем при температурі 20 і  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.** Відомо, що фосфатиди як природні ПАВ здатні знижувати поверхневий натяг [4]. З рис. 1 видно, що досліджувані фосфатидовмісні олії мають аналогічні властивості. Фуз, завдяки додатковій гідрофобізації адсорбційного шару молекулами тригліцеридів, проявляє підвищену поверхневу активність у порівнянні з більш гідрофільним гідрофузом та, відповідно, відмінною структурною організацією молекул у водних розчинах.

Стосовно лецитинової фракції відносно кефа-

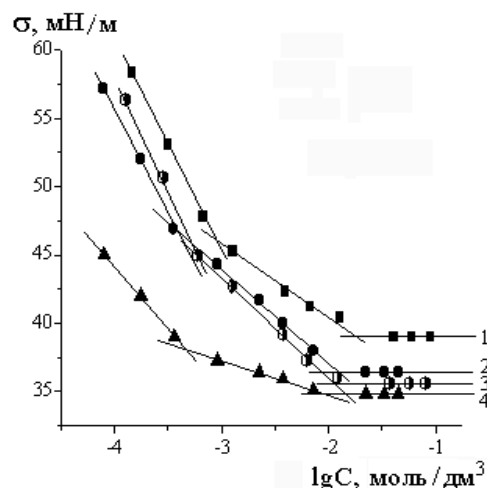
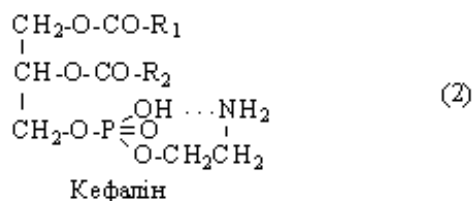
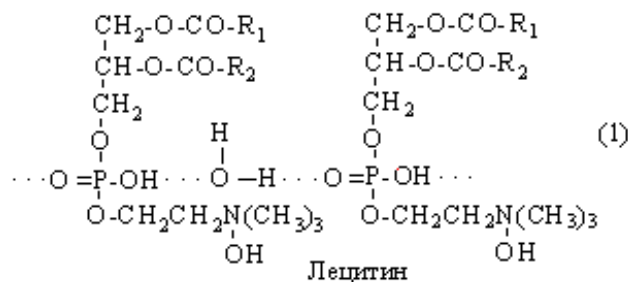


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів рослинних фосфатидів: 1 — кефалінова фракція; 2 — гідрофуз; 3 — лецитинова фракція; 4 — фуз.

лінової бачимо, що перша характеризується вищою поверхневою активністю, оскільки молекули лецитину, як це видно із схеми (1), легко приєднують воду й утворюють при її надлишку замкнуті ламели (везикули) з розмірами 0.02—100 мкм [5]:



Інша справа з фосфатидилетаноламінами і фосфатидилсеринами у складі кефалінової фракції, які не спроможні зв'язувати воду через утворення сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між групами  $-\text{NH}_2$  етаноламіну та  $-\text{OH}$  фосфорного залишку (2) [6], що перешкоджає вільному проникненню молекул води до полярних груп молекул фосфатидів. За таких умов їх гідратація істотно зменшується, формування асоціатів в об'ємі розчинів та адсорбція молекул на поверхні поділу фаз уповільнюється, що збільшує час досягнення рівноваги і спричиняє підвищення поверхневого натягу ( $\sigma$ ).

На ізотермах поверхневого натягу водних дисперсій фосфатидів (рис. 1) чітко прослідковується наявність двох критичних концентрацій міце-

лоутворення —  $\text{ККМ}_1$  та  $\text{ККМ}_2$ . Поява їх зумовлена, як і для інших ПАР, формуванням в об'ємі розчину різних структур та фазовими переходами. Зокрема, утворенням доміцелярних асоціатів з декількох молекул фосфатидів при  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, сферичних міцел при вмісті ПАР  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ( $\text{ККМ}_1$ ), циліндричних чи дископодібних міцел (біцел) при  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, з яких надалі утворюються їх стопки і реєструються як  $\text{ККМ}_2$ . При концентрації ПАР  $> 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> формуються рідинно-кристалічні коагуляційні структури, які властиві ПАР, схильним до самоорганізації. Наближене число агрегації молекул фосфатидів, які входять до складу сферичної міцели, розраховане за формулами, наведеними нижче [7], складає 454:

$$\begin{aligned}
 N &= 4\pi l_c^3 / 3v_c; \\
 l_c &= 1.5 + 1.265n_c; \\
 v_c &= 27.4 + 26.9n_c,
 \end{aligned}$$

де  $N$  — число агрегації;  $l_c$  — довжина вуглеводневого радикалу, Å;  $v_c$  — об'єм вуглеводневого радикалу, Å<sup>3</sup>;  $n_c$  — кількість атомів вуглецю у вуглеводневному радикалі.

Як і очікувалося, з підвищенням температури поверхневий натяг закономірно зменшується до величин 32—35 мН/м і відповідно змінюється гранична адсорбція фосфатидів, яка залежить, як видно з таблиці, від ступеня гідратації природних ПАР. Для лецитинової фракції найбільший ступінь гідратації й максимальне збагачення адсорбційного шару молекулами ПАР зафіксовано в області 40 °С, для кефалінової — при 50 °С. Така поведінка ПАР добре корелює з особливостями структури їх молекул. Гідратація лецитинів настає найшвидше і при нижчій температурі, оскільки вони є найбільш полярними речовинами, які не ут-

#### Характеристики поверхневого шару фосфатидів на межі поділу фаз вода—повітря

$t, ^\circ\text{C}$	Гідрофуз			Фуз			Лецитинова фракція			Кефалінова фракція		
	$\Gamma_{\text{max}}, \text{моль/м}^2$	$S_0 \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\sigma \cdot 10^8, \text{м}$	$\Gamma_{\text{max}}, \text{моль/м}^2$	$S_0 \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\sigma \cdot 10^8, \text{м}$	$\Gamma_{\text{max}}, \text{моль/м}^2$	$S_0 \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\sigma \cdot 10^8, \text{м}$	$\Gamma_{\text{max}}, \text{моль/м}^2$	$S_0 \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\sigma \cdot 10^8, \text{м}$
30	$7.4 \cdot 10^{-5}$	2.2	5.1	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.10	1.1	$3.8 \cdot 10^{-5}$	4.4	2.7	$2.3 \cdot 10^{-5}$	7.1	1.5
40	$5.6 \cdot 10^{-5}$	2.9	4.3	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.14	0.76	$4.2 \cdot 10^{-5}$	4.0	3.1	$2.0 \cdot 10^{-5}$	8.3	1.3
50	$4.3 \cdot 10^{-5}$	3.8	3.3	$7.4 \cdot 10^{-6}$	0.22	0.56	$2.7 \cdot 10^{-5}$	6.1	2.0	$2.5 \cdot 10^{-5}$	6.9	1.6
60	$2.1 \cdot 10^{-5}$	7.9	1.4	$7.2 \cdot 10^{-6}$	0.21	0.51	$2.3 \cdot 10^{-5}$	7.1	1.7	$1.8 \cdot 10^{-5}$	8.9	1.2

ворюють внутрішньомолекулярних водневих зв'язків через повну трансформацію протону групи Р-ОН і зв'язування його з утворенням групи амонію. У фосфатидів кефалінової фракції енергія гідратації менша через утворені внутрішні зв'язки, які при підвищенні температури до 50 °С слабшають, що забезпечує доступ молекулам води до найбільш полярного залишку фосфорної кислоти. У фузу та гідрофузу максимальне насичення поверхневого шару відмічено вже при 30 °С завдяки вихідній гідратованості суміші фосфатидів у продуктах у процесі їх одержання. З підвищенням температури адсорбція знижується внаслідок посиленого теплового руху молекул фосфатидів і десорбції їх з поверхні поділу фаз.

На відміну від водних дисперсій, у яких величина адсорбції  $\Gamma > 0$ , вуглеводневі дисперсії мають  $\Gamma = 0$ , тобто поверхнева активність на межі поділу фаз вуглеводень—повітря не проявляється, оскільки міжмолекулярна взаємодія фосфатидів між собою чи їх міцелами більша, ніж з молекулами середовища. Об'єднання фосфатидів відбувається за допомогою різних міжмолекулярних сил [8]: слабких хімічних, зумовлених утворенням водневих зв'язків та комплексів; орієнтаційних для молекул з постійним жорстким диполем; індукційних для молекул з постійним диполем; дисперсійних для миттєвих диполів, утворених завдяки певному положенню електронів у молекулі. Приведені взаємодії та наявність потужної гідрофільної області, яка представлена фосфорним залишком, сприяють швидкій асоціації фосфатидів навіть за невеликої їх кількості. Зокрема, утворення сферичних міцел проходить за участю всього 4–5 молекул [9]. За таких умов поверхневий натяг вуглеводневих дисперсій не залежить від вмісту фосфатидів і відповідає поверхневому натягу чистого розчинника.

Більш інформативно за трансформацією міцел в об'ємі водних і вуглеводневих дисперсій можна прослідкувати за реологічними дослідженнями. Як видно з рис. 2, на якому приведені ізотерми ефективної в'язкості гідрофузу, із збільшенням концентрації ПАР в обох випадках в'язкість зростає мало, далі більш інтенсивно і, нарешті, — стрибкоподібно. Характер кривих однаковий, відповідно, в об'ємі проходить формування однотипних міцелярних структур. Ймовірно, при вмісті ПАР  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> формуються поодинокі сферичні асоціати близької форми та розмірів, які не взаємодіють між собою, у зв'язку з чим дисперсії мають найменшу ньютонівську в'язкість, яка підпо-

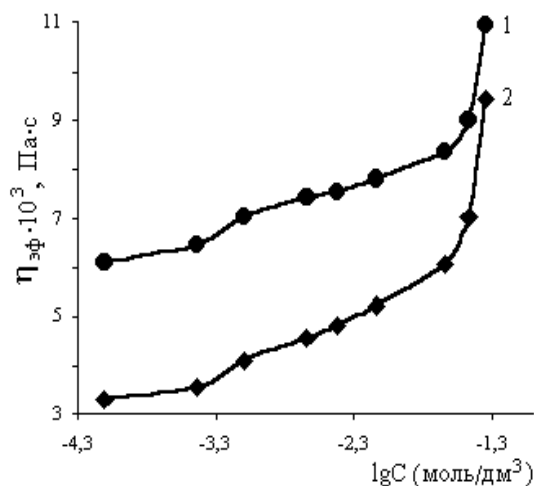


Рис. 2. Залежність в'язкості розведених вуглеводневих (1) та водних (2) дисперсій від концентрації фосфатидів.

рядковується рівнянню Ейнштейна [10]:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \cdot \varphi),$$

де  $\eta$  — в'язкість розчину;  $\eta_0$  — в'язкість розчинника;  $\varphi$  — об'ємна частка дисперсної фази;  $\alpha$  — коефіцієнт, що залежить від форми частинок ( $\alpha = 2.5$ ).

Підвищення кількості ПАР до  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> приводить до зростання об'єму і кількості сферичних міцел з поступовим трансформуванням їх у циліндричні міцели. Зокрема, у водних дисперсіях термодинамічна нестабільність сферичних міцел та перехід їх у циліндричні зумовлена посиленням гідрофобного зв'язування молекул фосфатидів між собою, у вуглеводневих — посиленням диполь-дипольних взаємодій та гідрофільного зв'язування молекул ПАР у міцелах. Такі міцелярні перебудови забезпечують підвищення реологічних показників і наділяють системи аномальними властивостями, що відображаються у зменшенні величин в'язкості при збільшенні градієнту швидкості. Відповідно, системи вже є неньютонівськими, псевдопластичними.

Наступне збільшення концентрації фосфатидів до  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> надає системам високої структурованості, що віддзеркалюється різким підвищенням в'язкості через формування вже ламелярних мезофаз та об'ємних просторових структур з молекул ПАР у водному середовищі чи масивних циліндричних (дископодібних) міцелярних структур у вуглеводневому розчиннику. Слід відмітити, що згідно з роботою [5] фосфатидам не властиве утворення рідинно-кристалічних мезофаз у неполярних розчинниках.

Як видно з рис. 2, ідентичні за концентрацією фосфатидів розведені вуглеводневі дисперсії, порівняно з водними, характеризуються більшою в'язкістю, завдяки солюбілізованій воді, яка локалізована у полярній частині міцел. Присутні у водних дисперсіях тригліцериди розташовуються у гідрофобному ядрі й частково — у малополярній області міцел, утвореній залишками гліцерину.

Наявність у молекулах фосфатидів об'ємних біполярних частин й надійного екранування води чи олії у розведених дисперсіях будь-якого типу дозволяє припустити, що фосфатидам властива незвична двошарова модель будови міцел. Формування такої структури в сферичних міцелярних асоціатах детально описано авторами [11, 12] в оксигетильованих діазонілфенолах (ОДНФ). Структура останніх підтверджена методами фото-кореляційної та ЯМР-спектроскопії, малокутового розсіювання рентгенівських променів і нейтронів. На нашу думку, як і в ОДНФ, рослинні фосфатиди і тригліцериди у воді формують пошарову структуру: гідрофобне ядро — ліпофільно-гідрофільний шар — гідрофільний шар. На рис. 3 схематично зображено таку міцелярну структуру. Видно, що довгі вуглеводневі ланцюги ( $C_{16}$ – $C_{20}$ ) ацильних залишків формують внутрішнє гідрофобне ядро, малополярні (С–О–С)-групи фосфатидів та тригліцеридів — перехідний гідрофобно-гідрофільний шар, а найбільш полярний залишок фосфорної кислоти та функціональні групи холіну, коламіну, серину тощо — зовнішню гідрофільну оболонку.

У вуглеводневих розчинах, навпаки, об'єднання фосфатних груп зумовлює утворення компактного гідрофільного ядра. Паралельно до полярної частини прилягають функціональні групи — холін, коламін, серин. Останні, разом з малополярними залишками гліцеридів, формують перехідний гідрофільно-ліпофільний шар, а вуглеводневі ацильні радикали утворюють гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну та малополярну частини від неполярного середовища.

У концентрованих водних дисперсіях фосфатиди та триацилгліцериди утворюють змішану ламелярну рідиннокристалічну мезофазу  $L_{\alpha}$ , що складається з паралельно розміщеними ламелами у вигляді бімолекулярного шару. Полярні групи молекул фосфоліпідів зорієнтовані до поверхні бішарів, а вуглеводневі радикали разом

з гліцеридами заповнюють внутрішній об'єм ламел. Вода формує водневий прошарок між ними та гідратну оболонку полярних груп, як це зображено на рис. 4 (1).

Автори робіт [13, 14] на основі даних флюоресценції припускають, що, окрім глобулярної та біцелярної структур, формуються ще й ліпосфероїди (біцела + глобулярна міцела, рис. 4 (2)), кількість та стійкість яких є найвищою через інтердигитивне розташування молекул ліпідів, тобто за особливим контактом як "ключ до замку". Виходячи з цього та власних досліджень можна припустити, що гідрофуз, який містить 22 % фосфатидів та 50 % води і є типовою емульсією о/в, поруч з

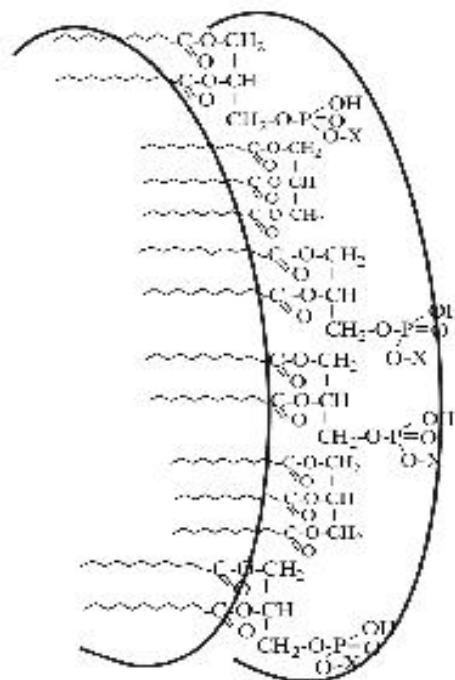


Рис. 3. Двошарова міцелярна структура фосфатидів і тригліцеридів у воді.

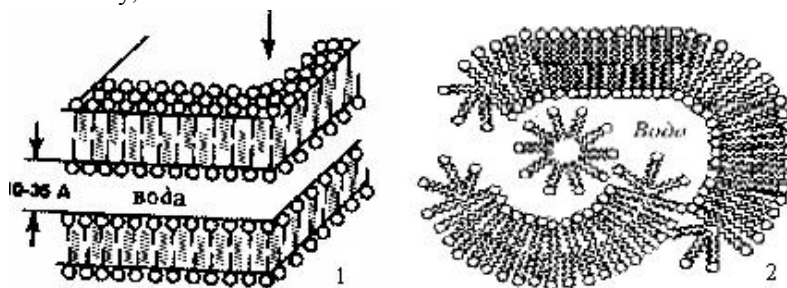


Рис. 4. Схематичне зображення ламелярної рідиннокристалічної мезофазу (1) [5] та ліпосфероїду (2) [13].

ламелярною мезофазою формує також складні ліпосфероїди. Висококонцентровані інвертні системи фузу та кофосу (18 і 47 % фосфатидів відповідно) складаються переважно з циліндричних (дископодібних) міцел та ліпосфероїдів зворотного типу. Структурну організацію фузу, гідрофузу та кофосу зображено на рис. 5.

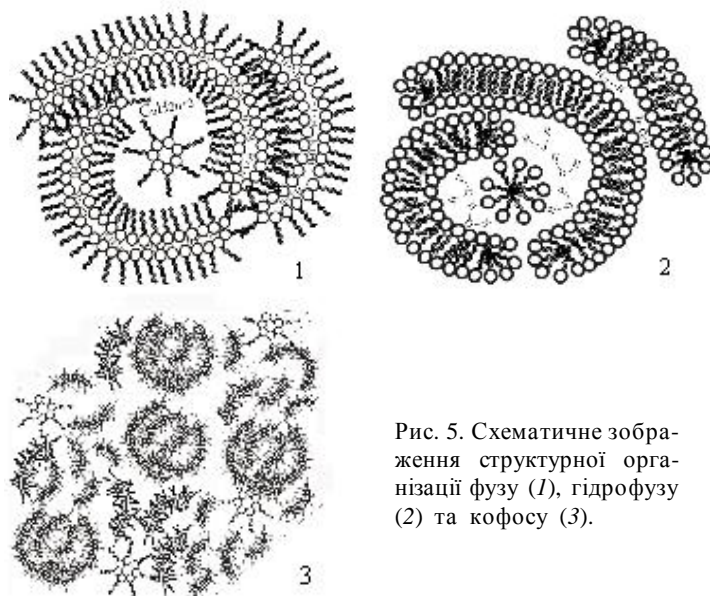


Рис. 5. Схематичне зображення структурної організації фузу (1), гідрофузу (2) та кофосу (3).

Справедливість такої складної організації підтверджується властивостями фосфатидовмісних систем. Встановлено, що порівняно з очищеними фосфатидами, наприклад, лецитином, який солюбілізує до 8 % мас. *n*-алканів [5], гідрофуз зв'язує майже у 2 рази більше — до 15 % мас. Останні локалізуються у різних місцях змішаної ламелярної мезофазы та ліпосфероїдів, а саме у неполярній частині біцел, частково у ліпофільному ядрі сферичних міцел і перехідному гідрофільно-ліпофільному шарі. Колоїдна розчинність *n*-алканів зумовлена як молекулярними взаємодіями між розчинником та неполярною частиною фосфатидів, так і додатковим включенням до складу мезофазы, окрім лецитинів, фосфатидилсеринів, фосфатидилетаноламінів і гліцеридів. Сумісна дія складових та структури фосфатидів у загальному надає високої структурованості й спричиняє значне збільшення об'єму продукту, що, як відмічають автори [15], зумовлено ростом агрегатів та їх набряканням по мірі збільшення зв'язаного вуглеводню. Алкани проникають поміж вуглеводневих ланцюгів фосфоліпідів і збільшують у цій області латеральний тиск. Останній забезпечує зростання безроз-

мірного упакувального параметру  $S_p$ , який відповідає за компактність молекул і сприяє фазовому переходу. Подальше зростання вмісту розчинника приводить до розпушування структури й обернення фаз з утворенням інвертних систем, яким притаманне закономірне зменшення в'язкості. Дані перетворення зумовлюють трансформацію ламелярної мезофазы  $L_\alpha$  у зворотну гексагональну, на що вказують і автори [16, 17].

Солюбілізація властива не тільки прямим концентрованим системам, але й зворотним, до яких належить фуз і кофос. Даний факт підтверджується утворенням стійких інвертних емульсій завдяки солюбілізації доданої води внутрішньою гідрофільною частиною міцел з наступним її емульгуванням. Максимально насичений водою продукт (48 % об. для фузу, 15 % для кофосу) змінює співвідношення вода—вуглеводень у бік утворення гідрофільних систем, внаслідок чого відбувається інверсія фаз. Вода при цьому формує сольватну оболонку навколо функціональних груп, збільшує ефективну площу перетину полярної області фосфатидів й одночасно зменшує параметр  $S_p$  [16, 17]. Колоїдна розчинність полярних розчинників зворотними системами є закономірним явищем, однак, як виявилось, фуз та кофос зв'язують і вуглеводні, відповідно до 18 і 4 %, що реєструється підвищенням реологічних властивостей. Найбільш прийнятним місцем для зв'язування вуглеводневої фази у зворотній системі фузу є внутрішня гідрофобна порожнина ліпосфероїдів поміж глобулярною міцелою і біцелами, область вуглеводневих радикалів біцел, а також перехідний гідрофільно-ліпофільний шар. Стосовно кофосу, то у нього процеси солюбілізації, зокрема неполярних розчинників, виражені надто слабо через високу ліофілізацію триацилгліцеридами. Підвищення вмісту вуглеводню, як і у випадку з гідрофузом, приводить до розрідження системи й втрати седиментаційної стійкості.

Узагальнюючи наведені вище результати досліджень, можна стверджувати, що фосфатидовмісні олійні композиції, маючи складну структурну організацію, володіють високою роботою адсорбції, здатні знижувати міжфазовий натяг, солюбілізувати значні кількості (фуз, гідрофуз) як полярних, так і неполярних розчинників й при цьому істотно підвищувати структуру дисперсних систем. Це дозволило розробити низку інвертних емуль-

сійних систем з керованими властивостями, відповідно до практичних потреб. З рис. 6, на якому зображена концентраційна залежність в'язкості, видно, що найбільш високов'язкими є емульсії, стабілізовані фосфатидами гідрофузу. Дещо слабша

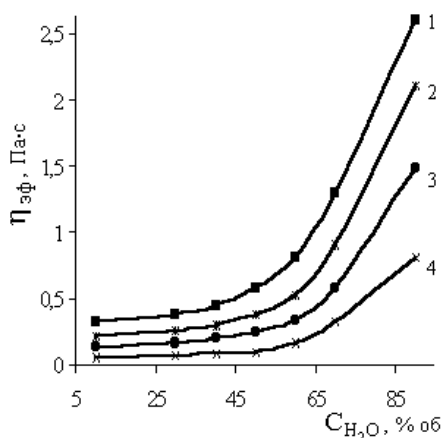


Рис. 6. Залежність в'язкості емульсійних систем від концентрації водної/вуглеводневої фази із вмістом ПАР 2 % об.: 1 — гідрофуз; 2 — фуз; 3 — лецитинова фракція; 4 — кофос.

структурованість систем на основі фузу, тоді як емульсії на кофосі взагалі мало структуровані й швидко розшаровуються. Високі структуроутворюючі властивості фосфатидів гідрофузу зумовлені тим, що вони, будучи найбільш гідратованими, формують об'ємну просторову сітку з водневих зв'язків і разом з вуглеводнями утворюють міцні гелеподібні адсорбційно-сольватні шари, які забезпечують високі реологічні властивості та стабільність систем (відділення вуглеводневої фази протягом 6 міс складає 3—5 %). У фосфатидів фузу незначна кількість самочинно поглинутої води сприяє формуванню більш пухкої сітки з водневих зв'язків, яка забезпечує меншу структурованість емульсійних розчинів й відповідно зростає кількість відшарованого вуглеводню до 15 %. За інших рівних умов таких результатів не вдалося одержати на кофосі. Інвертні емульсії, незалежно від його вмісту, — нестійкі й через 6—8 діб розшаровуються, що спричинено частковим розміщенням тригліцеридів у внутрішній порожнині ліпосфероїдів, які перешкоджають гідратації полярних груп та розрідженню ними адсорбційно-сольватного шару. При цьому менш поверхнево-активні тригліцериди заважають фосфатидам формувати щільний адсорбційний шар на поверхні поділу фаз і утворюють рідинно-розтягнуту плів-

ку, яка накладає певний відбиток на властивості емульсійних систем.

Помічено, що емульсії на основі лецитину, порівняно із розглянутими фосфатидовмісними продуктами, мають слабкі структуроутворюючі властивості та низьку стійкість. Утворюючи полімероподібні олеогелі при низьких концентраціях води (3—12 моль Н<sub>2</sub>О/моль лецитину) [18], молекули лецитину не здатні до об'ємного структурування дисперсійного середовища, що приводить до коагуляції емульсійних частинок. На кефаліновій фракції, через розглянуте вище внутрішньомолекулярне блокування гідрофільних груп, одержати стійкі емульсії не вдалося ні за яких умов — системи руйнуються миттєво.

Співставлення зворотних емульсійних систем на основі рослинних фосфатидів засвідчує, що за структуроутворюючою здатністю речовини розміщуються у наступному порядку (за спаданням): гідрофуз > фуз > лецитин > кофос > кефалін. Використання найбільш гідратованих фосфатидів, які входять до складу гідрофузу та фузу, завдяки своїй вихідній гелеподібній структурі дають унікальні можливості створювати різноманітні емульсійні композиції в широкому інтервалі співвідношення фаз (10—90 % об.) та мінералізації водної фази (5—30 % мас.), а введенням наповнювачів — суспензійні системи з регульованою густиною, що викладено у роботах [19, 20].

Приведені комплексні дослідження колоїдної структури фосфатидовмісних складів у поєднанні зі встановленими колоїдно-хімічними важелями керування їх властивостями дозволили розробити й запропонувати одержані зворотні композиції для закінчення та ремонту свердловин в умовах аномальних пластових тисків [21, 22].

**ВИСНОВКИ.** На основі літературних даних та власних експериментальних досліджень проведено узагальнення результатів стосовно складу, структури і властивостей фосфатидовмісних олій (фуз, гідрофуз, кофос), лецитинової і кефалінової фракцій. Показано, що рослинні продукти володіють поверхнево-активними властивостями на межі поділу фаз, завдяки яким забезпечують здатність до емульгування дисперсної фази з утворенням стійких систем прямого і зворотного типів.

В об'ємі розчинів при низькій концентрації ( $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) фосфатиди формують своєрідну двошарову мицелярну структуру: внутрішнє ядро — проміжний гідрофільно-ліпофільний шар — зовнішній шар, тоді як у високонцентрованих

розчинах ( $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) — змішані рідинно-кристалічні мезофази, ліпосфероїди. Наявність такої складної структурної організації надає фосфатидовмісним продуктам високої солюбілізуючої, емульгуючої й стабілізуючої здатності, що у поєднанні з керованою структурованістю та екологічною безпечністю дисперсних систем дозволило розробити й запропонувати низку зворотних композицій для закінчення і ремонту свердловин в умовах аномальних пластових тисків.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы состав и коллоидно-химические свойства (поверхностное натяжение, адсорбция, солюбилизация, реология) фуза, гидрофуза и кофоса, которые образуются как побочные продукты в процессе очистки растительных масел. Проанализирована коллоидная структура фосфомаслосодержащих композиций во взаимосвязи с особенностями их поведения в средах различной полярности. Развита представления о двухслойной мицеллярной структуре ПАВ в разбавленных водных и углеводородных средах. Учитывая высокую солюбилизационную и адсорбционную способность природных ПАВ в составе маслосодержащих продуктов, на их основе получены обратные эмульсионные системы, которые обладают, по сравнению с очищенными фосфатидами, высокой структурированностью и устойчивостью во времени.

**SUMMARY.** The composition and colloid-chemical properties (surface tension, adsorption, solubilization, rheology) of fuse, hydrofuse and kofose, which are formed as byproducts during the purification process of vegetable oils are considered. We analyzed colloidal structure of phosphor- and oil-containing compositions and peculiarities of their behavior in media of different polarity. Two-layer micellar structure of surfactants in the diluted water and hydrocarbon environments is considered. In view of the high solubilization and adsorption capacity of natural surfactants in the oil-containing products, there were obtained the number of inverse emulsion systems which, as compared to purified phosphatides, are more structured and stable in time.

1. Пат. 31553 Україна, МПК6 С 09 К 7/02, С 08 L 3/02. -Опубл. 13.12.2000.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
НАН України, Київ

2. Савула С.Ф., Держко Я.В. // 36. праць. наук.-практ. конф. "Стан і перспективи впровадження технологій інтенсифікації видобування газу та нафти на родовищах України". -Ів.-Франківськ, 2001. -С. 187—192.
3. Біленька В.І. Дис. ... канд. хім. наук. -ІБОНХ НАНУ, Київ, 2008.
4. Gaonkar Anilkumar G. // J. Colloid Interface Sci. -1991. -**149**, № 1. -Р. 256—260.
5. Щипунов Ю.А. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 4. -С. 328—350.
6. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П. Фосфолипиды растительных масел. -М.: Агропромиздат, 1986.
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -СПб.: Химия, 1992.
8. Еремін В.Н. Основы химической термодинамики. -М.: Высш. шк., 1974.
9. Elworthy P.H. // J. Phys. Chem. -1964. -**68**, № 12. -Р. 3448—3452.
10. Воловик Л.С., Ковалевська Е.І., Манк В.В. Колоїдна хімія. -Київ: УДУХТ, 1999.
11. Поп Г.С., Лебовка Н.І., Манк В.В. // Коллоид журн. -1993. -**55**, № 6. -С. 96—102.
12. Поп Г.С., Гарамус В.М., Мищенко Н.И. // Там же. -1994. -**56**, № 3. -С. 416—421.
13. Топалы В.П. // Биофизика. -2006. -**7**. -С. 135—156.
14. Топалы В.П., Топалы Э.Е. // Там же. -2006. -**7**. -С. 108—129.
15. Nelson P. // J. Chem. Phys. -1999. -**110**, № 19. -Р. 9673—9680.
16. Gruner S.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. -1985. -**82**. -Р. 3665—3669.
17. Gruner S.M. // Faraday Discuss. Chem. Soc. -1986. -**81**. -Р. 29—37.
18. Luisi P.L. // J. Colloid and Polymer Science. -1990. -**268**, № 4. -Р. 360—370.
19. Поп Г.С., Біленька В.І. // Экологические и ресурсосбережение. -2002. -№ 5. -С. 38—42.
20. Поп Г.С., Біленька В.І. // Катализ и нефтехимия. -2000. -№ 5-6. -С. 1—9.
21. Поп Г.С., Біленька В.І., Кучеровський В.М. // Матеріали наук.-техн. конф. "Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин у нафтогазовидобутку". -Ів.-Франківськ, 2000. -С. 30—33.
22. Декларац. пат. № 52981 Україна, А МПК7 С 09 К 7/02. -Опубл. 15.01.2003; Бюл. №1.

Надійшла 21.05.2010