СВОЙСТВА ПРЯМЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ТВИН-80 – ТОЛУОЛ – ВОДА

М.В. Потешнова, Н.М. Задымова, Е.В. Григорьев

(кафедра коллоидной химии, zadymova@colloid.chem.msu.ru; poteshnova@colloid.chem.msu.ru)

Методом ¹Н ЯМР исследованы прямые микроэмульсии в трехкомпонентной системе Твин-80-толуол-вода. Обнаружено, что 60% толуола локализовано в углеводородном ядре, а 40% – в оксиэтильном слое капель микроэмульсии. На основе полученных данных рассчитаны: число агрегации, радиус углеводородного ядра, толщина окасиэтильного слоя и площадь (Q), приходящаяся на молекулу ПАВ на поверхности углеводородного ядра. Показано, что укрупнение капель микроэмульсии прекращается при достижении значения Q, соответствующего предельной упаковке молекул НПАВ в межфазном слое.

Микроэмульсии как термодинамически устойчивые системы, содержащие надмолекулярные самоорганизованные ансамбли ПАВ, обладают рядом уникальных свойств, исследование которых важно как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Как правило, микроэмульсии представляют собой многокомпонентные системы (вода, масло, ПАВ, со-ПАВ, электролит). Образование наиболее простых трехкомпонентных микроэмульсионных систем (углеводород-ПАВ-вода) чаще всего наблюдается при использовании неионогенных ПАВ (НПАВ). При изменении температуры или состава в таких системах происходят макроскопические фазовые превращения, которые анализируются с помощью фазовых диаграмм [1-6]. В работах [1-3] фазовое поведение трехкомпонентных систем в зависимости от температуры, размера углеводородной и оксиэтильной частей молекулы НПАВ, природы масляной фазы представлено на диаграммах температура-состав. При постоянной температуре фазовые переходы, обусловленные изменением состава системы, отображаются диаграммами состояния. Диаграммы состояния для трехкомпонентных систем Тритон X-100-CHCl₃-вода [4] и Твин-20-олеиновая кислота-вода [5] характеризуются разнообразием фаз и областей, в которых жидкие изотропные или мезоморфные фазы находятся в равновесии. В работе [6] обсуждается взаимосвязь между фазовыми диаграммами температура-состав и диаграммами состояния на примере системы триоксиэтилированный октиловый спирт-декан-вода. Отмечено [6],

что диаграммы состояния НПАВ-вода-углеводород менее сложны для НПАВ с короткой углеводородной цепью.

Исследования свойств прямых трехкомпонентных микроэмульсий в литературе встречаются довольно редко. Так, были изучены термодинамические параметры микроэмульгирования (изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии) для прямых трехкомпонентных систем: Тритон X-100-CHCl₃-вода [4], Твин-20-коричный спирт-вода [7], Твин-80-толуол-вода [8]. Взаимосвязь микроструктуры насыщенных трехкомпонентных микроэмульсий, межфазного натяжения и эластичности межфазных пленок НПАВ изучена в работах [9, 10]. Так, в работе [9] для систем пентаоксиэтилендодециловый спирт (С12ОЕ5)-гептан-вода и С12ОЕ5-тетрадекан-вода обнаружено, что в интервале температур 293-315 К и концентрациях ПАВ (C_s), не превышающих 10 мас.%, в насыщенных солюбилизатом прямых микроэмульсиях частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют друг с другом, имеют сферическую форму, а их размер пропорционален значению солюбилизационной емкости (т.е. соотношению молекул солюбилизата и ПАВ в капле микроэмульсии). В работе [10] на примере оксиэтилированных спиртов (C₁₀OE₄, C₁₂OE₅, C₈OE₃) и насыщенных углеводородов (декан, октан, гептан, гексан) рассмотрено влияние размеров молекул НПАВ и солюбилизата на свойства образующихся прямых микроэмульсий (солюбилизационная емкость, размер и полидисперсность частиц, площадь, приходящаяся на молекулу

ПАВ на поверхности углеводородного ядра капли микроэмульсии-Q). Показано [10], что увеличение длины цепи НПАВ приводит к росту Q. Солюбилизационная емкость и радиус капель микроэмульсий увеличиваются при уменьшении размеров солюбилизата, в то время как полидисперсность и О практически не зависят от длины цепи солюбилизированного углеводорода [10]. Для системы С12ОЕ5-декан-вода был исследован «водный угол» фазовой диаграммы при постоянной температуре 295 К [11]. Обнаружено, что при увеличении концентрации солюбилизата форма частиц меняется от анизометричной к сферической, при этом образуются прямые микроэмульсии. Следует отметить, что даже в тех немногочисленных работах, где анализируется микроструктура прямых трехкомпонентных микроэмульсий, используются НПАВ, значения ГЛБ которых не превышают 13, т.е. немицеллообразующие в воде НПАВ [12, 13, 14]. Подобных исследований для мицеллообразующих НПАВ нами не обнаружено.

Ранее нами [15] были проведены исследования солюбилизации углеводородов водными мицеллярными растворами Твин-80 (ГЛБ = 15 [16]). Обнаружено [15], что насыщение водных растворов НПАВ Твин-80 толуолом приводит к образованию микроэмульсий 1 типа по классификации Винзора [17], т.е. прямых микроэмульсий, находящихся в равновесии с избытком масляной фазы. Кроме этого, было исследовано влияние толуола на свойства мицелл Твин-80 в водной среде [18]. Оказалось, что по мере солюбилизации толуола в мицеллах Твин-80 происходит увеличение размеров, чисел агрегации (N) и степени гидратации мицелл ($n_{W/OF}$). Показано [18], что толуол сначала локализуется в углеводородном ядре и только после того, как исчерпана его солюбилизационная емкость, происходит накопление толуола в оксиэтильном слое мицеллы. Целью данной работы было исследование микроструктуры прямой микроэмульсии в трехкомпонентной системе Твин-80-толуол-вода.

Объекты исследования

Исследованное НПАВ – сорбитан бис(полиоксиэтилен)-моноолеат (Твин-80), число оксиэтильных (*OE*) групп – 20. Твин-80 относится к классу биоразлагаемых и малотоксичных НПАВ, применяется в фармацевтической и пищевой промышленности. Во избежание биоразложения Твин-80, все его растворы содержали незначительные добавки азида натрия (0,01%), обладающего бактерицидными свойствами [18, 19]. В работе использовались: Твин-80 (*Ferak*), марки "ч.", степень чистоты 98%; толуол марки "х.ч." (для хроматографии), ТУ 6-09-786-76; трижды дистиллированная вода и азид натрия (*Merck*) марки "ос.ч."

Методы исследования

1. Измерения поверхностного натяжения (σ) проводили методом максимального давления в газовом пузырьке на приборе конструкции Пугачевича [20] с точностью $\pm 0,02$ мН/м. Методика измерений подробно описана ранее [21]. Время формирования межфазной поверхности варьировали от 2 до 60 мин, что позволяло достигать адсорбционного равновесия. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,2$ К в воздушном термостате с принудительным перемешиванием воздуха. Измерения проводили при температуре T = 293 К.

2. ¹Н ЯМР-спектры высокого разрешения регистрировали на спектрометрах Varian VXR-400 с рабочей частотой 400 МГц и Bruker DRX 500 с рабочей частотой 500 МГц. Химические сдвиги δ (в м.д.) нормировали относительно сигнала *HDO*. Измерения проводили при 300 К, используя ЯМР ампулы диаметром 5 мм. Образцы микроэмульсий готовили путем насыщения 0,01 М раствора Твин-80 толуолом в бюретке в отсутствие перемешивания [15]. Концентрация толуола (Ст) в исследуемых образцах микроэмульсий контролировалась рефрактометрически [15] и составляла 7,5×10⁻²М. Перед спектральным анализом в исследуемый образец добавляли дейтерированную воду (D₂O, Sigma) при объемном соотношении D_2O к образцу 1:5. Спектральные измерения проводили не позднее, чем через 2 ч после разбавления.

Экспериментальные результаты

Полярность микроокружения ароматического солюбилизата в молекулярных ансамблях ПАВ, как правило, определяют с помощью методов УФ-спектрофотометрии или ЯМР [22]. Применение метода УФ-спектрофотометрии для исследованных нами микроэмульсий невозможно, поскольку вследствие высокой концентрации толуола в таких системах значения относительной оптической плотности в спектрах поглощения очень велики (>3). Поэтому трехкомпонентные микроэмульсии исследовали методом ¹H ЯМР. Определение микроокружения толуола основано на сопоставлении ЯМР-спектров микроэмульсии и мицеллярного раствора ПАВ. На рис. 1 представлен ЯМР-спектр 0,01 М водного ра-



Рис. 1. Спектр ¹Н ЯМР 0,01М водного раствора Твин-80, полученный на спектрометре Varian VXR-400



Рис. 2. Спектр ¹Н ЯМР трехкомпонентной микроэмульсии, полученной в результате насыщения 0,01 М водного раствора Твин-80 толуолом. Спектр регистрировали на спектрометре *Varian VXR*-400

створа Твин-80. Область 4,3–5,2 м.д. соответствует резонансному сигналу протонов частично дейтерированной воды *HDO*. Результаты соотнесения резонансных линий в этом спектре, выполненные на основе литературных данных [23, 24], приведены в табл. 1. На рис. 2 представлен ЯМР-спектр микроэмульсии, где область 4,3–5,2 м.д. также соответствует сигналу *HDO*. В спектре микроэмульсии (рис. 2) к сигналам Твин-80 добавляются сигналы протонов толуола: метильной группы ~2,00 м.д. и ароматического кольца ~6,7–7,0 м.д. Присутствие толуола оказывает влияние на форму линии сигнала протонов *OE*-звеньев Твин-80 (в спектре микроэмульсии у этого резонансного пика появляется "плечо", смещенное в сильное поле) (рис. 2). Обнаруженный эффект согласуется с литературными данными. Так, в работе [23] показано, что добавление бензола во все возрастающих количествах к ок-



Рис. 3. Фрагмент ¹Н ЯМР-спектра микроэмульсии в области химических сдвигов метильных протонов толуола, полученный на спектрометре *Varian VXR*-400

сиэтилированному додециловому спирту ($C_{12}OE_5$) не влияет на положение спектральной линии протонов алкильной цепи ПАВ, но приводит к расщеплению линии резонанса, соответствующей протонам оксиэтильных групп, на две и далее на три спектральные линии. При этом увеличение концентрации бензола приводит к общему сдвигу резонансных линий протонов оксиэтильных групп в сильное поле, однако сдвиг для сильнопольной компоненты резонансной линии больше, чем для слабопольной. Наблюдаемые изменения в ЯМРспектре НПАВ приписывают преимущественному расположению бензола вблизи полярной части молекул С₁₂ОЕ₅ [23]. При увеличении степени оксиэтилирования НПАВ до 8 наблюдались подобные явления, однако пик оксиэтильных протонов расщепляется на большее число линий (до 4). Анализ природы углеводорода на резонансную линию оксиэтильных звеньев показал, что сдвиг в сильное поле выражен сильнее для ароматических углеводородов [23]. Из вышесказанного следует, что наблюдаемые нами изменения формы резонансного сигнала ОЕ-групп молекулы Твин-80 обусловлены локализацией толуола в оксиэтильном слое капель микроэмульсии.

Из сопоставления спектров, представленных на рис. 1 и 2, видно, что положение сигналов метиленовых и метильных протонов алкильных фрагментов Твин-80 в микроэмульсии смещены примерно на 0,2 м.д. относительно сигналов этих же групп в спектре раствора Твин-80 в область сильного поля. Это может быть обусловлено присутствием *p*-донорных молекул толуола в углеводородном ядре капли микроэмульсии.

Из рис. 3, на котором представлен фрагмент ЯМР-спектра микроэмульсии в области химических сдвигов 1,88-2,20 м.д., видно, что помимо основного пика метильных протонов толуола наблюдается небольшое «плечо», смещенное в слабое поле. Вероятно, основной пик соответствует углеводородному микроокружению толуола, т.е. локализации толуола внутри углеводородных ядер капель микроэмульсии. Появление «плеча», по-видимому, обусловлено тем, что некоторое количество солюбилизированных молекул толуола находится в оксиэтильной части капель микроэмульсии. Действительно, в результате гидратации оксиэтильных групп молекулы НПАВ происходит перераспределение электронной плотности в соответствии со схемой 1 [12].

Переходная и оксониевая структуры могут вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с π электронами ароматического кольца толуола. В результате этого взаимодействия происходит уменьшение экранирования протонов метильной группы толуола, что и приводит к сдвигу ее сигнала в слабое поле относительно сигнала метильных протонов молекул толуола, находящихся в углеводородном ядре капли микроэмульсии.

Схема1

Таким образом, описанные выше изменения в ЯМР-спектрах (рис. 1, 2) свидетельствуют о распределении толуола между углеводородным ядром и оксиэтильным слоем капель микроэмульсии. Однако количественная характеристика этого распределения не может быть получена в силу того, что вблизи сигнала метильных протонов толуола, по-видимому, расположен сместившийся в сильное поле пик протонов 7 и 10 структурных фрагментов Твин-80 (~1,8 м.д., рис. 2), а пик метиленовых протонов, находящихся в α -положении к карбоксильной группе молекулы ПАВ (1 структурный фрагмент, табл. 1), вероятно, совпадает с пиком метильных протонов толуола (рис. 2).

Для того чтобы сделать количественную оценку распределения толуола между углеводородным ядром и оксиэтильным слоем капель микроэмульсии, были получены ¹Н ЯМР-спектры микроэмульсии на спектрометре с более высоким разрешением Bruker DRX 500 (рис. 4). В данном случае применяли подавление водного сигнала HDO. Спектр микроэмульсии хорошо воспроизводится (рис. 2, 4). При этом, как видно из рис. 4, удалось добиться разрешения пиков метильных протонов толуола (~2,2 м.д.) и метиленовых протонов углеводородной цепи ПАВ в α-положении к двойной связи (~1,8 м.д.; 7 и 10 структурные фрагменты, см. табл. 1). Из рис. 5, а, на котором представлен фрагмент спектра микроэмульсии в области химических сдвигов метильных протонов толуола, полученного на спектрометре "Bruker DRX 500", видно, что пик также

имеет «плечо» в слабопольной области (сравни с рис. 3). Для получения количественной информации с помощью программы INTSPECT 2, предложенной в работе [25], были проведены модельные исследования по разложению фрагмента спектра микроэмульсии в области химических сдвигов 2,16-2,23 м.д. на три сигнала (рис.5, б): метильных протонов толуола в ОЕ-части и углеводородном ядре капель микроэмульсии и метиленовых протонов, находящихся в α-положении к карбоксильной группе молекулы ПАВ (1 структурный фрагмент, табл. 1). Результаты деконволюции представлены в табл. 2. Поскольку концентрация НПАВ в исследуемом образце микроэмульсии гораздо меньше концентрации толуола, очевидно, что наименьший по площади пик принадлежит протонам молекулы Твин-80 (второй пик, табл. 2), а первый и третий – толуолу, соответственно в микроокружении оксиэтильных и углеводородных цепей молекул НПАВ. Из соотношения площадей первого и третьего пиков оценивали долю толуола в оксиэтильном слое капель микроэмульсии, которая составила ~40 %. Доля толуола в углеводородном ядре соответственно составила ~60%.

Поскольку, как было показано нами ранее [15], в двухфазной системе водный раствор Твин-80–толуол наблюдается интенсивный массоперенос толуола, сопровождающийся его микроэмульгированием, корректное проведение измерений межфазного натяжения в данном случае невозможно. Поэтому нами были проведены прецизионные тензиометрические измерения водных растворов Твин-80 на границе с



Рис. 4. Спектр ¹Н ЯМР трехкомпонентной микроэмульсии, полученной в результате насыщения 0,01М водного раствора Твин-80 толуолом (спектр регистрировали на спектрометре *Bruker DRX 500*)

Таблица 1

Структурный фрагмент*	Химический сдвиг ¹ Н, м. д.
1	~2,3
2	~1,5–1,6
3-6, 11-16	~1,3
7, 10	~1,9–2,0
8–9	~ 5,5-6,0
17	~ 0,8
1`-6`, 7`	~3,6–3,7

Химические сдвиги протонов в ¹Н ЯМР-спектре водного раствора Твин-80

*Твин-80 (схема 2)

Схема2

$$R_1$$
-СH-СH- R_2
 I 2 3-6 7 8 9 10 11-16 17
 CH_2 CH-CH-CH₂ -O-C-CH₂-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-CH=CH-CH₂-(CH₂)₆-CH₃
 I 0 R_3 0
 R_3 0
 R_1 -(OCH₂CH₂)_nOH, R_2 -(OCH₂CH₂)_m, R_3 -(OCH₂CH₂)_pOH,
 $n + m + p \sim 20;$
7'- протоны сорбитанового кольца.

воздухом в условиях адсорбционного равновесия. Равновесная изотерма поверхностного натяжения $\sigma(\ln C_s)$ представлена на рис. 6. Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), найденное по излому на изотерме поверхностного натяжения, составило 1.5×10^{-4} М. Участок изотермы в области 1×10^{-5} М $\leq C_s \leq$ ККМ хорошо описывается линейным уравнением: $\sigma = A + B \ln C_s$, где A =-8,7253 мН/м и B = -6,2576. В соответствии с уравнением Гиббса значение предельной адсорбции для монослоя Твин-80 (Γ_m) составило:

$$\Gamma_m = -(1/RT) \cdot (d\sigma/d\ln C_s) = -B/RT =$$

= 2,57×10⁻⁶ моль/м².

Площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое (*S*), рассчитывалась по формуле: $S = 1/\Gamma_m N_A$, где N_A – число Авогадро. Значение S составило 0,65 нм²/молекулу.

Обсуждение результатов

На основе описанных выше и полученных нами ранее [15] данных были проведены модельные расчеты с целью выяснения структурных особенностей трехкомпонентных микроэмульсий на основе Твин-80 в области изменения концентраций НПАВ 0,001–0,01 М. Необходимые для расчетов данные о свойствах мицелл Твин-80 с солюбилизатом и без него (состав, размер, N, $n_{W/OE}$), а также о размерах и составе частиц дисперсной фазы микроэмульсии представлены в табл. 3. При расчете значения числа агрегации для микроэмульсии были сделаны следующие допущения: 1) сферическая форма частиц микроэмульсии, 2) ад-



Рис. 5. Фрагмент ¹Н ЯМР-спектра микроэмульсии в области химических сдвигов метильных протонов толуола, полученный на спектрометре *Bruker DRX 500 (a)*; результат разложения экспериментального спектра в области химических сдвигов 2,16–2,23 м.д. (I) на три сигнала: *1, 3* – метильные протоны толуола, находящегося в микроокружении соответственно оксиэтильных и углеводородных цепей Твин-80, 2 – протоны молекулы Твин-80 в α-положении к карбоксильной группе (1 структурный фрагмент, табл. 1). Теоретический спектр (II) является суммой сигналов *1–3 (б)*

Таблица 2

Пик	Химический сдвиг, м.д.	Интенсивность	Ширина, Гц	Относительная площадь пика, <i>S_i</i> , %
1	2,1993	0,28	13,86	34
2	2,1883	0,31	5,84	16
3	2,1786	1,00	5,84	50

Результаты деконволюции резонансного сигнала в области 2,16–2,23 м.д. в ¹Н ЯМР-спектре микроэмульсии

Примечание. Значения интенсивности нормированы относительно третьего пика. Отношение G/L, учитывающее фактор гауссовой (G) и лоренцовой (L) формы линии для всех пиков, составляло 1,00.

дитивность объемов компонентов; 3) неизменность степени гидратации при переходе от мицелл с солюбилизатом к микроэмульсии ($n_{W/OE} = 11$). В соответствии с этими допущениями значение N вычисляли по формуле:

$$N = V_h / (V_S + MSR \cdot V_T + 20 \cdot n_{W/OE} \cdot V_W)$$

где V_h – гидродинамический объем капли микроэмульсии, равный $V_h = 4/3 \pi R_h^{3}$; V_S , V_T , V_W – соответственно объемы молекул Твин-80, толуола и воды; 20 – число ОЕ-групп в молекуле Твин-80, *MSR* – солюбилизационная емкость капель микроэмульсии, т.е. число молекул (или молей) солюбилизата, приходящихся на 1 молекулу (или моль) ПАВ в капле микроэмульсии (моль/моль). Фактически значение *MSR* отражает состав капель микроэмульсии. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что для микроэмульсий размер частиц и число агрегации ПАВ заметно выше, чем для мицелл.



Рис. 6. Равновесная изотерма поверхностного натяжения водных растворов Твин-80 на границе с воздухом при 293 К

Далее нами в предположении аддитивности объемов компонентов углеводородного ядра при различных значениях *MSR* были рассчитаны значения площади, приходящейся на углеводородный радикал молекулы ПАВ на поверхности углеводородного ядра капли микроэмульсии:

$$Q = 3V_C / (N \cdot R_C), R_C = (3 V_C / 4\pi)^{1/3},$$
$$V_C = N \cdot (V_{Ol} + MSR_C \cdot V_T),$$

где V_{Ol} – объем олеат иона, равный 0,4847 нм³ [13], MSR_C , V_C и R_C – соответственно солюбилизационная емкость (т.е. число молекул солюбилизата, приходящееся на углеводородный радикал молекулы ПАВ в углеводородном ядре), объем и радиус углеводородного ядра. Значение MSR_C для мицелл Твин-80 по отношению к толуолу, полученное нами на основе данных УФ-спектрофотометрии [18], составляло 0,7 моль/моль. Поскольку по данным ЯМР 60% солюбилизированного толуола находится в углеводородном ядре капли микроэмульсии, то в этом случае значение MSR_C = 0,6×7,7 = 4,6 моль/моль. Результаты расчетов представлены в табл. З. Видно, что с ростом солюбилизации толуола значения Q уменьшаются вплоть до значений, близких к площади, приходящейся на молекулу Твин-80 в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела растворвоздух (S = 0.65 нм²), т.е. $Q \rightarrow S$. Полученные данные находятся в хорошем согласии с результатами работы [10], в которой на основе экспериментальных данных о размерах и составе частиц прямых микроэмульсий, находящихся в равновесии с избытком масляной фазы, показано, что значения Q и S практически совпадают.

Таким образом, укрупнение капель микроэмульсии за счет массопереноса молекул НПАВ прекращается при достижении значения Q, соответствующего предельной упаковке молекул НПАВ в поверхности. В табл. З также отражено влияние солюбилизата на расчетные значения радиуса углеводородного ядра. Видно, что для мицелл без солюбилизата значение R_C меньше длины развернутой углеводородной цепи Твин-80, которая составляет 2,3 нм [13]. По-видимому, в мицелле без солюбилизата углеводородная цепь

Таблица З

Влияние толуола на свойства мицелл и микроэмульсий на
снове Твин-80 в области изменения концентраций НПАВ
0.001–0.01 M

<i>MSR</i> , моль/мо ль	<i>R</i> _{<i>h</i>} , нм	<i>N</i> , молекул ПАВ	<i>п_{WOE},</i> молекул воды	<i>R</i> _{<i>C</i>} , нм	<i>h,</i> нм	<i>Q</i> , нм ²
<u>0</u>	<u>3,6±0,5</u> **	<u>34</u> **	6**	1,6	2,0**	0,92
<u>1,1</u> **	<u>5,0±0,5</u> **	<u>58</u> **	11**	2,0	3,0**	0,90
<u>7,7</u> *	<u>11,2±0,5</u> *	592	11	5,7	5,5	0,68

MSR — солюбилизационная емкость, т.е. количество молей толуола, приходящихся на 1 моль мицеллярного НПАВ; R_h — средний гидродинамический радиус; N — число агрегации; $n_{W/OE}$ — степень гидратации, определяемая числом молекул воды, приходящихся на одно оксиэтильное звено молекулы НПАВ; R_c — радиус углеводородного ядра; h — толщина оксиэтильного слоя; Q — площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ на поверхности углеводородного ядра; подчеркнутые значения получены нами экспериментально (* [15], ** [18]). НПАВ находится в свернутом состоянии [13]. С ростом солюбилизации значение R_C увеличивается, что, вероятно, свидетельствует о разворачивании углеводородных цепей молекулы Твин-80. Толщина оксиэтильного слоя ($h = R_h - R_C$) также возрастает с увеличением *MSR* (табл. 3). По-видимому, с ростом концентрации толуола в оксиэтильном слое мицеллы происходит изменение конформации оксиэтильных цепей, приводящее к

уменьшению плотности их упаковки.

Таким образом, в работе показано, что по мере солюбилизации толуола в трехкомпонентной системе Твин-80-толуол-вода происходит перестройка мицелл в микроэмульсии, сопровождающаяся разворачиванием углеводородных и оксиэтильных цепей молекул НПАВ, а также увеличением чисел агрегации и укрупнением размеров частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-32408).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Saito H., Shinoda K. // J. Colloid Interface Sci. 1967. 24. №1. P. 10.
- Shinoda K., Kunieda H.// J. Colloid Interface Sci. 1973. 42. №2. P. 381.
- 3. Shinoda K.// J. Colloid Interface Sci. 1967. 24. №1. P. 4.
- Mukherjee K., Mukherjee D.C., Moulik S.P. // J. Colloid Interface Sci. 1997. 187. № 2. P. 327.
- Матвеенко В.Н., Дровецкий Б.Ю., Кирсанов Е.А.// Коллоидн. журн. 1993. 55. № 6. С.60.
- Kunieda H., Friberg S.// Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. 54. №4. P. 1010.
- Mukhopadhyay L., Mitra N., Bhattacharya P.K., Moulik S.P. // J. Colloid Interface Sci. 1997. 186. № 1. P. 1.
- Потешнова М.В., Задымова Н.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.
 Химия. 2002. 43. С. 306.
- 9. Aveyard R., Binks B.P., Fletcher P.D.I. // Langmuir. 1989. 5. №5 P. 1210.
- Gradzielski M., Langevin D., Farado B. // Phys. Rev. E. 1996.
 53. № 4-B. P. 3900.
- Menge U., Lang P., Findenegg G.H. // J. Phys. Chem. B. 1999.
 103. №28. P. 5768.
- 12. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982.

- 13. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
- Fox Ch., Lissant K.J.(Ed.). Emulsion and emulsion technology. N.Y., 1974. P. 701.
- 15. Потешнова М.В., Задымова Н.М.// Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43.** №3. С. 185.
- Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М., 1991. С. 238.
- Winsor P.A. Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. L., 1954.
- Потешнова М.В., Задымова Н.М., Руделев Д.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 45. С. 64.
- Coupland J.N., Brathwaite D., Fairley P., McClements D.J. // J. Colloid Interface Sci. 1997. 190. №1. P. 71.
- 20. Пугачевич П.П. // ЖФХ. 1962. 36. №5. С. 1107.
- Shchukin E.D., Markina Z.N., Zadymova N.M.// Progress Colloid Polymer Sci. 1983. 68. №1. P. 90.
- 22. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 2-nd ed. N.Y., 1989.
- Christenson H., Friberg S.// J. Colloid Interface Sci. 1980. 75. № 1. P. 277.
- 24. Гюнтер Х. Введение в курс спектросокопии ЯМР. М., 1984.
- 25. Рознятовский В.А., Гердов С.М., Гришин Ю.К., Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2003. № 3. С. 530.

Поступила в редакцию 11.12.03

CHARACTERISTICS OF TERNARY O/W MICROEMULSIONS TWEEN-80-TOLUENE–WATER

M.V. Poteshnova, N.M. Zadymova, E.V. Grigoriev

(Division of Colloid Chemistry)

The ternary o/w microemulsions Tween-80-toluene-water were investigated by ¹H NMR spectroscopy. It was shown that 60% of toluene is localized in hydrophobic core and 40% in oxyethylene part of microemulsion droplets. The aggregation number, the radius of hydrophobic core, thickness of oxyethylene shell and the area per surfactant molecule on the surface of hydrophobic core (Q) in the investigated microemulsion were calculated. It was shown that the enlarge of microemulsion droplets is stopped when Q value is decreasing up to the value of the area per surfactant molecule in "close-packed" monolayer.