

УДК 544.723

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГЛИЦЕРИНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Т.В. Тихонова*, Е.Н. Мамыкина, К.И. Киенская

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, 125480, Россия*

Изучены транспортные свойства (вязкость, электропроводность) обратных микроэмульсий на основе оксиэтилированных производных глицерина и жирных кислот. Установлены границы существования микроэмульсий и структурные переходы от обратной к бинепрерывной системе. Выявлен перколятивный характер удельной электропроводности микроэмульсии, содержащей NaCl, позволяющий регулировать транспортные и другие характеристики, которые широко используются для моделирования процессов переноса вещества через мембранные структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Эмульсионные системы составляют основу современных косметических и фармацевтических препаратов. Безопасность воздействия, стабильность физико-химических характеристик, проницаемость препаратов, их доставка в организм являются основными задачами для разработчиков косметических и фармацевтических средств. Наиболее эффективны и удобны в этом плане микроэмульсии, представляющие собой прозрачные, оптически изотропные, термодинамически агрегативно устойчивые дисперсные системы, самопроизвольно образующиеся при смешивании нерастворимых друг в друге воды и масла в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Размер капель микроэмульсии, как правило, составляет 10–200 нм [1–6].

Понятие микроэмульсии появилось в 40-х годах прошлого столетия. В данной области за это время проведено множество исследований и получен большой объем сведений о микроэмульсионных системах [7–13]. На современном этапе изучения спектр знаний как по структуре, так и по динамике микроэмульсий быстро растет. Это связано с широкой и разнообразной областью применения микроэмульсионных систем – от нефтяной промышленности до косметической. Особый интерес вызывают

обратные микроэмульсии, которые представляют собой водные наноклапты (обратные мицеллы), диспергированные в масляной среде и окруженные стабилизирующим слоем поверхностно-активного вещества.

В микроэмульсионных системах, в зависимости от концентрации ПАВ и соотношений фаз м/в, могут наблюдаться различные микроструктуры [14–19]. Однако практически отсутствуют подробные научные данные, отражающие влияние состава на структурные переходы микроэмульсий на основе оксиэтилированных производных глицерина и жирных кислот, применяемых в косметике и медицине.

Целью данной работы являлось определение взаимосвязи физико-химических свойств микроэмульсионных систем на основе неионогенных ПАВ (НПАВ) со структурными переходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. На основании предварительных экспериментов [20] в качестве ПАВ были выбраны: полиглицерил-6 диолеат (Plurol[®] Oleique, PO, Gattefosse, Франция / PO) и ПЭГ-8 каприлик/каприк глицерид (Labrasol[®], Gattefosse, Франция / LAS). В качестве масла применяли каприлик/каприк триглицерид (rofetan GTCC[®], Рофетан, Escogreen, Германия / ККГ), широко используемый в фармацевтике и косметике.

*контактный автор gluktv@mail.ru

Методики экспериментов. Для построения фазовой диаграммы применяли метод титрования. Определение области существования микроэмульсий проводили в соответствии со следующей методикой: готовили масляные растворы смеси LAS+PO в соотношении 1:1, растворы различных концентраций ПАВ – масло титровали водой до появления мутности, затем определяли число и прозрачность сосуществующих фаз. Фазовая диаграмма была построена в трехмерном пространстве плотностей – переменных, которые в общем случае различны в сосуществующих фазах (концентрация), при помощи треугольника Гиббса. Каждая вершина равностороннего треугольника соответствует 100 % содержанию одного или смеси двух компонентов, количества которых на практике легко измеримы.

Для измерения электропроводности микроэмульсионных систем использовали кондуктометр стационарный FE30-Kit. Диапазон измерений проводимости 0,01–200 мСм/см, диапазон температур 0–80 °С. Для определения кинематической вязкости прозрачных жидкостей применялся вискозиметр ВПЖ-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые исследования. Роль амфифила в микроэмульсионных системах является чрезвычайно важной. Он образует мономолекулярную пленку, разделяющую несмешивающиеся жидкости. Этим создаются условия для смешения и одновременной солиubilизации растворителей и веществ с противоположной полярностью. С одной стороны, возникающий баланс молекулярных взаимодействий оказывается очень чувствительным к условиям проведения эксперимента и составу смесей. Даже небольшое изменение условий может инициировать переходы прямая (WI) ↔ бинепрерывная (WIII) ↔ обратная (WII) системы. С другой стороны, фазовые превращения возможны при изменении формы молекул. Сама по себе форма молекулы измениться не может – требуется действие ряда факторов, к числу которых относится проникновение растворителей в мономолекулярный слой амфифила. В связи с этим сдвигается равновесие и получается любая из микроэмульсионных систем или достигается их последовательная трансформация друг в друга [21]. При переходах WI ↔ WIII ↔ WII, когда количество амфифила оказывается достаточным для полного заполне-

ния границы между несмешивающимися жидкостями (во всей исследуемой области концентраций PO 4, 5, 7 и 9 мас. %), вместо системы WIII образуется однофазная микроэмульсия.

Исследования фазового поведения водно-органической системы вода/LAS+PO/ККГ показало, что смесь ПАВ LAS/PO в массовом соотношении 1:1 в масляной фазе в присутствии воды дает термодинамически агрегативно устойчивую однофазную область, фазовая диаграмма которой приведена на рис. 1.

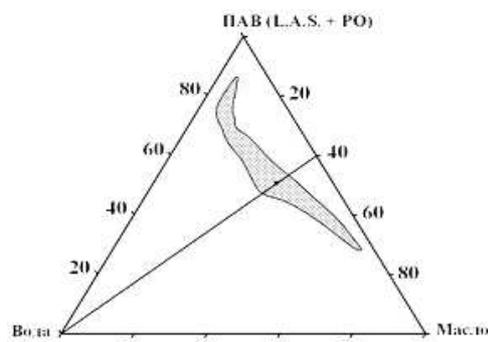


Рис. 1. Фазовая диаграмма водно-органической системы вода/LAS+PO/ККГ с соотношением LAS:PO 1:1, построенная по результатам титрования

Согласно литературным данным [3], на фазовой диаграмме существуют четыре однофазные области; в трех из них растворы двухлучепреломляющие (ламеллярная, гексагональная, прямоугольная), а в четвертой области раствор изотропен. Область существования однофазной изотропной микроэмульсионной области представлена заштрихованной площадью на фазовой диаграмме. Границы области существования прямоугольной и гексагональной фаз сложно определить вследствие трудности их разделения.

Температурные исследования. При повышенных температурах микроэмульсии теряют агрегативную устойчивость, подвергаясь фазовому разделению, при последующем охлаждении структура восстанавливается вновь. Это связано с тем, что растворимость НПВВ в воде с повышением температуры уменьшается, но увеличивается его растворимость в масле [5]. На рис. 2 представлена зависимость температуры помутнения от концентрации водной фазы. Область под кривой, ограниченная пунктирными линиями, представляет собой фазовую диаграмму микроэмульсии.

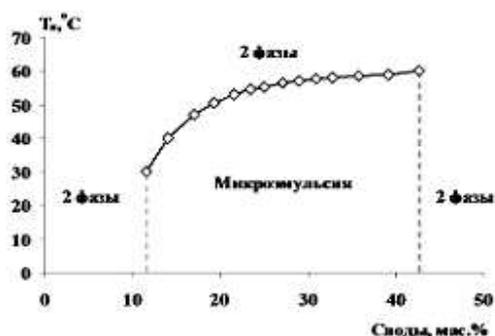


Рис. 2. Зависимость верхнего температурного предела существования микроэмульсии с массовым соотношением ПАВ:масло 60:40 (LAS:PO 1:1) от концентрации водной фазы

Структура микроэмульсий на основе НПВВ значительно изменяется с температурой, т.к. повышение температуры оказывает влияние на последовательность возникновения фазовых структур [5]. С ростом содержания масляной фазы наблюдается увеличение верхнего температурного предела существования микроэмульсии.

Из полученных температурных зависимостей для микроэмульсий (рис. 3) видно, что с ростом содержания ПАВ в системах количество микроэмульгированной воды увеличивается; это соответствует результатам фазовой диаграммы – при высоких концентрациях масла область существования микроэмульсии уже, чем область с большим содержанием ПАВ. Увеличение концентрации микроэмульгированной воды для каждого состава исследуемых микроэмульсий сопровождается ростом температуры помутнения.

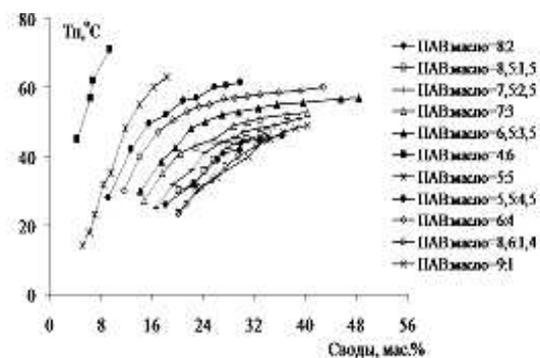


Рис. 3. Зависимость верхнего температурного предела существования микроэмульсии от концентрации водной фазы. Массовое соотношение ПАВ:ККГ соответственно: (■) – 40:60; (*) – 50:50; (○) – 55:45; (◆) – 60:40; (Δ) – 65:35; (◇) – 70:30; (●) – 75:25; (×) – 80:20; (+) – 85:15; (□) – 86:14; (▲) – 89:11

В ходе температурных исследований было установлено, что нижняя температурная граница микроэмульсий находится ниже 0 °С (в пределах -1 ÷ -12 °С), поскольку при отрицательных температурах микроэмульсионные системы затвердевали и приобретали кремово-белый цвет. Это означает, что при пониженных температурах микроэмульсии теряют агрегативную устойчивость, подвергаясь фазовому разделению. Однако при достижении положительных температур микроэмульсионные системы восстанавливаются. Границы микроэмульсионной системы совпадают с границами, полученными в результате титрования.

Вязкозиметрические исследования. Вязкость является чувствительным индикатором структурных превращений в микроэмульсионных композициях. На рис. 4 приведена зависимость кинематической вязкости водно-органических систем с разным соотношением ПАВ:масло от содержания воды.

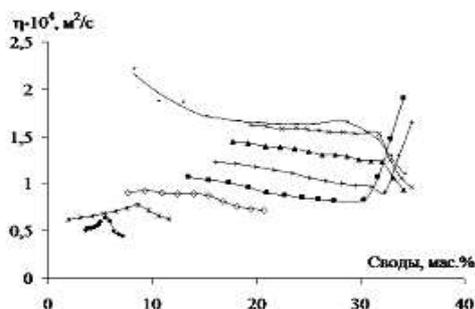


Рис. 4. Зависимость вязкости системы вода/LAS+PO/KKG с соотношением LAS:PO 1:1 от содержания воды при 27,5 °С. Массовое соотношение ПАВ:ККГ соответственно: (◆) – 29:71; (*) – 40:60; (◇) – 50:50; (■) – 60:40; (l) – 70:30; (▲) – 80:20; (×) – 89:11; (-) – 95:5

Увеличение вязкости систем с соотношением ПАВ:ККГ 29:71, 40:60 мас. % с ростом содержания воды в микроэмульсии можно объяснить либо деформацией диспергированных в воде мицелл, либо кластерами из этих мицелл и их переплетением. Очевидно, в масле образуется менее связанная структура из глобул воды и наблюдается более слабое структурирование системы, чем в воде. В системах с соотношением ПАВ:ККГ 50:50 мас. % наблюдается слабое изменение вязкости с увеличением содержания воды. Это указывает на другой тип структуры в системах; возможно, здесь образуется биконтинуальная структура. На всех зависимостях вязкости от

концентрации воды прослеживается излом, отвечающий определенной концентрации воды, которая соответствует границе существования микроэмульсионных систем. В системах с соотношением ПАВ:ККГ 60:40, 70:30 мас. % зависимость вязкости от концентрации воды имеет другой характер: уменьшается с ростом содержания воды и имеет минимум, после которого образуется иная система, отличная от микроэмульсионной, сопровождающийся резким ростом вязкости. Для систем с соотношением ПАВ:ККГ 80:20, 89:11, 95:5 мас. % также характерно уменьшение вязкости с ростом концентрации воды, но структурный переход к другим системам сопровождается изломом и резким падением вязкости.

Вискозиметрические исследования микроэмульсионных систем позволяют сделать вывод о различных типах структур, образующихся в зависимости от соотношения компонентов.

По данным вискозиметрических исследований была построена фазовая диаграмма водно-органической системы вода/LAS+PO/ККГ с соотношением LAS:PO 1:1 (рис. 5).

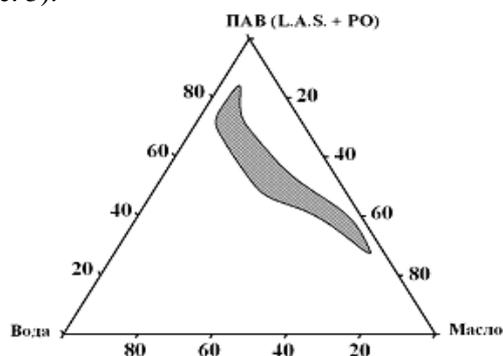


Рис. 5. Фазовая диаграмма водно-органической системы вода/LAS+PO/ККГ с соотношением LAS:PO 1:1, полученная на основании данных вискозиметрических исследований

Если сравнить заштрихованные области (микроэмульсия) на рис. 5 и 1, то видно, что границы микроэмульсии, полученные в результате титрования и температурных исследований, входят в границы, полученные в результате измерения вязкости. Поэтому за конечную фазовую диаграмму водно-органической системы вода/LAS+PO/ККГ был принят рис. 1.

Кондуктометрические исследования.

Для кондуктометрических исследований из большинства возможных соотношений ком-

понентов выбрали микроэмульсионную систему состава: ПАВ:масло 60:40 мас. %, водная фаза 21 мас. %, которая на рис. 1 отмечена точкой.

Удельная электропроводность, как и вязкость, является одной из наиболее чувствительных характеристик структурных превращений в многокомпонентных мицеллярных системах.

На рис. 6 приведены результаты измерения электропроводности микроэмульсионной системы в зависимости от концентрации водной фазы.

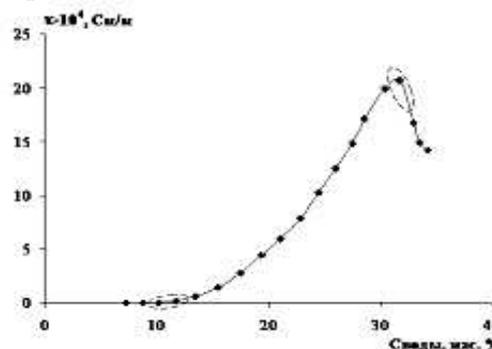


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности водно-органической системы вода/LAS+PO/ККГ от концентрации водной фазы. Соотношение ПАВ:масло 60:40, мас. %

Электропроводность равномерно возрастает с увеличением концентрации воды в системе, а при содержании воды более 31 мас. % происходит понижение электропроводности, указывающее на переход микроэмульсии в систему с иной структурой, что согласуется с данными, полученными в результате определения вязкости системы данного состава (рис. 7).

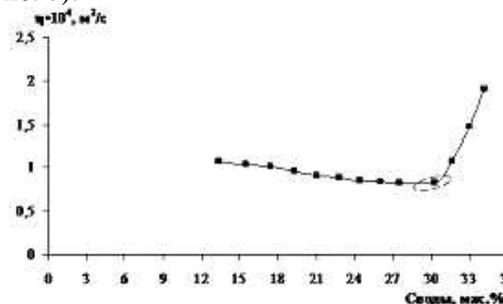


Рис. 7. Зависимость кинематической вязкости системы вода/LAS+PO/ККГ от содержания воды. Соотношение ПАВ:масло 60:40, мас. %

В равновесном состоянии электропроводность микроэмульсии типа в/м мала и обусловлена переносом ионов, содержащихся в водном ядре мицелл, при соударениях.

Известно [22], что введение добавок в систему обращенных мицелл может заметно повлиять на процессы обмена веществом между каплями. Изменение удельной электропроводности микроэмульсии в зависимости от концентрации NaCl показано на рис. 8.

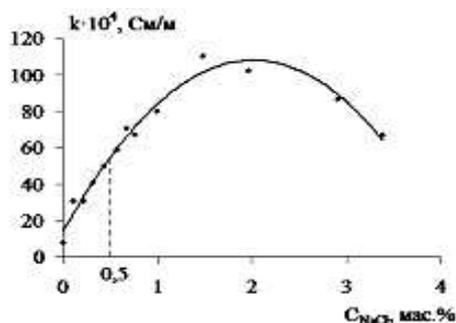


Рис. 8. Зависимость удельной электропроводности микроэмульсии от концентрации NaCl. Массовое соотношение ПАВ:масло 60:40, концентрация водной фазы 21 мас. %

Однако наличие соли в микроэмульсионной системе оказывает существенное влияние на температурные границы существования микроэмульсий (рис. 9). Присутствие соли в системе понижает верхний предел существования микроэмульсии. Температурные исследования показали, что и нижний температурный предел повышается по сравнению с системами аналогичного состава, но без соли. Уже при температурах 14–19°C наблюдается помутнение систем, указывающее на их фазовое разделение. Поэтому в соответствии с результатами кондуктометрических и температурных исследований поведения микроэмульсий с соотношением ПАВ:масло 60:40 мас. % была выбрана система с концентрацией NaCl 0,5 мас. % ($T_n = 41,5^\circ\text{C}$) для выявления перколятивного характера удельной электропроводности микроэмульсий.

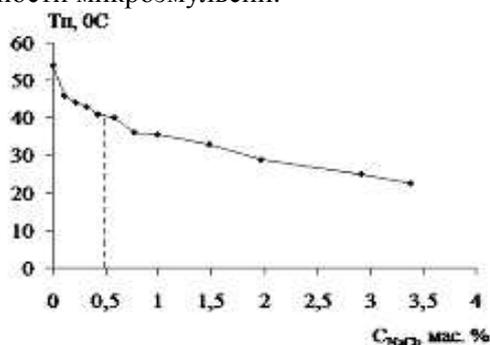


Рис. 9. Зависимость верхнего температурного предела существования микроэмульсии от концентрации NaCl. Массовое соотношение ПАВ:масло 60:40, концентрация водной фазы 21 мас. %

С ростом температуры или объемной доли дисперсной фазы число соударений растет и приводит к образованию динамических кластеров из мицелл. При кластеризации электропроводность возрастает на несколько порядков по величине за счет образования водных "каналов" и повышения эффективности обмена каплями своим содержимым. Это явление носит название электрической перколяции и характеризуется температурой перколяционного перехода T_p [22]. На рис. 10 представлена зависимость, отражающая температурную перколяцию обратной микроэмульсии.

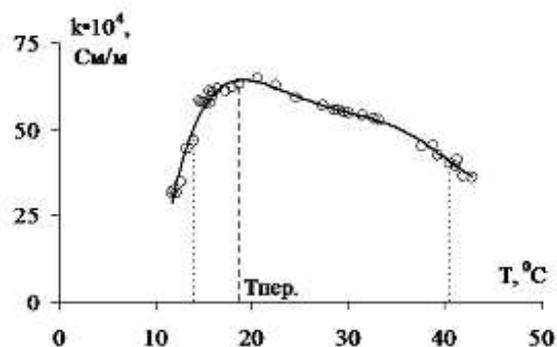


Рис. 10. Зависимость удельной электропроводности микроэмульсии от температуры. Массовое соотношение ПАВ:масло 60:40, концентрация NaCl – 0,5, водной фазы – 21 мас. %

Результаты исследований электропроводности микроэмульсий типа в/м при увеличении в них содержания воды трактуются более сложным образом по сравнению с данными о грубодисперсных эмульсиях. В частности, отмечалось, что наблюдаемый в ряде случаев аномальный характер электропроводности не всегда позволяет достоверно определить природу непрерывной фазы.

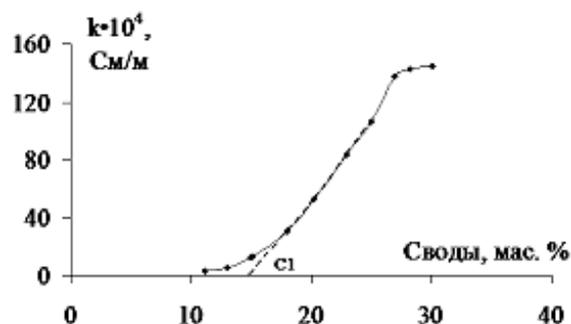


Рис. 11. Зависимость удельной электропроводности микроэмульсии от концентрации водной фазы. Соотношение ПАВ:масло 60:40 мас. %, концентрация NaCl 0,5 мас. %. $C_1=14,8$ мас. % – первое бесконечное кластерообразование

Наблюдаемое при увеличении концентрации водной фазы резкое возрастание электропроводности указывает на связывание глобул воды друг с другом (рис. 11). В интервале концентраций воды 14,8–27 мас. % имеет место перколяционный переход, связанный с возникновением бесконечного кластера воды в непрерывной масляной среде, который представляет собой агрегат водяных глобул, покрытых монослоем ПАВ.

Альтернативой формированию кластера из сферических водяных глобул может быть образование бинепрерывной структуры [8]. При концентрации воды выше 27 мас. %, вероятно, возникает именно такая структура, состоящая из доменов масла и воды, разделенных монослойными мембранами ПАВ.

Таким образом, кондуктометрические исследования показали, что при определенных условиях и составе микроэмульсионных систем происходят структурные изменения, которые можно описать в терминах перехода от капельной микроэмульсии типа в/м к перколяционному кластеру и, далее, к бинепрерывной микроэмульсионной системе.

ВЫВОДЫ

Вискозиметрические и кондуктометрические исследования водно-органических систем вода/LAS+PO/ККГ позволили установить границы существования микроэмульсии и выявить различные типы структур, образующихся в зависимости от соотношения компонентов. Установлен перколятивный характер удельной электропроводности микроэмульсии, содержащей NaCl. Явление перколятивной электропроводности позволило определить оптимальное количество водной фазы для получения микроэмульсии обратного типа, которая может быть рекомендована в качестве транспортной системы переноса вещества через мембранные структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Микроэмульсии. Структура и динамика / под ред. С.Е. Фридберга, П.М. Ботореля. – Москва: Мир, 1990. – 320 с.
2. *Huibers P.D.T.* Surfactant self-assembly, kinetics and thermodynamics of micellar and microemulsion systems: Ph.D. thesis. – University of Florida, USA. 1996.
3. *Mittel K.* Мицеллообразование, Солюбилизация и микроэмульсии. – Москва: Мир, 1980. – 597 с.
4. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 995–1008.
5. *Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг К., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – Москва: Бином, 2007. – 528 с.
6. *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. – Санкт-Петербург: Профессия, 2005. – 239 с.
7. *Синева А.В., Ермолатьев Д.С., Перцов А.В.* Структурные превращения в микроэмульсии вода/н-октан+хлороформ/додецилсульфат натрия/н-пентанол // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 1. – С. 96–101.
8. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синева А.В. и др.* Объемные и транспортные свойства микроэмульсий вода/н-октан/додецилсульфат натрия /н-пентанол // Коллоид. журн. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 429–432.
9. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С.* Прецизионная дилатометрия микроэмульсий с анионными ПАВ // Коллоид. журн.– 2005. – Т. 67, № 4. – С. 479–484.
10. *Батов Д.В.* Энтальпии образования микроэмульсий вода-н-октан-1-пентанол-додецилсульфат натрия при 298,15 К // Коллоид. журн. – 2004. – Т. 66, № 1. – С. 123–125.
11. *Идиятуллин Б.З., Нурмухаметов Р.Р., Зуева О.С.* Влияние нормальных алифатических спиртов на структуру микроэмульсии вода/масло, стабилизированной додецилсульфатом натрия // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. 10. – С. 64–66.
12. *Aramaki K., Kabir M.H., Nakamura N. et al.* Formation of cubic-phase microemulsions in sucrose alkanoate systems // Colloids Surf. A. – 2001. – P. 371–379.
13. *Зуев Ю.Ф., Миргородская А.Б., Идиятуллин Б.З., Хамидуллин Р.Н.* Инверсия фаз в микроэмульсии на основе цетиламмоний бромиды // Структура и динамика молекулярных систем. – 2002. – Т. 1. – С. 70–77.
14. *Захарченко Н.Л., Зуев Ю.Ф., Рыжкина И.С., Бабкина Я.А.* Динамические характеристики микроэмульсии вода-АОТ-декан в присутствии каликсрезорциноренов // Структура и динамика молекулярных систем. – 2002. – Т. 1. – С. 189–192.
15. *Зуев Ю.Ф., Захарченко Н.Л., Ступишина Е.А. и др.* Особенности иммобилизации субстрата и каталитическая активность трипсина в обращенной микроэмульсии. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Хим. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 13–15.

16. Somasundaran P. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. – New York: Taylor and Francis, 2006. – V. 5. – 6675 p.
17. Hait S.K., Moulik S.P., Rodgers M.P. et al. Physicochemical studies on microemulsions. // J. Phys. Chem. – 2001. – V. 105. – P. 7145–7151.
18. Зуев Ю.Ф., Вылегжанина Н.Н., Хамидуллин Р.Н. и др. Структурные перестройки в супрамолекулярной каталитической системе АОТ-нонан-вода в присутствии моно- и полиэтиленгликоля // Журн. структурн. химии. – 2005. – Т. 46 – С. 588–594.
19. Захарченко Н.Л., Зуев Ю.Ф., Вылегжанина Н.Н. Влияние солиобилизованного белка на структуру обратных мицелл, стабилизированных аэрозолем ОТ. Исследование методами ЭПР и электропроводности // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. 10. – С. 161–164.
20. Глухова Т.В., Киенская К.И., Мяконький А.Г., Ким В.Е. Образование и свойства микроэмульсий, стабилизированных оксиэтилированными глицеридами // Коллоид. журн. – 2005. – Т. 67, № 3 – С. 328–332.
21. Цицунов Ю.А. Самоорганизующиеся структуры лецитина // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 4 – С. 328–352.
22. Захарченко Н.Л., Зуев Ю.Ф., Рыжкина И.С. и др. Электрическая перколяция в микроэмульсии вода-АОТ-декан в присутствии каликс[4]резорцинорена и щелочи // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. 10. – С. 75–77.

Поступила 30.05.2011, принята 06.06.2011

Транспортні властивості зворотних мікроемульсій, утворених оксиетильованими похідними гліцерину і жирних кислот

Т.В. Тихонова, Е.Н. Мамікіна, К.І. Кієнська

Російський хіміко-технологічний університет ім. Д.І. Менделєєва
вул. Героїв Панфіловців, 20, Москва, 125480, Росія, gluktv@mail.ru

Вивчено транспортні властивості (в'язкість, електропровідність) зворотних мікроемульсій на основі оксиетильованих похідних гліцерину і жирних кислот. Встановлено межі існування мікроемульсій та структурні переходи від зворотної до бінеперервної системи. Виявлено перколятивний характер питомої електропровідності мікроемульсії, яка містить NaCl, що дозволяє регулювати транспортні та інші характеристики, які широко використовуються для моделювання процесів переносу речовини через мембранні структури.

Transport properties of the reverse microemulsions based on oxyethylated derivatives of glycerol and fatty acids

T.V. Tikhonova, E.N. Mamikina, K.I. Kienskaya

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia
20 Geroev Panfilovtsev Str., Moscow, 125480, Russia, gluktv@mail.ru

The transport properties (viscosity, conductivity) of the reverse microemulsions based on oxyethylated derivatives of glycerol and fatty acids have been studied. Coexistence domains has been found of the microemulsions and the structure transforms from the reversed to bicontinuous systems. The percolation behavior of electrical conductivity of microemulsion is revealed for the systems containing NaCl. This makes it possible to control the transport properties of microemulsion which can be used to model the process of membrane transport of substances.